

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas



Tesis Doctoral

Determinación de las propiedades espectroscópicas y estudio de reacciones en fase heterogénea de nuevos compuestos orgánicos oxigenados presentes en la troposfera.

Director

Prof. Dr. Dr. Carlos Omar Della Védova

Co-directora

Prof. Dra. Rosana Romano

Bioquímica Laura Inés Nieto

2008

El presente trabajo de Tesis se realizó en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR – UNLP - CONICET), en el Laboratorio de Servicios a la Industria y al Sistema Científico, LaSeISiC, (UNLP – CIC – CONICET) y en el Bayreuther Zentrum für Ökologie und Umweltforschung (BAYCEER - Universidad de Bayreuth, Alemania) bajo la dirección del Dr. Carlos Della Védova y la co-dirección de la Dra. Rosana Romano. Se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata a fin de acceder al grado académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

A mi familia....

pero sobre todo a mis padres

Deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que de una manera u otra hicieron posible la realización de este trabajo de Tesis, especialmente:

Al Dr. Carlos Della Védova y a la Dra. Rosana Romano, quienes me brindaron su apoyo incondicional para la realización de este trabajo de Tesis.

Al Dr. Cornelius Zetzsch del *Bayreuther Zentrum für Ökologie und Umweltforschung* (BAYCEER) de la Universidad de Bayreuth (Alemania), por haberme permitido el uso del equipamiento e infraestructura de dicho centro para el desarrollo de los experimentos de espectroscopía UV e IR y por haberme brindado sus conocimientos para la interpretación de los resultados.

Al Dr. Christian George del *Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement* (LACE) de la Universidad Claude Bernard Lyon 1 (Francia), por brindarme la posibilidad de realizar los experimentos de reactores tubulares de flujo en su laboratorio, así como también su participación en la supervisión de mi trabajo y en la discusión de los resultados.

Al Dr. Hinrich Grothe del *Institut für Materialchemie* de la Universidad Tecnológica de Viena (Austria), por su ayuda en el aprendizaje de técnicas de espectroscopía DRIFTS aplicadas en este trabajo y su colaboración en la realización de los experimentos.

Al Servicio de Intercambio Académico Alemán (DAAD) por la beca otorgada para realizar la parte experimental de mi Doctorado en Alemania, Francia y Austria. Asimismo le agradezco a la Sra. Juppe por su buena disposición en todo momento.

A la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) por permitir mi estadía en el BAYCEER de la Universidad de Bayreuth, Alemania.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas por haber accedido a que realizara mis actividades en esta institución, en particular, a las autoridades del Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR).

A mis compañeros de trabajo, integrantes del BAYCEER: Frank Siekmann, Ulli Krüger, Natalja Balzer, Ana Geller, Manfred Siese y Rainald Koch por todos los momentos compartidos y por su amistad. A Ulli Krüger especialmente por su desinteresada ayuda en parte de los experimentos desarrollados para este trabajo de Tesis.

A Sasho Gligorovski, por haberme alentado y ayudado en todo momento, y cuyas invalorable discusiones y opiniones han enriquecido sin duda este trabajo.

Finalmente, a toda mi familia, pero especialmente a mi padre, por su constante aliento y sus consejos y a mi madre, por su apoyo ilimitado a cada una de mis decisiones.

Glosario de abreviaturas

4-BBA	Ácido 4-benzoilbenzoico
ATR-FTIR	Espectroscopía Infrarroja de Reflexión Total Atenuada
BDDVE	1,4-Butanodiol divinil éter
BDE	Difenil éter polibromado
BDE 15	4,4'-dibromodifenil éter
BDE 197	2,2',3,3',4,4',6,6'-octabromodifenil éter
BDE 3	4-bromodifenil éter
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CG-MS	Cromatografía Gaseosa-Espectroscopía de Masas
CHDVE	1,4-Ciclohexandimetanol divinil éter
CI	Intermediario de Criegee
COV	Compuesto orgánico volátil
CT	Transferencia de carga
CVE	Ciclohexil vinil éter
DCM	Diclorometano
DPE	Difenil éter
DRIFTS	Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa
DVE-2	Dietilenglicol divinil éter
E(λ)	Irradiancia solar
ECP	Potencial de <i>Core</i> Efectivo
EPA	Aceptor de un par de electrones
EPD	Donor de un par de electrones
escala π^* KAT	Escala π^* de Kamlet, Abboud y Taft
EVE	Etil vinil éter
F(λ)	Flujo actínico
FTIR	Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier
GED	Difracción de electrones en fase gaseosa
HBA	Grupo aceptor del protón en un enlace puente de hidrógeno
HBD	Grupo donador del protón en un enlace puente de hidrógeno

HBVE	4-Hidroxibutil vinil éter
iBVE	Isobutil vinil éter
K	Grado Kelvin
k_r	Constante de velocidad de segundo orden
k_s	Constante de pseudo-primer orden
LFE	Relaciones Lineales de Energía Libre
M	Molar
MW	Espectroscopía de microondas
NHB	Grupo no formador de enlaces puente de hidrógeno
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
nm	Nanometro
ODVE	Octadecil vinil éter
OM	Orbital Molecular
POP	Contaminantes Orgánicos Persistentes
Ppb	Parte por billón
Ppbv	Parte por billón en volumen
Ppm	Parte por millón
Ppmv	Parte por millón en volumen
Ppt	Parte por trillón
Pptv	Parte por trillón en volumen
P_v	Presión de vapor
Re	Número de Reynolds
sccm	Centímetro cúbico standard por minuto
SPP	Índice de dipolaridad y polarizabilidad de un solvente
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta
VSEPR	<i>Valence Shell Electron Pair Repulsion</i>
α	Coefficiente de acomodación ? de masa
α	Parámetro de acidez del solvente
β	Parámetro de basicidad del solvente
δ	Término de corrección por polarizabilidad del solvente

ε	Coefficiente de extinción molar
ε_r	Constante dieléctrica estática
γ_{net}	Coefficiente de captura neto o “ <i>uptake</i> ”
γ_{net} o γ_{meas}	Coefficiente de captura neta
γ_{sup} o Φ	Coefficiente de captura sobre una superficie
η	Índice de refracción
μ	Momento dipolar permanente
μm	Micrometro
σ	Sección eficaz de absorción UV
τ	Tiempo de vida media
u	Velocidad del gas, $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$

Índice

1-Introducción general	1
1.1-Estructura y composición de la atmósfera	1
1.2-La Química en la atmósfera	5
1.2.1-Los protagonistas: O ₃ , NO ₃ [•] y OH [•]	6
1.2.2-Los aerosoles en la atmósfera: la química heterogénea	8
1.2.2.1- Definiciones y características	9
1.2.2.2- Aerosoles en la troposfera: tipos de aerosoles	9
1.2.3-Objetivos de la Química Atmosférica	11
1.3-Los compuestos orgánicos estudiados	13
1.3.1-Los solventes orgánicos	13
1.3.2-Los retardantes de la combustión	14
1.4-Objetivos de este trabajo	16
2-Determinación experimental de los coeficientes de extinción molar (ϵ) y de las secciones eficaces de absorción (σ) UV de una serie de vinil éteres en distintas fases	17
2.1-Introducción	17
2.2-Materiales	19
2.3-Sección Experimental	21
2.3.1-Determinación de los coeficientes de extinción molar de distintas soluciones	21
2.3.2-Determinación de las secciones eficaces de absorción UV en fase gaseosa	22
2.3.2.1-Cálculo de las concentraciones en fase gaseosa	22
2.4-Resultados	25
2.4.1-Generalidades	25
2.4.1.1-Etil vinil éter (CAS 109-92-2)	25
2.4.1.2-Dietilenglicol divinil éter (CAS 764-99-8)	25
2.4.1.3-1,4-Butanodiol divinil éter (CAS 3891-33-6)	26
2.4.1.4-Isobutil vinil éter (CAS 109-53-5)	27
2.4.1.5-Ciclohexil vinil éter (CAS 2182-55-0)	27
2.4.1.6-4-Hidroxibutil vinil éter (CAS 17832-28-9)	28
2.4.1.7-1,4-Ciclohexanodimetanol divinil éter (CAS 17351-75-6)	28
2.4.1.8-Octadecil vinil éter (CAS 930-02-9)	29
2.5-Discusión - Comparación entre los espectros de absorción UV en fase gaseosa y en solución	30
2.5.1-El espectro de absorción UV del etileno en fase gaseosa	30
2.5.2-Los espectros de absorción UV de vinil éteres en fase gaseosa	31
2.5.2.1-Cálculo de la constante de reacción fotolítica	36
2.5.3- Espectros de absorción UV de vinil éteres en solución	39
2.5.3.1-Efecto del solvente en espectros de absorción UV: Polaridad	41
2.5.3.2-Solvatocromismo	43
2.5.3.3-Compuestos solvatocrómicos	44
2.5.3.4-Parámetros empíricos de polaridad basados en espectroscopia UV/vis/IR cercano	45

2.5.3.5-Relaciones Lineales de Energía Libre	45
2.5.3.5.1-Escala π^* de Kamlet, Abboud y Taft (KAT)	46
2.5.3.5.2-Escala ET(30) de Dimroth y Reichardt	48
2.5.3.6-Efecto de la polaridad en los espectros de absorción UV de vinil éteres	56
3-Coeficientes de captura de ozono sobre superficies orgánicas sólidas	57
3.1-Introducción	57
3.1.1-Coeficiente de captura de una especie en fase gaseosa sobre una superficie	59
3.2-Materiales	61
3.3-Sección experimental	62
3.3.1-Preparación de la película orgánica sólida	62
3.3.2-Reactores tubulares de flujo	63
3.4-Resultados	68
3.4.1-Generalidades	68
3.4.2-Coeficiente de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas en oscuridad	71
3.4.2.1- Octadecil vinil éter (CAS 930-02-9)	71
3.4.2.1.1- Cálculo de k_s y γ_{net}	72
3.4.2.1.2- Estimación de la constante de velocidad de segundo orden, k_r	72
3.4.2.2.-POPs	74
3.4.2.2.1-Difenil éter (CAS 101-84-8)	74
3.4.2.2.2-4-Bromodifenil éter (CAS 101-55-3)	75
3.4.2.2.3-4,4'-Dibromodifenil éter (CAS 2050-47-7)	75
3.4.2.2.4-2,2',3,3',4,4',6,6'-Octabromodifenil éter (CAS 32536-52-0)	76
3.4.3-Coeficiente de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas: Fotosensibilización	77
3.5-Discusión	81
3.5.1-Reacción ozono-superficies sólidas	81
3.5.1.1-Reacción ozono-alqueno	81
3.5.1.2-Reacción ozono-ciclo aromático	83
3.5.1.2.1-Fotosensibilización	84
4-Estudios espectroscópicos sobre modelos de aerosoles	86
4.1-Introducción	86
4.2-Materiales	88
4.3-Sección experimental	90
4.3.1-Purificación de ODVE por destilación molecular	90
4.3.2-Preparación de modelos de partículas recubiertas con distintos compuestos orgánicos	91
4.3.2.1-Preparación de ODVE adsorbido en partículas	91
4.3.2.2-Preparación de pastillas de KBr	92
4.3.2.3-Preparación de BDEs adsorbidos a partículas	93
4.3.2.4-Preparación de mezclas sólidas de CaF ₂	93
4.3.3-Ozonólisis de ODVE absorbido sobre una superficie	93
4.3.4-Cromatografía gaseosa-Espectroscopia de masa	94
4.3.5-Fotólisis de BDE 209	94
4.3.6-Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	94
4.4-Resultados	96
4.4.1-Espectros IR de los materiales particulados como modelos de aerosoles	96
4.4.2-ODVE	97

4.4.2.1-Análisis IR de ODVE destilado	97
4.4.2.2-Espectros IR de ODVE adsorbido a partículas	98
4.4.2.3-Espectros IR de la ozonólisis de ODVE	101
4.4.2.4-Espectroscopía de masa de los productos de la ozonólisis de ODVE	102
4.4.3-BDEs	104
4.4.3.1-Espectros DRIFTS de BDEs puros	104
4.4.3.2-Espectros DRIFTS de BDEs adsorbidos a partículas	109
4.4.3.3-Espectros DRIFTS de BDE 209 a distintos tiempos de fotólisis	111
4.5-Discusión	114
4.5.1-ODVE	114
4.5.2-BDEs	116
5-Química computacional-Estudio vibracional teórico	119
5.1-Introducción	119
5.2-Sección experimental	121
5.3-Resultados	123
5.3.1-Análisis conformacional	123
5.3.1.1-Análisis de la abundancia relativa de los conformeros de ODVE-Distribución de Boltzmann	136
5.3.2-Análisis vibracional teórico	137
5.4-Discusión	138
6-Conclusiones generales e implicaciones atmosféricas	144
6.1-COVs	144
6.1.1-Estimación del tiempo de vida media (τ) de ODVE para la reacción con ozono	146
6.1.2-Mecanismo de reacción de ozono con compuestos insaturados sobre una superficie	147
6.2-BDEs	149
Epilogo y Perspectivas	152
Anexo I	154
Anexo II	156
Anexo III	161
Anexo IV	167
Anexo V	171
Referencias	178

1-Introducción general

1.1-Estructura y composición de la atmósfera

La atmósfera es una mezcla de diferentes gases y aerosoles (partículas sólidas y líquidas en suspensión) que envuelve a la Tierra y cuya altura es menor al 0,4 % del diámetro terrestre. Está compuesta mayoritariamente (99,95%) por nitrógeno (78,08%), oxígeno (20,94%) y argón (0,93%). CO₂, neón y helio están presentes como trazas (0,04%). La fracción remanente de la atmósfera (0,01%) está compuesta por una mezcla compleja de cientos de gases, entre los cuales el más abundante es metano (1,7 ppm) (Tabla 1-1) constituyendo un sistema complicado y frágil. La atmósfera terrestre contiene además cantidades variables de agua en forma de vapor cuya concentración depende directamente de la temperatura. La atmósfera presenta una composición homogénea en cuanto a sus constituyentes químicos mayoritarios, pero en sí no es un sistema físicamente uniforme, ya que las condiciones de presión y temperatura en la atmósfera varían significativamente con la altitud. En base a las variaciones de temperatura y presión, se divide a la atmósfera en diferentes regiones o capas. La capa atmosférica más cercana a la superficie terrestre se denomina troposfera ($\leq 10-15$ km de altitud). Contiene el 75% de la masa gaseosa de la atmósfera y esta separada de la siguiente capa, la estratosfera ($\approx 10-50$ km de altitud) por la tropopausa ($\approx 10-15$ km). Si bien se considera a la tropopausa como una barrera entre la troposfera y la estratosfera, resulta cada vez más evidente que ambas capas están íntimamente relacionadas. Las capas más externas se denominan mesosfera y termosfera (Finlayson-Pitts, 2000).

El perfil de temperatura en la atmósfera muestra un gradiente negativo neto con el aumento de la altitud, pero presenta “inversiones” o zonas donde la temperatura aumenta con el aumento de la altitud (Figura 1-1). Debido al calentamiento de la superficie terrestre por la absorción de radiación solar, la capa de aire en contacto con ella se calienta y tiende a subir, produciendo un fuerte efecto de mezclado vertical. De este modo, sustancias liberadas a la atmósfera en la superficie terrestre pueden alcanzar la tropopausa en tiempos relativamente cortos (pocos días) dependiendo de las condiciones climáticas. Precipitaciones, nubes y vapor de agua se hallan casi exclusivamente en la troposfera, generando un mecanismo muy

eficiente de “limpieza” de los contaminantes allí presentes (Finlayson-Pitts, 2000; Ravishankara, 2003; Seinfeld, 1998; Gligorovski, 2005).

Tabla 1-1: Composición química de la atmósfera (Brasseur, 1999)

Constituyente	Formula química	Concentración (en aire seco)	Fuente principal
Nitrógeno	N ₂	78,08%	
Oxígeno	O ₂	20,95%	
Argón	Ar	0,93%	
Dióxido de carbono	CO ₂	350 ppmv	Biosfera, océanos, combustión
Neón	Ne	18,18 ppmv	
Helio	He	5,24 ppmv	
Metano	CH ₄	1,7 ppmv	Biogénico, antropogénico
Hidrógeno	H ₂	0,55 ppmv	Biogénico, antropogénico y fotoquímico
Oxido nitroso	N ₂ O	0,31 ppmv	Biogénico, antropogénico
Monóxido de carbono	CO	50-200 ppbv	Fotoquímico, antropogénico
Ozono (troposférico)	O ₃	10-500 ppbv	Fotoquímico
Ozono (estratosférico)	O ₃	0,5-10 ppm	Fotoquímico
Compuestos orgánicos volátiles no-metano		5-20 ppbv	Biogénico, antropogénico
Halocarbonados		3,8 ppbv	85% antropogénico
Óxidos de Nitrógeno	NO _x	10 ppt - 1 ppm	Biogénico, antropogénico
Amoníaco	NH ₃	10 ppt - 1 ppb	Fotoquímico, antropogénico
Nitratos	NO ₃ ⁻	1 ppt - 10 ppb	Fotoquímico
Amonios	NH ₄ ⁺	10 ppt - 10 ppb	Fotoquímico
Radical hidroxilo	OH [·]	0,1 - 10 ppt	Fotoquímico
Hidroperóxido	HO ₂	0,1 - 10 ppt	Fotoquímico
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	0,1 - 10 ppb	Fotoquímico, volcánico, antropogénico
Formaldehído	H ₂ C=O	0,1 - 1 ppb	Biogénico
Dióxido de azufre	SO ₂	10 ppt - 1 ppb	Biogénico, antropogénico
Dimetil sulfóxido	CH ₃ SOCH ₃	10 - 100 ppt	Fotoquímico, volcánico, antropogénico
Disulfuro de carbono	CS ₂	1 - 300 ppt	Biogénico, antropogénico
Sulfuro de carbonilo	OCS	500 pptv	Biogénico, volcánico antropogénico
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	5 - 500 ppt	Biogénico, volcánico
Sulfatos	SO ₄ ²⁻	10 ppt - 10 ppb	Fotoquímico, antropogénico

Como ya se mencionó, la temperatura disminuye en general con la altitud, pero muestra un perfil no lineal. En la troposfera, el gradiente de temperatura en función de la altitud es negativo y varía linealmente hasta la tropopausa. En esta capa de transición se comienza a observar un aumento de la temperatura con la altitud que se mantiene hacia la estratosfera.

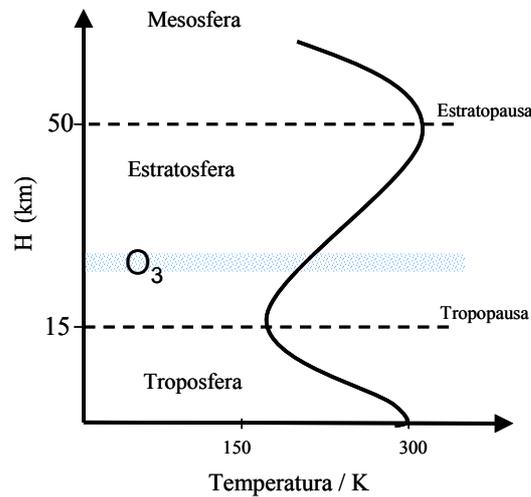
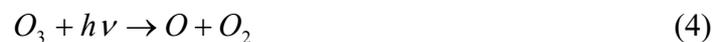


Figura 1-1: Esquema de la variación de la temperatura con la altitud a latitudes medias en la atmósfera terrestre.

Este cambio en el comportamiento se explica mediante una serie de reacciones fotoquímicas, donde participan las moléculas de ozono y oxígeno, conocidas por el ciclo de Chapman, (Finlayson-Pitts, 2000) que son responsables de generar y mantener la concentración estacionaria de ozono en la estratosfera:



El ozono estratosférico es esencial para la vida sobre la Tierra debido a que absorbe eficientemente la radiación de longitud de onda menor a 290 nm. La radiación que llega a la troposfera se denomina radiación actínica y está compuesta, por lo tanto, de longitudes de onda mayores a 290 nm (Figura 1-2). Dos importantes consecuencias se derivan de este fenómeno: primero, la fotoquímica que se desarrolla en la troposfera se limita solo a las moléculas que pueden absorber radiación de longitud de onda mayor a 290 nm (Palm et al.,

1999) y segundo, el incremento de la temperatura en la estratosfera. Mientras que la molécula de ozono puede absorber radiación en un amplio rango de longitud de onda (entre 200-310 nm), la reacción de fotólisis de la molécula de ozono para formar una molécula de oxígeno y un radical O (reacción (4) del ciclo de Chapman) solo requiere energía equivalente a 310 nm. Por lo tanto, el exceso de energía absorbida por la molécula de ozono en dicha reacción es liberado en forma de calor. La reacción (2) contribuye también en menor medida al calentamiento de la estratosfera.

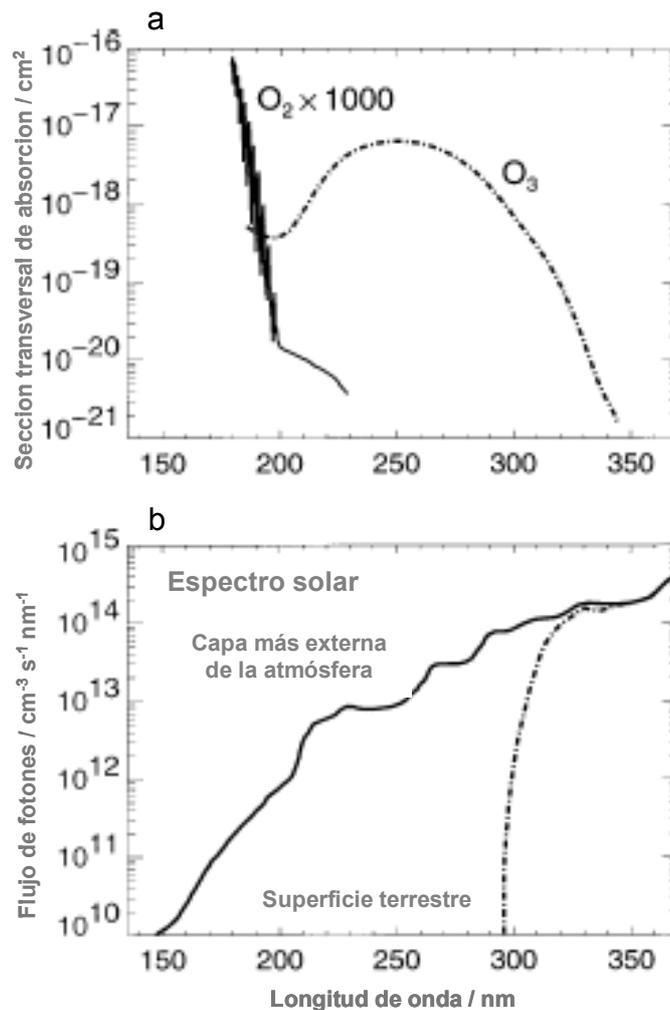


Figura 1-2: a) Sección transversal de absorción de las moléculas de O₂ y O₃, principales responsables de la absorción de radiación UV en la atmósfera. b) Espectros de la radiación solar en la región UV en la capa más externa de la atmósfera y en la superficie terrestre (Ehhal 1999).

1.2-La Química en la atmósfera

La química en la atmósfera es gobernada en amplia medida por la radiación solar. Tanto la fotólisis directa o la reacción de un compuesto con especies reactivas oxidantes (radical OH[•], óxidos de nitrógeno (NO_x), y O₃) dependen de la intensidad de la radiación ingresante en la atmósfera. Desde este punto de vista, la radiación solar es considerada como un rayo con un ángulo de colimación constante (0,5°) y es caracterizada por la constante solar, definida como la intensidad de luz por unidad de área perpendicular a la dirección de propagación de la luz. El valor promedio de dicha constante solar es 1368 W m⁻². Otro parámetro de interés es el flujo solar por intervalo de longitud de onda. Fuera de la atmósfera, el flujo solar es constante (similar a la emisión de un cuerpo negro a la temperatura de 5770 K). Sin embargo, la distribución espectral es modificada tanto por la absorción como por la dispersión (*scattering*) debido a la presencia de diversos constituyentes atmosféricos. Es por la presencia de estas especies absorbentes que la fotoquímica en la troposfera se limita a las reacciones que son capaces de utilizar solo radiación de $\lambda > 290$ nm. Cabe aclarar que en términos generales la radiación actínica se define como la radiación global proveniente de todas direcciones, pero debido a lo explicado anteriormente, en el campo de la fotoquímica atmosférica significa la radiación capaz de causar reacciones fotoquímicas.

Dentro de este grupo de reacciones químicas se encuentran las reacciones de degradación y formación de ozono, cuya presencia en la atmósfera es fundamental para el mantenimiento de las condiciones de vida sobre la superficie terrestre. Estos equilibrios químicos son muy complejos, y se llevan a cabo no solo en fase gaseosa sino también adsorbidos sobre la superficie de pequeñas partículas sólidas o líquidas (aerosoles), las cuales por su reducido tamaño pueden persistir en la atmósfera y ser transportadas largas distancias (Ballschmiter, 1992; Goolsby, 1997; McMurry, 2000; Rudich, 2002). En estas reacciones participan distintas especies químicas, dentro de las que se encuentran fundamentalmente radicales OH[•] (ruta de degradación principal de compuestos orgánicos en la atmósfera), óxidos de nitrógeno, óxidos de carbonos y gran número de moléculas orgánicas (Ehhalt, 1999; Finlayson-Pitts, 2000). La presencia de estas últimas en la atmósfera se ha elevado drásticamente desde la década del treinta, debido al fuerte desarrollo industrial (productos agropecuarios, industria de polímeros, producción de nuevos solventes, etc. los que finalmente son liberados a la atmósfera) y al uso de combustibles de origen mineral. En la mayoría de los casos, los efectos de estas sustancias en el equilibrio químico global aún no han sido esclarecidos.

1.2.1-Los protagonistas: O₃, NO₃[•] y OH[•]

Desde hace varias décadas, se ha identificado en el aire contaminado de áreas urbanas la presencia de NO_x (= NO + NO₂), proveniente del escape de automóviles, y diversos compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles (COVs), los cuales pueden sufrir reacciones fotoquímicas y producir contaminantes secundarios, como O₃ y nitrato de peroxiacetilo (PAN) en fase gaseosa. La reacción general que describe este proceso es:



En la troposfera, los principales oxidantes de compuestos orgánicos en fase gaseosa son OH[•] y O₃ durante el día. NO₃[•] es el oxidante más importante durante la noche. Las tres especies oxidantes en fase gaseosa están relacionadas en un complicado equilibrio fotoquímico. En la Figura 1-3 se muestra un esquema de la producción de O₃ y las reacciones de los oxidantes con COVs (RH en la Figura 1-3) en fase gaseosa en la troposfera.

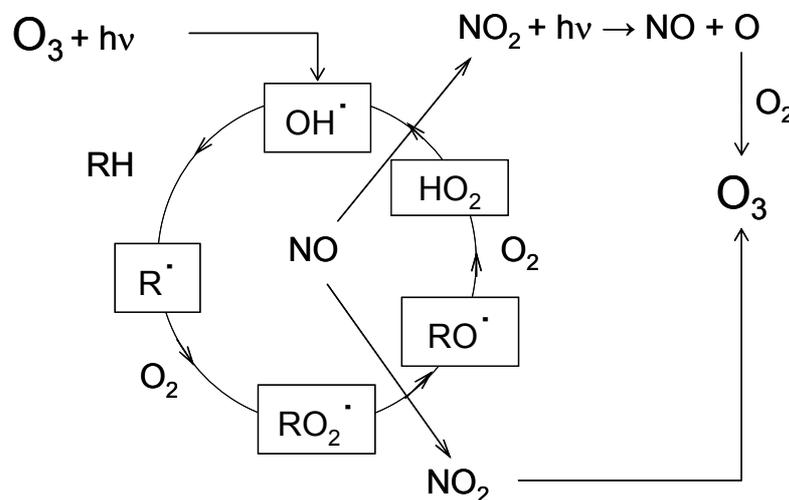
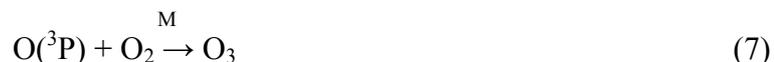


Figura 1-3: Esquema de la producción de O₃ y ciclo de OH/NO_x y VOCs en fase gaseosa en la troposfera.

El O₃ juega un rol central en la química troposférica. Es una especie altamente tóxica y reactiva, capaz de absorber radiación UV y visible, generando así protección UV y participando en el efecto invernadero. En la década del 50 Blacet (1952) identificó a la fotodisociación de NO₂ como la única fuente considerable de O₃ antropogénico:



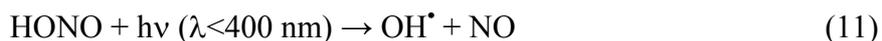
Donde M es una molécula inerte que interviene en la reacción pero que no se consume. El rol de la molécula M es el de absorber parte del exceso de energía liberada por la reacción exortérmica y prevenir la descomposición espontánea de la molécula de O₃.

Una fuente adicional de O₃ troposférico proviene de incursiones esporádicas de aire estratosférico, así como de fuentes naturales de NO₂. La vida media del O₃ es relativamente larga, por ende es activo también como oxidante nocturno. El pico máximo de concentración de ozono se registra al mediodía, correspondiendo al mínimo en la concentración de NO₂.

El radical OH[•] es considerado como el “detergente” troposférico en presencia de radiación solar por su fuerte capacidad oxidante de compuestos orgánicos y porque su producción es esencialmente fotolítica. La mayor fuente de OH[•] es el átomo de oxígeno electrónicamente excitado, O(¹D), generado por la fotólisis de O₃, que posteriormente reacciona con moléculas de agua:



Solo una fracción de O(¹D) producido en la fotólisis de O₃ genera OH, el resto se desactiva a O(³P), el cual puede producir nuevamente O₃ (reacción 7). La humedad relativa ambiente juega un rol importante en la cantidad de OH producido. En áreas contaminadas existen fuentes adicionales de OH, tales como la fotólisis de ácido nitroso gaseoso y de peróxido de hidrógeno:



El radical nitrato, NO₃[•] es importante en la química nocturna como oxidante de COV mediante reacción de abstracción de átomos de hidrógeno. Es formado a partir de NO₂ y O₃ (reacción 13), pero debido a la fuerte absorción de la radiación visible (620-670 nm) se descompone por dos posibles canales de fotodisociación (reacciones 14 y 15):



En general los COVs presentes en la troposfera reaccionan con cada uno de los oxidantes antes mencionados y su tiempo de vida media (τ) dependerá de las concentraciones de cada reactivo $[X]$ y del mecanismo de reacción por el cual son degradados (ecuación 16).

$$\tau = \frac{1}{k_p [X]} \quad (16)$$

Concentraciones típicas en fase gaseosa de las especies oxidantes en la troposfera son $[\text{OH}^*]=1 \times 10^6$ moléculas cm^{-3} , $[\text{O}_3]=100$ ppb y $[\text{NO}_3^*]=50$ ppt. En estas condiciones las reacciones químicas más significativas en la troposfera son: alcanos con OH^* ($\tau_{\text{n-butano}}=5$ días), alquenos con OH^* ($\tau_{\text{2-buteno}}=4,3$ h), O_3 ($\tau_{\text{2-buteno}}=36$ min) y NO_3 ($\tau_{\text{2-buteno}}=35$ min), alquinos con OH^* ($\tau_{\text{acetileno}}=14$ días), compuestos aromáticos con OH^* ($\tau_{\text{tolueno}}=2$ días) y aldehídos con OH^* ($\tau_{\text{formaldehído}}=1,2$ días) y NO_3 ($\tau_{\text{formaldehído}}=16$ días) (Finlayson-Pitts, 2000).

1.2.2-Los aerosoles en la atmósfera: la química heterogénea

La pérdida de visibilidad es una característica asociada a la polución ambiental. Se genera por la presencia de partículas suspendidas en el aire capaces de dispersar la luz. La dispersión de la luz solar afecta directamente al clima, ya que altera la cantidad de radiación solar capaz de alcanzar la superficie terrestre (Finlayson-Pitts, 2000, Seinfeld, 1998). En las capas más bajas de la atmósfera la presencia de partículas que absorben radiación visible o infrarroja conlleva a un incremento de la temperatura a ese nivel (Hansen, 1997). Dicho fenómeno podría causar aumento de la evaporación y por lo tanto disminución de los procesos de formación de nubes. Más aún, los aerosoles podrían actuar como superficies reactivas para numerosas reacciones químicas y convertirse así en fuente de pérdidas de especies reactivas de la atmósfera, afectando la fase gaseosa atmosférica (Ravishankara, 2003).

El contenido de aerosoles en la atmósfera es muy variado y se piensa que ha aumentado desde el desarrollo de la era industrial (IPCC, 2001). La concentración de partículas en la atmósfera, aún en zonas despobladas, se estima mayor de 10^8 partículas cm^{-3} . Los aerosoles atmosféricos

se caracterizan por una amplia variación en composición, tamaño y distribución espacial. Debido a las diferencias en el perfil de temperatura, dinámica y composición química de las dos capas más relevantes de la atmósfera, se suele diferenciar a los aerosoles en troposféricos y estratosféricos. Ambos tipos de aerosoles son en realidad marcadamente diferentes. En la estratosfera se encuentran aerosoles de ácidos sulfúrico y nítrico, afectados principalmente por la actividad volcánica (Myhre, 2004a), mientras que en la troposfera se concentran una amplia gama de aerosoles, de origen biogénico y antropogénico (ver 1.2.2.2).

1.2.2.1- Definiciones y características

Los aerosoles conforman las fases sólida y líquida de la atmósfera. Son suspensiones relativamente estables de partículas (materia particulada) sólidas o líquidas de diámetros entre 0,002 y 100 μm . El límite inferior no ha sido claramente definido. El límite superior corresponde al tamaño de partículas de arena muy fina, que debido a esto no pueden permanecer períodos de tiempo prolongados en la atmósfera. Partículas mayores, como gotas de lluvia o granizo, no son considerados como aerosoles atmosféricos. Con respecto a la química atmosférica, las partículas de relevancia poseen un diámetro entre 0,002 y 10 μm .

Los aerosoles pueden ser clasificados en primarios o secundarios. Los primeros son emitidos directamente en la atmósfera y, por lo general, poseen un diámetro mayor de 1 μm . Entre ellos se encuentran polvos, aerosoles marinos y carbonosos (hollín y materia orgánica). Los segundos son formados directamente en la atmósfera a partir de precursores químicos por procesos heterogéneos, donde se involucra la conversión fase gaseosa-partículas. Poseen un diámetro menor a 1 μm y contienen mezclas de sulfatos, nitratos y varios compuestos orgánicos (Seinfeld, 1998). Sin embargo, la clasificación por tamaño no es concluyente, ya que aerosoles primarios pueden presentar diámetros menores a 1 μm . La relevancia de cada tipo de aerosol depende del proceso particular que se examine, posición geográfica y de la química atmosférica local. El rol de un tipo de partícula dado en los procesos atmosféricos depende de su concentración, masa, tamaño, composición química y propiedades ópticas, siendo el tamaño el parámetro más importante en lo referido a efectos sobre la salud, visibilidad y clima. (Finlayson-Pitts, 2000).

1.2.2.2- Aerosoles en la troposfera: tipos de aerosoles

En contraste a la situación en la estratosfera, en donde se hallan principalmente aerosoles sulfúricos y nítricos, la troposfera presenta una gran variedad de aerosoles, tanto de origen biogénico como antropogénico (Tabla 1-2). Sin considerar los aerosoles marinos (*sea-salt*), los sulfatos y nitratos representan la fracción mayoritaria. Eventualmente los aerosoles de materia orgánica pueden llegar a constituir la fracción mayoritaria (Seinfeld, 1998), en particular en latitudes medias continentales y en regiones de selva tropical (Andreae, 1997). Su distribución geográfica es inhomogénea debido a la vida media relativamente corta de los aerosoles en la troposfera (Raes, 2000).

Tabla 1-2: Clasificación de aerosoles de acuerdo a su composición química

Aerosol	Tipo	Composición	Relevancia atmosférica	Fuente
Orgánico	Primario y secundario	10-70% p/p compuestos orgánicos de alto peso molecular no identificados	Superficies reactivas heterogéneas para variadas reacciones químicas y fotooxidativas	Combustión de biomasa y combustibles fósiles, emisiones naturales de precursores orgánicos
Carbón elemental	Primario	Carbón, compuestos orgánicos soluble en agua	Absorción de radiación solar, núcleos de condensación de nubes	Combustión de biomasa y combustibles fósiles
Biogénico	Secundario	Hidrocarburos de bajo peso molecular, ácidos aromáticos y dicarboxílicos	Precursores de aerosoles secundarios por fotooxidación	Oxidación de compuestos terpénicos emitidos naturalmente en áreas forestales
Marino	Primario	Sales marinas, sulfatos, nitratos y ácido metanosulfónico	Núcleos de condensación de nubes, fuente de halógenos	Océanos
Polvos minerales	Primario	Depende de cada región en particular (Seinfeld, 1998)	Núcleos de condensación de nubes, superficies reactivas heterogéneas	Erosión de los suelos y de regiones desérticas
Inorgánicos	Primario	Sulfatos, nitratos, amonio	Núcleos de condensación de nubes, superficies reactivas heterogéneas	Combustión de combustibles fósiles, actividades industriales y agropecuarias

La cuantificación de la contribución antropogénica en la composición de los aerosoles troposféricos no es una tarea sencilla, ya que a menudo los aerosoles son mezclas de varios

componentes de distinto origen. Sin embargo, es posible asegurar que la combustión de combustibles fósiles y biomasa constituyen la fuente principal de aerosoles antropogénicos, con importantes aportes de la industria y agricultura (Myhre, 2004b). A pesar de lo recientemente afirmado, el factor principal en la determinación de su composición y sus propiedades físicas (propiedades ópticas, higroscopicidad, distribución de tamaños y fases) sigue siendo la fuente del aerosol. Ciertas consideraciones deben ser tenidas en cuenta en el momento de analizar una clase de aerosol en particular, como el envejecimiento, la humedad relativa y la presencia de otras fuentes locales de emisión, tanto de aerosoles como de compuestos en fase gaseosa. La localización (urbana, rural, marina, forestal o áreas despobladas), así como las condiciones meteorológicas y la dirección de los vientos influyen marcadamente en las características de los diferentes tipos de aerosoles.

1.2.3-Objetivos de la Química Atmosférica

La Química Atmosférica es un campo relativamente nuevo de la química, cuyos orígenes se relacionaron íntimamente a la necesidad de comprender los cambios ambientales debidos a las consecuencias del fuerte desarrollo de las actividades industriales de las últimas décadas (Finlayson-Pitts, 2000; Kanakidou, 2005; Seinfeld, 1998). Se ocupa de estudiar diversos procesos químicos y físicos, como emisión, transporte, vidas medias y grado de reacción de compuestos liberados desde la superficie terrestre hacia la atmósfera. La naturaleza de dichos compuestos puede ser de origen natural (biogénicos) o generados por actividades humanas (antropogénicos). Por lo general, estos procesos se desarrollan cerca de la superficie terrestre, sin embargo, pueden afectar las capas más altas de la atmósfera.

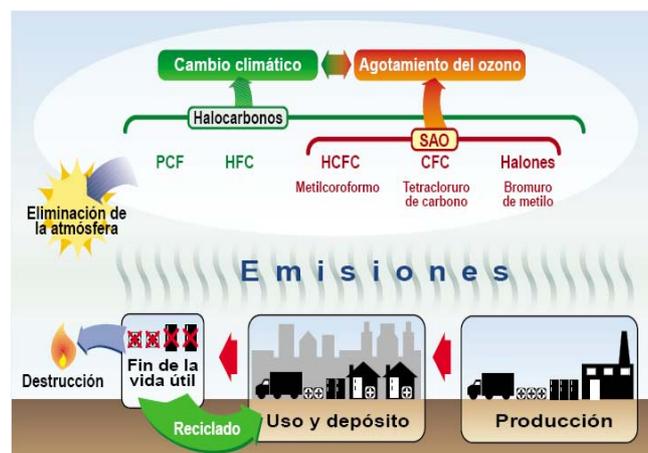


Figura 1-4: Diagrama esquemático de los aspectos considerados en el informe IPCC 2001 concernientes al agotamiento de ozono y cambios climáticos producidos por actividades antropogénicas. SAO: Sustancias que consumen ozono (rojo). En verde se marcan los gases no perjudiciales para el ozono y que podrían usarse en sustitución de las SAO (IPCC, 2001).

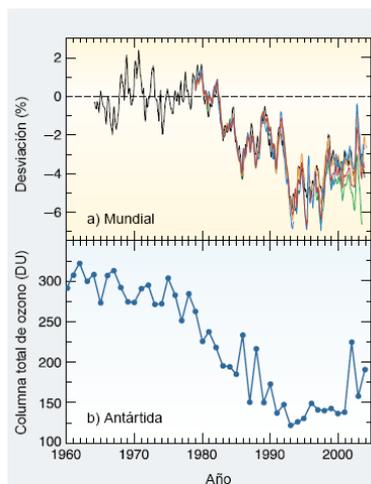


Figura 1-5: Parte superior: Anomalías medias en las medidas de ozono a nivel del suelo (negro) y por satélite (color). Parte inferior: Mediciones de los valores medios de la columna total de ozono en el mes de Octubre, Antártida (IPCC, 2001).

Si bien la química atmosférica es considerada como una ciencia aplicada, se fundamenta en áreas de la química convencional, como espectroscopía, fotoquímica, cinética y estudios de mecanismos de reacciones orgánicas e inorgánicas, tanto en fase homogénea como heterogénea, estando fuertemente orientada a la investigación y protección del medio ambiente. En las últimas décadas, los principales tópicos de estudio han sido la variación de la concentración estratosférica de ozono y el efecto global de las actividades antropogénicas sobre el clima (IPCC, 2001) (Figura 1-4 a 1-6). Dentro de este último se encaran también las investigaciones concernientes a las reacciones químicas que tienen lugar en la troposfera, capa de la atmósfera en donde tienen lugar delicados e importantes equilibrios químicos (Atkinson, 1992; Ehhalt, 1999; Finlayson-Pitts, 2000).

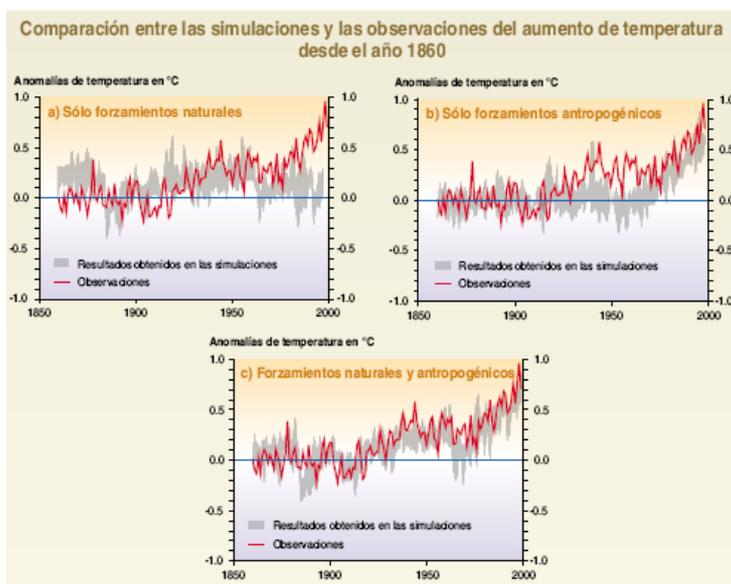


Figura 1-6: Resultados de simulaciones de la variación de la temperatura y comparación con los cambios registrados. Los factores de origen natural considerados fueron las variaciones solares y actividad volcánica. Los factores de origen antropogénico se basaron en la producción de gases del efecto invernadero (CO_2 , CH_4 , N_2O y O_3) y formación de aerosoles (IPCC, 2001).

Las investigaciones actuales en esta área se dirigen a esclarecer la composición química global natural de la atmósfera, la forma en que gases, líquidos y sólidos presentes interaccionan entre ellos y con la biota terrestre y por último, cómo las actividades humanas pueden cambiar las características químicas y físicas de nuestra atmósfera.

1.3-Los compuestos orgánicos estudiados

1.3.1-Los solventes orgánicos

Un grupo importante de compuestos orgánicos producto de actividades humanas lo constituyen los solventes orgánicos. Son usados en un gran número de procesos industriales, entre ellos, productos de limpieza, desengrasantes, pinturas, polímeros, adhesivos y síntesis farmacológicas. Muchos de ellos, usados aún actualmente, han mostrado efectos adversos para la salud (carcinogenicidad, mutagenicidad y toxicidad) (Wypych, 2001). También se debe considerar la posibilidad de que a través de las transformaciones químicas sufridas en la atmósfera se puedan generar productos de acción adversa para el medio ambiente a partir de compuestos inicialmente inocuos (Tobias, 2000).

Con el objeto de reducir el impacto negativo del uso de solventes no polares tradicionales, se ha comenzado a reemplazarlos en la industria por compuestos oxigenados. Los nuevos compuestos presentan mayor grado de solubilidad en agua y son, en general, menos volátiles que los primeros; presentan sin embargo, características lipofílicas, ya que deben conservar la propiedad de solvente orgánico. En Europa la tendencia apunta a utilizar éteres, cetonas, ésteres y glicoles como nuevos solventes orgánicos (Multiphase Chemistry of Oxygenated Species in the Troposphere – MOST, Research European Commission, EVK2-CT-2001-00114). Debido a su volatilidad son denominados compuestos orgánicos semivolátiles (compuesto orgánico de punto de ebullición mayor que el del agua y que puede evaporarse a temperaturas mayores que la temperatura ambiente) pero en la química atmosférica se los incluye dentro del grupo de los COVs. Como consecuencia de su uso son emitidos, directa o indirectamente, a la atmósfera donde son responsables de la formación troposférica de ozono y de otros contaminantes secundarios. Los procesos de oxidación en fase gaseosa generan intermediarios y productos más polares, los cuales se transfieren y concentran en la fase acuosa de partículas de aerosol. Estos productos podrían continuar reaccionando por distintas rutas de degradación (Wypych, 2001; Herrmann, 2003).

Una gran variedad de COVs, entre los que se hallan muchos solventes industriales (industria de polímeros y pinturas) y aditivos de naftas, pueden ser transportados largas distancias en la atmósfera y de hecho se han encontrado en áreas tan remotas como en la región ártica (Kurtz, 1990). El reemplazo de COVs aromáticos por COVs no aromáticos conduce a una reducción de la formación potencial de ozono debido a los gases de escape de automóviles (Becker, 1998). Sin embargo el aumento del uso de estos COVs no aromáticos conlleva a un inevitable incremento de su emisión en la atmósfera.

Por lo tanto el estudio de sus propiedades y de reacciones químicas, especialmente relacionadas con la química atmosférica, se ha convertido en un objetivo importante en estudios sobre el impacto potencial de estas sustancias como contaminantes atmosféricos. En este contexto, los objetivos del proyecto MOST (Research European Commission, EVK2-CT-2001-00114) han apuntado al esclarecimiento de las transformaciones químicas atmosféricas de estos nuevos solventes oxigenados volátiles y semivolátiles, considerando el posible transporte a largas distancias desde las emisiones locales, reacciones con ozono y otros oxidantes atmosféricos, formación de aerosoles y procesos multifásicos. Los resultados de este proyecto proveerán información acerca del destino de estos compuestos en el medio ambiente, la cual podría ser utilizada como guía para la planificación de futuras políticas ambientales.

El análisis de estos compuestos puede ser llevado a cabo por diferentes técnicas. La Cromatografía Gaseosa (CG) es una de las más usadas, pero requiere cuidadosos procesos de preparación de muestras y estándares. En contraste, los métodos espectroscópicos son técnicas absolutas, que permiten la determinación directa de la concentración promedio y no requieren de calibración. La exactitud de estas mediciones depende, sin embargo, de la exactitud en la medida de la sección eficaz de absorción UV empleada para evaluar los espectros.

Más aún, la exactitud de las predicciones de estudios con modelos computacionales depende de la información utilizada en la programación de los mismos. En muchos casos, los resultados difieren de la realidad debido a la imprecisión de los datos, especialmente en lo referido a mecanismos de degradación y emisión de compuestos químicos en la atmósfera.

1.3.2-Los retardantes de la combustión

Otro grupo relevante de compuestos orgánicos de origen antropogénico es el que engloba a los llamados contaminantes orgánicos persistentes (POP). La convención de Estocolmo (www.pops.int) los definió como aquellos compuestos que presentan una prolongada

persistencia en la atmósfera y suelos (Tatsukawa, 1990; Wittlinger, 1990; Schreitmüller, 1994; van Dijk, 1999; Schlottmann, 2001) y alto grado de bioacumulación. Debido a la acción de los vientos podrían ser transportados largas distancias (Kurtz, 1990) y presentan, a la vez, propiedades peligrosas para la salud como toxicidad, carcinogenicidad y mutagenicidad. Entre ellos, se destacan los POP halogenados, como por ejemplo difenil policlorados (PCBs), usados en años pasados con propósitos industriales y como pesticidas. Sin bien la mayoría de ellos ya no se producen a nivel mundial, muchos de ellos persisten en materiales de construcción, equipos eléctricos y pinturas, desde donde se liberan continuamente al medio ambiente. Actualmente es posible detectarlos en distintos tipos de muestras biológicas y ambientales (J. de Boer, 1995). Por otro lado, otro grupo de compuestos dentro del grupo de los POPs, los difenil éteres polibromados (BDEs) aún son producidos para su uso como retardantes de combustión en equipos eléctricos, plásticos, polímeros y textiles ($5 \cdot 10^3$ ton/año en 1974, $1,5 \cdot 10^5$ ton/año en 1992), pero aun no se han establecido claramente las consecuencias ambientales (rutas degradativas y productos) de su empleo. El BDE-209, derivado decabromado, se detectó por primera vez en 1979 en muestras de sedimentos y lodos en Estados Unidos y en ríos en Suecia (de Wit, C.A., 2000). A partir de ese momento se ha investigado su presencia en diversas muestras (tejidos grasos de peces, aves y mamíferos marinos, sedimentos) alrededor del globo y se ha confirmado a los BDEs como contaminantes mundiales. Desde la década de los setenta, su presencia se ha elevado exponencialmente en muestras del Mar Báltico. En la década de los noventa se han detectado en muestras humanas de tejido adiposo y leche, y se ha determinado que la principal ruta de exposición es la dieta, ya que debido a su lipofiliidad, se bioacumulan en la cadena alimentaria (de Wit, C.A., 2000). En ensayos en animales, se observó que la toxicidad de BDEs afecta principalmente a la función tiroidea (hiperplasia y alteración de la producción hormonal) (Alaee, 2002).

Varios estudios (resumidos en el *European Union Risk Assessment Report*, 2002) han investigado la fotodegradación de BDE 209 bajo diversas condiciones y han demostrado que tiene lugar la degradación hacia especies de menor grado de bromación pero que ésta no es la principal vía de degradación. de Boer et al. (2000) han concluido que la degradación de BDE 209 en BDEs de menor grado de bromación en sedimentos podría ocurrir pero con una cinética extremadamente lenta. Jafvert y Hua (2001) han probado que las especies de menor grado de bromación también pueden sufrir fotodegradación. Los productos finales permanecen aún desconocidos. Debido a su baja volatilidad no se hallan en fase gaseosa. De ahí que su estudio se dirigió al análisis de su reactividad en fase heterogénea (sólida) con ozono (gas) y se investigó la presencia de estos compuestos y su fotólisis sobre aerosoles por

espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*).

1.4-Objetivos de este trabajo

El objetivo principal de este trabajo es la determinación de características espectroscópicas en fase gaseosa y en solución de compuestos orgánicos liberados a la atmósfera y el estudio de sus reacciones heterogéneas con ozono. En la primera parte se presentan resultados de estudios espectroscópicos en diferentes fases de COVs y en la segunda parte se analizan los coeficientes de captura de ozono en presencia de los compuestos orgánicos en fase sólida en reactores de flujo tubular y detección UV. Se presentan también resultados de distintas técnicas de análisis, como espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) por transmisión, de reflectancia difusa (DRIFTS, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) y de Cromatografía Gaseosa-Espectroscopia de Masa (GC-MS) sobre los productos de reacción de estos compuestos con ozono en distintas condiciones, en especial el efecto de la radiación de distintas longitudes de onda. Por último se propone en base al análisis de productos, un mecanismo de reacción por el cual estos compuestos reaccionan con ozono y se analizan las posibles implicaciones atmosféricas.

Finalmente se hace uso de la química computacional, la cual mediante la utilización de programas informáticos, basados en algoritmos y teorías desarrollados en química teórica, permiten predicciones precisas de propiedades atómicas y moleculares (energía, momento dipolar, frecuencias vibracionales, etc.) así como del desarrollo de reacciones químicas. En conexión con nuestro trabajo, la información teórica no solo es un complemento a los datos experimentales, sino que también es una fuente independiente de información acerca de estructuras moleculares, información vibracional y propiedades experimentales del estado basal electrónico de los compuestos bajo estudio.

2-Determinación experimental de los coeficientes de extinción molar (ϵ) y de las secciones eficaces de absorción (σ) UV de una serie de vinil éteres en distintas fases

2.1-Introducción

Como primer paso para esclarecer las posibles rutas de degradación de un compuesto liberado a la atmósfera es necesario establecer estudios preliminares para conocer las características espectroscópicas (Atkinson, 1999; Mellouki, 2003; Orlando, 2003). Este requisito se vuelve fundamental considerando que hay dos rutas principales de degradación de contaminantes orgánicos atmosféricos, ambas influenciadas o iniciadas por procesos fotoquímicos (Palm et al., 1999):

- a) reacciones con especies reactivas formadas o influenciadas por radiación solar, como por ejemplo radicales OH u ozono.
- b) fotólisis directa.

El grado de fotólisis puede ser determinado conociendo las características espectrales en la región de absorción ultravioleta (UV), pero solo debe ser considerado cuando los compuestos presentan bandas de absorción de radiación ultravioleta entre 290 y 800 nm. Este límite del espectro solar en la superficie terrestre queda definido por la absorción de las longitudes de onda más cortas debido a las moléculas de O₂ y O₃ en la estratosfera (Palm et al., 1998; Atkinson, 1999; Finlayson-Pitts, 2000). Por lo tanto, se asume que la degradación en la atmósfera de compuestos que no posean cromóforos capaces de absorber en la región de 290 nm procede principalmente por reacción con radicales OH^{*} y ozono. El cálculo de las constantes de reacción, ya sea fotolítica o de oxidación, de contaminantes orgánicos permitiría estimar posteriormente el valor de la vida media de estos compuestos en la atmósfera (Palm et al., 1998).

Los coeficientes de extinción molar (ϵ) y de las secciones eficaces de absorción (σ) UV son calculados a partir de los espectros UV de los compuestos investigados, tanto en fase gaseosa como en solución. La absorción de radiación por una especie química queda definida por la

ley empírica de Lambert y Beer, que para el caso de especies en solución se expresa como sigue, (ecuación 17):

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon * C * l \quad (17)$$

donde A es la absorbancia, I_0 es la intensidad del haz incidente, I es la intensidad del haz transmitido, C es la concentración de la especie responsable de la absorción (M), l es el camino óptico (cm) y $\varepsilon(\lambda)$ es el coeficiente de extinción molar de la especie dada.

En el caso de gases, la concentración (C) se calcula a partir de la teoría de los gases ideales ($C = N/V = P/kT$) y se suele expresar en unidades de moléculas•cm⁻³. El coeficiente de absorción se denomina sección eficaz de absorción UV, $\sigma(\lambda)$ (*UV absorption cross-section*, cm² molécula⁻¹) y es una sección representativa de la absorción cuyas unidades están dadas en longitud al cuadrado por entidad molecular. La ley de Lambert y Beer se expresa como sigue (ecuación 17a):

$$-\ln \frac{I_0}{I} = \sigma(\lambda) * C * l \quad (17a)$$

La relación entre la sección eficaz de absorción UV, σ (cm² molécula⁻¹), y el coeficiente de absorción molar, ε (M⁻¹ cm⁻¹), es:

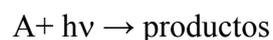
$$\sigma = \frac{\varepsilon}{N_A} \times 1000 \times \ln 10 = 3,825 \times 10^{-22} \varepsilon$$

donde N_A es la constante de Avogadro (6,022 10²³ molécula mol⁻¹).

El rendimiento cuántico (ecuación 18) de una reacción fotoquímica queda definido como:

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{número de moléculas transformadas}}{\text{números de fotones absorbidos}} \quad (18)$$

En condiciones troposféricas este valor es siempre menor que 1 (Atkinson, 1999). Tanto $\sigma(\lambda)$ como $\Phi(\lambda)$ son función de la longitud de onda. Para una reacción fotoquímica:



Se define la constante de reacción fotoquímica, k_{fot} , (ecuación 19) como

$$k_{\text{fot}} = \int F(\lambda) * \sigma(\lambda) * \Phi(\lambda) d\lambda \quad (19)$$

donde $F(\lambda)$ es el flujo actínico integrado en un rango de longitud de onda dado. Describe la intensidad total de la radiación disponible por molécula y puede ser medido exactamente en función de la hora del día y posición geográfica (Finlayson-Pitts, 2000). No se conocen aún, por el contrario, los valores de $\sigma(\lambda)$ y $\Phi(\lambda)$ para muchas especies químicas liberadas a la atmósfera como resultados de actividades antropogénicas.

El tiempo de vida media (τ_{over}) de compuestos químicos en la atmósfera que sufren más de un proceso de remoción puede ser estimado como (ecuación 20):

$$\frac{1}{\tau_{\text{over}}} = \frac{1}{\tau_{\text{fot}}} + \frac{1}{\tau_{\text{quim}}} \quad (20)$$

donde $1/\tau_{\text{quim}} = 1/\tau_{\text{OH}} + 1/\tau_{\text{NO}} + 1/\tau_{\text{O}_3}$, etc., donde $\tau_{\text{fot}} = (k_{\text{fot}})^{-1}$ y $\tau_{\text{X}} = (k_{\text{X}}[\text{X}])^{-1}$ es el tiempo de vida media del compuesto de interés asociado a la reacción con $\text{X} = \text{OH}^{\bullet}$, NO_3 , O_3 , etc y k_{X} es la constante de reacción para cada caso (Atkinson, 1999).

A partir de la evaluación las secciones eficaces de absorción UV y asumiendo ciertas consideraciones (flujo solar tabulado para latitudes medias e independiente de la altitud, rendimiento cuántico igual a la unidad), es posible estimar el tiempo de vida media de ciertos compuestos en la troposfera (Orlando, 2003; Chakir, 2005). El reciente y creciente empleo de vinil éteres ha estimulado el estudio de las rutas degradativas de estos compuestos en la troposfera (Atkinson, 2003), especialmente en reacciones químicas con OH^{\bullet} , NO_3 y O_3 . Con el objeto de determinar la contribución de la fotólisis al destino de estos compuestos en el medio ambiente se midieron en este trabajo los coeficientes de extinción molar en solución y las secciones eficaces de absorción UV en fase gaseosa. El grado de fotólisis es un parámetro importante para determinar la ruta degradativa de un compuesto orgánico y su tiempo de vida media en la atmósfera.

2.2-Materiales

En este trabajo se investigan las propiedades espectroscópicas (medida de la sección eficaz σ de absorción UV en fase gaseosa y del coeficiente de extinción molar ϵ de distintas

soluciones) de una serie de vinil éteres (Tabla 2-1), entre ellos: etilvinil éter (EVE, 99,0%), dietilenglicoldivinil éter (DVE-2, 99,5%), 1,4-butandioldivinil éter (BDDVE, 98,0%), isobutilvinil éter (iBVE, 99,0%), ciclohexilvinil éter (CVE, 99,0%), 1,4-ciclohexanedimetanoldivinil éter (CHBVE, 99,0%), 4-hydroxybutilvinil éter (HBVE, 99,0%) y octadecilvinil éter (ODVE, 80,0-89,0%, contenido de hexadecilvinil éter, 11,0-16,0%), todos ellos provenientes de BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania (www.basf.com/usa/intermediates). Los solventes empleados fueron: acetonitrilo (HPLC Gradient Grade, Carl Roth, Karlsruhe, Alemania), hexano (Picograde, Merck, Darmstadt, Alemania) y metanol (HPLC, Carl Roth, Karlsruhe, Alemania).

Tabla 2-1: Serie de vinil éteres analizados, número de registro de la *Chemical Abstracts Service* (CAS), peso molecular (PM) y densidad (δ) a 20 °C

Compuesto	N° CAS	PM (g mol ⁻¹)	δ (g cm ⁻³)
EVE Etil vinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₃	109-92-2	72,1	0,754
DVE-2 Dietilenglicol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O- CH=CH ₂	764-99-8	158,2	0,968
BDDVE 1,4-Butanodiol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH=CH ₂	3891-33-6	142,0	0,898
iBVE Isobutil vinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	109-53-5	100,2	0,769
CVE Ciclohexil vinil éter CH ₂ =CH-O-(C ₆ H ₁₁)	2182-55-0	126,2	0,891
CHDVE 1,4-Ciclohexandimetanol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -(C ₆ H ₁₀)-CH ₂ -O-CH=CH ₂	17351-75-6	196,3	0,92
HBVE 4-Hidroxibutil vinil éter CH ₂ =CH-O-(CH ₂) ₄ -OH	17832-28-9	116,1	0,944
ODVE Octadecil vinil éter CH ₂ =CH-O-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃	930-02-9	293,5	0,812

2.3-Sección Experimental

Se emplearon dos espectrofotómetros para la determinación de los espectros de absorción UV: Uvikon 860 (Kontron Analytical, Alemania) y Cary 2300 (Varian Techtron, Alemania) (Figura 2-1 y Anexo I).

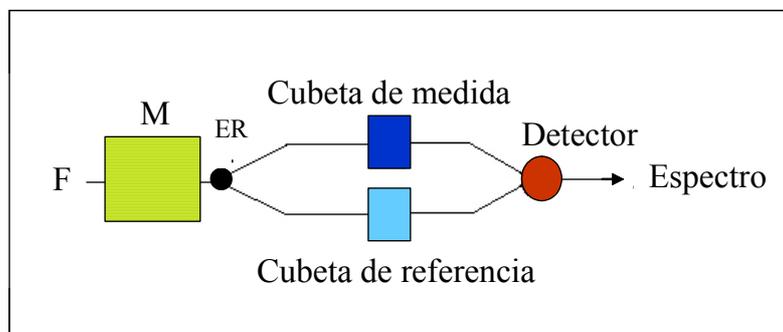


Figura 2-1: Principio general de funcionamiento de los espectrofotómetros UV utilizados en este trabajo. F: fuente de radiación, M: monocromador, ER: espejo rotatorio

Se realizaron distintos controles a fin de comprobar el buen funcionamiento de ambos espectrómetros: precisión en la longitud de onda, exactitud en la medida de la absorbancia, linealidad fotométrica (Anexo I). Ambos espectrofotómetros fueron purgados permanentemente con N_2 durante la medida de los espectros.

2.3.1-Determinación de los coeficientes de extinción molar de distintas soluciones

Los coeficientes de extinción molar (ϵ) de los compuestos estudiados fueron determinados en soluciones en los siguientes solventes: acetonitrilo, metanol y hexano (Tabla 2-2). Para cada par compuesto-solvente se estudió la linealidad de la ley de Lambert y Beer (Alebić-Juretić, 1991). Para el rango de concentraciones seleccionadas se cumple que la absorbancia es proporcional a la concentración del compuesto en el rango de longitud de onda analizado. Las medidas se realizaron con 1 nm de resolución en intervalos de 0,5 nm en una cubeta de cuarzo Suprasil de 10 mm de camino óptico (Hellma Heraeus, Alemania). Los espectros de absorción UV fueron registrados entre 5% y 95% de transmitancia (rango de mínimo error fotométrico), en el rango de longitudes de onda de 200 a 450 nm en acetonitrilo y de 210 a 450 nm en metanol y en hexano (debido a la absorción UV de estos solventes). La temperatura en la cámara de medida se mantuvo constante a 30 °C. Los espectros fueron registrados contra el solvente de referencia correspondiente.

Tabla 2-2: Soluciones preparadas para la medición de los coeficientes de extinción molar de los vinil éteres

Compuesto	Concentración \pm error absoluto / M		
	hexano	metanol	acetonitrilo
EVE	$(2,09 \pm 0,02) 10^{-4}$	$(1,05 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(8,37 \pm 0,01) 10^{-5}$
DVE-2	$(1,23 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(1,22 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(9,80 \pm 0,01) 10^{-5}$
BDDVE	$(1,26 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(1,26 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(1,01 \pm 0,01) 10^{-4}$
iBVE	$(1,54 \pm 0,02) 10^{-4}$	$(7,68 \pm 0,08) 10^{-5}$	$(6,14 \pm 0,07) 10^{-5}$
CVE	$(1,41 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(7,06 \pm 0,07) 10^{-5}$	$(2,82 \pm 0,03) 10^{-5}$
CHDVE	$(9,37 \pm 0,09) 10^{-5}$	$(1,87 \pm 0,02) 10^{-5}$	$(1,87 \pm 0,02) 10^{-5}$
HBVE	$(1,63 \pm 0,02) 10^{-4}$	$(2,60 \pm 0,03) 10^{-5}$	$(9,76 \pm 0,01) 10^{-5}$
ODVE	$(5,45 \pm 0,07) 10^{-5}$	$(1,10 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(1,11 \pm 0,01) 10^{-4}$

2.3.2-Determinación de las secciones eficaces de absorción UV en fase gaseosa

Los espectros de absorción UV en fase gaseosa fueron registrados en el rango de longitudes de onda de 200 a 300 nm entre 20 y 25 °C, dependiendo de la presión de vapor de cada compuesto. Las medidas se realizaron con 1 nm de resolución en intervalos de 0,5 nm, en una celda de cuarzo Suprasil de 100 mm de camino óptico (Hellma Heraeus, Alemania). Los espectros en fase gaseosa fueron registrados contra nitrógeno como referencia. Para cada caso, se registraron varios espectros a distintas concentraciones.

2.3.2.1-Cálculo de las concentraciones en fase gaseosa

La concentración de los compuestos en fase gaseosa es dosificada mediante la saturación de un flujo lento de gas inerte (N_2) con el compuesto estudiado a través de un saturador (Figura 2-2) a presión atmosférica a una temperatura determinada. Ambos flujos son determinados por controladores de flujo másico Tylan FC 260 (1000 sccm y 10 sccm).

Se hace burbujear un flujo menor de gas inerte en la fase líquida del compuesto investigado a través de un disco poroso siendo por lo tanto saturado con el compuesto. El flujo ya saturado es diluido en el saturador por un flujo mayor de gas. Para evitar que el compuesto condense en la línea que conduce hacia la celda de medida, la relación entre el flujo de dilución y el flujo menor debe ser mayor o igual a la relación entre la presión parcial del vapor de la sustancia en el saturador y la presión parcial a temperatura ambiente. En caso contrario la

línea completa debe ser calentada. En el anexo II se detallan el principio de funcionamiento del saturador y la determinación de la presión de vapor de los vinil éteres.

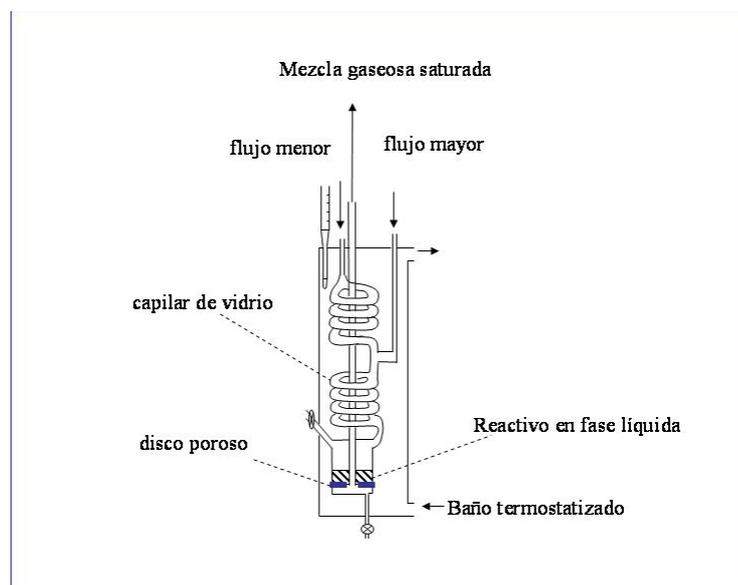


Figura 2-2: Esquema del dispositivo saturador empleado en la determinación de las secciones eficaces de absorción UV de los vinil éteres en fase gaseosa.

En la Tabla 2-3 se presentan valores de presión de vapor (P_v) de cada vinil éter utilizados en el cálculo de la concentración en fase gaseosa. Los valores de P_v calculados en este estudio son comparables a los valores entregados por el fabricante, excepto en el caso de HBVE, cuyo valor calculado en este trabajo difiere significativamente del publicado por el fabricante. Los rangos de concentraciones en fase gaseosa para cada vinil éter, en los que los espectros de absorción UV fueron medidos, se presentan en la misma tabla. Debido a los valores reducidos de P_v de los vinil éteres CHDVE y ODVE, sus espectros en fase gaseosa no pudieron ser medidos en estas condiciones experimentales.

Tabla 2-3: Presiones de vapor y rango de concentraciones en fase gaseosa para la determinación de los coeficientes de absorción UV de vinil éteres.

Compuesto	Concentración en fase gaseosa (moléculas cm ⁻³)	Presión de vapor (mbar) (T / °C.)	
		Literatura	Este trabajo
EVE Etil vinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₃	8,4 10 ¹⁶ -3,8 10 ¹⁷	564,3 (20) ^a Método de Antoine ^a	564,3 (20) ^a
DVE-2 Dietilenglicol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ - CH ₂ -O-CH=CH ₂	2,4 10 ¹³ -1,4 10 ¹⁴	0,3 (20) ^e	0,3 (20) en N ₂ (liq) ^c
BDDVE 1,4-Butanodiol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - O-CH=CH ₂	8,1 10 ¹³ -6,9 10 ¹⁴	1,5 (20) ^e Método de Antoine ^a	1,4 (20) en N ₂ (liq) ^c
iBVE Isobutil vinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	4,6 10 ¹⁵ -1,1 10 ¹⁷	71,9 (20) ^a Método de Antoine ^a	71,9 (20) ^a
CVE Ciclohexil vinil éter CH ₂ =CH-O-(C ₆ H ₁₁)	3,7 10 ¹⁴ -8,6 10 ¹⁵	4,75 ^b (25)	0,740 a 0,357 Medida directa de presión (25)
CHDVE 1,4-Ciclohexanodimetanol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -(C ₆ H ₁₀)-CH ₂ -O- CH=CH ₂	NE	0,014 ^e (25) 0,3 ^c (50)	0,014 ^e (25)
HBVE 4-Hidroxibutil vinil éter CH ₂ =CH-O-(CH ₂) ₄ -OH	2,7 10 ¹³ -8,9 10 ¹³	0,30 ^e (20)	0,06 (20) en N ₂ (liq) ^c
ODVE Octadecil vinil éter CH ₂ =CH-O-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃	NE	0,00041 ^d (25)	

NE: no estudiado en fase gaseosa

a: R. M. Stephenson and S. Malanowski. "Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds", Elsevier Co., Inc., New York, 1987.

b: Syracuse Research Corporation, (<http://syrres.com>), EPI Suite, Mpbpvp.

c: Anexo II-Determinación de la presión de vapor

d: Syracuse Research Corporation, (<http://syrres.com>), PhysProp Database: Neely, W.B., Blau, G.E., 1985

e: BASF Aktiengesellschaft, Alemania.

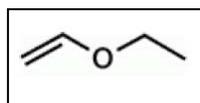
2.4-Resultados

2.4.1-Generalidades

A continuación se presentan los espectros de absorción UV medidos en fase gaseosa y en solución de la serie de vinil éteres seleccionados para este estudio. Los espectros de absorción UV en fase gaseosa aquí presentados son promedios de diferentes mediciones independientes a diferentes concentraciones de compuesto en fase gaseosa a la misma temperatura. En todos los casos se comprobó la validez de la linealidad de la ley de Lambert y Beer. Las condiciones particulares de medidas fueron descritas en la sección 2.3.

Los resultados serán discutidos en la sección 2.5

2.4.1.1-Etil vinil éter (CAS 109-92-2)



Líquido límpido incoloro, de amplio uso como intermediario en síntesis químicas. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania.

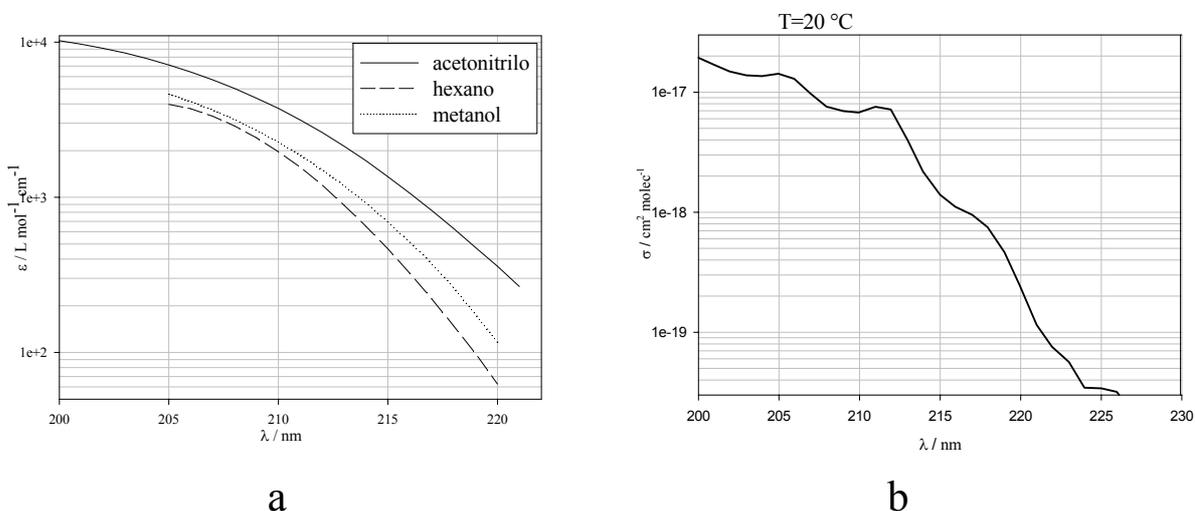
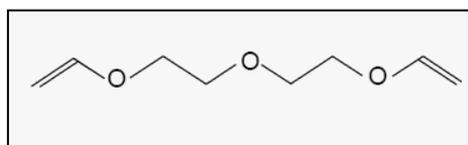


Figura 2-3: Espectros UV de etil vinil éter (EVE), (a) en soluciones: $8,37 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitrilo, $1,05 \cdot 10^{-4}$ M en metanol, $2,09 \cdot 10^{-4}$ M en hexano (b) en fase gaseosa a 564,3 mbar.

2.4.1.2-Dietilenglicol divinil éter (CAS 764-99-8)



Líquido incoloro o ligeramente amarillo, utilizado como monómero funcional intermediario en la industria de

pinturas.

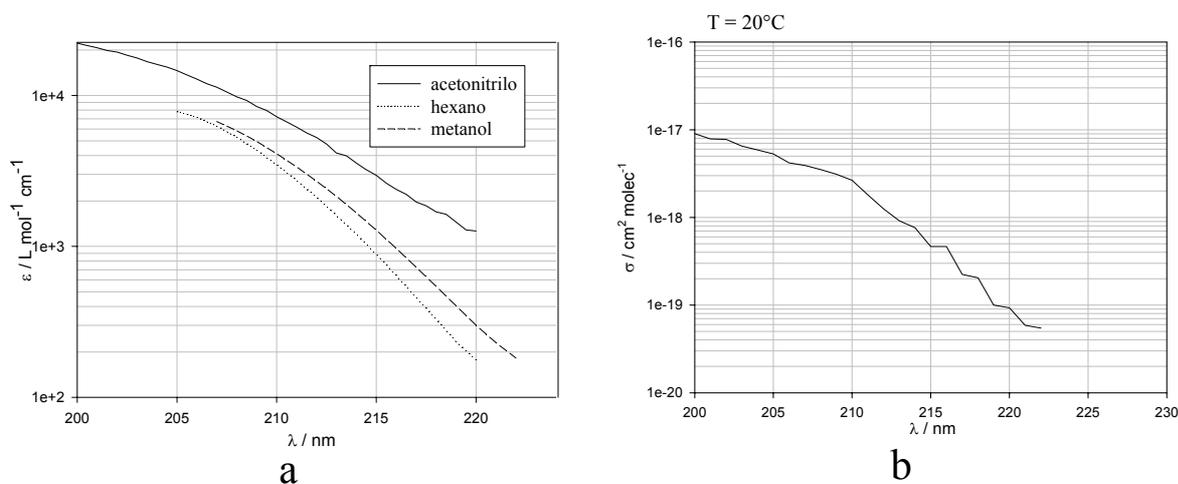
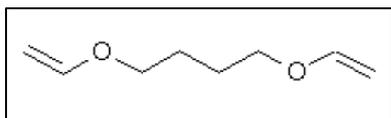


Figura 2-4: Espectros UV de dietilenglicol divinil éter (DVE-2), (a) en soluciones: $9,80 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitrilo, $1,22 \cdot 10^{-4}$ M en metanol, $1,23 \cdot 10^{-4}$ M en hexano (b) en fase gaseosa a $0,3$ mbar

2.4.1.3-1,4-Butanodiol divinil éter (CAS 3891-33-6)



Líquido incoloro o ligeramente amarillo, de olor característico. Soluble en agua. Empleado como intermediario en la producción de pinturas de exteriores (resistentes al desgaste atmosférico).

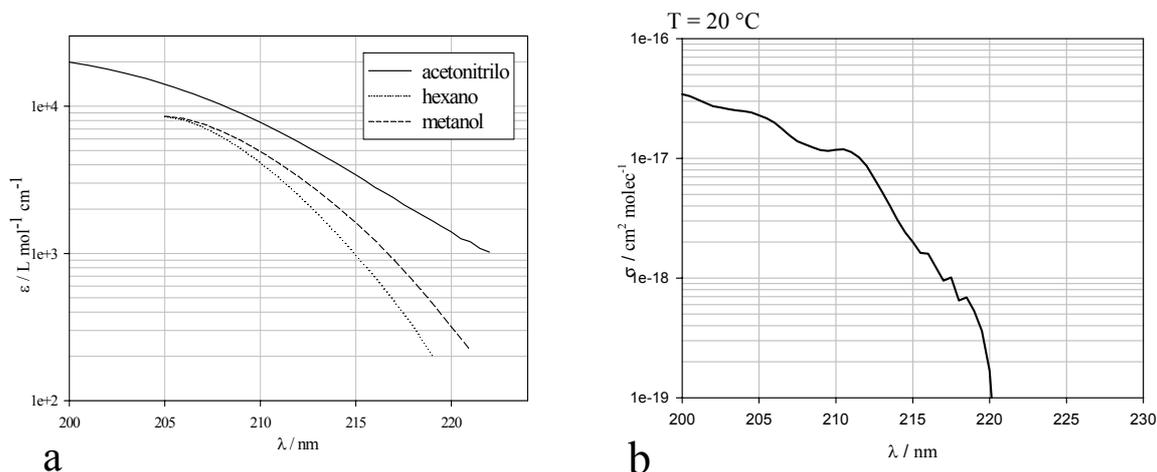
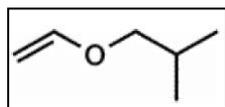


Figura 2-5: Espectros UV de 1,4-butandiol divinil éter (BDDVE), (a) en soluciones: $1,01 \cdot 10^{-4}$ M en acetonitrilo, $1,26 \cdot 10^{-4}$ M en metanol, $1,26 \cdot 10^{-4}$ M en hexano (b) en fase gaseosa a $1,4$ mbar.

2.4.1.4-Isobutil vinil éter (CAS 109-53-5)



Líquido incoloro, miscible en agua. Usado como intermediario en la producción de pinturas.

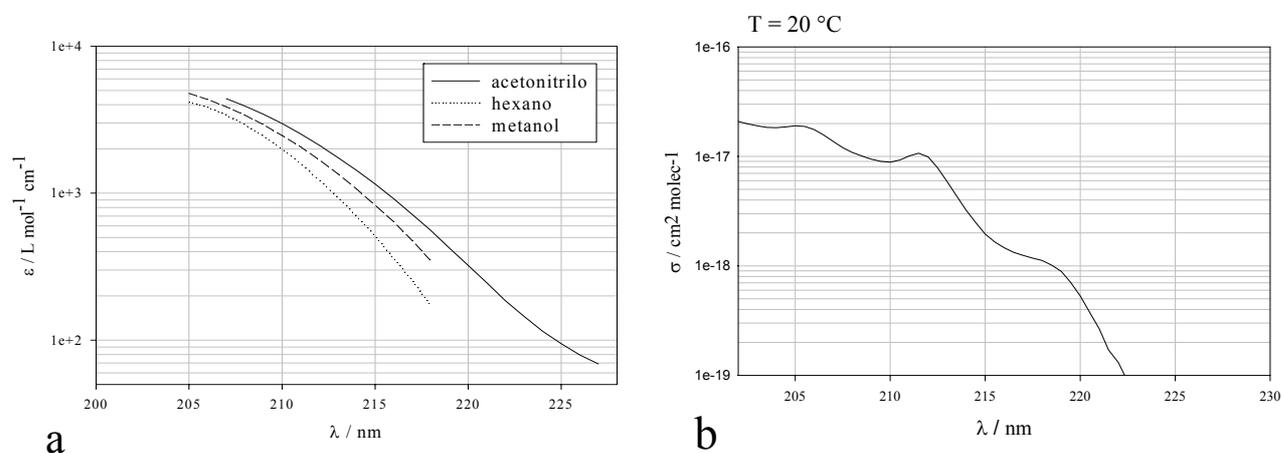
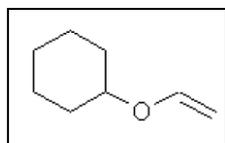


Figura 2-6: Espectros UV de isobutil vinil éter (iBVE), (a) en soluciones: $6,14 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitrilo, $7,68 \cdot 10^{-5}$ M en metanol, $1,54 \cdot 10^{-4}$ M en hexano (b) en fase gaseosa 71,9 mbar.

2.4.1.5-Ciclohexil vinil éter (CAS 2182-55-0)



Líquido incoloro o ligeramente amarillo. Soluble en agua. Usado como intermediario en la industria de pinturas.

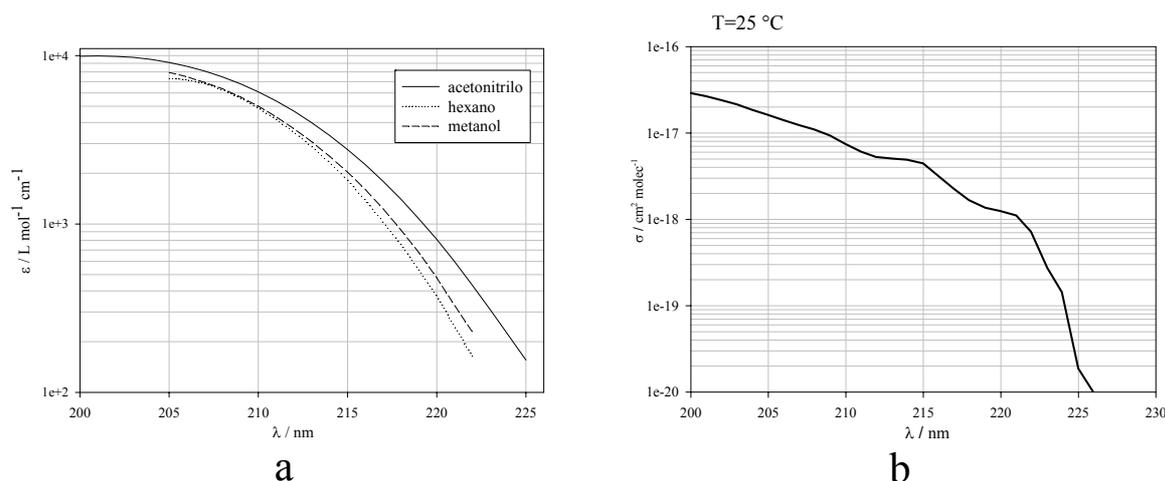
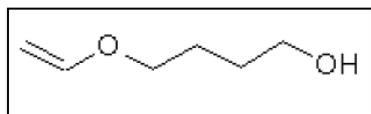


Figura 2-7: Espectros UV de ciclohexil vinil éter (CVE), (a) en soluciones: $2,82 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitrilo, $7,06 \cdot 10^{-5}$ M en metanol, $1,41 \cdot 10^{-4}$ M en hexano (b) en fase gaseosa a diferentes presiones (0,740 a 0,357 mbar).

2.4.1.6-4-Hidroxibutil vinil éter (CAS 17832-28-9)



Líquido incoloro o ligeramente amarillo. Usado como intermediario en la producción de pinturas de exteriores (resistentes al desgaste atmosférico).

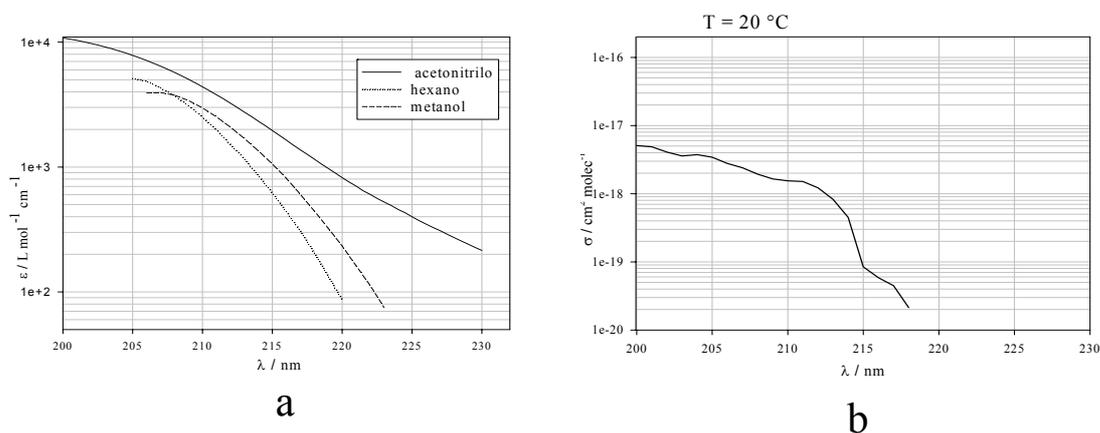
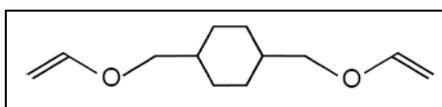


Figura 2-8: Espectros UV de 4-hidroxibutil vinil éter (HBVE), (a) en soluciones: $9,76 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitrilo, $2,60 \cdot 10^{-5}$ M en metanol, $1,63 \cdot 10^{-4}$ M en hexano (b) en fase gaseosa a 0,014 mbar.

2.4.1.7-1,4-Ciclohexanodimetanol divinil éter (CAS 17351-75-6)



Líquido incoloro o ligeramente amarillo. Usado en la síntesis de polímeros como monómero de entrecruzamiento.

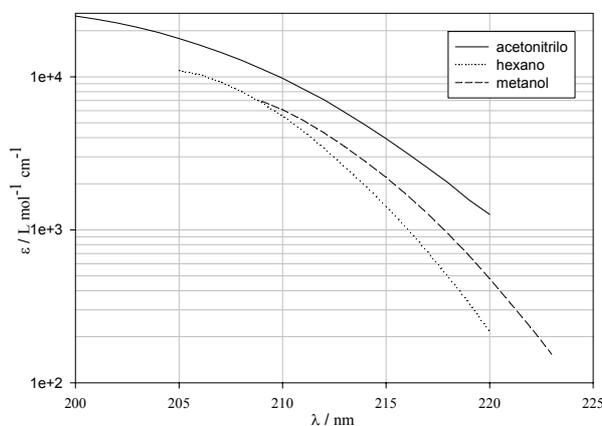
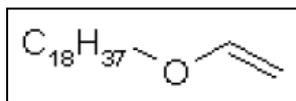


Figura 2-9: Espectros UV de 1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter (CHDVE), en soluciones: $1,87 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitrilo, $1,87 \cdot 10^{-5}$ M en metanol, $9,37 \cdot 10^{-5}$ M en hexano

2.4.1.8-Octadecil vinil éter (CAS 930-02-9)



Líquido o sólido (punto de fusión=27°C) incoloro o amarillo.
Empleado como intermediario en la producción de polímeros.

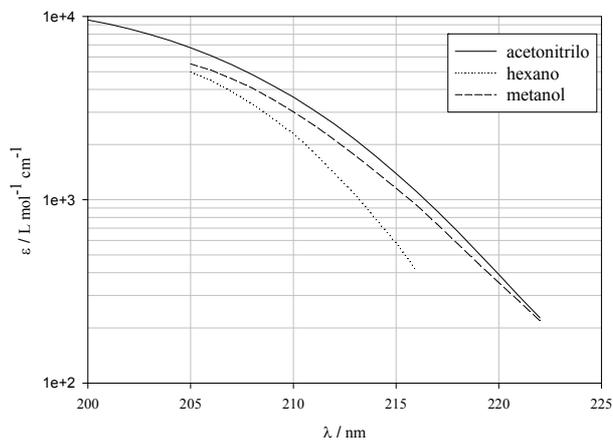


Figura 2-10: Espectros UV de octadecil vinil éter (ODVE), en soluciones: $1,11 \cdot 10^{-4}$ M en acetonitrilo, $1,10 \cdot 10^{-4}$ M en metanol, $5,45 \cdot 10^{-5}$ M en hexano

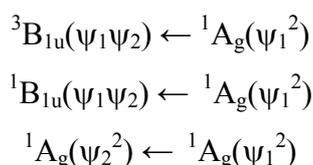
2.5-Discusión - Comparación entre los espectros de absorción UV en fase gaseosa y en solución

2.5.1-El espectro de absorción UV del etileno en fase gaseosa

El grupo etileno puede ser considerado como grupo responsable de la absorción ultravioleta (cromóforo) en los compuestos estudiados (C=C-OR) en el que un átomo de hidrogeno es sustituido por un grupo alcoxi. En la molécula de etileno no substituida, los dos electrones π se hallan en un OM que posee un nodo en el plano molecular y es antisimétrico con respecto a ese plano. En el estado basal de la molécula de etileno, los dos electrones π están asignados al mismo orbital ψ_1 y, por el Principio de Exclusión de Pauli, deben estar apareados. La configuración es $\Psi = \psi_1^2$, generando un estado completamente simétrico, descrito como 1A_g .

La excitación de uno de los electrones π de la molécula de etileno puede generar dos estados excitados, de simetría $^3B_{1u}$ o $^1B_{1u}$, triplete y singlete respectivamente. La excitación de ambos electrones π en dicha molécula genera un solo estado singlete excitado, de simetría 1A_g .

Por lo tanto, podría esperarse que el espectro de absorción del etileno mostrara tres transiciones:



La segunda transición, $^1B_{1u} \leftarrow ^1A_g$, es una transición V \leftarrow N (Valencia o primer estado excitado singlete \leftarrow Normal o estado basal), ocurre a 165 nm y es muy intensa. Se denomina también $\pi \rightarrow \pi^*$, indicando que se produce una transición desde un orbital π -enlazante a otro π -antienlazante. La primera es una transición singlete \rightarrow triplete y es, por lo tanto, prohibida. Sin embargo, ha sido observada como una banda extremadamente débil en fase líquida y en fase gaseosa en presencia de O₂ a alta presión (Hollas, 1998). La última de estas transiciones, $^1A_g \leftarrow ^1A_g$, involucraría dos electrones, y es por lo tanto prohibida. Sin embargo se observa una banda a 200 nm pero de baja intensidad. (Jaffé, 1962). La evidencia presentada por Merer et al. (1969) en base a estudios en etilenos substituidos en fase gaseosa es concluyente. Describe también la presencia de una serie de bandas de transición más allá de la capa de

valencia: $R \leftarrow N$ (Rydberg \leftarrow Normal) en la región de 200 a 240 nm de menor energía que la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Por otro lado, Merer et al. (1969) reconocen que ciertas transiciones débiles predichas teóricamente no han sido aun identificadas.

Cooper et al. (1995) estudiaron detalladamente el espectro de absorción electrónica del etileno en fase gaseosa y asignaron las bandas observadas en el espectro (Figura 2-11) a las correspondientes transiciones electrónicas. El primer sistema de bandas definido de 196,8 nm (6,3 eV) a 140,9 nm (8,8 eV) corresponde a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ desde el último orbital ocupado π a orbitales π^* .

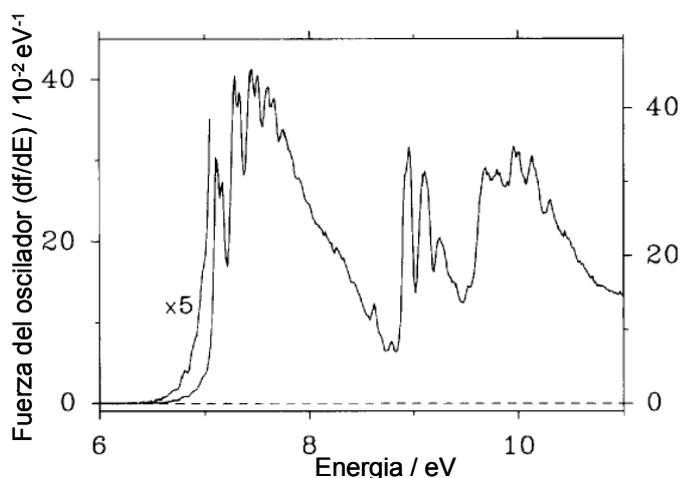


Figura 2-11: Espectro de absorción UV de la molécula de etileno en fase gaseosa (Cooper, 1995).

2.5.2-Los espectros de absorción UV de vinil éteres en fase gaseosa

La sustitución de un átomo de hidrógeno en la molécula de etileno por un grupo que posee un par de electrones no compartido (B) produce un corrimiento batocrómico (hacia mayores longitudes de onda) en ambas bandas. Sustituyentes de estas características son denominados auxocromos y poseen orbitales n (no enlazantes), donde se localiza el par de electrones no compartido. Este fenómeno puede ser explicado en términos de los efectos inductivos y de resonancia. La interacción del par de electrones no compartido del orbital n del grupo auxocromo con los electrones π del etileno generan tres nuevos niveles moleculares: π_1 , π_2 y π_3^* (Figura 2-12).

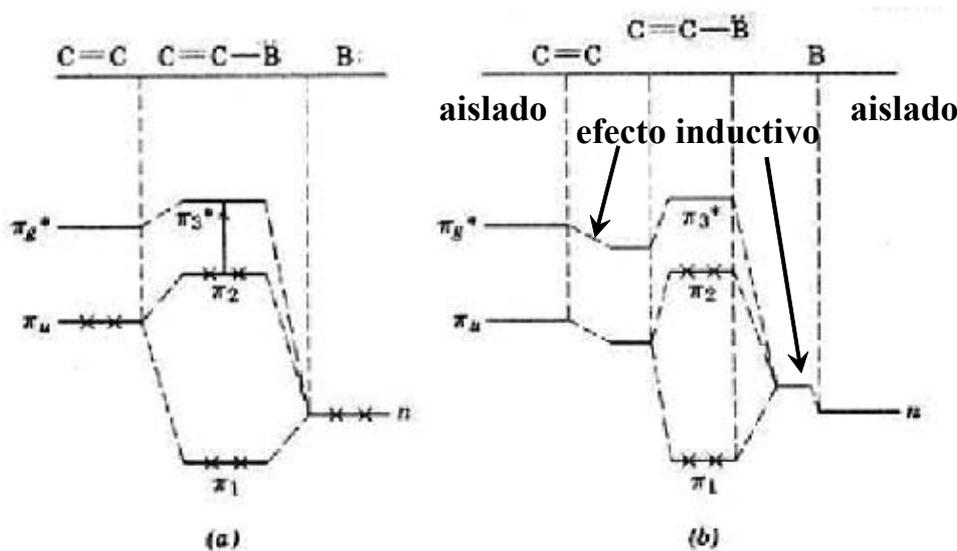


Figura 2-12: Diagrama de niveles de energía en etileno sustituido. (a) efecto de resonancia, (b) efectos de resonancia e inductivos.

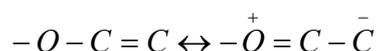
La diferencia de energía entre el orbital π_1 y el orbital no enlazante de B es mayor que la diferencia de energía entre los orbitales π_u y π_2 debido a la interacción con el orbital antienlazante π_g^* del etileno. Esta interacción genera una neta estabilización en el sistema. Otra consecuencia de la interacción del par de electrones no compartido del grupo auxocromo es el aumento de energía de los niveles π_2 y π_3^* , el orbital ocupado más alto y el orbital desocupado más bajo respectivamente. Sin embargo el par de electrones n interacciona más efectivamente con el orbital π_2 que con el π_3^* , por lo tanto el nivel de energía de π_2 se eleva más que el de π_3^* . Como consecuencia, la presencia de un par de electrones no compartido disminuye la energía de excitación y causa un corrimiento o desplazamiento hacia mayores longitudes de onda en el espectro de absorción UV de etilenos sustituidos en relación a la molécula de etileno no sustituida (Figura 2-12a).

En la Figura 2-12b, se advierte la contribución del efecto inductivo, debido a la diferente electronegatividad del sustituyente B. El desplazamiento de cierta densidad de carga desde el átomo de C α del grupo etileno hacia el sustituyente B disminuye la energía de los orbitales del etileno y aumenta la del sustituyente. La disminución de la energía de los orbitales del etileno disminuye la de ambos orbitales π_2 y π_3^* en aproximadamente la misma cantidad. De ahí que el efecto inductivo tiene poca influencia en el espectro de absorción UV.

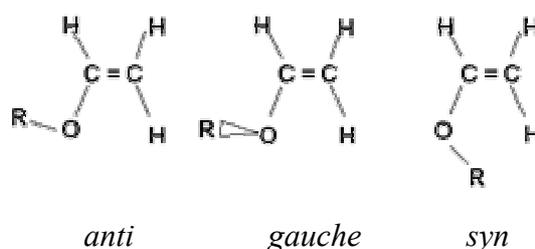
Por lo tanto debe ser analizado el efecto de los diferentes sustituyentes (R) sobre el átomo de O de la función éter. Más específicamente, se debe analizar la influencia de los distintos R

sobre la interacción entre el par de electrones no compartido del O y los electrones π del doble enlace etilénico.

En el caso específico de los compuestos estudiados, la unión directa entre un átomo de O y el doble enlace C = C puede conducir a una conjugación p- π efectiva en el sistema viniloxi, si la orientación espacial es favorable (Taskinen, 1994):



La efectividad o fuerza de la conjugación p- π es función de la estereoquímica y de la distribución de cargas en el grupo viniloxi, por lo tanto de la naturaleza, número y posición de los sustituyentes en el sistema -O-C=C. En general el aumento de tamaño del grupo alquilo R conduce a cambios estereoquímicos en la orientación de grupo alcoxi. Alquil vinil éteres con un grupo alquilo primario, como metil vinil éter, existen principalmente como conformero *syn* planar, mientras que *t*-butil vinil éter adopta la forma *gauche* no planar:



Según Taskinen et al. (1994) la fuerza de la conjugación p- π en estos compuestos aumentaría con la capacidad electrón-donor (tamaño) de distintos grupos alquilo R, pero a su vez este efecto inductivo sería reducido por la creciente contribución del conformero *gauche* de los alquil vinil éteres con R de tamaño creciente. Configuraciones no planares no son favorables para la conjugación p- π . Por lo tanto en vinil éteres con R de mayor tamaño es esperable un reducido efecto en la conjugación p- π en relación a los vinil éteres con R de menor tamaño (Taskinen, 1997). El efecto del aumento de tamaño del sustituyente R sobre la configuración del grupo viniloxi ha sido estudiado detalladamente en este trabajo. En el Capítulo 5 se presentan los parámetros conformacionales del grupo viniloxi para una serie de vinil éteres con R de tamaño creciente, predichos a partir de cálculos computacionales teóricos.

El efecto batocrómico en los espectros de absorción UV de algunos alquil vinil éteres ha sido descrito previamente (Merer, 1969). Los autores reportan un corrimiento de la banda intensa $V \leftarrow N$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) hacia la región de 200 nm (corrimiento batocrómico) debido a la presencia de sustituyentes alquilo. Basados en estudios de la influencia de la presión en fase gaseosa y de la caída del potencial de ionización con el número de sustituyentes, los autores asignan las bandas de absorción observadas en la región de 205 a 240 nm a transiciones $R \leftarrow N$.

Los espectros de etilenos sustituidos poseen perfiles menos estructurados que el de la molécula de etileno, muestran superposición de la banda $R \leftarrow N$ con el final de la banda $V \leftarrow N$ y las intensidades de las bandas de absorción caen rápidamente a mayores longitudes de onda. En base a estas consideraciones, es de esperarse un corrimiento batocrómico observado en los espectros de los vinil éteres en relación al espectro de la molécula de etileno no sustituida (Figuras 2-3 a 2-10). Los espectros en fase gaseosa presentan en general bandas anchas de intensidad media-débil que caen abruptamente en la región de 220 a 230 nm. La presencia y posición exacta de las bandas difusas observadas varían con los diferentes sustituyentes: $R = -CH_2-CH_3$, 205 y 211 nm; $R = -(CH_2)_4-O-CH=CH_2$, 205 y 210 nm; $R = -CH_2-CH(CH_3)-CH_3$, 205 y 211 nm; $R = -C_6H_{11}$, 214 y 221 nm. Mientras que los espectros de los etilenos sustituidos $R = -(CH_2)-O-(CH_2)_2-O-CH=CH_2$ y $R = -(CH_2)_4-OH$ no presentan estructura apreciable en la región espectral estudiada. Las bandas de absorción en los primeros etilenos mencionados arriba presentan además de una cierta estructura (bandas débiles), mayor intensidad de absorción (hasta 220 a 225 nm con $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molec}^{-1}$ a 200 nm). Según Merer (1969), las bandas débiles observadas en el espectro de absorción del tetrametiletileno en fase gaseosa son de naturaleza vibracional, ya que desaparecen a altas concentraciones de N_2 . En el caso de $R = -(CH_2)-O-(CH_2)_2-O-CH=CH_2$ se observa un espectro aplanado con $\sigma \approx 9 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molec}^{-1}$ a 200 nm mientras que con $R = -(CH_2)_4-OH$ la banda de absorción es menos intensa con $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molec}^{-1}$ a 200 nm.

En la tabla 2-4 se presentan los valores de las secciones eficaces de absorción UV (σ , $\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$) de los vinil éteres en fase gaseosa medidos entre 200 y 230 nm en intervalo de 1 nm.

Al comparar el desplazamiento de las bandas de absorción UV de los distintos vinil éteres sustituidos (Tabla 2-5) se obtiene que los sustituyentes $R = -C_6H_{11}$ (CVE) genera un efecto batocrómico más intenso y junto al $R = -CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ (iBVE), el efecto hipercrómico más intenso. Dado que para ambos sustituyentes el aumento de intensidad de las curvas son similares, se puede inferir que ambos sustituyentes presentan un grado similar de conjugación p- π , seguidos en orden de intensidad decreciente por $R = -CH_2-CH_3$ (EVE), $R = -(CH_2)_4-$ (BDDVE), $R = -(CH_2)_4-OH$ (HBVE) y $R = -(CH_2)-O-(CH_2)_2-$ (DVE-2).

En base a estos datos experimentales se puede clasificar a los sustituyentes R en la molécula de etileno aquí estudiados según su capacidad de producir efecto hipercrómico en el espectro de absorción UV en fase gaseosa como:

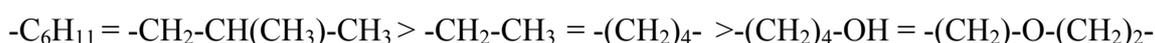


Tabla 2-4: Secciones eficaces de absorción UV de los vinil éteres en fase gaseosa a 20 °C (excepto CVE 25 °C). Las bandas de absorción observadas se marcan en negrita.

λ (nm)	Secciones eficaces de absorción UV, σ (10^{-19} cm ² molécula ⁻¹)					
	CVE	iBVE	EVE	BDDVE	HBVE	DVE-2
200	290,9	256,0	194,8	343,9	50,9	90,2
201	266,9	233,8	169,2	309,9	48,8	78,5
202	241,1	208,4	148,8	272,9	40,9	77,6
203	215,0	190,3	138,1	258,2	35,8	64,9
204	185,5	183,2	136,0	248,4	37,5	58,7
205	161,9	190,4	142,4	228,8	34,3	52,9
206	141,5	176,0	129,2	198,9	27,9	41,8
207	123,2	136,8	96,8	155,0	24,1	39,2
208	110,4	108,8	75,8	130,9	19,3	35,1
209	93,5	94,4	69,6	117,3	16,5	31,1
210	75,0	88,6	67,6	118,0	15,4	26,5
211	60,7	100,9	75,6	113,0	15,1	18,1
212	52,7	99,2	71,6	86,5	12,2	12,5
213	50,6	58,7	39,7	52,7	8,3	9,1
214	49,0	32,3	21,8	30,6	4,5	7,6
215	44,5	19,6	14,0	20,0	0,8	4,7
216	32,0	14,7	11,1	16,0	0,6	4,7
217	22,4	12,5	9,5	9,5	0,4	2,2
218	16,7	11,2	7,5	6,5	0,2	2,1
219	13,6	8,9	4,6	5,3		1,0
220	12,5	5,3	2,5	1,7		0,9
221	11,1	2,7	1,2	0,9		0,6
222	7,2	1,3	0,8			0,5
223	2,7	0,7	0,6			
224	1,4	0,5	0,3			
225	0,2	0,5	0,3			
226	0,1	0,3	0,3			
227		0,3	0,2			
228		0,2	0,2			
229		0,3	0,2			
230		0,2	0,3			

La presencia de uno o más átomos de mayor electronegatividad (átomo de oxígeno) en los sustituyentes produce una disminución del efecto batocrómico en la transición electrónica, debido probablemente a la disminución de la conjugación p- π en el sistema vinoxí (menor efecto inductivo).

BDDVE y DVE-2:

Teniendo en cuenta la presencia de dos grupos cromóforos similares por molécula, se divide la intensidad de la absorción (área bajo la curva σ vs λ) por el número de grupos cromóforos presentes obteniéndose la intensidad de absorción por grupo cromóforo: (a) R = $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-CH=CH}_2$: $2,5540 \cdot 10^{-16} / 2 = 1,277 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ nm}$, similar a R = $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ($1,5369 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ nm}$), (b) R = $-(\text{CH}_2)\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{-O-CH=CH}_2$: $6,1533 \cdot 10^{-17} / 2 = 3,0771 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ nm}$, similar a R = $-(\text{CH}_2)_4\text{-OH}$ ($3,6814 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ nm}$).

Tabla 2-5: Comparación del efecto de distintos sustituyentes en las intensidades la absorción UV de etilenos substituidos en fase gaseosa entre 210 y 230 nm.

Compuesto	Sustituyente -R	Área bajo la curva 200-230 nm $\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ nm}$	Intensidad relativa ^a
CVE	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$	$2,1 \cdot 10^{-16}$	1,00
iBVE	$-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-16}$	0,98
EVE	$-\text{CH}_2\text{-CH}_3$	$1,5 \cdot 10^{-16}$	0,72
BDDVE ^b	$-(\text{CH}_2)_4\text{-}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	0,60
HBVE	$-(\text{CH}_2)_4\text{-OH}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	0,17
DVE-2 ^b	$-(\text{CH}_2)\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$	$3,1 \cdot 10^{-16}$	0,14

^a intensidad de la banda de absorción con respecto a CVE

^b se considera área / grupo cromóforo

2.5.2.1-Cálculo de la constante de reacción fotolítica

La constante de reacción fotolítica de una especie en la atmósfera fue definida mediante la ecuación 19 (Sección 2.1) como

$$k_{\text{fot}} = \int F(\lambda) * \sigma(\lambda) * \Phi(\lambda) \partial \lambda$$

donde $F(\lambda)$, el flujo actínico integrado en un rango de longitud de onda dado, es función de la hora del día y posición geográfica (Finlayson-Pitts, 2000), y de otros factores como presencia de nubes, cantidad total de ozono y de partículas. El rendimiento cuántico, $\Phi(\lambda)$, se considera

igual a la unidad cuando no hay valores disponibles en la literatura. En este caso se calcula una constante de fotólisis máxima.

En la literatura (Madronich, 1998) se reportan los valores de $F(\lambda)$ en intervalos de 2 nm en el rango de 290 a 320 nm, de 5 nm de 320 a 420 nm, de 10 nm de 420 a 520 nm y de 20 nm de 580 a 700 nm. Por esta razón la integral en la ecuación 19 se transforma en una suma de términos, como sigue:

$$k_{\text{fot}} = \sum_{\lambda=290}^{\lambda} F_{\text{av}}(\lambda) * \sigma_{\text{av}}(\lambda) * \Phi(\lambda) \quad (19a)$$

donde $F_{\text{av}}(\lambda)$ es el flujo actínico promedio integrado en el rango de longitud de onda dado $\Delta\lambda$. Las unidades de $F_{\text{av}}(\lambda)$ son fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Cabe destacar que el flujo actínico es igual a la irradiancia solar, $E(\lambda)$, cuando el ángulo de incidencia de la radiación solar con respecto a la línea perpendicular a la superficie terrestre (zenith), θ , es 0° , ya que $E(\lambda) = F(\lambda) \cos \theta$. La irradiancia solar se define como el número total de fotones por unidad de superficie, de tiempo y de longitud de onda. Los valores de $E(\lambda)$ se encuentran tabulados para distintos ángulos zenith y distintas altitudes (Madronich, 1998).

En la Figura 2-13 se muestran diferentes flujos actínicos a ángulo solar zenith de 0° .

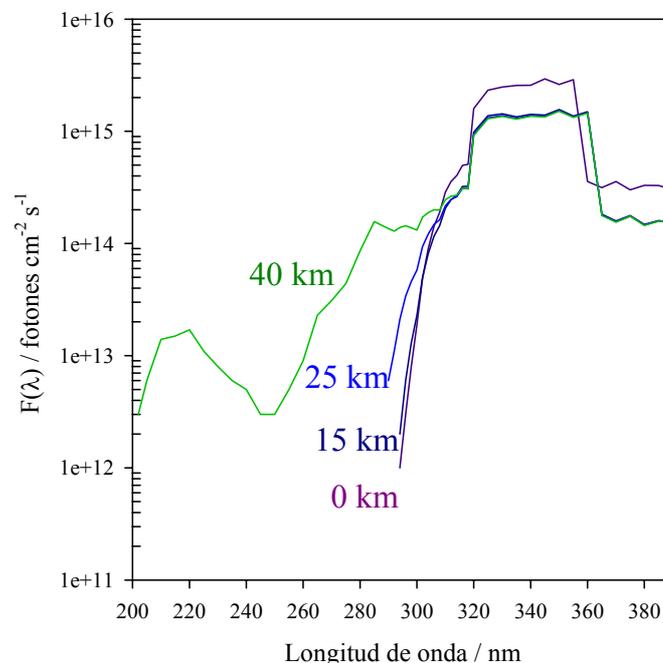


Figura 2-13: Flujos actínicos calculados en función de la altitud y para una ángulo solar zenith de 0° (Madronich, 1998).

A altitudes menores de 40 Km, los valores del $F(\lambda)$ a longitudes de onda inferiores a 290 nm se consideran igual a cero. Solo a partir de los 40 Km de altitud se detecta flujo actínico desde 202 nm (Tabla 2-6)

Tabla 2-6: Valores del flujo actínico a distintas altitudes para un ángulo solar zenith de 0° y como función del intervalo de longitud de onda (Madronich, 1998)

Intervalo de longitud de onda (nm)	0 km	15 km	25 km	40 km
202-205				0,03
205-210				0,06
210-215				0,14
215-220				0,15
220-225				0,17
225-230				0,11
230-235				0,08
235-240				0,06
240-245				0,05
245-250				0,03
250-255				0,03
255-260				0,05
260-265				0,09
265-270				0,23
270-275				0,31
275-280				0,44
280-285				0,86
285-290				1,57
290-292	0,00	0,00	0,06	1,36
292-294	0,00	0,00	0,11	1,29
294-296	0,01	0,02	0,21	1,39
296-298	0,03	0,06	0,34	1,44
298-300	0,08	0,13	0,46	1,38
300-302	0,19	0,23	0,58	1,32
302-304	0,49	0,50	0,94	1,72
304-306	0,91	0,82	1,22	1,89
306-308	1,42	1,16	1,48	2,00
308-310	1,90	1,44	1,63	1,99
310-312	2,87	2,07	2,17	2,46
312-314	3,57	2,46	2,47	2,64
314-316	4,04	2,69	2,62	2,70
316-318	4,97	3,23	3,10	3,12
318-320	5,10	3,24	3,09	3,06
320-325	15,96	9,81	9,35	9,18
325-330	23,28	13,78	13,21	12,97
330-335	24,81	14,32	13,79	13,59
335-340	25,65	13,45	13,03	12,87
340-345	25,75	14,19	13,79	13,65
345-350	29,31	13,95	13,59	13,47
350-355	26,16	15,63	15,27	15,14
355-360	28,87	13,7	13,41	13,31
360-365	3,57	14,91	14,63	14,53
365-370	3,15	1,82	1,79	1,78
370-375	3,57	1,59	1,56	1,55
375-380	3,01	1,78	1,75	1,75
380-385	3,30	1,48	1,46	1,45
385-390	3,29	1,60	1,59	1,58
390-395	3,01	1,54	1,57	1,56

Los espectros UV de los vinil éteres en fase gaseosa medidos en este trabajo no presentan absorción a longitudes de onda mayores de 290 nm. La sección eficaz de absorción σ es igual

a cero. De la ecuación 19 se obtiene entonces una constante de fotólisis máxima igual a cero para altitudes inferiores a 40 km. Por consiguiente, se puede afirmar que estos compuestos no sufren fotólisis degradativa en la troposfera.

2.5.3- Espectros de absorción UV de vinil éteres en solución

Los espectros de absorción UV en solución muestran características diferenciales de los espectros en fase gaseosa. El efecto solvente sobre las transiciones electrónicas se relaciona directamente con el grado de interacción entre solvente y soluto (solvatación), el cual es mayor cuando más polar es el solvente. En fase gaseosa, el espectro observado se corresponde al espectro de moléculas en mayor o menor medida, aisladas. En solución las moléculas se encuentran asociadas unas a otras pero de manera no uniforme, de ahí que no haya dos moléculas con idéntico entorno. Debido a esta interacción es que los espectros de moléculas en solución presentan bandas más anchas y de menor estructura. Solutos no polares interactúan con carácter dominante con solventes no polares solo a través de fuerzas débiles dipolo inducido-dipolo inducido y con solventes polares a través de fuerzas dipolo permanente-dipolo inducido, las cuales son, en general, más intensas que las primeras. El mismo esquema se puede plantear para el caso de solutos polares: con solventes no polares, las fuerzas de interacción dominantes serán dipolo-dipolo inducido y con solventes polares, dipolo-dipolo. Por lo tanto, soluciones en solventes menos polares (bajo poder de solvatación) tendrían menos efecto sobre la estructura de los espectros.

El corrimiento de la posición de las bandas de absorción en solución con respecto a la fase gaseosa se explica por cambios en las fuerzas de interacción entre el vector momento dipolar del solvente y el vector momento dipolar del estado basal y el del estado excitado de la molécula. (Jaffé, 1962). En el caso entre un soluto polar y un solvente no polar, las fuerzas de interacción dipolo-dipolo inducido diferirán entre el estado basal y el estado excitado de la molécula de soluto si ambos estados generan vectores en distintas direcciones. Si el vector momento dipolar disminuye en la transición, se espera un corrimiento hipsocrómico al azul (menores longitudes de onda) de la banda de absorción y viceversa. Si ambos, soluto y solvente, son polares la situación es más complicada debido a la fuerte orientación de las moléculas de solvente alrededor de las moléculas de soluto. El enlace puente de hidrógeno es un ejemplo extremo de esta situación. Cuando el momento dipolar disminuye con la excitación, el cambio de energía de solvatación es negativo conduciendo a corrimientos hipsocrómicos de la banda de absorción.

Tabla 2-8: Coeficientes de extinción molar UV de los vinil éteres en distintos solventes. Error relativo porcentual < 5%.

Coeficientes de extinción molar, ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)												
λ (nm)	CVE			iBVE			EVE			BDDVE		
	A	M	H	A	M	H	A	M	H	A	M	H
200	9905						10212			19929		
201	9943						9702			18966		
202	9897						9117			17864		
203	9744						8515			16658		
204	9487						7833			15457		
205	9098	7932	7315		4777	4139	7131	4603	3968	14074	8553	8514
206	8634	7483	7179		4344	3834	6432	4136	3718	12759	8239	8049
207	8081	6914	6799	4404	3870	3407	5721	3641	3330	11440	7584	7203
208	7464	6343	6250	3928	3398	2917	5030	3171	2884	10170	6733	6166
209	6790	5676	5580	3447	2921	2436	4356	2694	2420	8934	5839	5124
210	6096	5009	4878	2978	2469	1996	3745	2267	1965	7778	4929	4118
211	5375	4323	4178	2531	2064	1583	3147	1866	1562	6701	4082	3240
212	4674	3674	3500	2121	1684	1226	2621	1498	1199	5722	3329	2478
213	3988	3072	2866	1751	1355	935	2134	1185	888	4843	2661	1847
214	3350	2516	2307	1432	1068	697	1719	919	650	4097	2090	1356
215	2765	2028	1813	1156	830	511	1359	691	466	3420	1619	972
216	2246	1598	1377	918	640	360	1062	513	324	2817	1229	688
217	1790	1230	1027	717	477	254	821	373	222	2382	904	475
218	1400	919	748	557	346	171	630	261	149	1977	653	319
219	1072	676	533	423			474	175	99	1670	461	202
220	810	479	370	323			360	116	63	1403	318	
221	598	329	247	246			267			1201	221	
222	431	228	163	186						1023		
223	309			146								
224	220			115								
225	156			95								

Tabla 2-8 (continuación): Coeficientes de extinción molar UV de los vinil éteres en distintos solventes. Error relativo porcentual < 5%.

Coeficientes de extinción molar, ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)												
λ (nm)	HBVE			DVE-2			CHDVE			ODVE		
	A	M	H	A	M	H	A	M	H	A	M	H
200	10786			22204			24964			9570		
201	10324			20735			23753			9094		
202	9765			19367			22478			8558		
203	9157			17745			21022			7982		
204	8515			16092			19491			7386		
205	7822		5134	14622		7808	17774		10967	6745	5502	4973
206	7118	3907	4848	12857		7170	16125		10332	6103	5086	4462
207	6407	3940	4301	11357	6719	6266	14466		9241	5455	4570	3898
208	5724	3757	3703	9806	5842	5287	12839		8015	4816	4065	3325
209	5039	3403	3089	8449	4964	4341	11239	6927	6753	4199	3527	2779
210	4386	2972	2499	7235	4115	3472	9767	6093	5533	3634	3017	2288
211	3789	2519	1968	6174	3363	2732	8332	5189	4412	3082	2550	1806
212	3244	2085	1515	5265	2707	2111	7089	4309	3408	2585	2122	1389
213	2750	1690	1154	4163	2146	1601	5868	3498	2584	2131	1746	1066
214	2321	1349	851	3561	1668	1203	4838	2796	1937	1732	1424	787
215	1961	1058	619	2959	1280	884	3942	2197	1418	1389	1155	581
216	1640	813	437	2388	970	643	3179	1694	1024	1105	932	409
217	1373	606	307	1969	728	459	2539	1274	718	868	736	
218	1156	446	205	1694	543	330	2027	941	493	671	574	
219	976	324	133	1449	404	234	1568	682	333	512	448	
220	823	233	86	1265	300	176	1259	480	216	391	353	
221	704	162			230			332		296	278	
222	604	113			182			229		227	219	
223	525	75						154				
224	458	48										
225	400											

Otro tratamiento alternativo del efecto del solvente, especialmente en transiciones $V \leftarrow N$ se explica por la gran contribución de estados polares $-C^+—O^-$ de los estados excitados, más que en los estados basales. Estas estructuras serían estabilizadas por solventes polares, de ahí que en dichos solventes disminuye la diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado, produciéndose un corrimiento al rojo en estos espectros, en comparación con solventes no polares. Solo en el caso en que los estados basales sean más polares que los

excitados, es de esperarse un corrimiento al azul de dichas bandas de absorción con el incremento de la polaridad del solvente.

En la tabla 2-7 se presentan los valores de los coeficientes de extinción molar (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$) de los vinil éteres en solución de distintos solventes medidos entre 200 y 225 nm en intervalos de 1 nm. El error relativo porcentual ($< 5\%$) en los valores de los coeficientes de extinción molar fue calculado teniendo en cuenta los errores relativos en la longitud del camino óptico ($10 \pm 0,1mm$), en la concentración (Tabla 2-2) y la medida de la absorbancia ($\pm 0,01$).

2.5.3.1-Efecto del solvente en espectros de absorción UV: Polaridad

La posición e intensidad de las bandas en los espectros UV/vis, así como las de los espectros infrarrojos y RMN de sustancias en solución, son dependientes del solvente utilizado en dicha solución. No solo las características espectroscópicas muestran dependencia con el solvente, también los equilibrios químicos y las constantes de reacción varían según el tipo de solvente seleccionado como medio de reacción. Las primeras evidencias de esta dependencia se remontan a los estudios de Berthelot y Saint-Gilles (1862) sobre la esterificación de ácido acético en etanol.

Los solventes fueron clasificados en primera instancia por Stobbe (1903) según su habilidad de isomerizar compuestos tautoméricos. Actualmente se los agrupa en solventes próticos o donores de enlace de hidrógeno (*hydrogen-bond donor*, HBD), solventes apróticos o aceptores de enlace de hidrogeno (*hydrogen-bond acceptor*, HBA), solventes anfipróticos, a la vez donores y aceptores de enlace de hidrógeno (*hydrogen-bond acceptor-donor*, HBA-D) y solventes que no participan en enlace de hidrógeno (*non hydrogen-bond*, NHB).

El factor responsable de los cambios observados en numerosas reacciones químicas y propiedades espectroscópicas es la solvatación diferencial entre: (a) reactivos y productos, que afecta la posición del equilibrio químico; (b) reactivos y complejos activados, que afecta la velocidad de reacción; (c) moléculas en estado basal y excitado, que afecta la absorción de radiación electromagnética. La solvatación depende de las fuerzas de interacción intermoleculares entre soluto y solvente, que pueden ser no específicas, como la fuerza de interacción electrostática derivadas de las fuerzas de Coulomb entre ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo; o fuerzas de polarización, generadas por momentos dipolares inducidos en moléculas por la presencia de iones o moléculas dipolares. La interacción intermolecular puede ser específica, como en el caso del enlace puente de hidrógeno entre dos moléculas HBD y HBA o por interacción entre moléculas aceptoras de par de electrones (EPA) con

moléculas donoras de par de electrones (EPD). Obviamente la interacción molecular en solución es un parámetro de naturaleza complicada y difícil de determinar cuantitativamente. Con el objetivo de esclarecer el efecto del solvente sobre reacciones y sistemas químicos, se los ha tratado de clasificar en términos de su *polaridad*. Los modelos electrostáticos más simples para la descripción de la solvatación de iones y moléculas dipolares consideran al solvente como un continuo no estructurado y utilizan constantes físicas como constante dieléctrica estática (ϵ), momento dipolar permanente (μ), índice de refracción (η) o funciones derivadas de ellas como parámetros microscópicos del solvente a fin de evaluar el efecto del medio. Sin embargo, las interacciones soluto/solvente se llevan a cabo en un entorno a escala molecular, discontinuo, en donde cada una de las moléculas de solvente no solo interacciona en forma particular con cada molécula de soluto, sino también con otras moléculas de solvente en su entorno. Por esta razón, el modelo electrostático a menudo falla en correlacionar los efectos observados con los parámetros físicos del solvente. (Reichardt, 1994). Una aproximación más acertada debería considerar todas las interacciones, específicas e inespecíficas, entre soluto/solvente y entre solvente/solvente y, a altas concentraciones, también, entre soluto/soluto. Por lo tanto, la polaridad de un solvente se considera en términos generales como la capacidad de solvatación global y que depende, en principio, de todas las interacciones intermoleculares posibles, específicas y no específicas, entre soluto y solvente, pero descartando aquellas interacciones que conllevan a cambios químicos como oxidación, reducción, formación de complejos, etc.

2.5.3.2-Solvatocromismo

El término solvatocromismo fue introducido por Hantzsch en 1922 para describir la influencia del entorno de un compuesto a nivel molecular sobre la posición, intensidad y forma de sus bandas de absorción espectroscópicas en UV/vis/IR cercano.

Solvatocromismo negativo se define como un corrimiento hipsocrómico o “al azul” (hacia menores longitudes de onda) de una banda de absorción en UV/vis/IR cercano a medida que aumenta la polaridad del medio. Consecuentemente, se define solvatocromismo positivo a un corrimiento batocrómico o “al rojo” con el aumento de la polaridad del medio.

Obviamente el solvatocromismo es causado por la solvatación diferencial entre el estado basal y el primer estado excitado de una molécula (o grupo cromóforo) debido a la absorción de radiación UV/vis/IR cercano. Si al aumentar la polaridad del medio el estado basal de la molécula es estabilizado más eficientemente por solvatación que el primer estado excitado,

entonces se genera un solvatocromismo negativo. A su vez, la mejor estabilización del primer estado excitado de la molécula con relación al estado basal con el aumento de la polaridad generará un solvatocromismo positivo. En este contexto, el primer estado excitado se refiere al estado excitado que se genera por una transición de Franck-Condon. Con esto se considera que el tiempo requerido para excitar una molécula (aprox. 10^{-15} s) es mucho más breve que el tiempo empleado por una vibración o rotación molecular (10^{-12} - 10^{-10} s). Por lo tanto, la entidad responsable de la absorción (molécula o grupo cromóforo y capa de solvatación) no sufre alteraciones en sus posiciones relativas durante la transición electrónica. Con esto se puede considerar que los patrones de solvatación de la molécula o grupo cromóforo en el primer estado excitado no varían sustancialmente de los patrones de solvatación del estado basal inicial.

El solvatocromismo depende, a su vez, de la estructura química del grupo cromóforo y de las propiedades físicas del solvente, que condicionan la fuerza de las interacciones intermoleculares soluto/solvente, tanto en el estado basal como en el excitado. En general, un efecto solvatocrómico fuerte se relaciona con un cambio importante en la magnitud del momento dipolar permanente de una molécula debido a una excitación electrónica. Normalmente, si el momento dipolar permanente en el estado excitado (μ_e) es mayor que en el estado basal (μ_g), se observa un solvatocromismo positivo. Para el caso en que $\mu_e < \mu_g$, el solvatocromismo es negativo. A su vez, el solvatocromismo se ve afectado por la capacidad del soluto de formar enlaces puentes de hidrógeno (HBA o HBD) con las moléculas de solventes que lo rodean. El efecto se refleja tanto en la intensidad del efecto como en el signo.

2.5.3.3-Compuestos solvatocrómicos

La simplicidad en las medidas de los espectros de absorción UV/vis/IR cercano en solución ha llevado al desarrollo de escalas de polaridad basadas en este parámetro. Una compilación extensa de compuestos solvatocrómicos se encuentra en trabajos publicados por Reichardt (1994, 2003), Kamlet (1976, 1977, 1983), Abboud (1977) y Taft (1976).

Los compuestos seleccionados son generalmente indicadores de color, para los cuales la posición de la banda de absorción UV/vis ($\pi \rightarrow \pi^*$, CT, etc) varía de acuerdo al solvente usado.

2.5.3.4-Parámetros empíricos de polaridad basados en espectroscopia UV/vis/IR cercano

Como ya se mencionó, la polaridad de un solvente depende del conjunto de todas las interacciones intermoleculares posibles, específicas y no específicas, entre soluto y solvente, por lo cual no es descrita adecuadamente por un único parámetro físico, como constante dieléctrica o momento dipolar (Reichardt, 1994). Se han definido varios “parámetros empíricos de polaridad de solvente”, basados en la variación de reactividades químicas de sistemas seleccionados o en el corrimiento de la absorción espectral de diversas series de compuestos.

Meyer introdujo en 1914 el parámetro L como una medida del poder de enolización de distintos solventes sobre compuestos 1,3-dicarbonílicos, en particular, la dependencia de la tautomerización ceto-enólica del acetoacetato de etilo con el solvente. En 1948, Winstein definió la escala Y de polaridad basada en la dependencia de la sustitución nucleofílica 1 (S_N1) de 2-cloro-2-metilpropano con diversos solventes. En 1958, Kosower desarrolló la escala Z de polaridad basada en los cambios de la intensidad de absorción intermolecular de transferencia de carga (CT) del ioduro de 1-etil-4-(metoxicarbonil)piridinio en diferentes solventes. Desde aquel entonces se han desarrollado varias escalas de polaridad de solventes basadas en medidas espectroscópicas en UV/vis/IR cercano (Reichardt, 1994). Los compuestos de referencia seleccionados presentan distintos comportamientos solvatocrómicos y, dependiendo de su estructura química, presentan distintos tipos de interacciones soluto/solvente. Estas escalas se denominan, en general, escalas solvatocrómicas y se basan en relaciones lineales de energía libre (*Linear Free-Energy Relationships* o LFE).

2.5.3.5-Relaciones Lineales de Energía Libre

Las relaciones Lineales de Energía Libre (LFE) involucran relaciones empíricas entre constantes de equilibrio de una reacción química o entre la absorción espectroscópica de una serie seleccionada de compuestos en solución. Para el caso de escalas solvatocrómicas, se considera la siguiente ecuación:



donde S_M es la molécula de soluto S en el medio M en el estado basal y S^*_M es la molécula de soluto S en el estado excitado. A fin de crear una escala solvatocrómica de polaridad a partir

de una serie de compuestos, existen dos parámetros en la ecuación anterior que pueden ser alterados secuencialmente: (a) cambios en la molécula de soluto S a partir de cambios en su fórmula química, esto es, introducción de diferentes sustituyentes químicos a la molécula de soluto original. Esto puede ser explicado por las ecuaciones de Hammett-Taft, que relacionan los corrimientos de longitud de onda en la posición de las bandas de absorción espectroscópicas debido a cambios en los sustituyentes químicos en una molécula determinada (Kosover, 1962). (b) cambios en el medio M por cambios en el solvente utilizado. Si se registran cambios dependientes del solvente en la posición espectral de la banda de absorción estudiada del soluto, se puede establecer una escala de polaridad basada en cambios espectroscópicos.

2.5.3.5.1-Escala π^* de Kamlet, Abboud y Taft (KAT)

En la literatura se encuentran un gran número de escalas solvatocrómicas de polaridad basadas en el análisis de un único parámetro. La mayoría de ellas se basan en el análisis de un número reducido de compuesto estándares y debido a ello presentan cierta limitación en el análisis de correlación de otros procesos dependientes del solvente. Estas escalas consideran en forma general las interacciones específicas e inespecíficas típicas presentes en el par soluto/solvente estudiado.

La escala π^* de Kamlet, Abboud y Taft (KAT) (Abboud, 1977) será descrita en particular. Inicialmente esta escala se basó en el análisis del corrimiento de la banda de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ de longitud de onda más larga de una serie de siete compuestos nitroaromáticos: 4-etilnitrobenceno, 4-metoxinitrobenceno, 4-(dietilamino)nitrobenceno, 3-(dietilamino)nitrobenceno, 2-(metilamino)-5-metilnitrobenceno, 4-metiloxi- β -nitroestireno y 4-(dimetilamino)benzofenona. Estos compuestos presentan una transición electrónica intramolecular (CT) desde el sustituyente electrón donador (OMe, NR₂, alquil) hacia el sustituyente electrón aceptor (NO₂, COC₆H₅) a través del sistema aromático. A raíz de esto, el estado excitado es más polar que el estado basal y por lo tanto se observa un solvatocromismo positivo. Los corrimientos de las bandas de absorción en diferentes solventes han sido utilizados para la construcción de la escala de polaridad π^* . La primera escala se desarrolló eliminando efectos altamente específicos, como enlaces puente de hidrógeno y solventes aromáticos y polihalogenados (Abboud, 1977). Teniendo en cuenta estas condiciones, se cumple la siguiente ecuación:

$$(XYZ)_c = (XYZ)_0 + s \pi^* \quad (21)$$

donde $(XYZ)_c$ tiene en cuenta el valor de la propiedad en un solvente determinado, $(XYZ)_0$ se refiere al valor de la propiedad dada en ciclohexano (seleccionado como solvente de referencia) y s mide la susceptibilidad de la propiedad $(XYZ)_c$ a los efectos de polaridad.

En el caso particular de la escala solvatocrómica de KAT:

$$\nu_{\max} = \nu_0 + s \pi^* \quad (10^3 \text{ cm}^{-1}) \quad (22)$$

donde ν_{\max} es la posición de la banda de absorción UV/vis/IR cercano del compuesto indicador en un solvente determinado y ν_0 la posición de la banda correspondiente en el solvente de referencia, ciclohexano.

El criterio de eliminación de solventes próticos, aromáticos o polihalogenados se basa en la selección de solventes con un momento dipolar permanente único y predominante, ya que el factor preponderante en el efecto de la polaridad de solventes sobre la propiedad espectroscópica seleccionada en los solutos analizados parece ser la interacción dipolar intermolecular soluto/solvente más que el efecto del solvente actuando como un continuo dieléctrico en el seno de la solución.

Finalmente, la escala ha sido expandida por el uso de otros compuestos indicadores y refinada por correlaciones de cuadrados mínimos (Kamlet, 1983). Los parámetros π^* optimizados fueron normalizados: 0,00 para ciclohexano y 1,00 para dimetil sulfóxido. Los parámetros fueron promediados para excluir efectos específicos soluto/solvente y anomalías espectrales.

La escala KAT fue corregida (Kamlet, 1977) por la inclusión de solventes HBD y HBA. Los términos acidez y basicidad deben ser entonces considerados en la ecuación (22) como sigue:

$$(XYZ)_c = (XYZ)_0 + s \pi^* + a\alpha + b\beta \quad (23)$$

donde α es el parámetro de acidez y describe la capacidad de una molécula de solvente de donar un protón a una molécula de soluto mediante un enlace puente de hidrógeno, β es un parámetro de basicidad y provee una medida de la capacidad de una molécula de solvente de aceptar un protón (o donar un par de electrones) de una molécula de soluto en un enlace puente de hidrógeno. Los parámetros a y b son una medida de la susceptibilidad de $(XYZ)_c$ al cambio de acidez o basicidad del medio respectivamente.

La ecuación (23) se desarrolló aún más por el agregado del término δ , o “término de corrección por polarizabilidad”, de la forma:

$$(XYZ)_c = (XYZ)_0 + s (\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta \quad (24)$$

en donde δ es 0 en el caso de solventes alifáticos no clorados, 0,5 para solventes alifáticos policlorados y 1,0 para solventes aromáticos. δ se expresa como una función del índice de refracción del solvente:

$$\delta = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1) \quad (25)$$

Los valores de δ reflejan el hecho de que las diferencias en la polarizabilidad de los solventes son, en general, más acentuadas entre diferentes clases de solventes más que entre distintos miembros de una misma clase.

Los parámetros $(XYZ)_0$, s , d , a y b son coeficientes característicos del proceso en estudio e independientes del solvente y muestran la susceptibilidad de dicho proceso a las propiedades del solvente: π^* , α y β .

Los valores de π^* reflejan interacciones soluto/solvente de origen dispersivo, inductivo y electrostático. Reflejan la capacidad del solvente de establecer interacciones dipolo/dipolo y dipolo/dipolo inducido en su entorno, y es por ello que este parámetro es un índice de dipolaridad y polarizabilidad del solvente (SPP).

2.5.3.5.2-Escala $E_T(30)$ de Dimroth y Reichardt

Los valores de $E_T(30)$ se basan en el efecto de solvatocromismo negativo del indicador N-fenolato de piridinio (indicador 30 en Reichardt (2003)) y se define como la energía molar (kcal/mol) de la transición electrónica de dicho indicador en solución a temperatura ambiente (25°C) y presión normal (1 bar), según la ecuación (Reichardt, 1994):

$$\begin{aligned} E_T(30) \text{ (kcal/mol)} &= h\nu_{\max} N_A \\ E_T(30) \text{ (kcal/mol)} &= 2,8591 \cdot 10^{-3} \nu_{\max} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \\ E_T(30) \text{ (kcal/mol)} &= 28591 / \lambda_{\max} \text{ (nm)} \end{aligned} \quad (26)$$

donde λ_{\max} es la longitud de onda del máximo de absorción de la transición CT ($\pi \rightarrow \pi^*$) de mayor longitud de onda del indicador 30. Debido a la escasa solubilidad del indicador 30 en solventes no polares, la escala ha sido corregida empíricamente para este grupo de solventes por el uso del indicador 37 como indicador secundario (ecuación 27). De modo que para solventes no polares, la ecuación (26) se expresa como:

$$E_T(30) \text{ (kcal/mol)} = \{[28591 / \lambda_{\max} \text{ (nm)}] - 1,808\} / 0,9424 \quad (27)$$

donde λ_{\max} corresponde a la longitud de onda del máximo de absorción del indicador secundario 37. El rango de la escala E_T se define entre 63,1 kcal/mol para el agua considerado como solvente polar extremo y 30,7 kcal/mol para tetrametilsilano (TMS) como solvente no polar extremo. Esto significa que la energía de excitación electrónica de la molécula indicador 30 decrece 32,4 kcal/mol de un medio polar, agua, a un medio no polar, TMS.

Teniendo en cuenta estos dos solventes (agua y TMS) como extremos en la escala de polaridad, la escala $E_T(30)$ puede ser normalizada y expresada en forma adimensional. De modo que:

$$E_T^N = [E_T \text{ (solvente)} - E_T \text{ (TMS)}] / [E_T \text{ (agua)} - E_T \text{ (TMS)}] \quad (28)$$

Por lo tanto el rango de la escala E_T^N queda definido entre 0,00 para TMS y 1,00 para agua. Los valores adimensionales de la escala E_T^N son matemáticamente más comprensibles y fáciles de visualizar. Por ejemplo, el valor de 0,503 para el ciclopentanol indica que este solvente muestra un 50,3% de la polaridad del agua considerando al indicador 30 como referencia.

De acuerdo a esta escala, los solventes pueden ser agrupados en tres grandes categorías (Tabla 2-8):

Tabla 2-8: Clasificación de solventes de acuerdo a la escala $E_T(30)$ de polaridad (Reichardt, 2003)

Solventes	Escala de polaridad	
	$E_T(30)$	E_T^N
HBD o próticos	47-63 kcal/mol	0,5-1,0
Dipolar no HBD o apróticos	40-47 kcal/mol	0,3-0,5
Apolar no HBD	30-40 kcal/mol	0,0-0,3

2.5.3.6-Efecto de la polaridad en los espectros de absorción UV de vinil éteres

Los espectros en solución de los compuestos estudiados presentan corrimientos batocrómicos en relación a los espectros de la fase gaseosa (Figuras 2-3 a 2-10).

Tabla 2-9: Parámetros de polaridad para los solventes utilizados en este estudio. ϵ_r : constante dieléctrica, η_D : índices de refracción, μ : momento dipolar en unidades Debye, π^* : parámetro de polaridad de la escala KAT, α : parámetro de acidez, β : parámetro de basicidad, $E_T(30)$ y E_T^N : parámetros de polaridad de la escala de Dimroth y Reichardt.

Solvente	η_D^a	ϵ_r^a	μ^a	π^{*b}	β^b	α^b	$E_T(30)^b$	$E_T^N{}^b$
Hexano	1,3749	2,0	0,0	-0,08	0,00	0,00	31,0	0,009
Metanol	1,3288	33,0	1,70	0,60	0,62	0,93	55,4	0,762
Acetonitrilo	1,3442	36,6	3,92	0,75	0,31	0,19	45,6	0,460

a: Lide, D. (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, b: Reichardt, 2003

Teniendo en cuenta lo discutido anteriormente y relacionando diferentes parámetros de polaridad de los solventes con el aumento de la intensidad de absorción de la banda de absorción UV de los solutos en estos solventes, es posible predecir la susceptibilidad a la polaridad de las interacciones soluto/solvente y analizar la naturaleza de la transición electrónica del grupo cromóforo responsable de la absorción UV observada (Reichardt, 2003). Las constantes dieléctricas (ϵ_r), los índices de refracción (η_D), los momentos dipolares (μ , unidades Debye) y los parámetros solvatocrómicos de los solventes utilizados en este trabajo se resumen en la Tabla 2-9.

El cambio en la transición electrónica muestra dependencia con los distintos solventes utilizados, siendo más intensa en el caso de acetonitrilo y menos marcada en el caso de hexano (Figuras 2-14 y 2-15 y Tabla 2-10). El aumento de la intensidad de absorción se debe principalmente al ensanchamiento de la banda de absorción a longitudes de onda mayores de 225 nm. CVE presenta las mayores áreas de absorción UV en el rango analizado, independientemente del solvente, seguido por CHDVE y HBVE.

La tendencia general en la variación de la intensidad de absorción UV de la serie de vinil éteres estudiada con el solvente se muestra en la Figura 2-14-A. En un solvente dipolar de tipo no HBD ($\alpha \approx 0$) como acetonitrilo, aumenta la probabilidad de la transición electrónica hacia el estado excitado π^* más que en un solvente prótico HBD/A como metanol ($\alpha=0,93$), con respecto a un medio apolar como hexano.

Tabla 2-10: Intensidad de absorción UV de las soluciones de cada compuesto en el rango 209 a 216 nm.

Vinil éter	Intensidad de absorción UV ($L\ nm\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)		
	Solvente		
	Hexano	Metanol	Acetonitrilo
CVE	23020,6	24258,5	30764,2
CHDVE*	11590,1	14196,0	23522,4
HBVE	10368,6	13780,6	21774,6
ODVE	9510,3	14243,1	17204,0
BDDVE*	8457,9	11121,9	19217,6
EVE	8101,7	10029,2	17433,1
iBVE	8346,6	11250,3	14152,4
DVE-2*	7247,5	9122,7	17418,4

* se considera intensidad de absorción por grupo cromóforo.

El desplazamiento en la misma dirección de las regresiones lineales (Figura 2-14-A) de la intensidad de absorción de los vinil éteres en acetonitrilo y metanol (ambas con respecto a hexano) indica la existencia de interacciones soluto/solvente diferentes en ambos casos.

La disminución de la intensidad de absorción UV de estos solutos en metanol ($\alpha=0,93$) se asocia a la formación de enlaces puentes de hidrógenos, que estabilizarían el estado basal del grupo cromóforo por interacción con el par de electrones no apareados del átomo de O.

En la Figura 2-14-B se pone en evidencia el efecto general de los solventes acetonitrilo y metanol sobre la transición estudiada. La diferencia de las intensidades de absorción UV entre soluciones de un mismo vinil éter en acetonitrilo y metanol es calculada, tomando como referencia al valor de la absorción UV de cada solución en hexano. La transición electrónica UV en los compuestos CVE ($-C_6H_{11}$), ODVE ($-(CH_2)_{17}-CH_3$) e iBVE ($-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$) se muestran como las menos afectadas por el cambio de polaridad del medio acetonitrilo a metanol, mientras que DVE-2 ($-(CH_2)-O-(CH_2)_2-$) se muestra como el más susceptible al pasar de un solvente dipolar no HBD a uno prótico HBD.

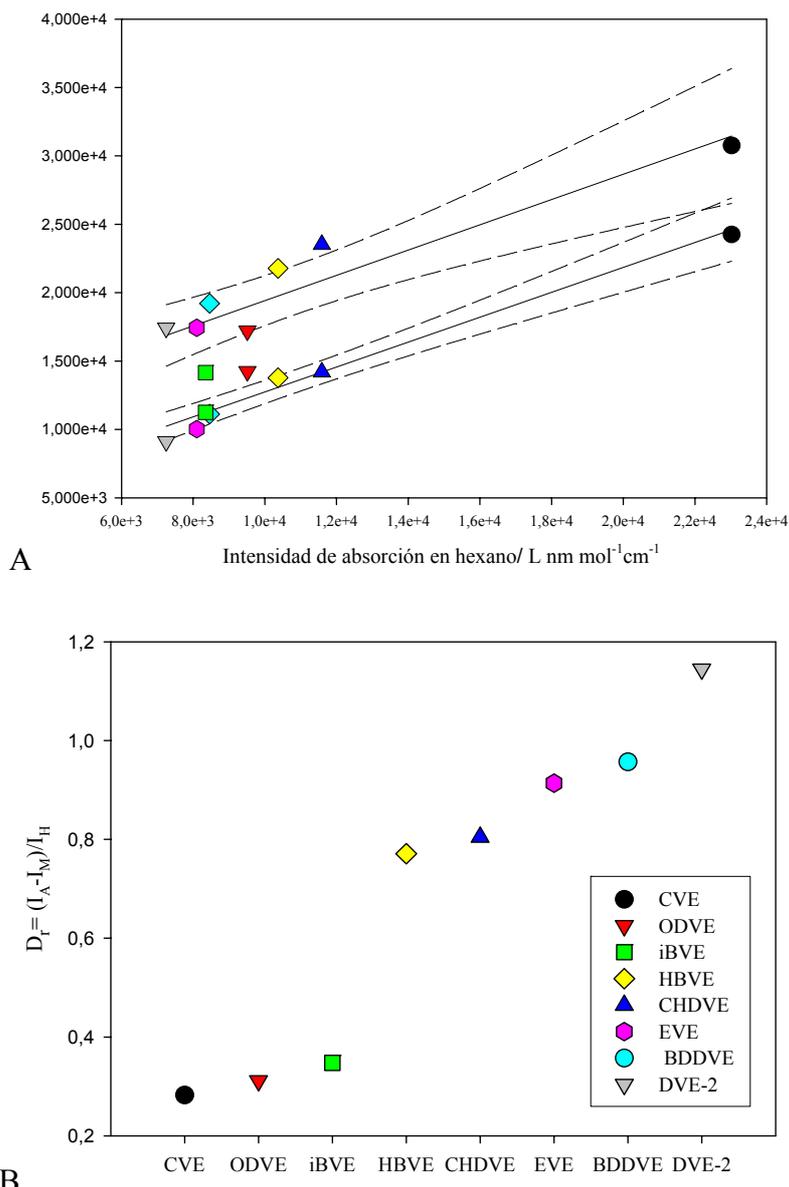


Figura 2-14: A-Aumento de la intensidad de absorción UV de soluciones de vinil éteres en acetonitrilo (línea superior) y en metanol (línea inferior) con respecto a hexano. ●-CVE, ▲-CHDVE, ◆-HBVE, ▼-ODVE, ◆-BDDVE, ●-EVE, ■-iBVE y ▼-DVE-2. B- Diferencia relativa (D_r) de intensidades de la absorción en acetonitrilo (I_A) con respecto a a metanol (I_M) referida a hexano (I_H)

En la Figura 2-15 se ilustra la intensidad de las bandas de absorción UV únicamente en función del parámetro π^* de polaridad del solvente. En acetonitrilo, los vinil éteres muestran un aumento marcado de la intensidad de absorción en comparación con los espectros de las soluciones en metanol como solvente (Tabla 2-10 y Figura 2-15). Ya que acetonitrilo es un solvente dipolar no HBD, la interacción soluto/solvente en dichas soluciones se deben principalmente a interacciones del tipo dipolo/dipolo y dipolo/dipolo inducido. El aumento de

la intensidad de absorción en acetonitrilo con respecto a hexano y metanol refleja una disminución de la energía de excitación electrónica en la transición UV. El estado excitado de dicha transición debe ser por lo tanto más polarizable que el estado basal.

En este caso, cuando un electrón es promovido durante la transición electrónica hacia un orbital π^* más difuso, se genera un estado excitado de mayor polarizabilidad que el estado basal capaz de interactuar más eficientemente con solventes de elevado índice de polaridad y por lo tanto la energía de la transición disminuirá, produciendo un efecto batocrómico. Los sustituyentes que presentan mayor absorción en acetonitrilo se pueden ordenar según el grado de polaridad de sus estados excitados durante la transición electrónica. En otras palabras, la mayor intensidad de absorción observada en acetonitrilo se correlaciona con un mayor grado de polarizabilidad (por ende, mayor interacción) de la configuración electrónica del estado excitado, o sea, estabilización más eficiente por interacciones dipolo/dipolo o dipolo/dipolo inducido.

Con respecto al hexano, el aumento de susceptibilidad en acetonitrilo es mayor en CHDVE (-CH₂-(C₆H₁₀)-CH₂-) y menor en iBVE (-CH₂-CH(CH₃)-CH₃) (Figura 2-16). Para la serie estudiada la sensibilidad al SPP del solvente de los estados excitados de los vinil éteres sustituidos es:

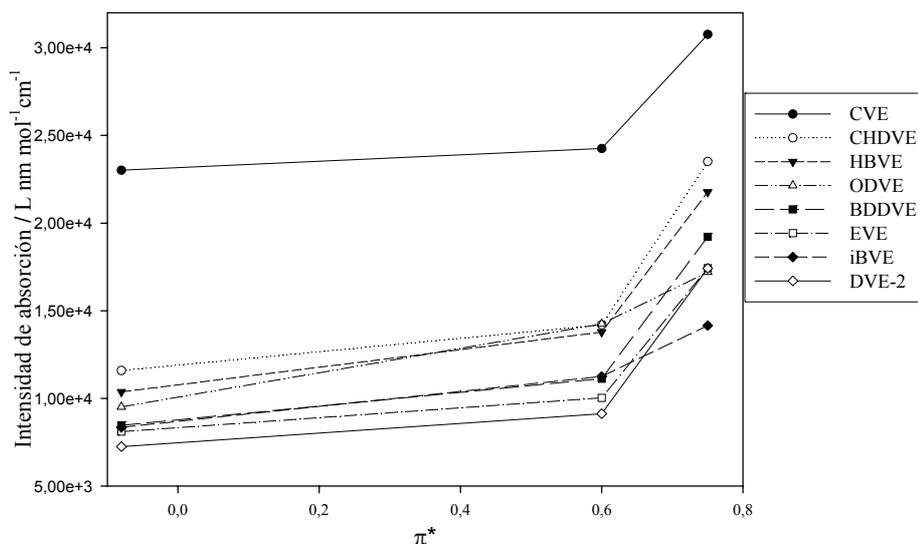
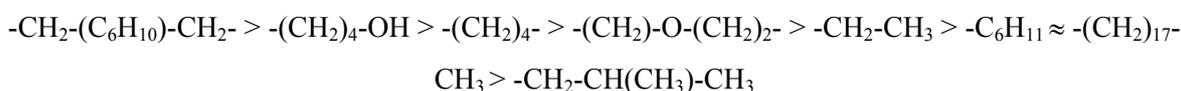


Figura 2-15: Intensidad de absorción UV de los vinil éteres estudiados en función del parámetro de polaridad (π^*) del solvente.

En las soluciones de metanol, las interacciones del tipo puente de hidrógeno prevalecen por sobre las interacciones del tipo fuerzas de dispersión. La interacción puente de hidrógeno disminuirá la energía del orbital n de los electrones no apareados del O en el estado basal pero no en el estado excitado (Reichardt, 2003) por lo tanto se observa un corrimiento hipsocrómico debido a la contribución específica de esta interacción. En general se observa que el efecto en el cambio de la intensidad de absorción en metanol es casi nulo en comparación con las soluciones en hexano. La presencia de ambos tipos de interacción soluto/solventes (fuerzas intermoleculares inespecíficas y puente de hidrógeno) en metanol genera efectos opuestos en el corrimiento de la banda de absorción (Figura 2-15). Por un lado, la interacción más efectiva dipolo/dipolo en el estado excitado disminuye la energía de la transición electrónica (efecto batocrómico) y por el otro, la estabilización del estado basal por interacción tipo puente de hidrógeno la aumenta (efecto hipsocrómico).

Como se explicó en la sección 2.5.3.5.1, los parámetros s , a y b (ecuación 23) son coeficientes característicos del proceso en estudio e independientes del solvente y muestran la susceptibilidad de dicho proceso a las propiedades del solvente: π^* , α y β . La serie de vinil éteres estudiados pueden ser considerada como solutos no HBD ($b=0$), ya que excepto HBDE, estos compuestos no contienen H capaz de formar enlaces puente de hidrógeno. Bajo esta consideración, el parámetro s de susceptibilidad (ecuación 22 y Figura 2-16) se estima como la relación entre el cambio de intensidad de absorción UV de las soluciones en acetonitrilo (solvente dipolar no HBD) con respecto a hexano y el parámetro de polaridad del solvente (en este caso $\pi^*=0,75$). La variación de la susceptibilidad de los vinil éteres al grado de acidez del solvente (a) se deriva de la ecuación 23 y muestra en la Figura 2-17.

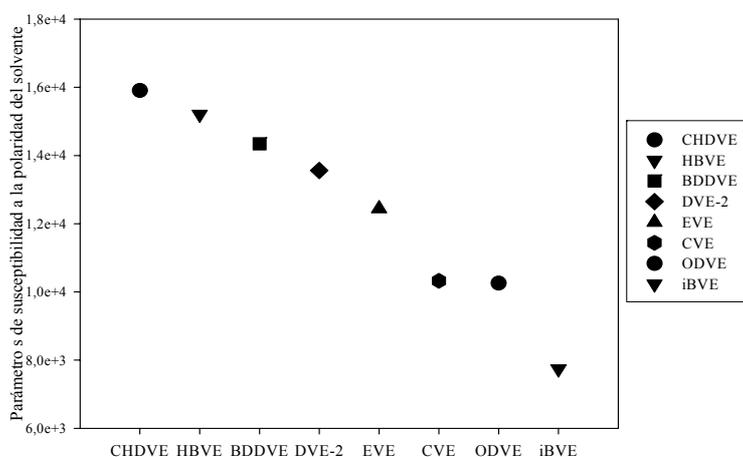


Figura 2-16: Susceptibilidad de la transición UV (s) de la serie de vinil éteres a la polaridad de acetonitrilo ($\pi^*=0,75$) con respecto al hexano.

El efecto hipsocrómico de la formación de enlace puentes de hidrógenos se evidencia sobre la transición electrónica de los vinil éteres en el valor negativo de los parámetros de susceptibilidad (a) de cada soluto a la acidez del solvente.

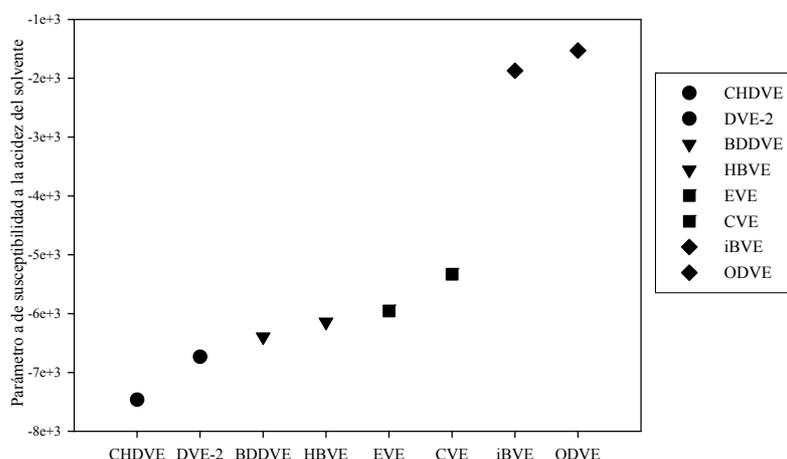
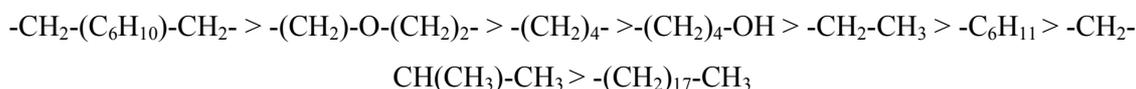


Figura 2-17: Susceptibilidad de la transición UV (a) de la serie de vinil éteres a la acidez de metanol ($\alpha=0,93$) con respecto al hexano.

La sensibilidad vinculada a la acidez del solvente de los sustituyentes de los vinil éteres en metanol es:



Cualitativamente, expresa la capacidad HBA del grupo cromóforo de los sustituyentes y consecuentemente la estabilización de la configuración del estado basal debido a la formación de enlaces puente de hidrógeno con moléculas del solvente.

El análisis del comportamiento observado en esta serie de compuestos referente al cambio de intensidad electrónica en diferentes solventes puede ser llevado a cabo considerando la LFE de Dimroth y Reichardt (sección 2.5.3.5.2). Esta escala se basa en la variación de la energía molar (kcal/mol) con el solvente de la transición electrónica del indicador 30 en solución a temperatura ambiente. Aplicada a nuestro sistema se observa el comportamiento que se muestra en la Figura 2-18 (Tabla 2-10).

En metanol como solvente, la energía de la transición electrónica de los vinil éteres aumenta y por ende la intensidad de la transición disminuye. Esta LFE pone en evidencia la existencia de un efecto de solvatocromismo negativo (efecto hipsocrómico) en metanol con respecto a acetonitrilo. Para cada vinil éter es posible aproximar semicuantitativamente este efecto

(Figura 2-14-B) al corrimiento de la banda de absorción en acetonitrilo con respecto a metanol, tomando al espectro de absorción UV en hexano como referencia: CVE: 28,3%; ODVE: 31,1%; iBVE: 34,8%; HBVE: 77,1%; CHDVE: 80,5%; EVE: 91,4%; BDDVE: 95,7% y DVE-2: 114,5%.

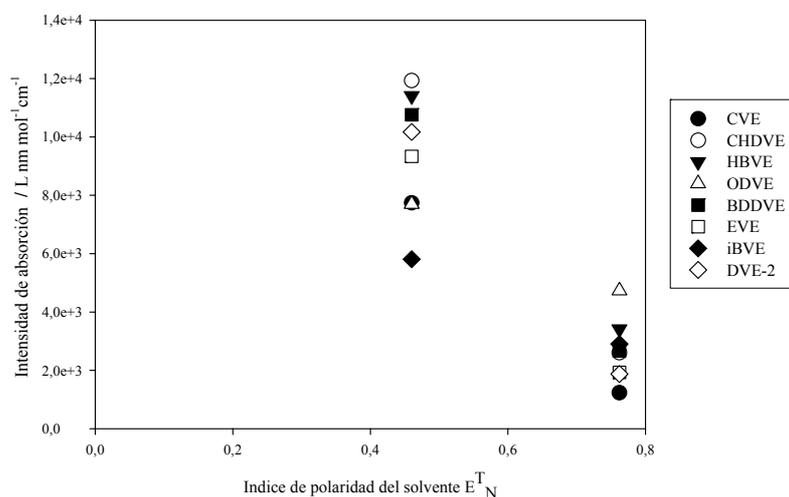


Figura 2-18: Intensidad de absorción UV de los vinil éteres estudiados en función del índice de polaridad (E_N^T) del solvente referido a hexano.

De las consideraciones anteriores se puede afirmar que vinil éteres con sustituyentes R del tipo alifáticos (lineales y cíclicos) presentan menor susceptibilidad a la capacidad del solvente de actuar como donador de enlace de hidrógeno (HBD), así como a la polarizabilidad del solvente (SPP). Esta clase de sustituyentes generan el menor efecto batocrómico por interacciones del tipo dipolo/dipolo (en acetonitrilo) pero a su vez son más insensibles a la acidez del medio. La presencia del heteroátomo O en el sustituyente genera estados excitados más polarizables, que disminuyen la energía de la transición electrónica, pero también más susceptibles a cambios en las propiedades del medio.

En medio acuoso sería de esperar un comportamiento similar al observado en metanol, donde las interacciones del tipo puente de hidrógeno juegan un papel importante al estabilizar los estados basales electrónicos de estos compuestos. Los espectros UV de esta serie de compuestos en medio de creciente polaridad presentarían un efecto final de solvatochromismo negativo.

3-Coeficientes de captura de ozono sobre superficies orgánicas sólidas

3.1-Introducción

La determinación de la reactividad de los compuestos orgánicos presentes en la atmósfera con las especies oxidantes troposféricas sigue siendo el objetivo de numerosos estudios (Bertram, 2001; Finlayson-Pitts, 2005; Fuzzi, 2002; George, 2005; Jang, 2002; Moise, [2000-2005]; Roeselova, 2003; Seinfeld, 2003; Stewart, 2004; Sumner, 2004; Thornberry, 2004; Tobias, 2000; Vogt, 1996). A primera vista, la cantidad de reacciones químicas en las cuales podrían participar compuestos orgánicos en la atmósfera es enorme (Seinfeld, 2003). Debido al gran número y variedad de compuestos orgánicos presentes en la atmósfera, el problema se podría volver intratable a menos que se consideren ciertas generalidades. Por ejemplo, para precisar la reactividad de compuestos orgánicos con las especies oxidantes atmosféricas (OH, O₃, etc.) se focaliza el estudio sobre un número limitado de compuestos orgánicos que poseen un grupo químico funcional en particular. Se determina así el tiempo de vida media aproximado para cada clase de compuestos orgánicos. A partir de este parámetro, se definen las reacciones de mayor importancia en la química atmosférica y se descartan aquellas reacciones químicas demasiado lentas para ser significativas (Finlayson-Pitts, 2000).

A pesar de que la atmósfera es un medio mayoritariamente gaseoso, la química troposférica involucra tanto reacciones que ocurren homogéneamente en la fase gaseosa, como reacciones que ocurren en fase heterogénea (sobre la superficie de sólidos) y reacciones multifásicas (que tienen lugar en el seno de una fase líquida) (Ravishankara, 1997).

De hecho, ha sido sugerido desde hace décadas la importancia de las reacciones heterogéneas y multifásicas en la química atmosférica (Molina, 1996). En la atmósfera se pueden encontrar muchos tipos de superficies disponibles para reacciones heterogéneas. En la estratosfera, por ejemplo, se hallan cristales de hielo, los cuales pueden contener ácido nítrico o ácido sulfúrico líquidos o soluciones ternarias de ácido nítrico, sulfúrico y agua. En la troposfera, en cambio, son comunes las partículas compuestas por sulfatos, nitratos, trazas de metales y carbón. En las áreas marinas dominan las partículas de sal marina. A esta situación hay que agregar las

partículas emitidas directamente y en grandes cantidades en las distintas capas de la atmósfera antes mencionadas, como por ejemplo, provenientes de combustión, en donde se encuentran hollín, aluminio y óxidos metálicos (Ravishankara, 1997).

Los compuestos orgánicos no volátiles adsorbidos sobre superficies pueden reaccionar con oxidantes y radicales atmosféricos que colisionen sobre estas superficies. Estas reacciones pueden incluso determinar la ruta de degradación atmosférica de un compuesto dado y el tiempo de vida media de la materia orgánica adsorbida sobre la superficie (Bertram, 2001; Ellison, 1999; Fuzzi, 2002; Jang, 2002; Kleindienst, 2004; Moise, 2002a; Thornberry, 2004; Schuetze, 2002; Stewart, 2004; Sumner, 2004; Usher, 2003). Distintos contaminantes, como por ejemplo los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y pesticidas, son capaces de reaccionar con las especies reactivas OH^\bullet , O_3 , NO_3 y NO_2 para producir compuestos fotoquímicamente activos, como HONO y aldehídos, que podrían afectar las propiedades ópticas de las partículas atmosféricas (Rudich, 2003).

En marcado contraste con las técnicas desarrolladas para el estudio de las reacciones en fase gaseosa, entre las cuales hay un acuerdo del 15 % en las constantes de reacción medidas en diferentes laboratorios y cuya teoría es sólida, todavía no está bien esclarecido cual es el mecanismo que dirige una reacción heterogénea. Sumado a esto, se debe considerar que las superficies varían como resultado de la reacción química en sí y que estas variaciones afectan tanto a la reactividad como al mecanismo por el cual se desarrolla cada reacción. Un fenómeno bien estudiado es la saturación de la superficie, o sea, la reacción completa de las especies o sitios reactivos en la superficie y que implica el detenimiento de la reacción. Otro proceso que afectaría una reacción heterogénea es la reestructuración de la superficie debido a la adsorción de las especies presentes originalmente en la fase gaseosa. Este fenómeno es difícil de predecir en el laboratorio debido a que las condiciones experimentales difieren ampliamente de las atmosféricas. Otra clase de fenómenos de origen fotoquímico ha sido descrita en estudios recientes sobre numerosos compuestos aromáticos sustituidos (Canonica, 1995; George, 2005), en donde se han marcado discrepancias entre el comportamiento observado en los ensayos de laboratorio y el observado en el medio ambiente. Bajo condiciones controladas, estos compuestos reaccionan lentamente con oxidantes gaseosos típicos y presentan bandas de absorción UV/vis débiles en el espectro solar. Por otro lado, una fuente diurna de HONO, aun no esclarecida, fue registrada en varios experimentos de campo. La explicación a estas observaciones ha sido atribuida a procesos multimoleculares fotoinducidos basándose esta afirmación en el conocimiento de la presencia de numerosos compuestos aromáticos sustituidos no volátiles que se encuentran sobre o dentro de partículas

de aerosoles troposféricos (Seinfeld, 1998). Ciertos compuestos orgánicos naturales fotosensibles (*photosensitizers*) tendrían la capacidad de actuar como fotoinductores en reacciones de oxidación atmosféricas (Nieto-Gligorovski, 2008). George et al. (2005) han comprobado que la irradiación con luz de longitud de onda entre 300 a 420 nm aumenta el grado de la oxidación degradativa producida por NO₂ de fenoles sustituidos en presencia de ácido 4-benzoilbenzoico (4-BBA), tanto en soluciones acuosas como sobre superficie de aerosoles.

La compleja composición química de las partículas atmosféricas, la presencia de radiación solar y de oxidantes atmosféricos en fase gaseosa generan un campo apropiado para el desarrollo de procesos multimoleculares fotoinducidos.

3.1.1-Coeficiente de captura de una especie en fase gaseosa sobre una superficie

El coeficiente o grado de captura neto (γ_{net}) o “*uptake*” de una especie en fase gaseosa sobre una superficie por unidad de volumen puede ser descrito en términos de la constante de primer orden (k_s) asociada a la disminución de la concentración del compuesto gaseoso como resultado de la interacción con una superficie. El coeficiente γ_{net} representa la fracción del número total de colisiones moleculares sobre la superficie que conducen a una disminución neta de la concentración del compuesto en la fase gaseosa y describe la probabilidad de la reacción.

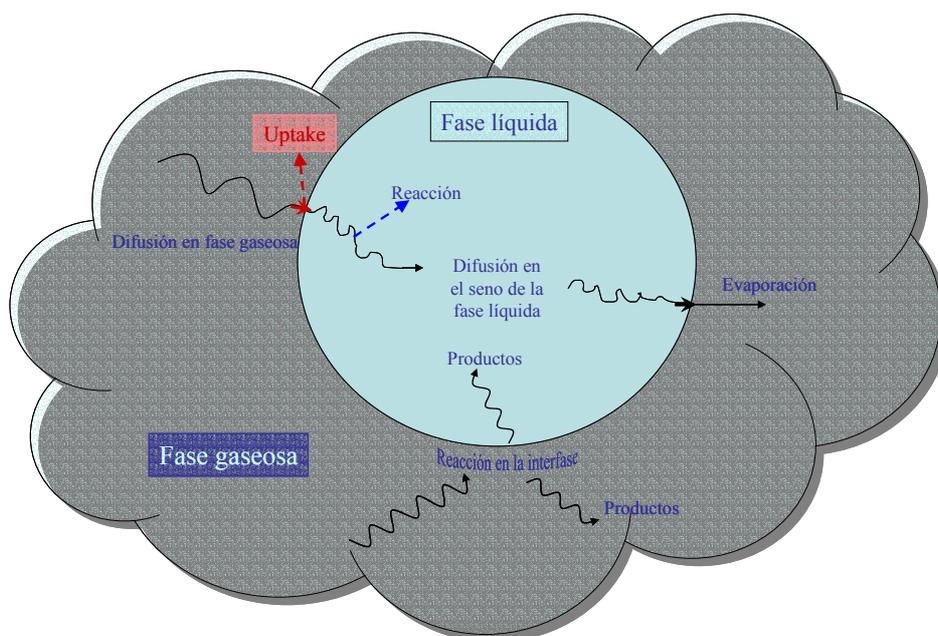


Figura 3-1: Esquema general de los procesos que contribuyen al *uptake* neto de una especie gaseosa en fase líquida (Finlayson-Pitts, 2000).

La naturaleza de la reacción que conduce a la disminución de la concentración del compuesto en la fase gaseosa puede ser física (o reversible) o química (o irreversible). Sin embargo el *uptake* neto es usualmente determinado por varios procesos simultáneos, como por ejemplo difusión en la fase gaseosa, evaporación, reacción química, etc. (Figura 3-1).

A continuación se describen varios términos y símbolos, que se usan para designar estos procesos:

La probabilidad de reacción en superficie, γ_{sup} , es la fracción neta de colisiones de moléculas en la fase gaseosa sobre la fase condensada que conducen a la captura o *uptake* irreversible de la especie gaseosa debido a una reacción química. También denominado Φ , significa la probabilidad de la reacción química.

El coeficiente de acomodación de masa, α , es la fracción de colisiones de moléculas en la fase gaseosa sobre la fase condensada que resulta en la disminución de la concentración del gas en la fase condensada. Es la probabilidad de que una molécula que choca contra la superficie se desplace dentro de la fase condensada. No es un *uptake* neto porque no considera la reevaporación del gas desde la fase condensada.

La probabilidad de captura neta, γ_{net} , es la relación entre el grado de pérdida de moléculas de gas en la superficie normalizado al número de colisiones gas-superficie. Debido a que es la variable que se mide en los ensayos de laboratorio, se denomina también γ_{meas} (del inglés *measured*).

En un ensayo típico de laboratorio se mide la captura neta de una especie gaseosa en presencia de una fase condensada, de la cual se conoce el volumen o la superficie. Los procesos que deben tenerse en cuenta al analizar una medida de *uptake* son: difusión de la especie de interés en la fase gaseosa, difusión hacia la superficie, difusión en la fase condensada (solo en caso de líquidos) y reacción química, ya sea en el seno de la fase condensada o en la interfase misma.

Los experimentos cinéticos sobre monocapas orgánicas y líquidos llevados a cabo por Rudich et al. (2003) permiten diferenciar entre el *uptake* de ozono confinado solo a la primer capa de moléculas de una superficie orgánica (Figura 3-2) y el que se produce en el seno de un líquido.

Ensayos con modelos de aerosoles conteniendo compuestos orgánicos insaturados demostraron que la vida media de ozono en la atmósfera puede ser aproximadamente de 100 días, valor comparable con la vida media calculada a partir de ensayos fotoquímicos (150 días). Estos resultados sugieren que la pérdida de ozono en la troposfera debido a reacciones

sobre la superficie de esta clase de partículas puede ser una ruta importante de su degradación y a su vez fuente de nuevas especies químicas tanto en fase gaseosa como sobre o en los aerosoles.

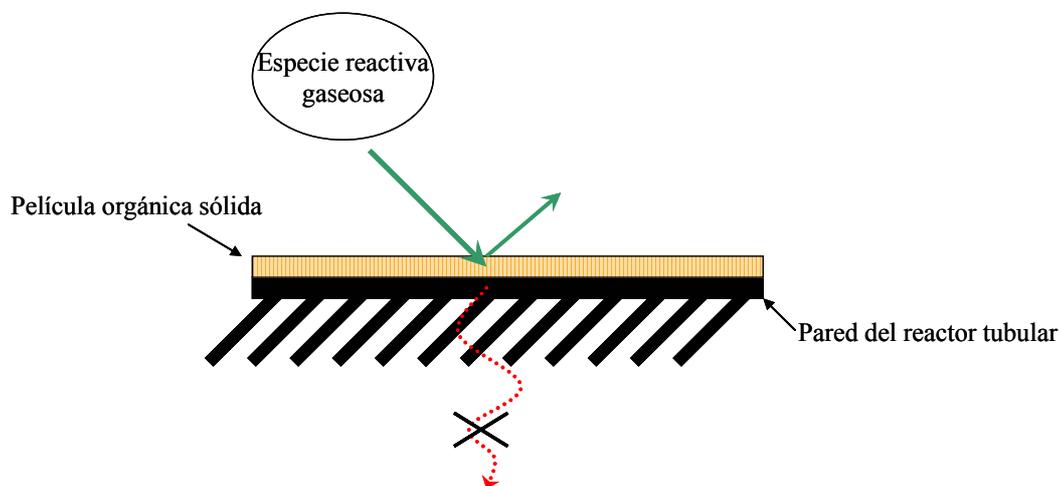
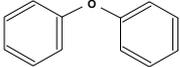
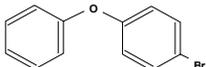
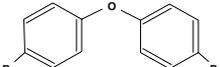
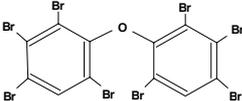


Figura 3-2: Representación esquemática de una reacción heterogénea sobre una superficie orgánica sólida. El *uptake* se confina a la superficie, debido a que la difusión de la especie gaseosa en la película orgánica es considerada muy lenta para afectar la concentración de la especie en la superficie (Ravishankara, 1997).

3.2-Materiales

Los compuestos orgánicos estudiados fueron octadecilvinil éter (ODVE, 85 %, ≤ 15 % de hexadecilvinil éter, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania), compuesto modelo del grupo de los vinil éteres y una serie de difenil éteres con distinto grado de bromación: difenil éter (DPE, 99% Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania), 4-bromodifenil éter (BDE3, 99% Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania, Lo SO2493-042), 4,4'-dibromodifenil éter (BDE15, 99%, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania Lo14976-242) y 2,2',3,3',4,4',6,6'-octabromodifenil éter (BDE197, Great Lakes (DE 79) 80191635) (Tabla 3-1). El ácido 4-benzoilbenzoico (4-BBA, 99%, Sigma Aldrich, Steinheim, Alemania) fue utilizado como fotocatalizador.

Tabla 3-1: Compuestos orgánicos estudiados en reacciones heterogéneas con ozono.

Compuesto	Estructura química	N° CAS	PM	Pv (mbar)
ODVE Octadecil vinil éter	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$	930-02-9	293,5	$4,1 \cdot 10^{-4}$ (25 °C) ^a
DPE Difenil éter		101-84-8	170,21	$2,7 \cdot 10^{-2}$ (20°C) ^b
BDE 3 4-bromodifenil éter		101-55-3	249,10	$\approx 10^{-3}$ (25°C) ^{c*}
BDE 15 4,4'-dibromodifenil éter		2050-47-7	328,00	$8,8 \cdot 10^{-5}$ (25°C) ^b
BDE 197 2,2',3,3',4,4',6,6'- octabromodifenil éter		32536-52-0	801,38	$6,6 \cdot 10^{-8}$ (21°C) ^d

a: Syracuse Research Corporation, PhysProp Database: Neely, W.B., Blau, G.E., 1985.

b: International Programme on Chemical Safety (IPCS) and the Commission of the European Communities (CEC), 2001. <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0791.htm>.

c: Wong (2001).

d: European Commission (2005).

*valor correspondiente a los monobromodifenil éteres BDE-1 (2-bromodifenil éter) y BDE-2 (3-bromodifenil éter) (Wong, 2001).

3.3-Sección experimental

3.3.1-Preparación de la película orgánica sólida

Distintos volúmenes de soluciones de estos compuestos (Tabla 3-1) fueron depositados en las paredes internas de un tubo de vidrio Pyrex tubular de 20 cm. de longitud y 1,1 cm. de diámetro interno (volumen interno = 19 cm³, S/V = 3,64 cm⁻¹), el cual fue rotado hasta evaporación del solvente a fin de lograr una película homogénea del compuesto estudiado (George, 2005). A continuación, el tubo de Pyrex recubierto con la película orgánica sólida fue calentado durante 3 minutos a 100°C para lograr la evaporación completa del solvente antes de su instalación en el reactor tubular horizontal. Antes de su utilización, el tubo de Pyrex fue tratado con solución acuosa de NaOH conc. seguido de varios lavados con solución acuosa de HCl dil.

Para el estudio del efecto de radiación y de fotosensibilización sobre el coeficiente de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas, se prepararon soluciones mixtas conteniendo cada

uno de los BDEs y 4-BBA (Tabla 3-2), en relación de concentración molar aproximada de 1:1. Distintos volúmenes de estas soluciones fueron depositados sobre las paredes del tubo reactor como se indicó previamente. Las soluciones fueron almacenadas en la oscuridad a 4°C.

Tabla 3-2: Concentración de las soluciones utilizadas para la preparación de las películas orgánicas sólidas de los compuestos estudiados en ausencia y en presencia de 4-BBA. Superficie interna del reactor tubular=69,11 cm².

Compuesto	Solvente	Concentración en solución (mg ml ⁻¹)	Concentración superficial (mg cm ⁻²)
ODVE	hexano	0,30 ± 0,01	(8,7 ± 0,3) 10 ⁻⁴
DPE	acetona	0,96 ± 0,02	(2,78 ± 0,05) 10 ⁻³
		0,70 ± 0,01	(2,03 ± 0,05) 10 ⁻³
		0,55 ± 0,01*	(1,59 ± 0,04) 10 ⁻³
BDE 3	acetona	0,3 ± 0,1	(4 ± 1) 10 ⁻⁴
		0,3 ± 0,1	(4 ± 1) 10 ⁻⁴
		0,27 ± 0,01*	(3,9 ± 0,1) 10 ⁻⁴
BDE 15	acetona	0,33 ± 0,01	(9,6 ± 0,3) 10 ⁻⁴
		0,33 ± 0,01	(9,6 ± 0,3) 10 ⁻⁴
		0,37 ± 0,01*	(1,1 ± 0,3) 10 ⁻³
BDE 197	acetona:hexano 1:1	0,59 ± 0,01	(1,7 ± 0,2) 10 ⁻³
		0,59 ± 0,01	(1,7 ± 0,2) 10 ⁻³
		0,31 ± 0,01*	(9,0 ± 0,3) 10 ⁻⁴

* concentración de 4-BBA

3.3.2-Reactores tubulares de flujo

Los reactores tubulares de flujo se han usado tradicionalmente para determinar constantes de reacción de una gran variedad de reacciones químicas en fase gaseosa, especialmente con radicales libres como intermediarios. Recientemente se han utilizado para determinar constantes de reacción en fase heterogénea o multifásicas, ya sea películas líquidas, gotas, sólidos depositados sobre las paredes del reactor o aerosoles. Las escalas de tiempo en estos ensayos son relativamente largas, varios segundos, en comparación con células de Knudsen (milisegundos).

En escala de laboratorio, las monocapas orgánicas comerciales (SAM: *Self-Assembled Monolayers*) son modelos ideales para el estudio de reacciones heterogéneas, debido al alto

grado de orden molecular, la geometría bien definida y la posibilidad de ser analizadas antes y después de una reacción química. Sin embargo, estos modelos difieren ampliamente del tipo de ordenamiento que las moléculas orgánicas presentan sobre la superficie de partículas atmosféricas. Un film orgánico sólido depositado sobre las paredes del tubo reactor puede simular más eficientemente la superficie de aerosoles atmosféricos. Rudich et al. (2003) han sugerido el estudio de reacciones heterogéneas sobre películas orgánicas sólidas como el mejor modelo para caracterizar a este tipo de reacciones.

Las paredes internas del reactor tubular pueden ser cubiertas por una película sólida del compuesto orgánico de interés (fase condensada), mientras que la especie reactiva en fase gaseosa es inyectada dentro del sistema a través de un tubo inyector móvil. Conforme se desplace el extremo del tubo inyector dentro del tubo reactor, se incrementa el tiempo de residencia (ecuación 29) del gas dentro de él. Como resultado del aumento del tiempo de residencia de una molécula en fase gaseosa en el reactor, se eleva la probabilidad de esa molécula de colisionar sobre las paredes del tubo reactor.



Figura 3-3: Reactor tubular de flujo. Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (LACE), Lyon, Francia.

La evolución de una molécula sobre la superficie de la fase condensada dependerá de las características particulares del sistema en estudio. En esta clase de ensayos de laboratorio el parámetro mensurable es la variación neta de la concentración de una especie en fase gaseosa en función de su tiempo de residencia (parámetro variable) en el reactor tubular. El tiempo de

residencia t se calcula a partir de la relación entre la posición del extremo del tubo inyector (P , cm) y la velocidad del gas (v , $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) (ecuación 29):

$$t = P / v \quad (29)$$

La constante de pseudo-primer orden, k_s , para la reacción estudiada se define como la relación semilogarítmica entre el cambio en la concentración de la especie reactiva en fase gaseosa y el tiempo de residencia de dicha especie en el reactor (ecuación 30):

$$\ln (c_0/c) = k_s t \quad (30)$$

donde c es la concentración de la especie reactiva en fase gaseosa a la salida del reactor después de permanecer un tiempo de residencia t en él y c_0 es la concentración de la especie en fase gaseosa que ingresa al reactor. Los coeficientes de captura fueron calculados a partir de la constante de pseudo-primer orden, k_s (ecuación III-6, Anexo III).

En este trabajo fueron determinados los coeficientes de captura o *uptake* de ozono sobre películas sólidas de compuestos orgánicos oxigenados y bromados en un reactor de flujo tubular horizontal (Figura 3-3) acoplado en línea a un detector fotométrico (UV) de ozono (Thermo Electron Corp., 49C O₃ Analyzer). El tiempo de respuesta del detector de ozono fue de 20 segundos, la precisión de 1 ppb y límite de detección de 1 ppb.

Un generador de ozono (SOG-1, Itf-Labortechnik, modelo 91-0066-02, 0,5 L/min., 0,8 ppm límite superior) fue utilizado para producir ozono a partir de aire líquido sintético (Alphagaz). La concentración a la salida del generador debió ser diluida con nitrógeno (Alphagaz) a fin de obtener una concentración adecuada de ozono en el reactor tubular. Los flujos de aire y nitrógeno fueron determinados por controladores electrónicos de flujo de masa (Brooks Instrument Division, Emerson Electric Co, modelo 5850S, 0-100 y 0-1000 cm^3 estándar /min, $\pm 1\%$ exactitud). La mezcla gaseosa fue introducida en el reactor tubular mediante un tubo inyector móvil de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno (Figura 3-4).

La concentración de ozono en estos ensayos fue monitoreada constantemente y se mantuvo en el rango de $2,09 \times 10^{12}$ - $7,40 \times 10^{12}$ moléculas cm^{-3} (84-300 ppb) dentro del reactor tubular. La velocidad de la fase gaseosa en el reactor se mantuvo entre 1,96 y 3,70 cm s^{-1} . Las experiencias se llevaron a cabo a presión atmosférica y el reactor tubular se mantuvo a temperatura constante (20°C) mediante un baño termostático de agua (Figura 3-5). El grado

de captura de ozono sobre las paredes del tubo reactor fue determinado en experiencias sin compuestos orgánicos presentes.

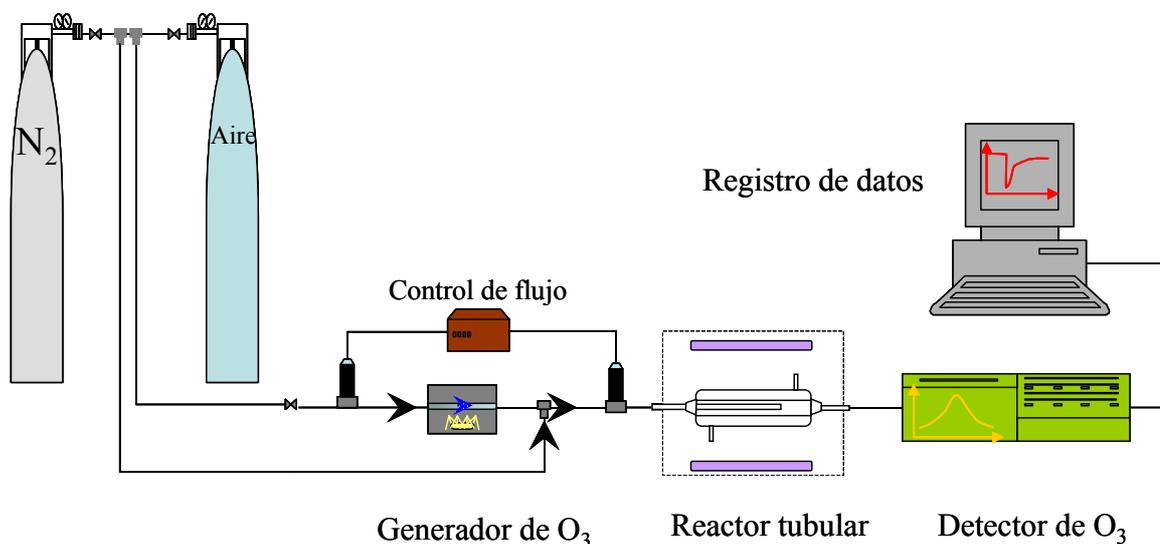


Figura 3-4: Esquema del sistema montado para determinar el grado de pérdida de ozono con distintos compuestos orgánicos.

Para la determinación del efecto de la radiación UV/vis sobre el grado de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas, el reactor tubular fue irradiado utilizando 7 lámparas Philips (Modelo TL-D 15W, *Blacklight*, rango 315-400 nm) dispuestas alrededor del tubo reactor a una distancia de 20 cm.

En el anexo III se resume la teoría aplicada a los sistemas de reactores tubulares de flujo, el cálculo del coeficiente de difusión binario de ozono y las correcciones por difusión para el cálculo de la constante de velocidad de pseudo-primer orden, k_s .

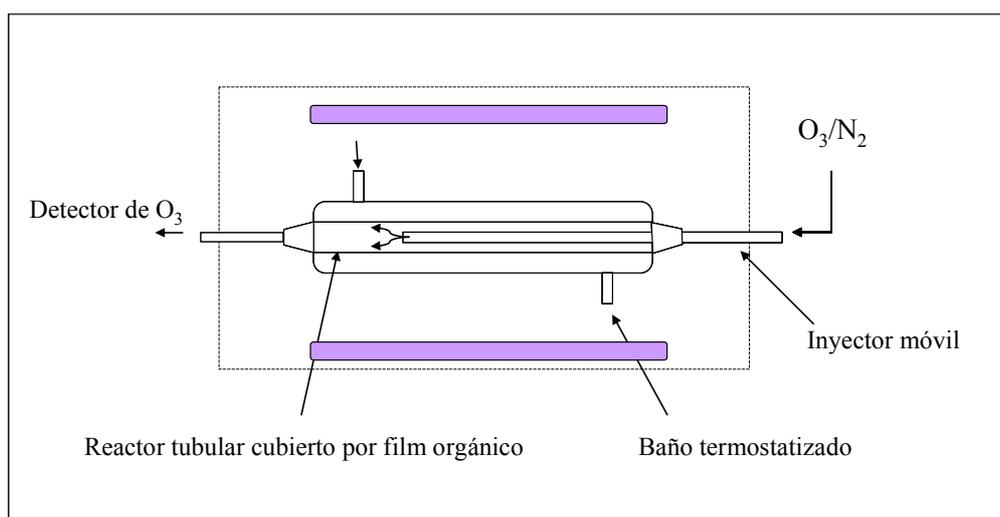


Figura 3-5: Esquema del reactor tubular de flujo utilizado en este estudio

En la Tabla 3-3 se presenta el rango de velocidades de gas definido por las condiciones experimentales seleccionadas y el correspondiente rango del número de Reynolds. Se demuestra que para todas las experiencias, se cumplen las condiciones de flujo laminar dentro del reactor tubular ($Re < 2100$).

Tabla 3-3: Límites superior e inferior de velocidad del gas (v) en las condiciones experimentales de este trabajo y valores respectivos del número de Reynolds.

	v (cm s^{-1})	Re
Mínimo	1,96	14,18
Máximo	3,70	26,78

3.4-Resultados

3.4.1-Generalidades

En esta sección se presentan las variaciones de la concentración de ozono en fase gaseosa en función del tiempo con distintas posiciones del extremo del tubo inyector móvil dentro del reactor para una misma película de cada uno de los compuestos analizados. Los compuestos orgánicos se depositaron en forma de película orgánica sobre las paredes del tubo reactor (sección 3.3.1). Las constantes de pseudo-primer orden superficial (k_s) para las reacciones de ozono en fase gaseosa sobre las películas orgánicas sólidas fueron calculadas a partir de las pendiente de los gráficos del $\ln(c_0/c)$ vs el tiempo de residencia (ecuación 30). Los respectivos coeficientes de captura fueron calculados según la ecuación III-6 del Anexo III.

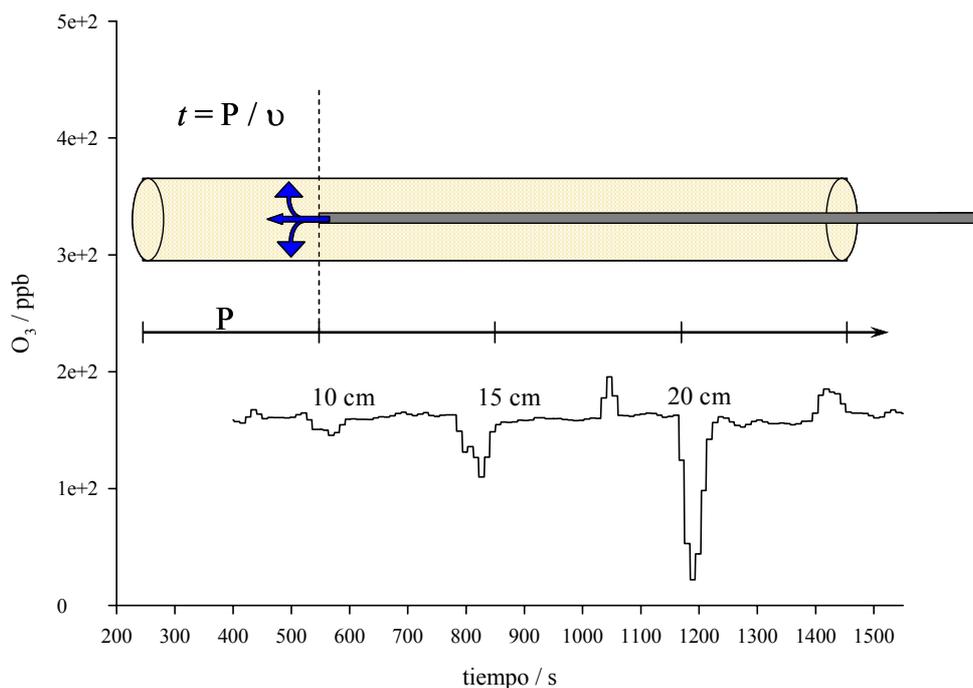


Figura 3-6: Concentración de ozono (ppb) en función del tiempo de residencia (t) para distintas posiciones (d) del extremo del tubo inyector en el reactor tubular y en ausencia de película orgánica sólida. Las variaciones observadas en la concentración de ozono se asocian a perturbaciones del flujo estacionario generadas por el movimiento el tubo inyector. v : velocidad del gas (cm s^{-1})

El grado de pérdida de ozono sobre las paredes del tubo reactor puede ser despreciado (Figura 3-6), ya que no se detecta disminución en la concentración de ozono a la salida del tubo

reactor con el aumento del tiempo de residencia en el sistema en ausencia de compuestos orgánicos.

Los perfiles de la variación de la concentración de la especie reactiva en fase gaseosa en experimentos diseñados para determinar coeficientes de captura sobre superficies pueden clasificarse en tres grupos según la forma de la dependencia en función del tiempo de exposición, que dependen, a su vez, de la naturaleza de la interacción gas-superficie (Figura 3-7).

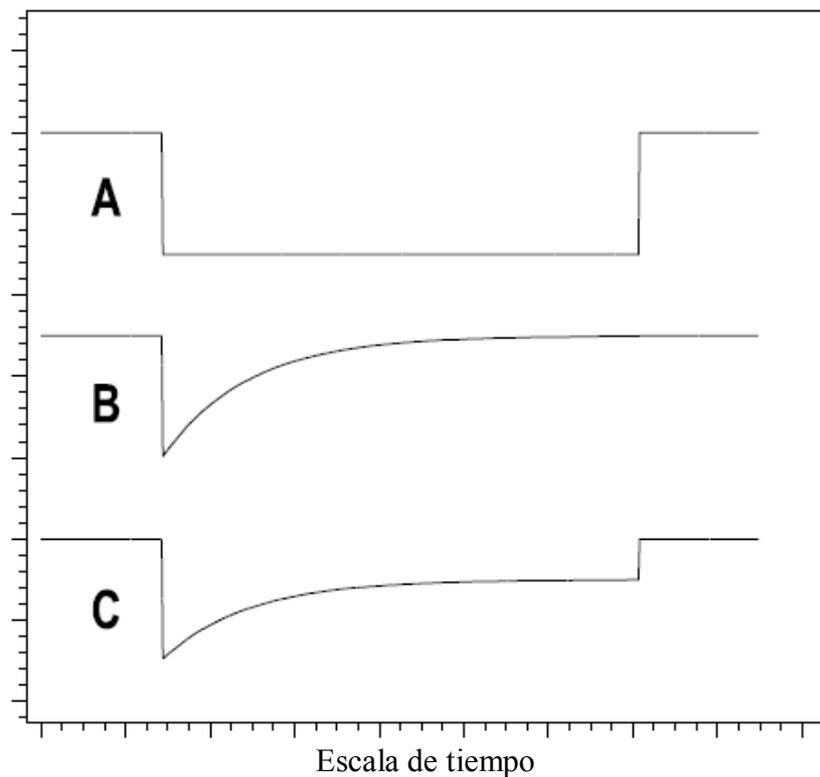


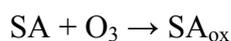
Figura 3-7: Perfiles típicos de variación de concentración de una especie reactiva en fase gaseosa en contacto con una superficie sólida en función del tiempo de interacción. A: captura independiente del tiempo de reacción sin modificación de la superficie, B: captura dependiente del tiempo de reacción, proceso irreversible o en equilibrio, C: captura dependiente del tiempo de reacción, proceso reversible o catalítico (Hanisch, 2003).

Perfiles típicos

En la parte A de la Figura 3-7 se presenta un perfil típico de captura irreversible sin pasivación de la superficie, no dependiente del tiempo de interacción gas-superficie, y en donde no se aprecia ningún cambio de composición de la superficie o de la concentración de un segundo reactivo sobre la superficie durante el tiempo de la experiencia. En B, se muestra

un perfil con captura inicial elevada, que disminuye en función del tiempo de interacción gas-superficie hasta alcanzar la posición inicial (captura = cero) a tiempos prolongados de exposición. Este comportamiento puede ser explicado por dos fenómenos:

a-La remoción completa de sitios activos presentes en la superficie debido al transcurso de una reacción irreversible, específicamente, la oxidación de los dobles enlaces (SA= sitio activo, SA_{ox} = sitio activo oxidado).



La velocidad de esta reacción es de segundo orden total y de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos. Queda definida como $-d[O_3] / dt_{exp}$ con t_{exp} = tiempo de exposición sobre la superficie (ecuación 31):

$$-d[O_3] / dt_{exp} = k_r [O_3] [SA] \quad (31)$$

Si se considera la variación de la concentración de ozono inicial en función del tiempo de exposición a la superficie de la forma $\ln (c_0/c)$ vs. t_{exp} , se obtiene una dependencia lineal. La pendiente de esta recta se define como una constante de velocidad de pseudo-primer orden (= $k_r [SA]$), ya que considera concentración constante de sitios activos. La constante de velocidad, k_r , se obtiene al multiplicar la pendiente del gráfico $\ln (c_0/c)$ vs. t_{exp} por $[SA]$ en la superficie.

b-La saturación de la superficie durante un proceso reversible que alcanzó su posición de equilibrio. El tiempo dependerá de la concentración de la especie reactiva en fase gaseosa y del área del reactivo sólido disponible para la reacción.

La situación descrita en C muestra una captura inicial elevada que decrece con el tiempo de interacción hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio pero distinta de cero. La concentración de la especie reactiva en fase gaseosa no alcanza nunca la concentración inicial (captura reactiva). Este perfil depende del tiempo de exposición de la superficie a la especie reactiva gaseosa y del área expuesta del reactivo sólido. Se explica por la presencia de diferentes sitios de interacción (químicos o físicos) en la superficie, uno de los cuales tiene capacidad catalítica y se regenera en escalas de tiempos menores al tiempo de la experiencia.

3.4.2-Coeficiente de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas en oscuridad

3.4.2.1- Octadecil vinil éter (CAS 930-02-9)

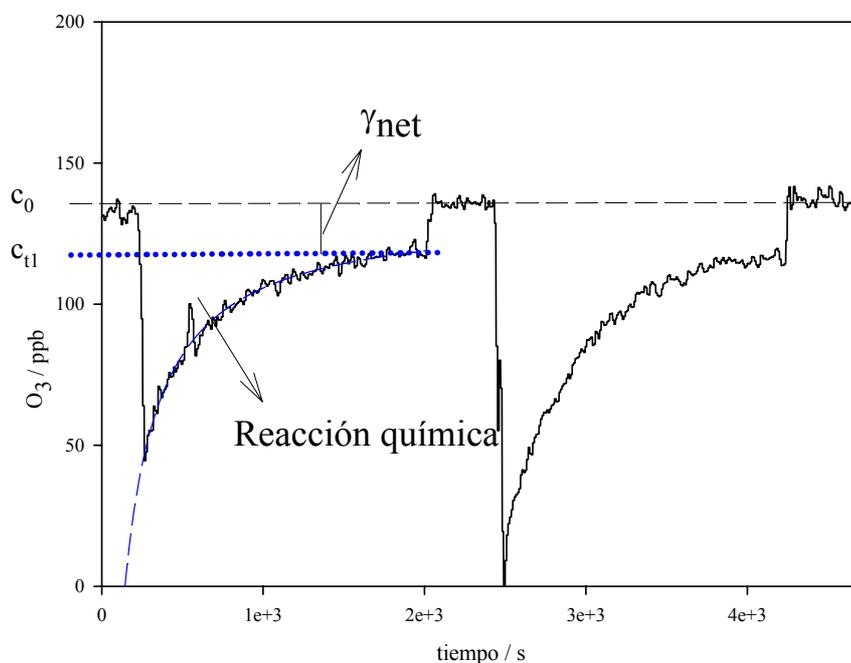


Figura 3-8: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de ODVE para distintos tiempos de residencia en el reactor tubular. En la figura se detalla la disminución de la concentración de ozono para un tiempo de residencia de 2,71 s (posición del inyector = 15 cm; $v = 3,68 \text{ cm s}^{-1}$), concentración inicial (c_0) = 135 ppb, concentración al tiempo t_1 (c_{t1}) = 118 ppb.

La superficie de la película de ODVE reacciona con ozono en fase gaseosa generando un perfil de captura reactivo, tipo C (Figura 3-8). Para distintas posiciones del extremo del tubo inyector móvil (5, 10 y 20 cm) se observa una alta reactividad inicial que decrece en el tiempo de exposición de la fase gaseosa sobre una misma superficie orgánica. Se observa que la concentración de ozono no llega a alcanzar la concentración inicial ($C_0 > C_t$) en presencia de película orgánica, a partir de lo cual se puede calcular la constante de pseudo-primer orden, k_s (ecuación 31).

La molécula de ODVE posee estructura anfífilica, con una larga cadena hidrocarbonada y un extremo polar debido a la presencia de la función vinoxi. Los sitios activos superficiales se generan por la presencia del doble enlace sobre la superficie que se desactivan a medida que avanza la reacción química. La disminución inicial de la concentración de ozono muestra una dependencia logarítmica en función del tiempo de exposición del gas a la película orgánica (Figura 3-9) poniendo en evidencia el desarrollo de una reacción química (ecuación 31). Se

desprecia la difusión de la molécula de ozono hacia el seno de la película orgánica sólida (Moise, 2002b).

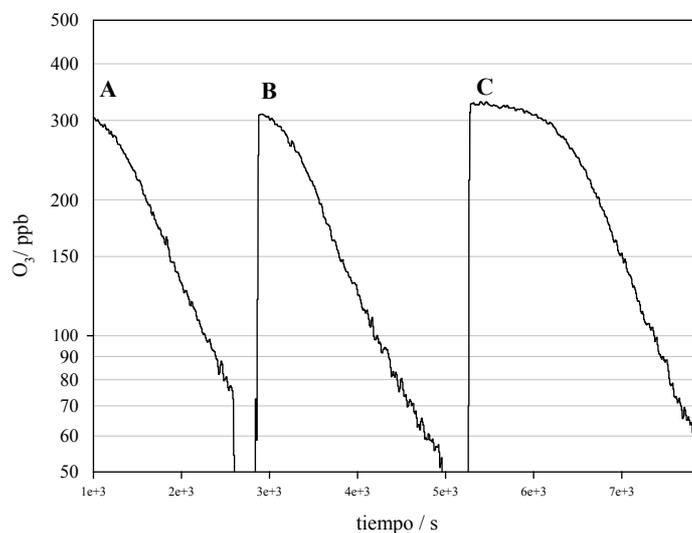


Figura 3-9: Perfiles logarítmicos de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en función del tiempo de exposición sobre una superficie sólida de ODVE. A y B: superficie de la película orgánica de 17,28 cm², C: superficie de la película orgánica de 34,56 cm².

3.4.2.1.1- Cálculo de k_s y γ_{net}

A partir de los datos experimentales de la variación de la concentración de ozono en función del tiempo de residencia en el reactor tubular, se estimaron los valores para la constante de pseudo-primer orden superficial (k_s) de $(0,039 \pm 0,004) \text{ s}^{-1}$ a 20°C y para el coeficiente de captura reactivo (γ_{net}) de $(1,2 \pm 0,1) 10^{-6}$ (Figura 3-10 y ecuaciones 30 y III-6 del Anexo III). El valor de k_s fue corregido como se menciona en el Anexo III.

3.4.2.1.2- Estimación de la constante de velocidad de segundo orden, k_r

La disminución inicial de la concentración de ozono en fase gaseosa demuestra consumo de ozono debido a reacción química sobre la superficie de la película orgánica. Consecuentemente, los sitios activos superficiales serán consumidos durante la reacción de ozonólisis. Por lo tanto para el estudio cinético de la reacción química se debe considerar solamente la variación inicial de la concentración de ozono, la cual será proporcional a la concentración de dobles enlaces superficiales presentes al inicio de la reacción.

El área bajo la curva de la variación inicial de ozono en condiciones de linealidad representa el número de moléculas de ozono consumidas durante ese intervalo de tiempo por la reacción química (Figura 3-8). Bajo estas condiciones experimentales, la concentración de ozono consumida por unidad de superficie fue $(6 \pm 1) 10^{14}$ moléculas cm^{-2} .

El consumo de ozono se correlaciona además con la concentración de sitios activos en superficie que fueron pasivados por dicha reacción en el tiempo dado. Según datos cristalográficos (Fujimori, 1999), el área de una molécula de ODVE es del orden 10^{-14} cm^2 y la concentración de una monocapa de ODVE, del orden de 10^{14} moléculas cm^{-2} , La concentración de sitios activos consumidos por ozono .por unidad de superficie es del mismo orden de magnitud que la cantidad esperada para una monocapa orgánica. La concentración superficial de la película orgánica de ODVE preparada en estos ensayos fue $(8,7 \pm 0,3) 10^{-4}$ mg cm^{-2} $((1,55 \pm 0,05) 10^{20}$ moléculas cm^{-2}), seis ordenes de magnitud mayor que la concentración requerida para formar una monocapa. De estas consideraciones se puede deducir que la reacción ozono-doble enlace queda confinada a la superficie orgánica y se confirma que la difusión hacia el seno de fase sólida no juega un papel relevante en estas condiciones experimentales.

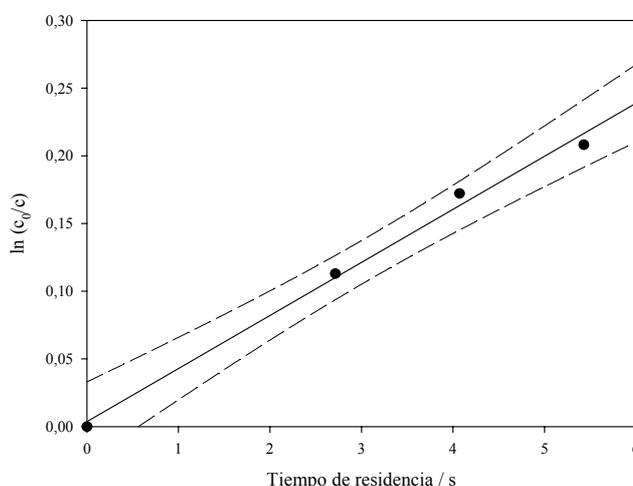


Figura 3-10: Representación de la variación del logaritmo natural de la concentración de ozono en función del tiempo de residencia en el reactor tubular recubierto de una película sólida de ODVE. Línea sólida: Recta de regresión lineal por cuadrados mínimos ($r^2 = 0,993$), línea de trazos: intervalo de confianza (95%).

Del análisis de las pendientes iniciales de la relación $\ln(c_0/c)$ vs. tiempo de exposición a la película orgánica sólida (Figura 3-10) se estimó el valor para la constante de velocidad de pseudo-primer orden de la reacción de ozonólisis de la superficie sólida de ODVE = $(2,6 \pm 0,4) 10^{-3}$ s^{-1} . Considerando una concentración de ODVE superficial del orden de 10^{14}

moléculas cm^{-2} , se estima un valor para la constante de velocidad de segundo orden, k_r , del orden de $10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ecuación III-1, Anexo III).

Debido a la presencia del doble enlace en la molécula de ODVE, la reacción con ozono transcurre según lo explicado en la sección 3.5.1.1. La radiación y la presencia de moléculas orgánicas fotosensibles no influirán en la reacción de ozono con compuestos vinil éteres y por ende, no fueron estudiados en este trabajo.

3.4.2.2.-POPs

En las Figuras 3-11 a 3-14 se muestran los perfiles de variación de la concentración de ozono en contacto con películas sólidas de cada uno de los BDEs estudiados. En cada experimento se expuso una misma película orgánica a ozono a distintos tiempos de residencia en el reactor tubular. En general, el grado de captura neto de ozono es mucho menor en comparación al observado en las experiencias con ODVE (Tabla 3-4). Este comportamiento se explica por la presencia de átomos de Br sobre el anillo aromático (sección 3.5.1.2), que lo desactivan para sustituciones nucleofílicas.

3.4.2.2.1-Difenil éter (CAS 101-84-8)

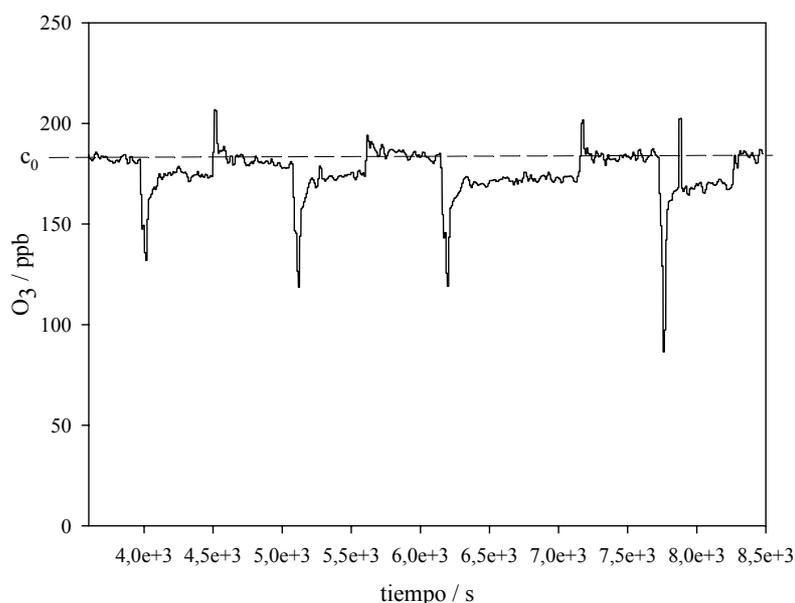


Figura 3-11: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de difenil éter (DPE) para distintos tiempos de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular, $c_0 = 161 \text{ ppb}$, $v = 2,08 \text{ cm s}^{-1}$.

3.4.2.2.2-4-Bromodifenil éter (CAS 101-55-3)

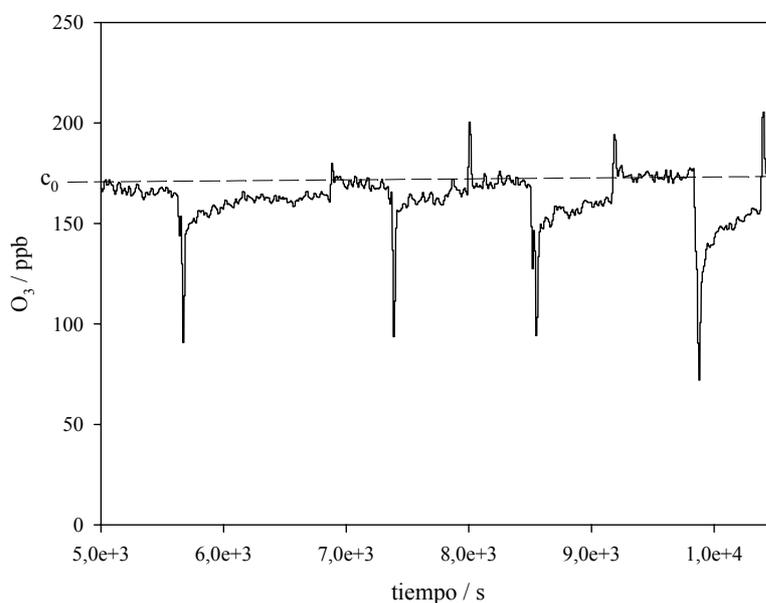


Figura 3-12: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de 4-bromodifenil éter (BDE 3) para distintos tiempos de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular, $c_0 = 170$ ppb, $v = 1,95$ cm s⁻¹.

3.4.2.2.3-4,4'-Dibromodifenil éter (CAS 2050-47-7)

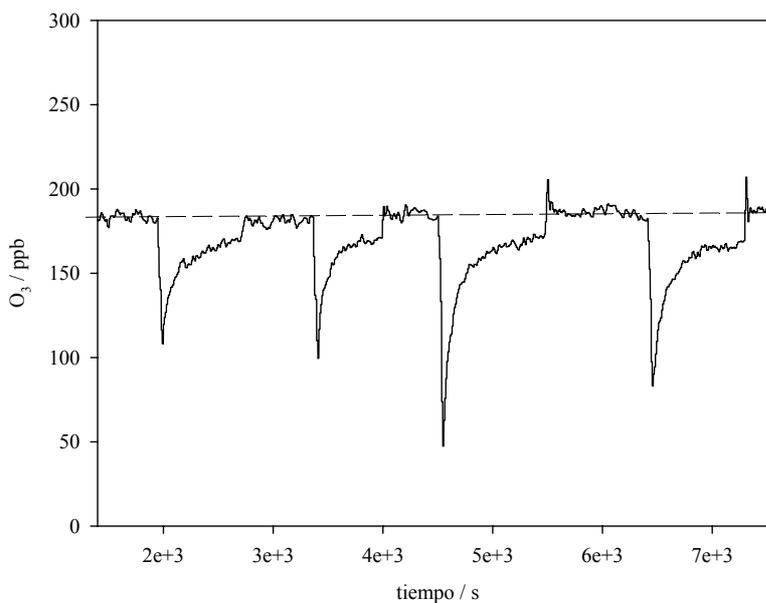


Figura 3-13: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de 4,4'-dibromodifenil éter (BDE 15) para distintos tiempos de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular, $c_0 = 130$ ppb, $v = 1,66$ cm s⁻¹.

3.4.2.2.4-2,2',3,3',4,4',6,6'-Octabromodifenil éter (CAS 32536-52-0)

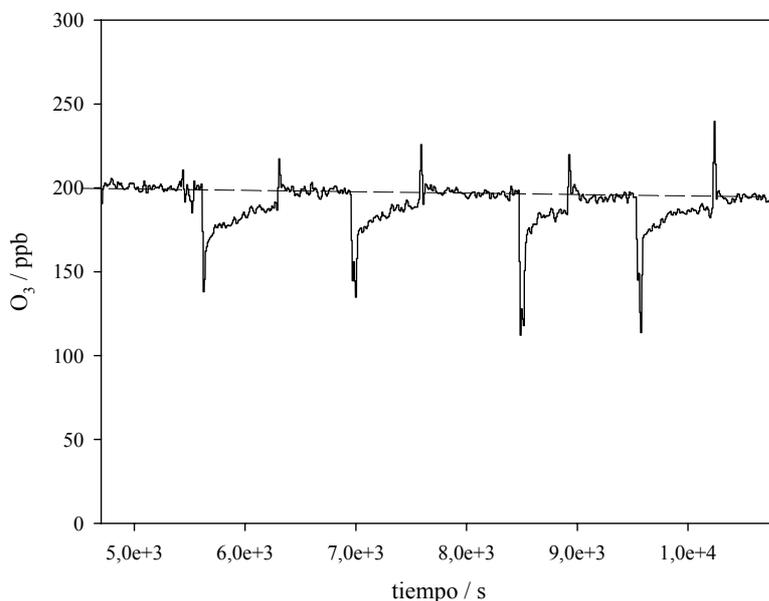


Figura 3-14: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de 2,2',3,3',4,4',6,6'-octabromodifenil éter (BDE 197) para distintos tiempos de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular, $c_0 = 198$ ppb, $v = 2,10$ cm s⁻¹.

En particular DPE, BDE 3 y BDE 197 (Figuras 3-11, -12 y -14 respectivamente), presentan un perfil con una disminución inicial leve en la concentración de ozono que se cree es debido a la perturbación del flujo laminar generada por el movimiento del tubo inyector más que al desarrollo de reacción química. La concentración de ozono se estabiliza relativamente rápido hasta alcanzar nuevamente una situación de equilibrio en el tiempo. Aunque no se alcanza el nivel original de ozono, las diferencias entre la concentración de ozono inicial y la concentración de ozono para cada posición del tubo inyector fueron muy pequeñas. Los coeficientes de captura observados son del orden de 10^{-7} , aun más bajos que los reportados para películas sólidas de alcanos (Moise, 2000). A diferencia de lo recién mencionado, BDE 15 (Figura 3-13) presenta un perfil tipo C, en donde es posible reconocer el desarrollo de una reacción química inicial. Este comportamiento se aleja del esperado según lo mostrado por los otros integrantes de la serie de BDEs analizados, si bien el coeficiente de captura calculado en este caso mantuvo el mismo orden de magnitud que los otros BDEs.

Tabla 3-4: Constantes de pseudo-primer orden (k_s) y coeficientes de captura reactiva (γ_{net}) de los BDEs y de DPE calculados en la oscuridad en reactor de flujo a 20°C.

Compuesto	k_s / s^{-1}	γ_{net} oscuridad
DPE	$0,013 \pm 0,001$	$(4,2 \pm 0,8) 10^{-7}$
BDE 3	$0,009 \pm 0,009$	$(2,8 \pm 0,6) 10^{-7}$
BDE 15	$0,010 \pm 0,001$	$(3,2 \pm 0,6) 10^{-7}$
BDE 197	$0,005 \pm 0,005$	$(1,5 \pm 0,2) 10^{-7}$

Los valores de k_s fueron corregidos según lo explicado en el Anexo III

Los BDEs muestran reactividad despreciable con ozono para las reacciones heterogéneas bajo las condiciones experimentales aquí estudiadas.

3.4.3-Coeficiente de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas: Fotosensibilización

En esta sección se analiza el efecto de radiación UV/vis en el grado de captura de ozono sobre películas sólidas mixtas de los compuestos aromáticos BDEs y de 4-BBA seleccionado como compuesto fotosensible. La elección del sistema se basa en el conocimiento de la presencia de numerosos compuestos aromáticos sustituidos no volátiles sobre o en partículas de aerosoles troposféricos (Seinfeld, 1998). 4-BBA fue seleccionado como fotocatalizador debido a su baja presión de vapor que permite la preparación de películas orgánicas sólidas estables para su posterior estudio en sistemas de flujo (Gligorovski, 2006; Nieto-Gligorovski, 2008).

El espectro de absorción UV de 4-BBA presenta una banda ancha en el rango de 300-370 nm y alto rendimiento de formación de estados tripletes excitados al ser irradiado con radiación UV.

El espectro de absorción UV/vis de la molécula de 4-BBA se muestra en la Figura 3-15. Un volumen de 1 ml de una solución de 4-BBA ($4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mg ml}^{-1}$) en acetona fue depositado sobre una ventana de vidrio de cuarzo (diámetro = 5 cm). El solvente fue evaporado a 100°C durante 2 min. El espectro de absorción UV/vis de la película sólida fue registrado en un espectrógrafo Shamrock SR303i (Andor Technology), con 0,1 nm de resolución, equipado con un monocromador triple giratorio (2400 l/mm, 68 x 68 mm). Una cámara CCD iDus (*Charge-Coupled Devices*: Dispositivos acoplados de carga eléctrica, Andor Technology) fue utilizada como detector.

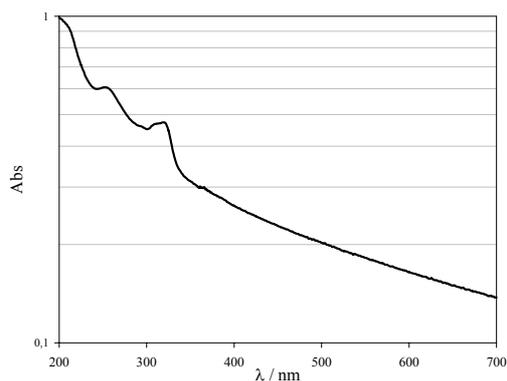


Figura 3-15: Espectro de absorción UV/vis de una película sólida de 4-BBA.

Se determinaron los coeficientes de captura de ozono sobre una película sólida de 4-BBA en oscuridad e irradiada con luz UV/vis (Figura 3-16 y Tabla 3-5) a los efectos de compararlos con los coeficientes calculados para las mezclas de este fotocatalizador con cada uno de los BDEs. El valor del coeficiente de captura de 4-BBA en oscuridad fue de $(4,8 \pm 0,1) 10^{-7}$

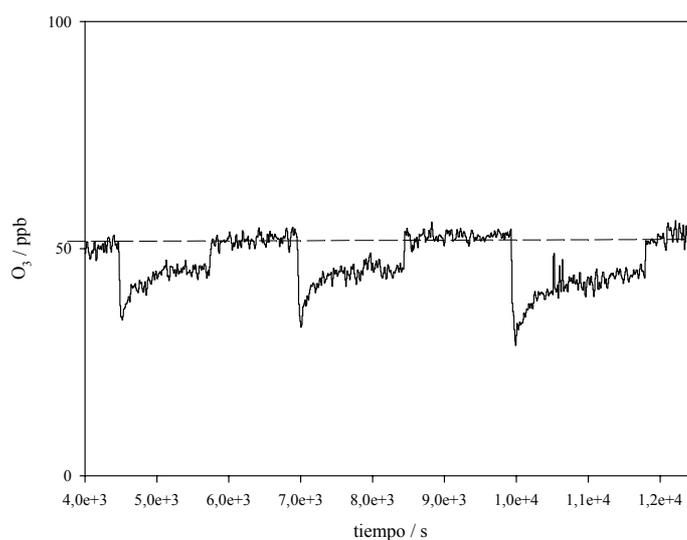


Figura 3-16: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de 4-BBA para distintos tiempos de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular, $c_0 = 50$ ppb, $v = 1,25$ cm s⁻¹.

En la Tabla 3-5 se presentan las constantes de pseudo-primer orden corregidas (k_s) y los coeficientes de captura reactiva (γ_{net}) de los BDEs y de DPE en presencia de fotocatalizador (4-BBA) y de radiación en el rango de 315-400 nm calculados en este trabajo. Los valores obtenidos demuestran que estos compuestos no generan captura reactiva de ozono bajo estas condiciones. Si bien se detecta una pérdida leve de ozono sobre la película orgánica sólida, ésta se puede atribuir a procesos de absorción de naturaleza reversible.

En la Figura 3-17 se muestra la variación de la concentración de ozono en función del tiempo de residencia en el reactor para los BDEs y para DFE en ausencia (trazo negro) y en presencia de radiación y fotocatalizador (trazo rojo). Las barras de error en los valores de la relación entre las concentraciones de ozono inicial y a tiempo de residencia t , representan los errores aleatorios en las medidas experimentales provenientes de los errores aleatorios en la medida de concentración de ozono (± 1 ppb) y en la determinación de los valores de los flujos aire y nitrógeno ($\pm 1\%$).

Tabla 3-5: Constantes de pseudo-primer orden (k_s) y coeficientes de captura reactiva (γ_{net}) de los BDEs y de DPE en presencia de radiación y de 4-BBA como compuesto fotosensible. T = 20°C.

Compuesto	k_s / s^{-1}	γ_{net}
4-BBA	$0,014 \pm 0,001$	$(4,2 \pm 0,8) 10^{-7}$
DPE	$0,022 \pm 0,002$	$(6,7 \pm 1,4) 10^{-7}$
BDE 3	$0,020 \pm 0,002$	$(6,2 \pm 1,2) 10^{-7}$
BDE 15	$0,009 \pm 0,001$	$(2,7 \pm 0,6) 10^{-7}$
BDE 197	$0,017 \pm 0,002$	$(5 \pm 1) 10^{-7}$

Los valores de k_s fueron corregidos según lo explicado en el Anexo III

Análisis estadístico

El análisis estadístico de los intervalos de confianza (95%) de las rectas de regresión lineal (Figura 3-17) demuestra que existe solapamiento de los valores obtenidos de k_s (pendientes de las rectas de la variación de la concentración de ozono en función del tiempo) para ambos grupos de experiencias (en presencia y en ausencia de fotosensibilización) (detalle no mostrado sobre el gráfico). El efecto de la fotosensibilización en la reacción de ozono sobre las películas orgánicas sólidas de estos compuestos se estudió mediante el test estadístico t de Student, para la comparación de medias de dos poblaciones pareadas. Para esto los cinco valores experimentales de los coeficientes de captura en presencia y en ausencia de fotosensibilización (Tablas 3-4 y 3-5) fueron considerados como dos grupos diferentes. El test de Student (4 grados de libertad) no mostró diferencia significativa entre las medias de ambos grupos ($T = -2,1147$, $p = 0,1019 > 0,05$). Si bien se observó una disminución de los valores de los coeficientes de captura con el aumento del número de sustituyentes Br en la molécula de BDE (Figura 3-18), no se encontró evidencia estadística significativa que demuestre un

comportamiento diferencial en el grado de captura de ozono en función del número de sustituyentes Br en estos ensayos.

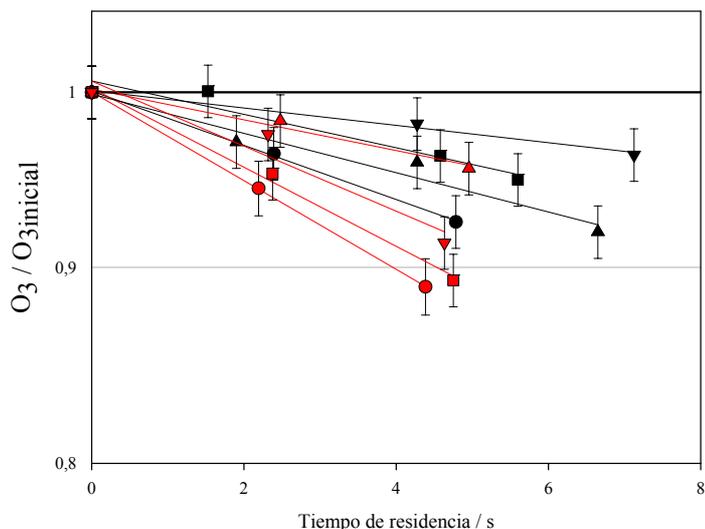


Figura 3-17: Variación relativa de la concentración de ozono en función del tiempo de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular en contacto con películas sólidas de BDEs: ●: DPE, ■: BDE 3, ▲: BDE 15, ▼: BDE 197. Símbolos rojos: mezclas BDE + 4-BBA irradiadas en el rango 315 a 400 nm. Símbolos negros: BDE. Los coeficientes de correlación de las rectas de regresión lineal por cuadrados mínimos variaron entre: $0,93 < r^2 < 0,99995$.

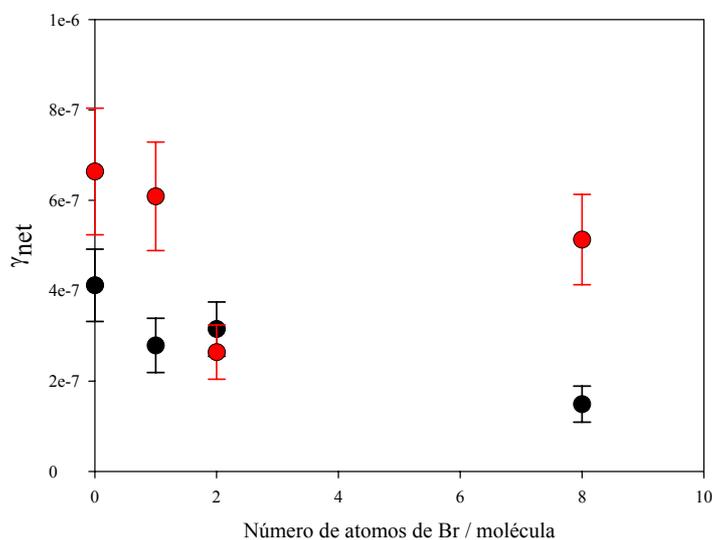


Figura 3-18: Coeficientes de pérdida neta de ozono sobre películas sólidas de BDEs en función del número de sustituyentes Br presentes en cada molécula. Símbolos negros: medidas en oscuridad, símbolos rojos: medidas en presencia de 4-BBA y radiación en el rango de 315 a 400 nm.

3.5-Discusión

3.5.1-Reacción ozono-superficies sólidas

El ozono es un importante oxidante en la troposfera y precursor del radical OH, principal responsable de la oxidación de hidrocarburos presentes en la atmósfera (Findayson-Pitts, 1997). La determinación del coeficiente de captura de ozono sobre modelos de aerosoles orgánicos y sobre películas sólidas y líquidas es uno de los procesos más estudiados en química atmosférica, junto con la identificación de productos (Alebic-Juretic, 1997; Moise, 2000; Moise, 2002b; Roeselova, 2003; Schuetze, 2002; Stewart, 2004; Sullivan, 2004; Thornberry, 2004; Tobias, 2000; Usher, 2003; entre otros)

3.5.1.1-Reacción ozono-alqueno

de Gouw et al. (1998) han demostrado que el ozono reacciona eficientemente ($\gamma \approx 10^{-2}$ - 10^{-3}) con líquidos orgánicos que contienen dobles enlaces (1-trideceno, α -pineno, tolueno, metacroleína y aceite de canola) y menos eficientemente con aldehídos y cetonas (tridecanal, 2-tridecanona; $\gamma \approx 10^{-4}$), alcanos (tridecano), alcoholes (1-tridecanol) y ácidos carboxílicos (ácido tridecanóico) ($\gamma \leq 10^{-3}$). Se observó una dependencia débil con la temperatura. El coeficiente de captura de ozono fue mayor para moléculas más pequeñas, probablemente debido a la mayor concentración de sitios activos por molécula.

Moise et al. (2000) compararon los coeficientes de captura de ozono obtenidos sobre películas líquidas de alcanos y alquenos con los obtenidos sobre películas sólidas (congeladas) de los mismos compuestos. El análisis comparativo de los resultados en ambas fases, líquidos y sólidos, permitió diferenciar la contribución a la reactividad total de los fenómenos que ocurren en el seno de la fase condensada de los que ocurren solo en la superficie. Los coeficientes de captura de los alcanos estudiados, ya sea en fase líquida o sobre la superficie de la fase sólida congelada fueron despreciables, mientras que valores de los coeficientes de capturas obtenidos para los alquenos fueron muchos más elevados ($\gamma \approx 10^{-3}$ - 10^{-4}). Más aún, los valores calculados para los coeficientes de captura de alquenos en la fase líquida fueron un orden de magnitud mayor que los calculados sobre la fase sólida congelada ($\gamma \approx 10^{-5}$). Los autores estudiaron la dependencia del coeficiente de captura de 1-hexadeceno con la temperatura y demostraron que la disminución de γ se asocia al cambio de fase. Este proceso

mostró ser reversible y fue atribuido a la solubilidad del ozono seguida de reacción química en el seno de la fase líquida. Sobre la fase sólida, se observó además que el coeficiente de captura disminuye con el tiempo, efecto atribuido a la disminución del número de dobles enlaces presentes en la superficie de la fase sólida debido a la reacción con ozono. En ensayos similares con ácidos grasos insaturados de cadenas hidrocarbonadas largas con uno y dos dobles enlaces (de origen marino y presentes en aerosoles debido a su propiedades anfífilicas) se determinó que el coeficiente de captura de ozono aumenta con el número de dobles enlaces presentes en la cadena hidrocarbonada, y en fase líquida, γ es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de los dobles enlaces en el seno del líquido, como era de esperarse en procesos reacto-difusivos. Los coeficientes de captura mostraron una drástica caída de su valor al pasar de una fase a otra, pero sin dependencia directa con la temperatura (Moise, 2002b).

Mediante estudios de espectroscopia FTIR, de Gouw et al. (1998) demostraron que la reacción de ozono con alquenos procede solamente a través de los dobles enlaces. El corrimiento y ensanchamiento de las bandas de absorción IR reportados por estos autores sugieren un aumento en el grado de desorden de la superficie inducido por la reacción química. En ensayos similares con alcanos expuestos a ozono no se detectaron cambios similares en la superficie (Moise, 2000a).

Dubowski et al. (2004) concluyen que los alquenos reaccionan con ozono sobre la superficie más rápidamente que sus análogos en fase gaseosa. Su trabajo sobre SAM de alquenos terminales de 3 y 8 carbonos indica una disminución de los dobles enlaces en superficie después de reaccionar con ozono y muestran que la molécula de ozono reacciona solo sobre la superficie. Estos autores reportan un valor de la constante de velocidad de segundo orden (k_r , $\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para la reacción de ozono en fase gaseosa sobre una monocapa de un alqueno terminal de 8 átomos de C de $(2 \pm 1) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Valores del mismo orden de magnitud fueron reportados para la reacción de ozono con benzo(α)pireno pero adsorbido sobre aerosoles ($(2,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) (Alebic-Juretic, 1990). El orden de la constante de velocidad estimado en este trabajo fue de $10^{-17} \text{ cm}^2 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ y se halla en acuerdo con valores reportados previamente para sistemas similares. Por otro lado, la película orgánica pura de ODVE presenta un bajo valor de γ_{net} reactivo ($\approx 10^{-6}$) en estas condiciones experimentales. Moise et al. (2000, 2002 y 2005) han reportado valores más elevados ($\approx 10^{-3}$ - 10^{-5}) de coeficientes de captura de ozono sobre diversos vinil éteres y alquenos, tanto en fase líquida como sólida, mientras que para alcanos, los valores reportados son del orden de 10^{-6} . La discrepancia se puede atribuir a la estructura anfífilica de la

molécula de ODVE (20 átomos de C) debido a la presencia de la larga cadena hidrocarbonada (18 átomos de C) de alto peso molecular en comparación a los compuestos por ellos analizados. La baja densidad de dobles enlaces reactivos por molécula de ODVE y la oxidación por ozono de los sitios activos superficiales generarían una película orgánica de reactividad comparable a la reportada para diversos alcanos.

En relación a los resultados obtenidos para ODVE en este trabajo, se concluye que los grupos vinilo presentes en la superficie de una película sólida de ODVE reaccionan eficientemente con ozono. Si se considera además que la concentración superficial de este tipo de compuestos sobre una partícula de aerosol troposférico será del orden de 1% (Moise, 2005), entonces es posible predecir que este tipo de compuestos no representarán una fuente de consumo relevante para el ozono troposférico. Es altamente probable que la ruta de degradación en la atmósfera sea principalmente la oxidación con ozono (Saunders, 2003).

3.5.1.2-Reacción ozono-ciclo aromático

La molécula de ozono reacciona selectivamente con compuestos aromáticos (Langlais, 1991). Mediante sustitución electrofílica, la molécula de ozono ataca los sitios de alta densidad electrónica del anillo aromático. Por lo tanto, compuestos aromáticos sustituidos por grupos donores de electrones (OH, NH₂, etc.) al sistema aromático presentarán átomos de carbono con mayor densidad electrónica en las posiciones orto y para con respecto al sustituyente mencionado. Estas posiciones son altamente reactivas con la molécula de ozono. Por el contrario, sustituyentes electrofílicos (-COOH, NO₂), tendrán un efecto desactivante sobre el sistema aromático para la reacción con ozono. En este caso el ataque de la molécula de ozono se produce sobre el átomo de carbono en posición meta con respecto al sustituyente electrofílico. Los productos primarios de la ozonólisis de compuestos aromáticos son compuestos aromáticos dihidroxilados, más susceptibles de reaccionar con ozono que el compuesto reactivo inicial. El progreso de la ozonólisis lleva a la formación de compuestos quinoídes que, mediante la abertura del ciclo aromático, producirán compuestos alifáticos con funciones carbonílicas y/o carboxílicas (Figura 3-19).

En particular, la reacción de la molécula de ozono sobre difenil éteres polibrominados (BDEs) se verá desfavorecida debido a la naturaleza electrofílica del átomo de Br. La desactivación del sistema aromático será mayor en los BDE con mayor grado de bromación.

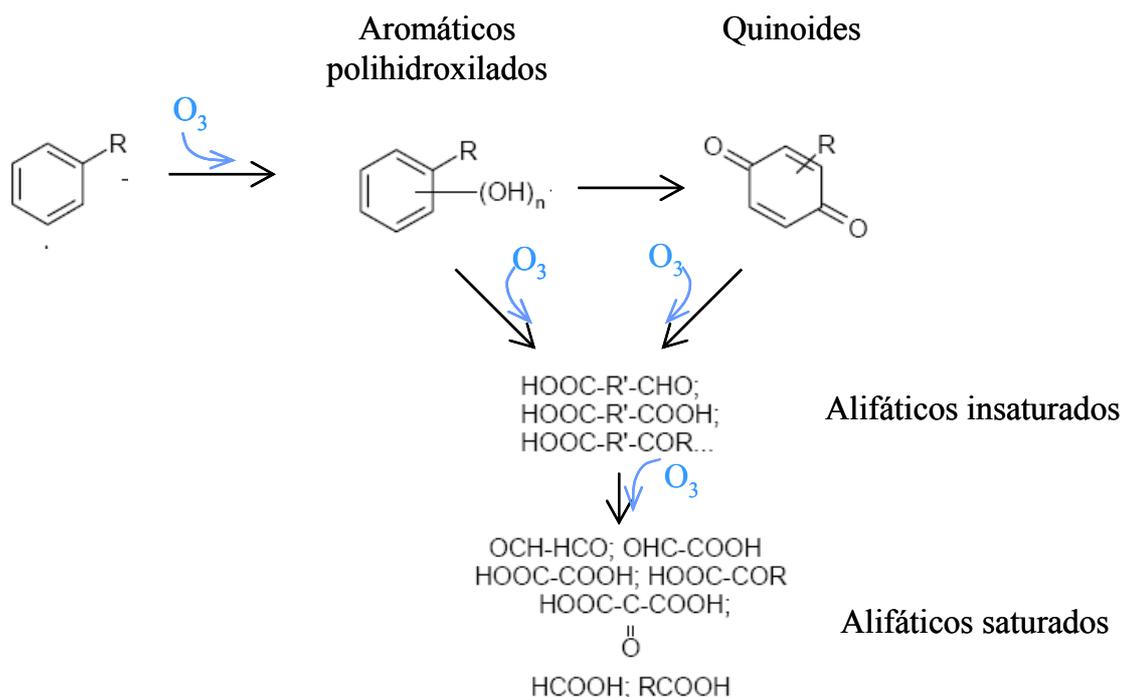


Figura 3-19: Esquema de la ozonólisis de compuestos aromáticos (Langlais, 1991).

3.5.1.2.1-Fotosensibilización

Estudios de Canonica et al. (1995) y George et al. (2005) han marcado discrepancias entre el comportamiento observado en los ensayos de laboratorio y el observado en el medio ambiente. El mecanismo postulado para explicar estos fenómenos se basa en la capacidad oxidante de los estados tripletes excitados de moléculas orgánicas fotosensibles. Debido a que estos compuestos presentan bandas de absorción en UV/vis (Lutz, 1973), en presencia de radiación solar generarán estados triplete excitados en la troposfera. Ya sea mediante transferencia electrónica o de energía hacia compuestos aromáticos, las moléculas fotosensibles podrían activar a estos compuestos aromáticos para la oxidación en la troposfera (Figura 3-20). El mecanismo de transferencia intermolecular dependería de la relación entre las energías de los estados excitados triplete de la molécula fotosensible y del compuesto aromático. (Canonica, 1995; Shizuka, 1997). Las rutas de degradación posteriores involucrarían complejas reacciones heterogéneas a través de radicales libres.

Entre las moléculas orgánicas naturales fotosensibles se han identificado a las cetonas aromáticas: como 3'-metoxiacetofenona, 2-acetonaftona y benzofenona (Canonica, 2000). En este trabajo, los autores concluyen que estas cetonas aromáticas son fuertes oxidantes de fenoles sustituidos, y en general, de cualquier compuesto orgánico con un potencial de oxidación similar o menor que el de los compuestos fenólicos ahí analizados.

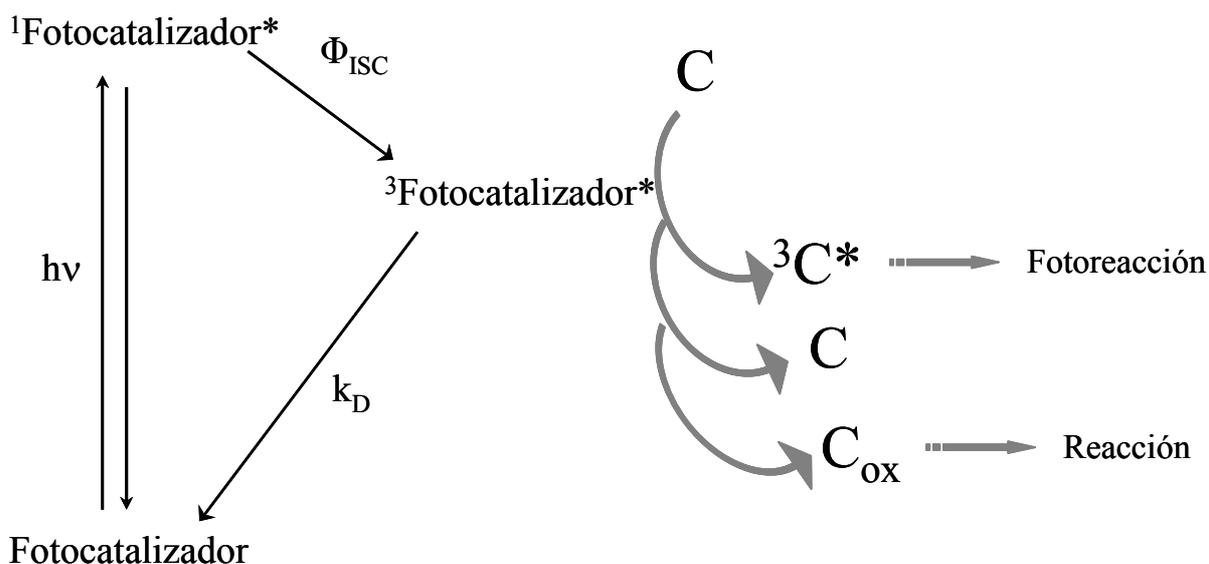


Figura 3-20: Esquema del mecanismo de fotocatalisis mediante transferencia de energía desde un estado triplete excitado de moléculas orgánicas fotocatalizadoras hacia compuestos orgánicos aromáticos (C). Φ_{ISC} : rendimiento cuántico de la transferencia de energía intermolecular (*intersystem crossing*), k_D : constante de desactivación de primer orden (Canonica, 1995).

Dentro de los llamados compuestos orgánicos naturales fotosensibles se agrupan, en general a compuestos aromáticos carbonílicos no fenólicos (como benzaldehídos, acetofenonas, etc.), provenientes de la combustión de biomasa y de sustancias húmicas. Anastasio et al (1997) han estudiado el efecto de radiación de 313 nm sobre un grupo de 11 de estos compuestos con distintos fenoles en soluciones acuosas. En estas experiencias se ha detectado la formación de peróxido de hidrógeno y la disminución de la concentración del fenol pero no del compuesto carbonílico. Estas observaciones indican que el compuesto fenólico actúa como último donador de electrones y demuestran que el compuesto carbonílico tiene función de fotocatalizador.

Si bien se considera a la fotólisis como la ruta principal de degradación de BDEs en el medio ambiente (de Boer, 2000; Jafvert, 2001; Palm, 1998; Sánchez-Prado, 2005; Soderstrom, 2004), el objetivo de las experiencias realizadas en este trabajo fue esclarecer si efectivamente estos compuestos tienen capacidad de reaccionar con ozono por procesos fotoinducidos en reacciones heterogéneas. A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se concluye entonces que las películas sólidas de los compuestos BDEs no presentan reactividad química con ozono en las condiciones estudiadas como tampoco aumento alguno en la reactividad debido a la presencia de luz y de moléculas fotosensibles.

4-Estudios espectroscópicos sobre modelos de aerosoles

4.1-Introducción

Las partículas de aerosoles atmosféricos presentan un amplio rango de variación en lo referido a composición y tamaño. Estos parámetros varían además con el tiempo medio de residencia de las partículas en la atmósfera como resultado de diferentes tipos de reacciones tanto químicas, especialmente con las especies oxidantes gaseosas, (Finlayson-Pitts, 2000) como fotolíticas (McMurry, 1999). En particular la composición de la superficie de las partículas merece atención especial debido al rol que desempeña en los procesos de transferencia de masa en la interfase y en las reacciones químicas superficiales que establecen en gran medida la dirección de las transformaciones atmosféricas. Estas transformaciones son relevantes tanto en fase gaseosa, porque pueden afectar la composición de dicha fase, especialmente la concentración de ozono estratosférico, como la composición de las partículas. Ha sido ya establecido que los cambios en la composición química de las partículas se asocian a cambios en sus propiedades ópticas (dispersión y absorción de radiación), los cuales afectan directamente al clima (IPCC, 2001).

Los compuestos orgánicos semivolátiles representan una fracción importante de la materia particulada presente en la atmósfera (Bertram, 2001; Finlayson-Pitts, 2000; Seinfeld y Pandis, 1998), con las variaciones propias asociadas al grado de urbanización o industrialización de la región considerada. Estos compuestos participan en procesos de transferencia de masa entre las fases particulada y gaseosa atmosféricas. Si consideramos las condiciones fisicoquímicas de una parcela de aire (definida como una porción de aire que se comporta como un sistema adiabático, con una temperatura potencial característica, Θ , y entropía constantes), el equilibrio de un compuesto orgánico entre ambas fases dependerá de la cantidad y calidad de la fase particulada disponible y de la composición química de ambas fases (Jang, 2002).

Sobre la fase particulada, los compuestos orgánicos estudiados en este trabajo (COVs y BDEs) se encuentran asociados o adsorbidos a las distintas clases de superficies atmosféricas (Abdul-Razzak, 2004; Edney, 2000; Ravishankara, 1997). Sobre partículas líquidas (fase

acuosa) estos compuestos se encontrarán casi exclusivamente en la interfase debido a su elevada hidrofobicidad (en el caso de BDEs: 5.9 (TetraBDEs) $< K_o/w < 10$ (DecaBDEs) (de Wit, 2002) o a su estructura anfifílica (en el caso de ODVE). Los compuestos orgánicos adsorbidos sobre partículas sólidas interaccionarán con la superficie de manera tal que se alteraría la reactividad química de estos compuestos en relación a ozono o a las otras especies oxidantes presentes en la atmósfera así también como el grado de fotólisis.

Esto último quedó demostrado en estudios previos de fotólisis de BDEs, donde se determinó que el tiempo de vida media de estos compuestos en presencia de radiación varía drásticamente con el tipo de muestra. En solución, congéneres de alto grado de bromación (deca y nonabromados) fotolizan rápidamente (15 min.), produciendo una mezcla final de congéneres tri y tetrabromados (Palm, 2004; Sánchez-Prado, 2005). Pero estos resultados son difícilmente extrapolables a escenarios naturales, debido no solo al efecto del solvente en la fotólisis, sino también porque los BDEs presentan fuerte tendencia a adsorberse sobre partículas de sedimento por su alta hidrofobicidad y afinidad a unirse a superficies. Soderstrom et al. (2004) estudiaron la fotodegradación del derivado BDE 209 (el compuesto de mayor producción, alrededor de 30000 ton anuales en los años noventa) adsorbido sobre distintos tipos de sólidos (silica gel, arcilla, arena, sedimentos y suelos) y determinaron que la composición final de la mezcla de productos depende del tipo de sólido sobre el cual se adsorbe el reactivo. Los valores de las constantes de degradación de los contaminantes atmosféricos sólidos varían también según las propiedades químicas y físicas de las partículas sólidas. La posibilidad de un proceso de transferencia de energía entre los BDEs y el material transportador aumenta la constante de reacción fotolítica, así como fenómenos de *quenching* de los estados excitados, la reduce (Ahn, 2006).

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una poderosa herramienta para la identificación de compuestos orgánicos. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y es característico de la molécula. Como tal, el espectro infrarrojo se puede utilizar como huella digital para la identificación de un compuesto desconocido por comparación con espectros de compuestos estándares previamente registrados como referencia. En ausencia de referencia, es posible efectuar una interpretación básica del espectro a partir de principios generales, permitiendo la caracterización de los grupos funcionales presentes en una muestra desconocida.

En particular, la espectroscopia infrarroja de transmisión y la espectroscopia infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS) permiten el análisis de compuestos sólidos adsorbidos sobre

distintos tipos de superficies e incluso partículas. Esta técnica posibilita entonces estudiar compuestos orgánicos sólidos asociados a partículas atmosféricas.

Para llevar a cabo los estudios espectroscópicos sobre modelos de aerosoles, se seleccionó a la molécula de ODVE como compuesto modelo del grupo de vinil éteres (COV). Los integrantes menores de este grupo han sido intensamente estudiados dentro del marco del proyecto MOST (European Project - Multiphase Chemistry of Oxygenated Species in the Troposphere). El grupo de POP (los BDEs) fue estudiado más detalladamente mediante esta técnica debido a su alta afinidad de unión a las partículas (Palm, 2002). Esta propiedad les confiere la característica de bioacumularse en sedimentos y suelos (de Wit, 2000) y la posibilidad de ser transportados largas distancias adsorbidos en la fase particulada atmosférica. Sumado a esto, al ser compuestos relativamente nuevos en la industria, no se los ha estudiado intensamente adsorbidos en fase sólida.

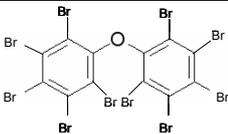
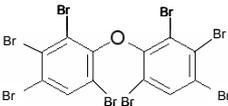
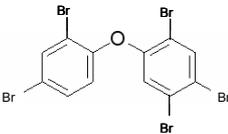
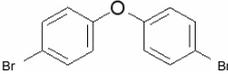
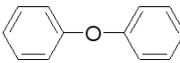
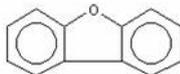
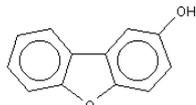
Para este estudio se seleccionaron partículas de dióxido de silicio (SiO_2) y de óxido de aluminio (Al_2O_3) como modelos de aerosoles troposféricos. Son materiales altamente dispersos e inertes y óxidos habituales en la atmósfera (Flego, 1999), en donde han sido identificados como soportes o transportadores importantes de diferentes tipos de sustancias. Las partículas seleccionadas fueron recubiertas con los compuestos orgánicos estudiados. El grado de recubrimiento de la superficie por el compuesto orgánico fue calculado con el objeto de emular las condiciones de dilución infinita en las que se hallan los compuestos orgánicos en la atmósfera. En este capítulo se presentan los resultados de diferentes estudios (reacciones heterogéneas y fotolíticas) de ODVE y BDEs mediante diferentes variaciones de la técnica FTIR, a fin de detectar los cambios en la estructura química de los compuestos adsorbidos a una fase sólida.

4.2-Materiales

Los compuestos orgánicos oxigenados estudiados fueron octadecilvinil éter (ODVE, 85 %, \leq 15 % de hexadecilvinil éter, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania), seleccionado como compuesto modelo del grupo de COVs y una serie de difenil éteres con distintos grado de bromación (Tabla 4-1): 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decabromodifenil éter (BDE 209, Albemarle, USA); 2,2',3,3',4,4',6,6'-octabromodifenil éter (BDE 197, mezcla comercial, Great Lakes, USA); 2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter (BDE 99, mezcla comercial, Great Lakes, USA); 4,4'-dibromodifenil éter (BDE 15, 99% Sigma-Aldrich,); difenil éter (DPE, 99 %

Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania); dibenzofurano (DBF, 99% Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania); 2-hidroxidibenzofurano (2-OH DBF, 98 % Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania)

Tabla 4-1: Compuestos analizados por espectroscopía DRIFTS

Compuesto	Estructura química	N° CAS
BDE 209		1163-19-5
BDE 197		32536-52-0
BDE 99		32534-81-9
BDE 15		2050-47-7
DPE		101-84-8
DBF		132-64-9
2-OH DBF		86-77-1

Como modelos de aerosoles se seleccionaron dos clases de partículas: Aerosil 380 (SiO₂, 380 m² g⁻¹, Degussa, Alemania) y Alumina C (Al₂O₃, 150 m² g⁻¹, Degussa, Alemania). Ambos son materiales altamente dispersos e inertes y de elevada relación área/peso. Estas características los convierten en materiales ideales para ser utilizados como modelos de laboratorio de aerosoles atmosféricos.

Para la determinación de los espectros IR de transmisión en pastillas se utilizó bromuro potásico (KBr, FT-IR grade, ≥ 99% Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania), el cual fue previamente secado en estufa a 120°C durante un tiempo mínimo de 12 hs y conservado en desecador. Para la determinación de los espectros IR por espectroscopia DRIFTS, se utilizó

fluoruro de calcio (CaF_2 , optical grade, 99.99%, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania) como material de alto grado de reflexión.

Tetrahidrofurano (THF) fue utilizado como solvente para los ensayos de fotólisis de BDEs y diclorometano (DCM) (99,9% HPLC grade, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania), como solvente para la preparación de las soluciones de ODVE.

4.3-Sección experimental

4.3.1-Purificación de ODVE por destilación molecular

El producto comercial ODVE es una mezcla compuesta por 85% ODVE y 15% hexadecilvinil éter (HDVE) aproximadamente. A fin de efectuar los estudios espectroscópicos, HDVE fue destilado de la mezcla comercial mediante la técnica de destilación molecular. Esta técnica de separación es aconsejable para purificar o concentrar productos termosensibles de alto peso molecular, de elevada viscosidad o de altos puntos de ebullición y/o fusión, como en el caso de ODVE (punto de ebullición = 172-192°C a 6,7 mbar) (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania)

Principio de operación

Muchos compuestos orgánicos no pueden ser sometidos a temperaturas cercanas a su punto normal de ebullición sin sufrir una descomposición térmica. Si tales sustancias deben separarse por destilación, la presión y la temperatura correspondientes deben mantenerse bajas. Asimismo, el tiempo de exposición debe reducirse al mínimo. La destilación molecular o destilación de camino corto, es particularmente apropiada para el procesamiento de componentes de baja volatilidad que se descomponen fácilmente a altas temperaturas (termolábiles o termosensibles).

La destilación molecular es un proceso de separación por destilación, continuo y de alto vacío. Se distingue de la destilación convencional por la menor temperatura, el menor tiempo de residencia y la baja concentración de oxígeno, a los que son sometidos los materiales.

Condiciones de operación

El sistema consta básicamente de un balón donde se coloca la mezcla a destilar (Temperatura de destilación = 70°C), un condensador interno (-4°C). Un sistema de vacío, constituido por una bomba mecánica y una bomba difusora, permitió trabajar a niveles de presión del orden de 0,01 mbar. El balón de destilación fue recubierto por una camisa termoeléctrica a fin de mantener la temperatura constante a 70°C durante el proceso de destilación (Figura 4-1).



Figura 4-1: Equipamiento de destilación molecular

Debido a que la impureza (hexadecilvinil éter) tiene menor punto de ebullición que el compuesto en estudio, la fracción de interés es la remanente en el balón de destilación. El grado de purificación fue seguido mediante espectroscopia IR de la fracción remanente. Dicha fracción fue almacenada a 4°C en oscuridad.

4.3.2-Preparación de modelos de partículas recubiertas con distintos compuestos orgánicos

4.3.2.1-Preparación de ODVE adsorbido en partículas

Distintas soluciones de ODVE destilado fueron preparadas en DCM. Volúmenes adecuados de estas soluciones fueron mezclados con una cantidad pesada de las partículas en estudio (Aerosil 380 o Alumina C) en un balón de destilación. A continuación las mezclas fueron homogeneizadas por ultrasonificación durante 10 min., después de lo cual fueron colocadas en un sistema rotavapor (40 Torr de presión y $T = 40^{\circ}\text{C}$) (Figura 4-2) durante 90-120 min. hasta

lograr la evaporación del solvente. Las partículas recubiertas así preparadas fueron conservadas a temperatura ambiente en desecador y protegidas de la luz.

Las distintas suspensiones fueron diseñadas a fin de lograr un grado de recubrimiento de la superficie total de las partículas por el compuesto orgánico de aproximadamente 1% p/p compuestos/adsorbente. Un recubrimiento del orden de 1% puede ser considerado como una situación de dilución infinita y representa adecuadamente las condiciones atmosféricas en las que se encuentran los compuestos orgánicos.

4.3.2.2-Preparación de pastillas de KBr

Cantidades adecuadas de los distintos tipos de muestras (ODVE destilado, ODVE adsorbido a partículas de Aerosil 380 o Alumina C y dichas partículas puras) fueron mezcladas con 150-200 mg de bromuro de potasio seco para lograr una mezcla de 1-2% p/p de concentración final del compuesto dado. Las mezclas fueron homogeneizadas con un mortero a fin de obtener un polvo finamente dividido. Posteriormente las mezclas se colocaron en un troquel (13 mm de diámetro) para su compresión mediante el uso de una prensa hidráulica (6-7 ton) durante 3 min. En compartimiento de las mezclas fue previamente evacuado conectando el troquel a una bomba de vacío durante 1 min. antes de aplicar presión. Una vez liberada la presión, las pastillas fueron colocadas inmediatamente en el soporte adecuado para el registro del espectro IR de transmisión.

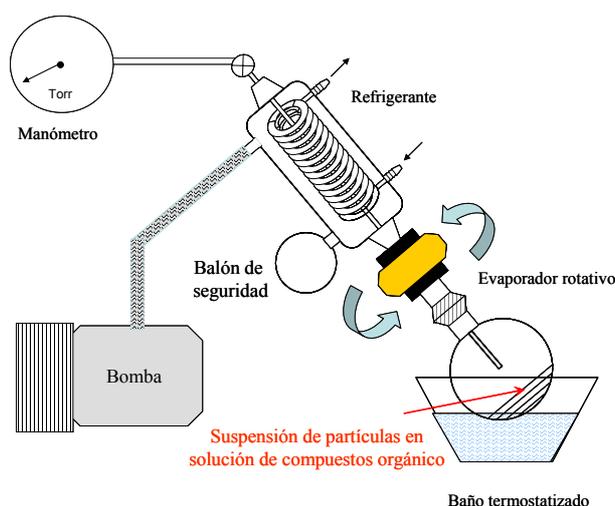


Figura 4-2: Sistema rotavapor para la preparación de partículas recubiertas con compuestos orgánicos.

Debido a la baja concentración de los compuestos orgánicos sobre la superficie de las partículas (1-2% p/p), la preparación de pastillas de KBr con 2% de partículas recubiertas

produce a su vez dilución en la cantidad del compuesto orgánico (0,02-0,04%) en la pastilla a ser analizada.

4.3.2.3-Preparación de BDEs adsorbidos a partículas

Para la preparación de las mezclas de partículas recubiertas con BDEs se utilizó el sistema rotavapor descrito en la sección 4.3.2.1. Los BDEs fueron disueltos en THF y mezclados con distintas cantidades de Aerosil 380 en las proporciones mostradas en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2: BDEs analizados por espectroscopia DRIFTS adsorbidos sobre partículas de Aerosil 380. C_{SiO_2} : concentración de BDEs en SiO_2 , C_{CaF_2} : concentración final de BDEs en la mezcla con CaF_2 a ser analizada.

Compuesto	C_{SiO_2}	C_{CaF_2}
BDE 209	5,1 %p/p	1,4 %p/p
BDE 197	4,9 %p/p	1,5 %p/p
BDE 99	4,8 % p/p	1,5 %p/p

Las partículas recubiertas así preparadas fueron conservadas a temperatura ambiente en desecador y protegidas de la luz.

4.3.2.4-Preparación de mezclas sólidas de CaF_2

La calidad de los espectros DRIFTS depende fuertemente del tamaño de las partículas y de la concentración y características de la muestra (Anexo V). Las mezclas de los compuestos a ser analizados (ya sea puros o adsorbidos sobre partículas de SiO_2) con CaF_2 fueron molidas previamente al registro de los espectros DRIFTS, con el objeto de obtener cristales menores y homogéneos. Las concentraciones de los compuestos puros en las mezclas de CaF_2 fueron entre 4% y 11%p/p. En la Tabla 4-2 se muestra la concentración final de los BDEs adsorbidos sobre partículas de Aerosil 380. Las muestras de Aerosil 380 recubiertas de BDEs debieron ser diluidas con CaF_2 debido a la intensa absorción IR de las partículas de Aerosil 380.

Las mezclas así preparadas fueron colocadas en el portamuestra (S, Figura V-5, Anexo V) y compactadas. Con la ayuda de una espátula se alisó la superficie, a fin de obtener una interfase plana y lo más reproducible posible para el fenómeno de reflexión.

4.3.3-Ozonólisis de ODVE absorbido sobre una superficie

La reacción de ozonólisis de ODVE se estudió en dos sistemas diferentes: ODVE absorbido a partículas de Aerosil 380 (1% p/p) en un reactor de flujo horizontal y sobre una película sólida de ODVE. La película sólida se preparó depositando 8-10 gotas de una solución de ODVE en DCM (3,8 mg/ml) sobre la ventana de KBr (diámetro=2 cm) de una celda para la medida de espectros IR en fase gaseosa (vol=125,7 cm³). Ozono, producido por un generador fotolítico de ozono (Sorbius, Berlin, Alemania), fue inyectado en la celda y monitoreado *online* por un analizador de ozono por quimioluminiscencia (UPK, Alemania). La concentración de ozono a la entrada de la celda de medida se mantuvo constante durante toda la experiencia en 1 ppm (parte por millón). La velocidad de flujo se mantuvo en 100 ml/min. Todos los espectros IR de la película sólida de ODVE durante la ozonólisis fueron registrados en un espectrofotómetro FT-IR de la marca Bruker modelo IFS 48 (detalles en Anexo I), con 32 acumulaciones con resolución de 2 cm⁻¹. Se registraron entre 20 y 30 espectros en cada experiencia. El tiempo de medida de cada espectro fue de 39,7 segundos y el tiempo entre cada espectro fue de 2 s.

Las partículas de Aerosil 380 recubiertas con ODVE (0,5 g) fueron depositadas en la paredes de un reactor horizontal de flujo (vol=377 cm³, área interna=188,5 cm²). El ozono fue inyectado y monitoreado en las mismas condiciones de concentración y flujo que en el estudio de la película sólida de ODVE.

4.3.4-Cromatografía gaseosa-Espectroscopia de masa

Tanto las películas sólidas de ODVE como las partículas recubiertas con ODVE expuestas a ozono (sección 4.3.2) fueron extraídas en 20 ml de DCM. Las suspensiones fueron homogeneizadas y posteriormente centrifugadas a 5000 rpm durante 3 min. Los sobrenadantes fueron investigados por Cromatografía Gaseosa-Espectroscopia de Masa (GC-MS). Como referencia, se prepararon soluciones a partir de las muestras respectivas de ODVE que no sufrieron ozonólisis. El espectrómetro de masa utilizado fue un Sichromat 2 (Siemens, Alemania) con ionización electrónica (70eV), acoplado a una columna para GC: DB-5HT (Agilent Technologies; diámetro interno 15m x 0.25 mm, longitud 15m, espesor 0.1 µm). Los parámetros de la GC fueron los siguientes: volumen inyectado: 1 µl, temperatura inicial: 300°C, temperatura de interfase: 340°C. El programa de temperatura de la GC fue: 1 min a 90 °C – aumento de temperatura a 140°C con 2 °C/min - aumento de temperatura a 220°C con 6 °C/min, aumento de temperatura a 330°C con 8 °C/min - 2min a 330°C.

4.3.5-Fotólisis de BDE 209

A fin de estudiar por espectroscopia DRIFTS los productos de la degradación fotolítica, una solución saturada del compuesto decabromado, BDE 209, en THF fue fotolizada a diferentes tiempos (1 y 24 hs) en un dispositivo *merry-go-around* con lámpara de Xenón (Philips XOP-7, 500 W). Como filtros se utilizaron vidrio Duran y una capa de agua de 1,5 mm de espesor. Las distintas soluciones fotolizadas fueron conservadas a temperatura ambiente en desecador y protegidas de la luz hasta su utilización. Para la preparación de la mezcla sólida necesaria para la determinación del espectro DRIFTS, 3 ml de las soluciones fotolizadas fueron mezcladas con 300 mg de CaF₂. Las suspensiones fueron homogenizadas por ultrasonificación y el solvente fue eliminado por evaporación a baja presión.

4.3.6-Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros IR de transmisión de las pastillas conteniendo partículas de Aerosil 380 o de Alumina C puras o recubiertas con compuestos orgánicos fueron registrados en un espectrofotómetro FTIR de la marca Bruker modelo IFS 48 en un detector DTGS (sulfato de triglicina deuterado), con resolución de 4 cm⁻¹, 128 acumulaciones y exactitud en el número de ondas de ± 0,01 cm⁻¹. Tanto el compartimiento de la muestra como el sistema óptico del espectrofotómetro fueron purgados con N₂ durante el registro de los espectros. Como referencia se registraron los espectros de pastillas preparadas con Aerosil 380 o con Alumina C en ausencia de compuestos orgánicos.

Para las medidas de los espectros de Reflectancia Difusa (DRIFTS) de las muestras de partículas recubiertas por compuestos orgánicos se utilizó un espectrofotómetro FTIR de marca Bruker modelo IFS 113 V con un detector MCT. Tanto el compartimiento de la muestra como el sistema óptico del espectrofotómetro fueron purgados con N₂ durante el registro de los espectros. El principio de funcionamiento de este modelo se asemeja al explicado para el modelo IFS 48 (Anexo V). Los espectros IR se registraron con una resolución de 4 cm⁻¹, 128 acumulaciones para las muestras de compuestos orgánicos puros en CaF₂ y 512 acumulaciones para las muestras de partículas recubiertas con el compuesto orgánico en CaF₂. En la Figura V-5 (Anexo V) se ha detallado el esquema óptico del accesorio requerido para el registro de espectros IR de muestras sólidas por técnica de reflectancia difusa.

4.4-Resultados

4.4.1-Espectros IR de los materiales particulados como modelos de aerosoles

Los espectros IR de transmisión de pastillas de KBr conteniendo 2% p/p de Aerosil 380 o de Alumina C se registraron en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 4-3), en las condiciones detalladas en la sección 4.3.2. Las pastillas de KBr conteniendo Aerosil 380 o Alumina C fueron preparadas como se indica en la sección 4.3.1.2. A pesar de que ambos materiales presentan propiedades físicas apropiadas para ser utilizados como modelos ideales de aerosoles atmosféricos y son ampliamente utilizados con este fin, espectroscópicamente tienen la desventaja de presentar bandas de absorción intensas en la región IR media. A fin de determinar en que regiones o ventanas del espectro IR es factible analizar los compuestos orgánicos estudiados absorbidos sobre las partículas seleccionadas, se registraron los espectros IR de los materiales particulados puros. Posteriormente estos espectros fueron utilizados como referencia (ecuación V-1, Anexo V) para la determinación de los espectros IR de los compuestos adsorbidos sobre partículas.

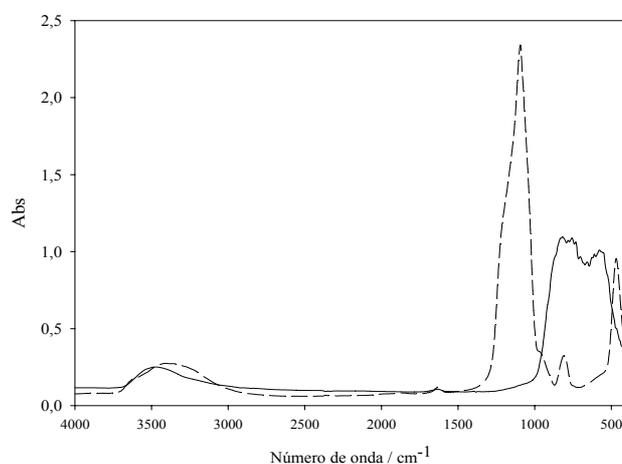


Figura 4-3: Espectros FTIR de pastillas de KBr conteniendo 2% p/p de Alumina C (trazo continuo) y Aerosil 380 (trazo discontinuo).

En la Figura 4-3 se muestra que ambos materiales particulados presentan una banda ancha de absorción intensa a 3400 cm^{-1} , característica de la vibración de estiramiento del grupo O-H. La banda a 1625 cm^{-1} ha sido reportada por Carlton et al. (1999) como una banda común de combinación en muestras de aerosoles debido a la presencia de OH proveniente de moléculas de agua. Las bandas más débiles (1875 y 1975 cm^{-1}) en el espectro de Aerosil 380 han sido asignadas a sobretonos y combinaciones de las vibraciones fundamentales de los grupos

superficiales, ya que las partículas de Aerosil contienen alta densidad de grupos hidroxilos superficiales (Frunza, 2003a).

En estas condiciones de preparación, las pastillas de Aerosil 380 presentan una banda de absorción intensa en la región de 1500 a 600 cm^{-1} (absorción característica del enlace Si-O-Si) y lo mismo se observa a partir de 1000 cm^{-1} para Alumina C (absorción atribuida al enlace Al-O-Al) (Acchar, 2006).

4.4.2-ODVE

4.4.2.1-Análisis IR de ODVE destilado

Previamente a la realización de los estudios espectroscópicos de las partículas recubiertas con ODVE, se analizó el ODVE purificado por destilación mediante FTIR de transmisión en pastillas de KBr (Figura 4-4) y se lo comparó con el espectro de ODVE en solución (10% en CCl_4 entre 3800 y 1330 cm^{-1} , 10% en CS_2 entre 1330 y 460 cm^{-1}) proveniente de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST- *National Institute of Standards and Technology*). En el espectro NIST se observan dos bandas contaminantes provenientes del CS_2 , alrededor de 850 cm^{-1} y del CCl_4 , alrededor de 1550 cm^{-1} .

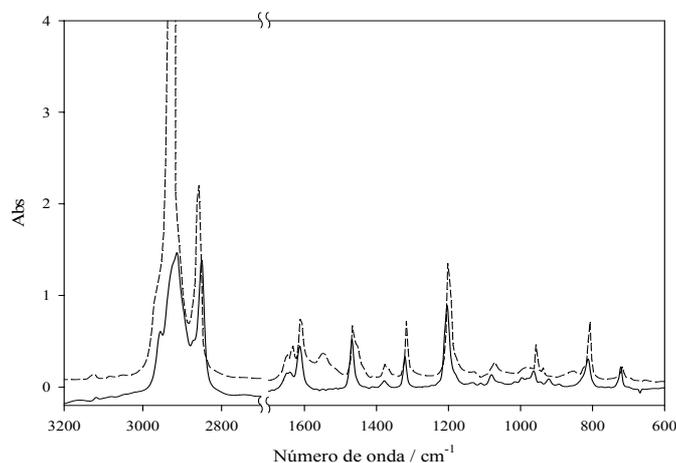


Figura 4-4: Espectros IR de pastilla de 2% p/p ODVE purificado por destilación molecular (trazo continuo) y de soluciones 10% en CCl_4 entre 3800 y 1330 cm^{-1} y 10% en CS_2 entre 1330 y 460 cm^{-1} proveniente de la base de datos NIST (trazo discontinuo).

El espectro IR de ODVE presenta una banda débil a 3120 cm^{-1} , atribuida al estiramiento antisimétrico del grupo CH_2 terminal del grupo vinilo; dos bandas intensas a 2913 y 2850 cm^{-1} , atribuidas al estiramiento simétrico y antisimétrico de los enlaces C-H los grupos CH_2 y CH_3 de la cadena hidrocarbonada. La banda a 1608 cm^{-1} se asigna al estiramiento del doble

enlace C=C; seguida de una banda a 1467 cm^{-1} atribuida a la deformación antisimétrica y simétrica de los grupos metilenos, a 1204 cm^{-1} atribuida al estiramiento antisimétrico del grupo C-O-C, a 963 cm^{-1} atribuida al estiramiento simétrico del mismo grupo y a 812 cm^{-1} , debido a la deformación fuera del plano (*out of plane*) de los C-H del grupo vinilo (Tabla 4-3).

4.4.2.2-Espectros IR de ODVE adsorbido a partículas

El objetivo del análisis directo de los espectros IR de ODVE sobre la superficie de partículas es determinar las posibles transformaciones químicas que esta molécula pueda sufrir en estas condiciones. Para esto, se registraron los espectros IR de ODVE purificado por destilación molecular y de ODVE adsorbido a partículas. En ambos casos se prepararon pastillas de KBr (sección 4.3.1.2). Como referencia se registraron los espectros de pastillas de KBr y de pastillas de KBr conteniendo partículas de Alumina C en concentración 1% p/p respectivamente.

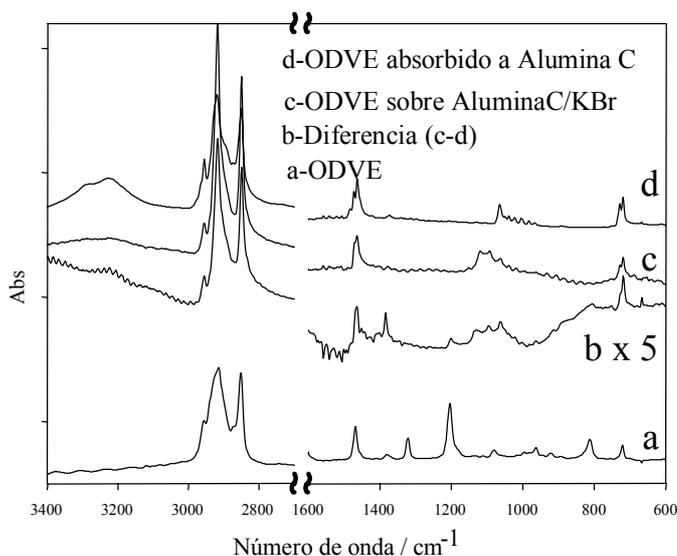


Figura 4-5: Espectros IR de: (a)-película fina de ODVE entre dos ventanas de KBr; (b)-espectro diferencia (c)-(d); (c)- ODVE en pastilla de KBr conteniendo Alumina C; (d)-pastilla de ODVE adsorbido a Alumina C/KBr. El espectro (b) ha sido multiplicado por un factor de 5.

Los espectros de diferentes pastillas conteniendo ODVE adsorbidos sobre partículas y depositado sobre ellas fueron comparados con espectros de este compuesto registrados entre dos ventanas de KBr. Los espectros mostrados en la Figura 4-5 son el resultado de las medidas realizadas con Alumina C y son el promedio de 7-10 mediciones. Los espectros c y d de la Figura 4-5 fueron calculados usando el espectro de pastillas de KBr conteniendo

partículas de Alumina C como referencia (ecuación V-1, Anexo V), a fin de excluir las bandas de absorción provenientes de las partículas.

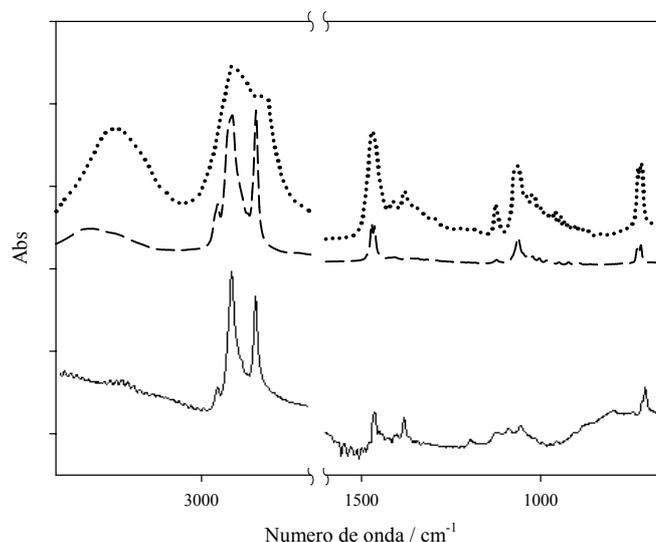


Figura 4-6: Espectros IR del producto de hidrólisis de ODVE, de 1-octadecanol en estado sólido proveniente de la base de datos NIST (trazo de puntos) y de una película de 1-eicosanol depositada en una ventana de KBr (trazo discontinuo).

No se observan cambios en el espectro IR de ODVE registrado sobre una ventana de KBr durante el tiempo de la experiencia. Se determinó el espectro IR de ODVE depositado sobre la superficie de una pastilla de KBr conteniendo 0,2% Alumina C. Para esto 10 μl de una solución de ODVE 0,1 g/L en DCM fueron depositados sobre pastillas de KBr. Una vez que el solvente fue evaporado, se midieron los espectros IR de transmisión. El espectro diferencia entre éste y el registrado a partir de una pastilla de KBr conteniendo Alumina C recubierta previamente con ODVE muestra nuevas bandas de absorción IR a 3305 cm^{-1} asignada al estiramiento del grupo O-H que participa en enlaces puente de hidrógeno; 1472 cm^{-1} asignada a la deformación de CH_2 de los grupos metilos de la cadena hidrocarbonada; 1383 cm^{-1} a la deformación en el plano del grupo O-H. La banda a 1063 cm^{-1} se muestra como el centro aproximado de un grupo de frecuencias, patrón característico del estiramiento del grupo C-O de alcoholes primarios y a 722 cm^{-1} , atribuida al balanceo de los metilenos de la cadena hidrocarbonada. No se observan diferencias entre el espectro IR de ODVE depositado sobre la superficie de una pastilla de KBr conteniendo 0,2% Alumina C y el espectro de ODVE depositado sobre la superficie de una pastilla de KBr. El producto se ha identificado como 1-octadecanol ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$, 270 g mol^{-1}) (Figura 4-6 y Tabla 4-3) y provendría de la hidrólisis de la molécula de ODVE adsorbida a la superficie de las partículas de Alumina C. La hidrólisis ocurriría durante el proceso de preparación de las partículas recubiertas con ODVE (Sección 4.3.2.1) y sería catalizada por la superficie ácida del Al_2O_3 . El espectro IR de 1-eicosanol

(C₂₀H₄₂O, 98%, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania) en pastillas de KBr fue también registrado en este estudio a fin de comparar éste con el compuesto encontrado sobre la superficie de partículas de Al₂O₃, ya que debido a su estructura química similar (ambos son alcoholes primarios con diferencia de dos grupos metilos en la cadena alifática) deben presentar un espectros IR semejante (Figura 4-6).

La confirmación de la identificación del producto formado en la preparación de las partículas se realizó mediante GC-MS. Para esto, se realizó una extracción con DCM de partículas recubiertas de ODVE que no fueron expuestas a ozono. El cromatograma gaseoso de este extracto presenta un pico nuevo a tiempo de retención de 19,58 min, en comparación con el cromatograma de una solución de ODVE. El espectro de masas del nuevo compuesto hallado en el extracto de las partículas de Alumina C recubiertas inicialmente con ODVE en DCM concuerda con el espectro de masas de 1-octadecanol (270 g mol⁻¹) de la base de datos NIST (Spectrum MS-NW-6839-AIST/NIMC Database- Japan), con fragmentos de m/z de 252, (PM-18) y de 224 (252-28 (2xCH₂)), seguidos por el patrón de fragmentación de cadenas alifáticas (ver sección 4.4.2.4).

Tabla 4-3: Números de ondas (cm⁻¹) y asignaciones de las bandas de absorción IR de ODVE y del producto formado durante la preparación de las partículas de Alumina C recubiertas con ODVE.

ODVE	Producto de hidrólisis	1-octadecanol ^b	1-eicosanol ^c	Asignación ^a
	3305	3244	3303	ν (O-H)
3119				ν_{as} (CH ₂) _{terminal}
2956-2913-2850	2955-2915- 2850	2918-2836	2954-2916-2850	$\nu_{as/s}$ (CH ₂) ν_{as} (CH ₂) _{terminal}
1609				ν (C=C) _{conjugado}
1468	1472	1473	1464	δ (CH ₂) _{metileno}
	1383	1383	1377	δ en el plano (C-O-H)
1204				ν_{as} (C-O-C)
1080				<i>twisting</i> (CH ₂) _{metileno}
	1063	1065	1063	ν (C-O) _{alcohol primario}
963				ν_s (C-O-C)
812				$\delta_{out\ of\ plane}$ (C=C-H) _{vinil}
722	720	719	719	<i>balanceo</i> (CH ₂) _n (n>3)

^a Coates, 2000, ^b base de datos NIST, ^c este trabajo

Los estudios (aún no publicados) llevados a cabo en el BAYCEER (Bayreuth, Alemania), muestran que el porcentaje de recuperación de ODVE a partir de partículas tratadas previamente con solución de NaOH aumenta en comparación al porcentaje de ODVE

recuperado de partículas no tratadas (66% y 10%, respectivamente). Por lo tanto, se seleccionó a las primeras como modelos de aerosoles para los estudios posteriores.

4.4.2.3-Espectros IR de la ozonólisis de ODVE

En la Figura 4-7 se presentan los espectros IR registrados durante la ozonólisis de ODVE adsorbido en la superficie de partículas. Los espectros fueron calculados usando el espectro de las partículas como referencia (ecuación V-1, Anexo V), a fin de excluir las bandas de absorción provenientes de las partículas. Los espectros recolectados a distintos tiempos después de la inyección de ozono en la celda de medida muestran cambios significativos comparados con el espectro inicial. Las nuevas bandas IR se detectan en el primer espectro, registrado a los 40 segundos de exposición con ozono. Los espectros IR siguientes no muestran cambios significativos en comparación al primer espectro de la ozonólisis. En la Figura 4-7 en trazo rojo se muestra además el espectro diferencia entre el espectro de ODVE antes de la reacción con ozono y el espectro a los 800 s de ozonólisis. La línea de base fue corregida en todos los casos por el método *rubberband* con 64 puntos y fueron normalizados por el método de mínimos y máximos en el rango de frecuencias de 2978 a 2874 cm^{-1} ($\text{V}_{\text{as/s}}\text{CH}_2$) antes de la sustracción. Las bandas IR formadas durante la ozonólisis y las bandas asignadas a ODVE que disminuyen durante este proceso se listan en la Tabla 4-4.

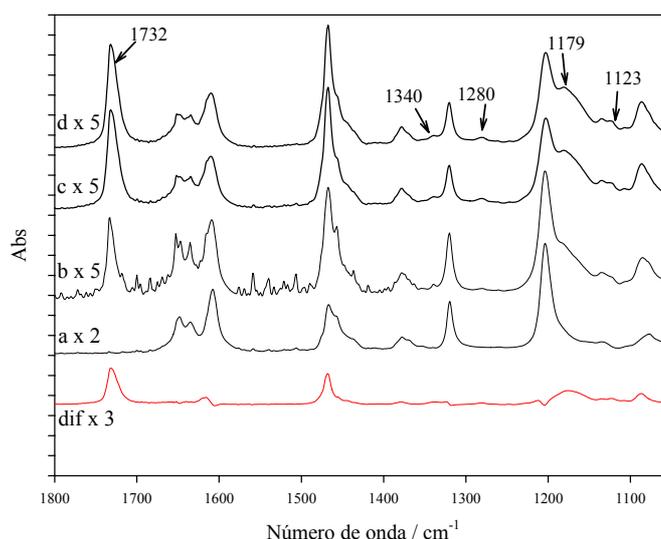


Figura 4-7: Detalle de los espectros IR de ODVE adsorbidos sobre SiO_2 registrados a distintos tiempos de la ozonólisis: a-t=0 s, b-t=40 s, c-t=400 s, d-t=800 s. En rojo se muestra el espectro diferencia a-d. Los espectros fueron multiplicados por los factores respectivos indicados en la figura.

Tabla 4-4: Números de ondas (cm^{-1}) y asignaciones de las bandas de absorción IR de ODVE y de las nuevas bandas detectadas durante la reacción de ozonólisis.

ODVE	durante ozonólisis	Producto(s)	Formiatos de alquilos (HC(O)OR) ^b	Asignación ^a
		1732	1729 a 1748	$\nu(\text{C=O})$
1609	d			$\nu(\text{C=C})_{\text{conjugado}}$
1468	s/c			$\delta_{\text{as/s}}(\text{CH}_2)_{\text{metileno}}$
		1340	1350 a 1388	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})_{\text{-C(O)O-ads}}$
		1280	1253 a 1262	$\tau\text{-}\delta(\text{C-O})_{\text{-C(O)O-}}$
1204	d			$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
		1179	1162 a 1192	$\nu(\text{C-O-C})$
		1123	1122 a 1123	

^a Raskó (2001), ^b Serie de formiatos de alquilos ($\text{R} = \text{CH}_3$ a $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$) de las bases de datos Opus (Bruker) y NIST
d: disminución, s/c: sin cambios

La disminución de las intensidades de las bandas de absorción asociadas al grupo vinoxil en función del tiempo de ozonólisis se presentan en la Figura 4-8-A, mientras que en la Figura 4-8-B se puede apreciar el cambio de las áreas de las nuevas bandas asociadas a la reacción de ozonólisis.

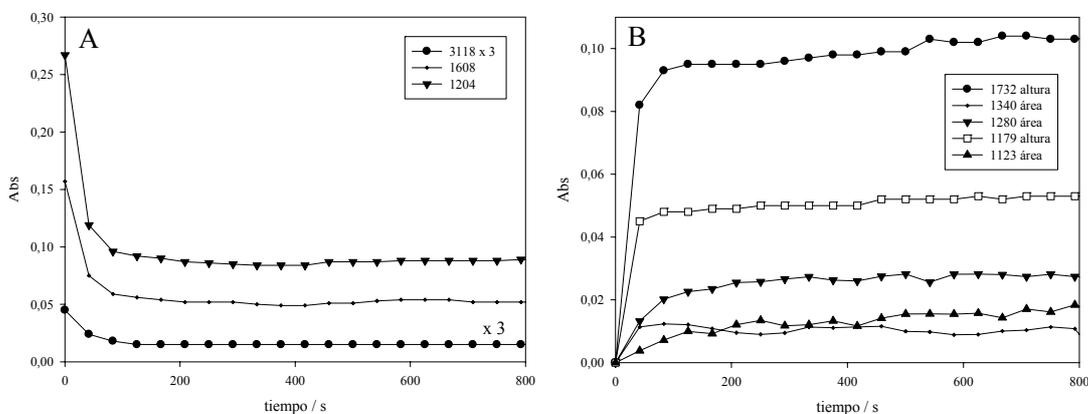


Figura 4-8: A-Diminución de las intensidades de las bandas de absorción IR de ODVE en función del tiempo de ozonólisis. B-Aumento de las intensidades de las nuevas bandas de absorción IR en función del tiempo de ozonólisis

4.4.2.4-Espectroscopia de masa de los productos de la ozonólisis de ODVE

Los productos de la ozonólisis de ODVE en fase sólida se analizaron por GC-MS según lo indicado en la sección 4.3.3. El cromatograma gaseoso del extracto en DCM de las partículas de SiO_2 recubiertas con ODVE después de la ozonólisis presenta un solo pico nuevo a tiempo

de retención 25,84 min, en comparación con el cromatograma del extracto de ODVE adsorbido a la superficie de partículas de SiO₂ sin exposición a ozono considerado como referencia (Figura 4-9). El pico de mayor intensidad observado en el cromatograma de referencia a tiempo de retención 23,02 min corresponde a ODVE (peso molecular=296,5g mol⁻¹, ion molecular, m/z=296) en perfecto acuerdo con el estándar. El producto formado durante la ozonólisis presenta dos cluster de iones: en los rangos de 295-297 m/z y de 252-254 m/z y un pico a 224 m/z. Los patrones de fragmentación a m/z menores de 130, tanto de ODVE como del producto de la ozonólisis, muestran el patrón característico de las cadenas alifáticas saturadas debido a la pérdida sucesivas de grupos metilenos de 14 m/z. En el rango de 220-300 m/z se marcan las diferencias asociadas a la oxidación por ozono del grupo vinoxil del ODVE. El producto de la ozonólisis muestra un patrón de fragmentación consistente con los espectros de masas de diferentes formiatos de alquilos (HC(O)OR con R=5 a 8 átomos de C) proveniente de la base de datos de NIST, donde sistemáticamente se observa un fragmento de m/z igual a la diferencia PM-45 (HC(O)O). El espectro de masas del producto de la ozonólisis se correspondería a la molécula de formiato de octadecanoilo (HC(O)O(CH₂)₁₇CH₃) de peso molecular 298 g mol⁻¹. La pérdida del grupo HCOO origina el fragmento de 253 m/z correspondiente a una cadena alifática de 18 átomos de C.

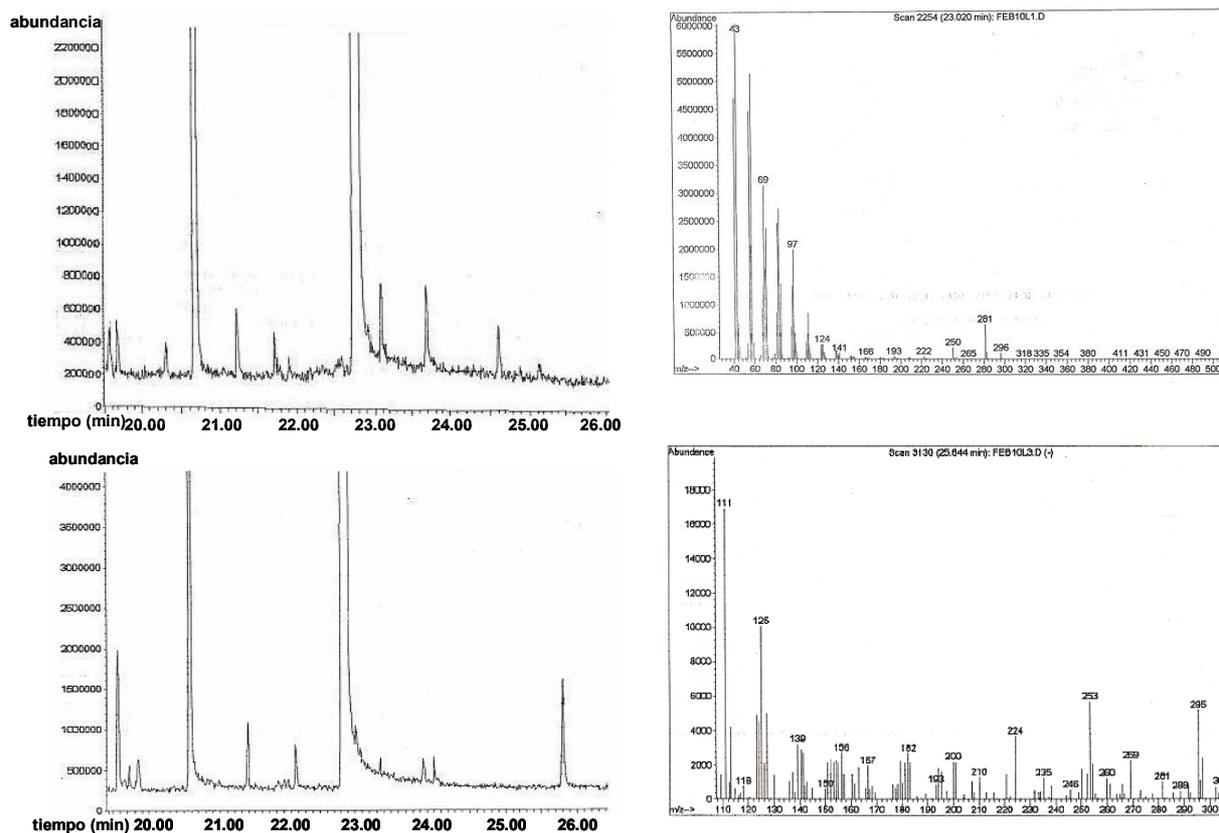


Figura 4-9: Análisis por GC-MS de soluciones de extractos a partir de partículas de Aerosil 380 recubiertas con ODVE. Parte superior: antes de la ozonólisis; parte inferior: después de la ozonólisis.

4.4.3-BDEs

4.4.3.1-Espectros DRIFTS de BDEs puros

En esta sección se presentan los resultados del estudio espectroscópico de diferentes BDEs en estado sólido, ya sea puros o adsorbidos sobre partículas. Como era de esperarse en este tipo de moléculas complejas, los espectros DRIFTS de los BDEs puros estudiados muestran un gran número de bandas, combinaciones y sobretonos localizados en la región desde 1700 a 740 cm^{-1} (Figura 4-10 a 4-13). El análisis de las bandas de absorción IR entre 700 y 500 cm^{-1} se ve limitado por la absorción del CaF_2 usado como material dispersivo en esta técnica.

Los espectros de BDE 209, BDE 15 y DPE obtenidos por espectroscopia DRIFTS en este trabajo fueron comparados con los espectros de la base de datos NIST (Figura 4-10 a 4-13). La posición de las bandas y su asignación se detallan en la Tabla 4-5.

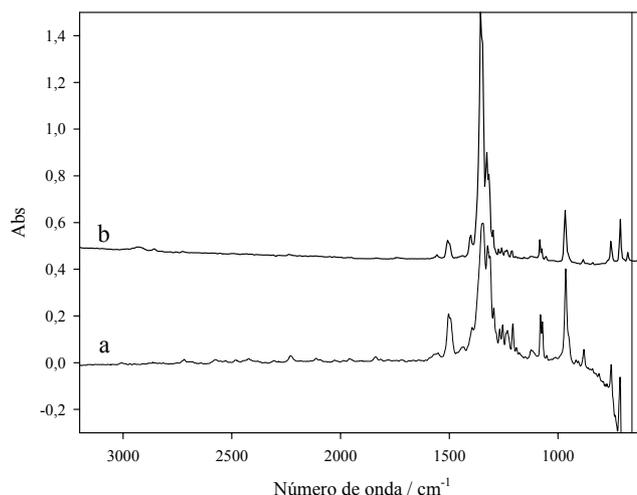


Figura 4-10: Espectros IR de BDE 209: a-DRIFTS de este trabajo; b-Fase sólida de la base de datos NIST.

En la Figura 4-13 se presentan los espectros DRIFTS de los BDEs puros. Las especies BDE 197, 99 y 15 poseen una banda débil alrededor de 3100 cm^{-1} , ausente en el espectro de la especie BDE 209 y más ancha e intensa en el espectro de DPE. Esta banda se asigna a la vibración de los enlaces -C-H (estiramiento) del sistema aromático, que están ausente en la molécula de BDE 209 (especie con máximo grado de bromación posible para éste tipos de moléculas) y alcanzan el máximo número en la molécula de DPE (especie con mínimo grado de bromación posible para éste tipos de moléculas).

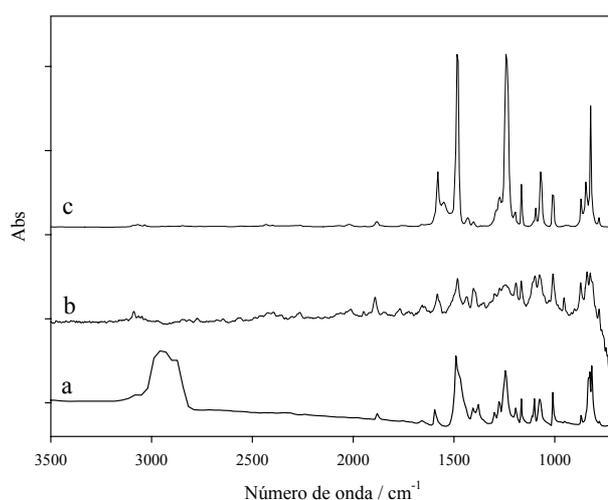


Figura 4-11: Espectros IR de BDE 15: a-Fase sólida de la base de datos NIST; b-DRIFTS de este trabajo; c-Fase líquida de la base de datos NIST.

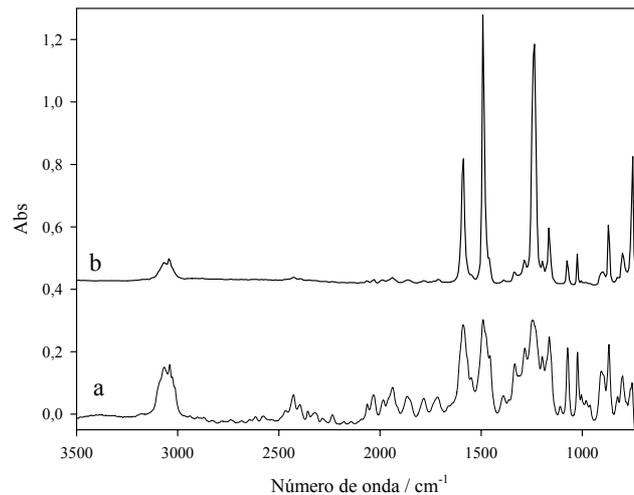


Figura 4-12: Espectros IR de DPE: a-DRIFTS de este trabajo; b-Fase líquida de la base de datos NIST.

El espectro de DPE (Figura 4-12) presenta las dos bandas características de sistemas aromáticos: 1584 y 1487 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de los enlaces C=C-C del anillo aromático. La forma de estas bandas y la relación de intensidades entre ellas dependen fuertemente de la posición y naturaleza de los sustituyentes del anillo aromático. Consecuentemente, los cambios observados en las bandas mencionadas en los espectros b-e en la Figura 4-13 muestran las diferencias en el número y en la posición de los sustituyentes Br de los anillos aromáticos. El solapamiento de las bandas en la región por debajo de 1500 cm^{-1} del espectro y la limitación en el rango espectral dificultan la asignación de las bandas observadas a los diferentes patrones de sustitución de los átomos de Br en cada compuesto.

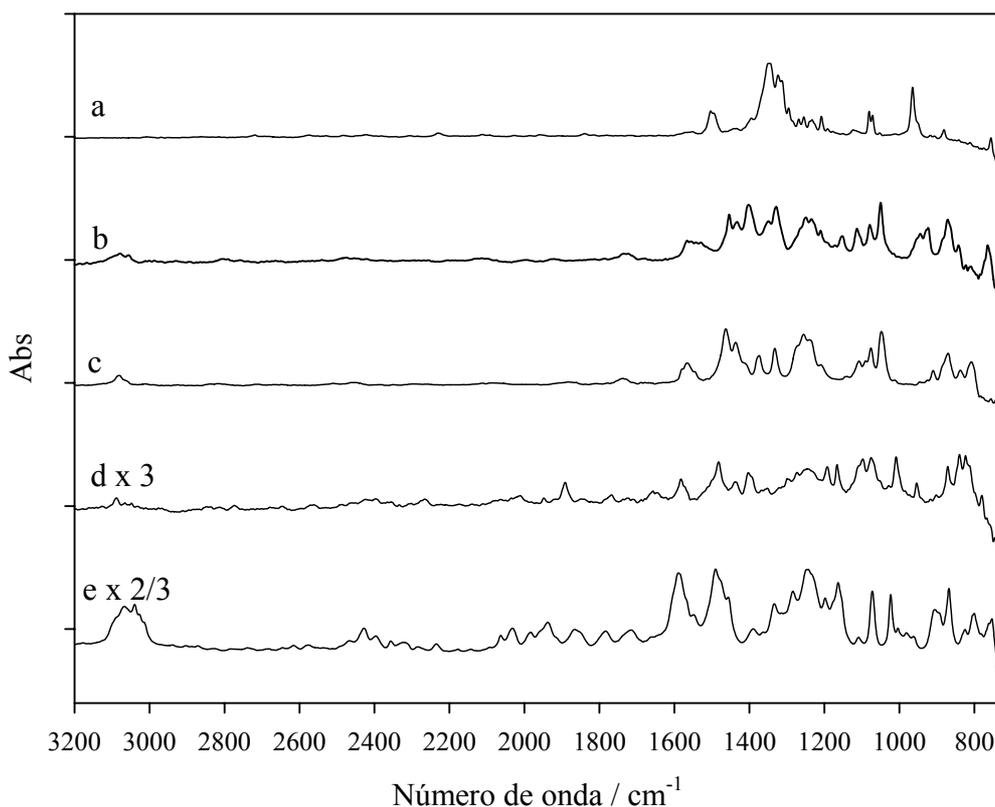


Figura 4-13: Espectros DRIFTS de: a-BDE 209, b-BDE 197, c-BDE 99, d-BDE 15, e- DPE. Los espectros d y e fueron multiplicados por los factores 3 y 2/3 respectivamente.

Otra función química característica al IR presente en la molécula de DPE es el enlace éter Ar-O-Ar. La banda intensa centrada en 1243 cm^{-1} se asigna al estiramiento antisimétrico de esta función aromática (Coates, 2000).

La molécula de DPE se comporta espectroscópicamente como un anillo aromático monosustituido, donde las vibraciones de deformación (*bending*) de los enlaces C-H fuera del plano (δ_{oop} CCH) se observan entre 870 y 750 cm^{-1} .

En general, la presencia de un solo átomo de halógeno (X) en una molécula orgánica no aromática genera un grupo único y característico de bandas en el espectro IR, y por consiguiente, una identificación directa. En el caso general de los compuestos aromáticos halosustituidos no se observan bandas bien definidas. Las bandas de absorción asignadas a la vibración de estiramiento del enlace Ar-Br se esperan encontrar entre 1073 y 1028 cm^{-1} (Günzler y Böck, 1990). A medida que aumenta el número de sustituyentes halógenos en el anillo aromático, aumenta también la complejidad del espectro IR. La posición y la intensidad de las bandas de absorción propias de las vibraciones de deformación fuera del plano del enlace -C-H aromático dependerán de las posiciones relativas de los halógenos. Normalmente estas bandas se encuentran en la región por debajo de 1500 cm^{-1} del espectro, por lo tanto se

dificulta su análisis. En los anillos aromáticos halosustituídos, la intensidad de estas bandas se ve aumentada tres a cuatro veces en relación a las absorciones de anillos aromáticos no sustituidos.

Tabla 4-5: Números de ondas (cm^{-1}) y asignaciones de la bandas de absorción IR de los BDEs estudiados por espectroscopía DRIFTS en este trabajo.

BDE 209	BDE 15	DPE	Asign.
	3088	3066 3040	$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$
1503	1582 1482	1584 1487	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom}}$
1345 1324	1247	1235	$\nu(\text{Ar-O-Ar})$
1081	1098 1075 1009	1072 1023	$\nu(\text{Aryl-Br})$ $\delta_{\text{ip}}(\text{C-C-H})$ δ del anillo
965			$\nu(\text{Aryl-Br})$
	871 840	867 755	$\delta_{\text{oop}}(\text{C-C-H})$ δ del anillo
	824 sustituyentes en para (1,4- dibromo)		

La electrogenatividad del halógeno también debe ser considerada, ya que afectará en gran medida la intensidad de la vibración de los grupos vecinos, incluyendo los H adyacentes. En estos casos, el corrimiento de las frecuencias de los enlaces -C-H será hacia mayores números de ondas cuando el halógeno sea donador de densidad electrónica. El enlace -C-H será entonces más fuerte. En caso contrario se observarán corrimientos hacia menores números de ondas.

En los espectros IR de las especies de BDEs estudiados se producen dos efectos contrapuestos. El primero es el aumento de la intensidad de las bandas asignadas al enlace C-H del anillo aromático y el corrimiento hacia mayores frecuencias por la presencia de un número creciente de átomos de Br en los anillos aromáticos. El segundo efecto, contrapuesto al primero, es la disminución de la intensidad y número de dichas bandas por disminución en el número de átomos H en el anillo.

En el espectro de BDE 209, la posición de la banda de absorción de la función éter Ar-O-Ar se encuentra a números de onda mayores, debido a la presencia de 10 sustituyentes Br. El efecto de estos sustituyentes donores de densidad electrónica al anillo fortalece el enlace éter al generar desplazamiento de carga electrónica desde el sistema aromático al mencionado enlace.

El espectro de BDE 15 muestra claramente nuevas bandas en comparación al de DPE (Figura 4-13). El grupo de bandas entre 860 y 800 cm^{-1} es asignado a la deformación de los enlaces C-H fuera del plano (δ_{oop} (CCH)) por la presencia de los sustituyentes Br en posición *para* con respecto al O de la función éter. El efecto donador de electrones del átomo de Br produce también un corrimiento a menores números de onda de las bandas correspondientes al estiramiento del grupo C=C-C del anillo aromático (Tabla 4-5).

La relación de intensidades entre las bandas correspondientes al estiramiento del grupo C=C-C del anillo aromático y su posición cambian en los espectros de BDE 99 y BDE 197 (Figura 4-13). En realidad estos compuestos son mezclas comerciales de varios BDEs y la interpretación de los espectros DRIFTS se vuelve confusa. Sin embargo se puede advertir un angostamiento de la banda asociada a la función éter (alrededor de 1240 cm^{-1}) y un aumento de la intensidad de la banda a 1490 en relación a la de 1590 cm^{-1} . Es de remarcar que el espectro de BDE 209 presenta solo la banda a 1503, de intensidad débil (estiramiento del grupo C=C-C) y una banda más angosta pero intensa a 1345 cm^{-1} (estiramiento antisimétrico de la función éter).

4.4.3.2-Espectros DRIFTS de BDEs adsorbidos a partículas

El objetivo de esta sección fue analizar el beneficio de la utilización de la técnica de espectroscopia DRIFTS para el estudio directo de las partículas recubiertas con estos compuestos a fin de implementarla como técnica para el estudio de muestras de aerosoles ambientales.

Se analizaron tres especies de BDEs: BDE 209, BDE 197 y BDE 99 (Figura 4-14). Los espectros IR se midieron utilizando el espectro DRIFTS de Aerosil 380 puro como referencia. Las concentraciones finales de los compuestos BDEs de estos espectros se muestran en la Tabla 4-2. En la Figura 4-15 se presenta el espectro DRIFTS de partículas de Aerosil 380 diluidas 1/3 aprox. con CaF_2 .

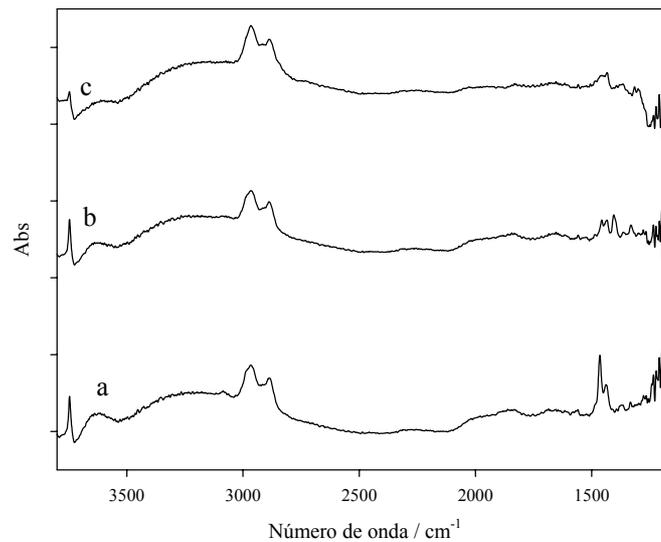


Figura 4-14: Espectros DRIFTS de partículas de Aerosil 380 recubiertas con: a-BDE 15, b-BDE 197, c-BDE 209.

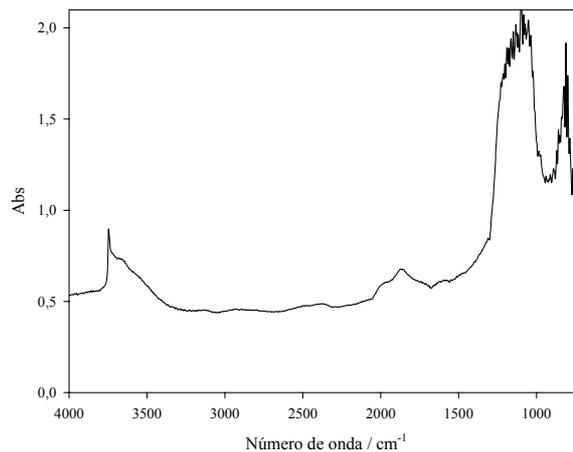


Figura 4-15: Espectro DRIFTS de partículas de Aerosil 380, concentración 27% p/p en CaF_2 .

El rango espectral se reduce a números de ondas mayores de 1200 cm^{-1} debido a la absorción de las partículas de Aerosil 380 en las muestras (Figura 4-14). Si bien es posible distinguir ciertas bandas de absorción alrededor de 1400 cm^{-1} , la concentración final de los BDEs sobre las partículas no fue suficientemente elevada para permitir una identificación clara de los compuestos en estos espectros.

En estas condiciones experimentales se detectaron bandas de absorción a 2960 y a 2885 cm^{-1} para todos los espectros de BDEs. Estas bandas se asignan a estiramientos del enlace $-\text{C}-\text{H}$ aromático. Cabe destacar que estas bandas no se encuentran en los espectros DRIFTS de los BDEs puros. Su origen se puede asignar al THF, solvente usado en la preparación de BDEs adsorbidos a partículas, o bien a productos de la descomposición de los BDEs durante la

preparación de las partículas de Aerosil 380. La banda ancha centrada en 3200 cm^{-1} se asigna a una función -OH que participa en enlaces puentes de H y provendría de los grupos -OH hidratados superficiales de las partículas de SiO_2 .

Esta técnica permite obtener una ventana espectral más ancha para el estudio de partículas recubiertas por compuestos orgánicos en comparación con la técnica tradicional de pastillas de KBr (Figura 4-3). El espectro DRIFTS de Aerosil 380 presenta un corrimiento hacia mayores números de ondas (alrededor de 3700 cm^{-1}) de la banda de absorción asignada al estiramiento de los grupos -OH y no se observan bandas a 2960 y 2885 cm^{-1} , que si están presentes en la muestras de Aerosil 380 recubiertas con los BDEs estudiados.

4.4.3.3-Espectros DRIFTS de BDE 209 a distintos tiempos de fotólisis

Los espectros DRIFTS de las soluciones de BDE 209 en THF a distintos tiempos de fotólisis se presentan en la Figura 4-16. Las mezclas de productos de la fotólisis de BDE 209 (lámpara de Xenón de 500 W) generan espectros DRIFTS complejos. Sin embargo, es posible distinguir las bandas de absorción IR que demuestran la formación de grupos O-H asociados a puentes de H (banda ancha a 3410 cm^{-1}) y de grupos C=O (una banda con dos picos, a 1774 y a 1727 cm^{-1}). La presencia de estos dos picos es característica de grupos C=O cetónicos ya sea conjugados con un doble enlace o pertenecientes a lactonas. La banda a 1774 cm^{-1} , asociada a la presencia de las bandas en las regiones de 1209 cm^{-1} a 1183 cm^{-1} y de 1097 cm^{-1} a 1068 cm^{-1} , es consistente con el patrón de bandas de compuestos que contienen grupos carbonílicos unidos a ciclos de 5 ó 4 átomos de C. Se observa también un aumento de la intensidad de las bandas asignadas al estiramiento del enlace -C-H (alrededor de 2950 cm^{-1} y 2870 cm^{-1}) y al estiramiento del enlace -C=C- de anillos aromáticos (alrededor de 1459 cm^{-1}). La región por debajo de 1500 cm^{-1} del espectro muestra un aumento en el número y en la intensidad de las bandas con un elevado grado de solapamiento a medida que aumenta el tiempo de fotólisis. Las nuevas bandas se asocian a la presencia de los grupos C-O, C=O y O-H. Las principales bandas de absorción IR de los productos de la fotólisis y de compuestos relacionados y sus asignaciones se resumen en la Tabla 4-6.

Las especies de menor grado de bromación (Palm, 2004; Sánchez-Prado, 2005) han sido identificados como productos de la fotólisis de BDEs de mayor grado de bromación pero la composición final de la mezcla fotolizada depende del tiempo de fotólisis, de la intensidad de la radiación incidente y del tipo de matriz de la muestra (Soderstrom, 2004). En trabajos

recientes se han mencionado a los dibenzofuranos como productos de degradación de BDEs (Palm, 2004).

Tabla 4-6: Números de ondas (cm^{-1}) y asignaciones posibles de las bandas de absorción IR de los espectros DRIFTS de soluciones de BDE 209 a distintos tiempos de fotólisis (lámpara de Xenon de 500 W).

BDE 209	Producto (s) de la fotólisis			DBF ^a	2-OH	Benzofuranona ^b	Posibles asignaciones
	0 h	1 h	24 h		DBF ^a		
		3410	3410		3171		ν (OH)
	2915 2850	2960 2873	2954 2893		3070 2910	2948 2869	ν (CH) _{aromático}
	1736	1774 1727	1773 1724			1763 - 1743	ν (C=O) _{lactona o conjugada a C=C}
		1667 1646			1600	1620 1603	ν (C=O) _{cetona conjugada o quinonas}
1503	1472	1459	1458 1442	1470 1450	1447 1482	1473 1433	ν (C=C) _{aromático}
1345 1324	1313 1291	1365 1313 1291	1367 1346	1342 1314 1282 1238	1310 1363	1364 1286	ν (Ar-O-Ar) δ (C=O) _{lactona} ν/δ (C-O/OH)
	1175	1163	1183	1194	1162	1209	ν (C-O-C) _{lactona o furano} δ (anillo) _{furano y benzeno}
1081	1069 1030	1069 1031	1068 1036	1017		1097 1051	ν (Aryl-Br) δ_{ip} (C-C-H) ν (OH) _{aromático}
965		958 932	991 968 959				ν (Aryl-Br) δ (O-H) _{oop}

^a base de datos NIST, ^b Pandey, 2003.

Con fines comparativos y de identificación, se registraron los espectros DRIFTS de DBF y de 2-OH DBF (Figura 4-17). En espectros IR de transmisión de una película sólida de BDF, Xu et al. (2006) han identificado las bandas a 1471 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} (estiramiento del C=C del anillo aromático) y 1198 cm^{-1} (estiramiento del enlace C-O-C en el anillo furano de DBF). Los autores reportan también bandas a 1323 cm^{-1} , 1241 cm^{-1} y a 1099 cm^{-1} sin asignación. Debido a la gran complejidad de los espectros obtenidos de la fotólisis de las soluciones de BDE 209 no es posible identificar un único producto de la fotólisis. El patrón de las bandas IR presentes en estos espectros sugiere que la fotólisis de BDE 209 genera compuestos hidroxilados y carbonílicos, posiblemente conjugados con sistemas aromáticos, de menor

grado de bromación que el reactivo original. La información espectroscópica es también consistente con la presencia de ésteres cíclicos, como furanos y lactonas.

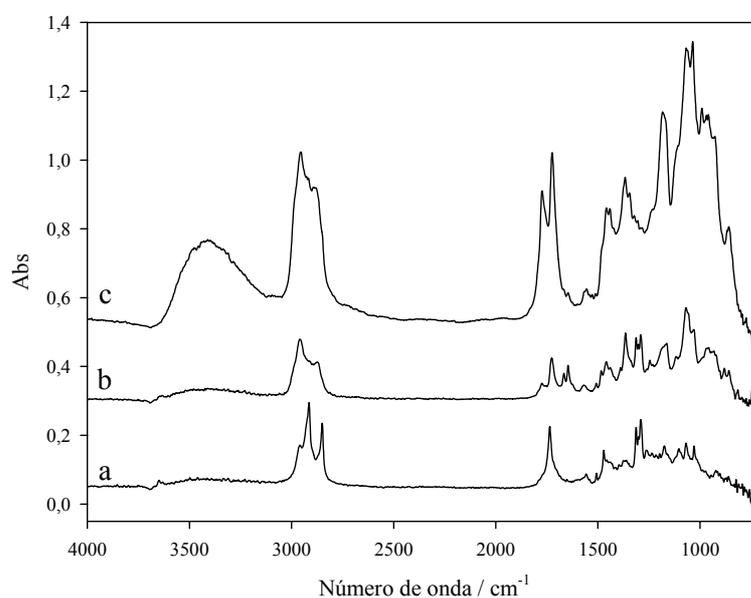


Figura 4-16: Espectros DRIFTS de BDE 209 a diferentes tiempos de fotólisis con una lámpara de Xenon de 500 W: a- 0 h; b- 1 h; c- 24 h.

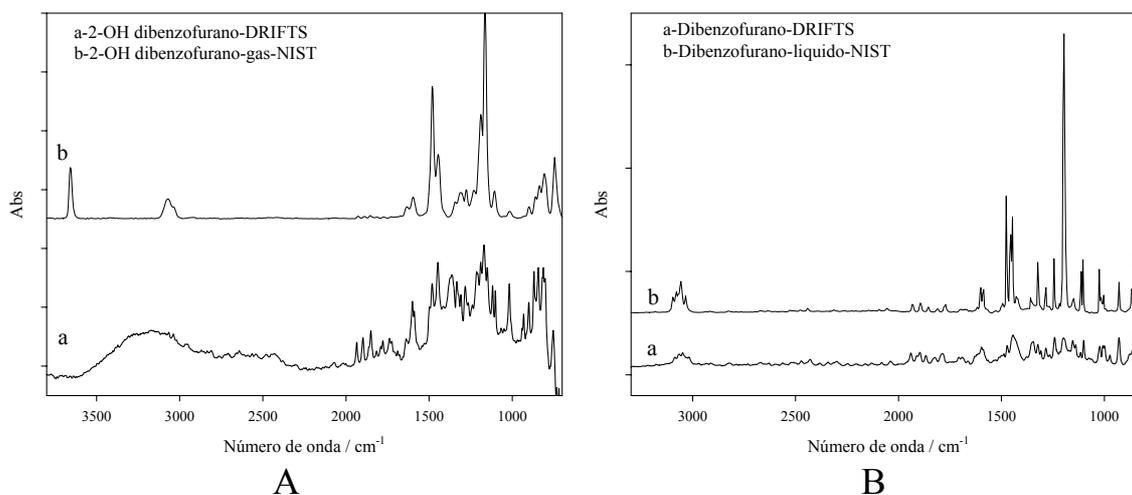


Figura 4-17: A: Espectros IR de 2-OH DBF: a-DRIFTS de este trabajo; b-Fase gaseosa de la base de datos NIST; B: Espectros IR de DBF: a-DRIFTS de este trabajo; b-Fase líquida de la base de datos NIST.

4.5-Discusión

4.5.1-ODVE

Los estudios de espectroscopia IR y de masas revelan que la molécula de ODVE absorbida sobre la superficie de Alumina C sufre hidrólisis a temperatura ambiente durante el proceso de preparación de las partículas con el compuesto adsorbido. El producto de hidrólisis, el alcohol correspondiente 1-octadecanol, fue identificado sobre la superficie de estas partículas mediante espectroscopia IR y CG-MS. Estos resultados fueron presentados y discutidos en el marco del proyecto europeo MOST, donde se concluye que la hidrólisis ácida de los vinil éteres sobre distintas superficies debe ser considerada como un proceso de relevancia en la ruta de degradación de estos compuestos en el medio ambiente.

El análisis directo por FTIR de los cambios producidos en la molécula de ODVE en fase sólida durante la ozonólisis indica que el ataque de la molécula de ozono está centrado sobre el doble enlace C=C del grupo vinoxí. La aparición de una banda intensa a 1732 cm^{-1} se asocia a la formación de un enlace C=O. Mientras que la ausencia de una banda ancha típica alrededor de 3500 cm^{-1} , descarta la presencia del enlace O-H de una función ácido carboxílico, la posición de la banda de C=O a 1732 cm^{-1} se asocia a la función carbonilo de un éster no conjugado.

Las bandas débiles que aparecen a 1340 cm^{-1} ($\nu_s(\text{OCO})$ del grupo HC(O)O- adsorbido sobre TiO_2 (Raskó, 2004)), 1280 cm^{-1} (tensión-deformación de C-O en una función ácida), 1179 cm^{-1} y 1123 cm^{-1} (ambas bandas de estiramiento de C-O-C en una función ácida) confirman la oxidación de la molécula de ODVE por ozono. La disminución de las intensidades de las bandas a 3120 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)_{\text{terminal}}$), a 1609 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{conjugado}}$) y a 1204 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{conjugado}}$) indican que el ataque de la molécula de ozono es sobre el doble enlace del grupo vinoxí de ODVE.

La banda a 1080 cm^{-1} ($\nu\text{ C-O}$) en los espectros de ODVE aumenta su intensidad durante la reacción con ozono y se desplaza hacia 1086 cm^{-1} . El corrimiento en el número de ondas (6 cm^{-1}) de esta vibración se asocia a un aumento de la fuerza del enlace de la función éter por disminución de su conjugación con grupo vinoxí en presencia de ozono. Durante la ozonólisis, no se afectaría la función éter pero sí el doble enlace C=C que participa en la conjugación.

Se ha sugerido que el mecanismo de reacción de ozono sobre superficies orgánicas de alquenos es similar al que se describió en fase gaseosa para este grupo de compuestos (Grosjean, 1997; Grosjean, 1999; Kroll, 2002; Thomas, 2001). En estos trabajos, las superficies orgánicas fueron analizadas mediante espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) y los cambios de composición en la fase gaseosa, mediante espectroscopia IR de transmisión. Se demostró la formación de anhídrido fórmico a partir de compuestos orgánicos con dobles enlaces terminales. El rendimiento de la reacción mostró dependencia con la humedad relativa y con la presión. En presencia de grupos carbonílicos y de ácidos carboxílicos sobre la superficie sólidas orgánicas, el ozono reacciona produciendo OCH_2 , HC(O)OH , CO y CO_2 que se liberan a la fase gaseosa.

En base a los datos presentados se propuso un mecanismo de reacción de ozono en fase gaseosa con compuestos insaturados en la superficie de la fase sólida. En primer lugar, una molécula de ozono ataca al doble enlace formando el ozónido primario, el cual se reacomoda en un ozónido secundario. Este puede estabilizarse o descomponer por dos rutas de reacción.

En la primera ruta de descomposición se forma el intermediario de Criegee (CI), el cual se libera en la fase gaseosa, dejando un aldehído en la superficie. El CI liberado puede sufrir una serie de descomposiciones cuyos posibles productos son OCH_2 , HC(O)OH , CO , CO_2 y H_2O .

En la segunda ruta de degradación, el ozónido primario se descompone sobre la superficie, liberando un aldehído a la fase gaseosa y dejando en la superficie el correspondiente CI, el cual puede descomponerse por varias rutas posibles:

- a) formación del compuesto carbonílico y/o del ácido carboxílico correspondientes, los cuales han sido identificados por espectroscopia IR (de Gouw; 1988);
- b) formación de radical OH^\bullet (Paulson, 1997; Peiffer, 1998; Siese, 2001);
- c) formación de grupos metilos y liberación de CO_2 a la fase gaseosa (Thomas, 2001; Atkinson, 2003).

La evidencia espectroscópica en este trabajo indicaría que el o los productos de la ozonólisis de ODVE en fase sólida serían los compuestos más oxidados, posiblemente el formiato de octadecanoilo, ácido fórmico y formaldehído, en concordancia con los mecanismos de reacción propuestos para vinil éteres en fase gaseosa (Klotz, 2004) y para los alquenos terminales estudiados en fase sólida (Thomas, 2001). Los estudios llevados a cabo por Klotz et al. (2004) de la ozonólisis de metil vinil éter en fase gaseosa arrojaron rendimientos del 73% en la producción de formiato de metilo. En la Figura 4-18 se esquematiza el mecanismo de reacción de la ozonólisis que conduciría a la formación de formiato de octadecanoilo en fase sólida.

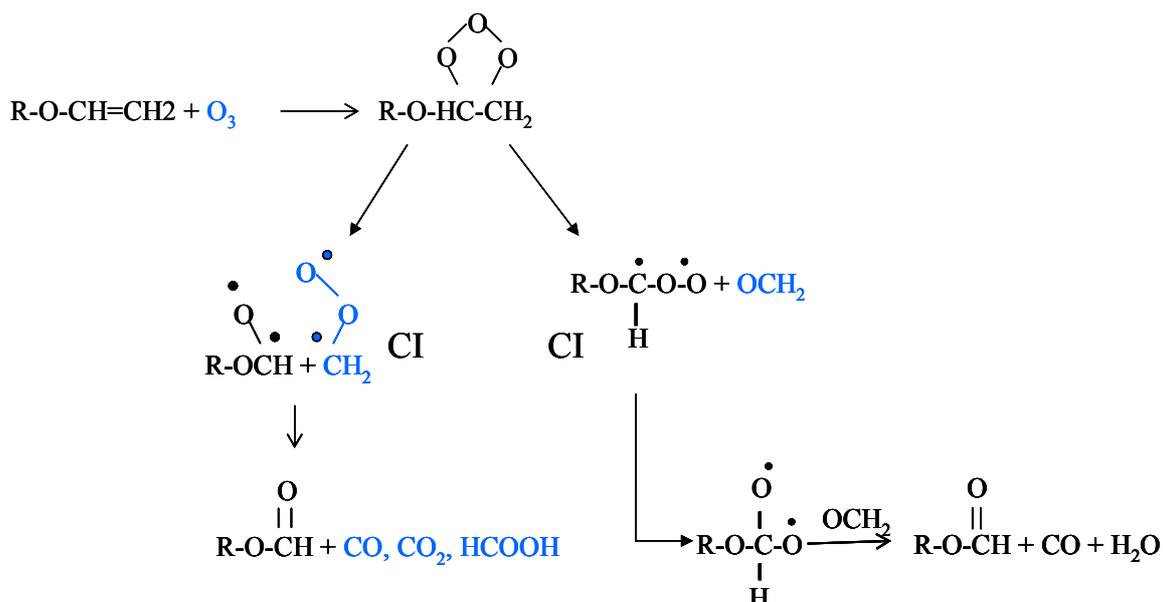


Figura 4-18: Mecanismo propuesto para la reacción de ozonólisis de ODVE en fase sólida. CI: intermediario de Criegee; en trazo azul: compuestos en fase gaseosa.

Algunos de los posibles productos de reacciones de compuestos insaturados con ozono liberados a la fase gaseosa son fotolábiles, como por ejemplo los aldehídos. Por otro lado, la formación de compuestos carbonílicos y aldehídos sobre la superficie de las partículas se asocia a cambios en el grado de higroscopicidad y en las propiedades ópticas de las mismas. Estos cambios afectarían las propiedades de aerosoles presentes en la atmósfera e influirían en los cambios climáticos, a través de cambios en la formación de núcleos de condensación de nubes y en el grado de absorción y dispersión de la radiación solar por estas partículas (Guibert, 2003; Martín, 2003).

4.5.2-BDEs

Los estudios realizados mediante la técnica DRIFTS para BDEs adsorbidos sobre partículas resultaron no ser lo suficientemente sensibles para poder identificar a estos compuestos adsorbidos sobre partículas o determinar si sufren alguna modificación química en este estado.

El análisis de los espectros infrarrojos de las mezclas comerciales permiten reconocer ciertas características IR comunes de este tipo de moléculas pero no una determinación inequívoca. El hecho de que los productos comerciales son en realidad mezclas de distintos congéneres contribuye a la incerteza analítica.

Los espectros DRIFTS de los productos de la fotólisis claramente confirman que los principales productos de la fotodegradación no son las especies de menor grado de

bromación, sino compuestos más oxidados, con grupos O-H asociados a puentes de H, grupos C=O, posiblemente anhídridos (dos picos) y ésteres cíclicos, posiblemente furanos o lactonas. La información disponible acerca de la fotodegradación de los BDEs indican que este compuesto degrada en un amplio rango de condiciones diferentes (*European Union Risk Assessment Report*, 2002). Los estudios llevados a cabo en solución indican que los congéneres de menor grado de bromación, los cuales son más tóxicos que el compuesto original, los dibenzofuranos polibromados y las dibenzodioxinas polibromadas son posibles productos de la fotólisis de BDE 209 con radiación UV y natural (Figura 4-19). En solución, sin embargo, se pueden producir ciertas reacciones de donación de H desde el solvente que afectaría la composición de la mezcla final de productos y generaría ciertas imprecisiones en la extrapolación de los resultados al medio ambiente.

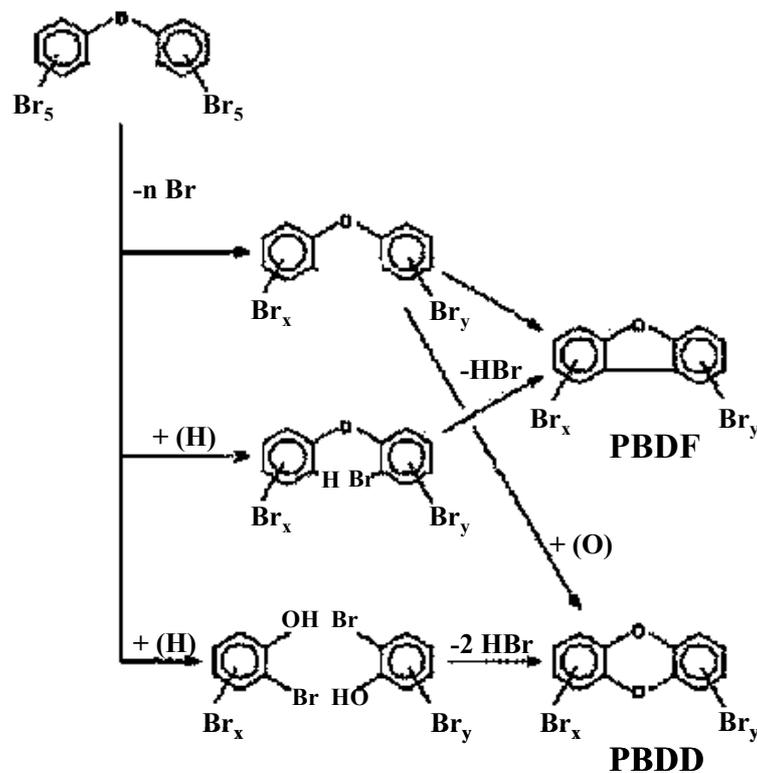


Figura 4-19: Posibles mecanismos para la formación de dibenzofuranospolibromados (PBDF) y dibenzodioxinas polibromadas. (de Boer, 2000)

Varios estudios (resumidos en el *European Union Risk Assessment Report*) han investigado la degradación de BDE 209 bajo condiciones más acordes con las ambientales y han mostrado que la degradación hacia congéneres menos bromados ocurre pero no es la principal vía de degradación. de Boer et al. (2000) han concluido que la degradación de BDE 209 en BDEs de menor grado de bromación en sedimentos ocurriría pero a un grado extremadamente lento. Jafvert y Hua (2001) han probado que las especies menos bromadas también pueden sufrir a su vez fotodegradación. Los productos finales permanecen aún desconocidos.

El estudio de los productos de fotodegradación sobre superficies aporta nuevos datos al estudio de BDEs, pero aún así no es posible hacer inferencias directas de la situación real en el medio ambiente. En condiciones reales, estos compuestos se hallan adsorbidos en el seno de partículas (*European Union Risk Assessment Report, 2002; European Commission, 2005*) y solo una pequeña fracción quedaría expuesta a la irradiación y sería susceptible de fotodegradación.

5-Química computacional-Estudio vibracional teórico

5.1-Introducción

La confrontación simultánea de la información experimental con aquella predicha según modelos químico-computacionales conduce a un proceso muy potente y creativo de intercambio entre la información experimental y las presunciones teóricas propuestas. Esta metodología asegura la confiabilidad de los resultados experimentales. La información teórica no solo es un complemento a los datos experimentales, sino que también es una fuente independiente de información acerca de estructuras moleculares, información vibracional y propiedades experimentales del estado basal electrónico y de los estados excitados.

La química cuántica es la aplicación de la mecánica cuántica a problemas de química, entre otros, al estudio del comportamiento de átomos y moléculas, en cuanto a su geometría y a sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas, y también a su reactividad química.

En 1927 los científicos Walter Heitler y Fritz London realizaron el primer cálculo de química cuántica sobre la molécula de hidrógeno (H_2). Posteriormente los químicos John C. Slater y Linus Pauling perfeccionan el método de Heitler y London, para convertirlo en el método de enlace de valencia (o Heitler-London-Slater-Pauling (HLSP)). Este método se relaciona con los esquemas clásicos de enlaces atómicos ya que se centra en las interacciones entre pares de átomos. Un método alternativo fue desarrollado por Friedrich Hund y Robert S. Mulliken: el de orbitales moleculares. En él los electrones se describen por funciones matemáticas deslocalizadas por toda la molécula. A lo largo de los años este método ha mostrado ser superior en la predicción de propiedades que el método de enlace de valencia.

La química computacional es una rama de la química teórica y de la química cuántica. El objetivo de la química computacional es producir y utilizar programas informáticos, los cuales se basan en algoritmos y teorías desarrollados en química teórica y permiten predicciones precisas de propiedades atómicas y moleculares (energía, momento dipolar, frecuencias vibracionales, etc.) así como del desarrollo de reacciones químicas.

Hay varias áreas en este campo: la representación computacional de átomos y moléculas, almacenamiento, organización y búsqueda de datos sobre entidades químicas (Bases de datos),

identificación de patrones, tendencias y correlaciones entre estructuras químicas y sus propiedades (QSPR), elucidación de estructuras basadas en la simulación de campos de fuerzas, modelos de síntesis de compuestos, diseño de moléculas que interactúen con otras de forma efectiva, especialmente en diseño de fármacos.

Los programas usados en química computacional se basan en diferentes métodos mecanocuánticos que resuelven la ecuación de Schrödinger molecular. Los métodos que no incluyen parámetros empíricos ni semi-empíricos en sus ecuaciones se denominan métodos *ab initio* ("a partir de primeros principios") ya que sólo asumen leyes básicas y bien establecidas, excluyendo parámetros externos o modelos simplificadores. Las clases más populares de métodos *ab initio* son: Hartree-Fock, teoría de perturbaciones de Moller-Plesset, interacción de configuraciones, *coupled cluster*, matrices de densidad reducidas y teoría del funcional de la densidad. Cada método contiene diferentes variantes de la teoría orientadas a una propiedad molecular concreta, o a un conjunto especial de moléculas. La abundancia de estos métodos es una prueba de que no hay un método único que sea adecuado para todos los propósitos.

En principio, sería posible usar un método "exacto" (interacción completa de configuraciones con una base lo suficientemente grande) y aplicarlo a todas las moléculas. Sin embargo, el "costo computacional" crece exponencialmente con el número de electrones de la molécula. Por este motivo, hay un gran número de métodos aproximados que buscan el mejor compromiso en cada caso entre exactitud y costo computacional. El tratamiento de moléculas que contienen unas pocas docenas de electrones sólo es abordable, en la práctica, por métodos aproximados. Los sistemas mayores, como moléculas con varios metales pesados, sistemas tridimensionales o enzimas, sólo se pueden tratar de forma heterogénea, focalizando el interés en una zona del espacio o en algunos de los electrones, y reproduciendo el resto de la molécula por pseudopotenciales, cargas eléctricas puntuales, o campos de fuerzas clásicos: los llamados métodos híbridos QM/MM (Quantum Mechanics / Molecular Mechanics,). El límite clásico es conocido como dinámica molecular. En este caso, el cálculo cuántico está representado por un campo de fuerza puramente clásico.

Desde hace algunos años, la química computacional ha sido una de las áreas de mayor importancia en nuestro grupo. Esto es debido a la disminución del costo de las plataformas informáticas y la eficiencia de los algoritmos computacionales de alta eficacia, desarrollados bajo LINDA. Más aun, la eficacia de una estación de trabajo sofisticada fue lograda mediante la conexión en paralelo de varias PC.

Una aproximación aceptable de la estructura molecular de diversos compuestos puede ser estimada mediante la interpretación de espectros vibracionales, entre ellos, el espectro IR.

La estructura geométrica de una molécula afecta sus propiedades físicas y químicas. Esta estructura es caracterizada por la distancia de enlace, el ángulo de enlace y el ángulo de torsión de dicha molécula. Las propiedades conformacionales de las moléculas dependen principalmente de los ángulos de torsión. Tanto la distancia de enlace como los ángulos de enlace pueden ser estimados fácilmente usando modelos simples como el modelo de radio covalente, hibridación y VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*). Sin embargo, para la determinación de los ángulos de torsión se requiere la aplicación de la química computacional. A temperatura ambiente, las moléculas requieren una determinada energía para la rotación interna alrededor de un enlace simple. Las barreras rotacionales son el resultado de una combinación de varios efectos como la interacción de átomos o grupos atómicos, interacción entre enlaces, momentos dipolares o efectos esteroelectrónicos con átomos que poseen pares de electrones libres. La rotación interna alrededor de un enlace simple en una molécula posibilita la existencia de confórmeros (isómeros con distinta orientación espacial) a una temperatura dada.

Las propiedades conformacionales son de gran interés tanto para las biomoléculas como para las macromoléculas. Sus propiedades dependen de la energía potencial relacionada a la rotación interna de cada enlace simple. En la familia de moléculas tales como los compuestos vinil éteres ($C=C-O-R$), varios factores pueden estabilizar una determinada conformación respecto de otras. De esta manera, interacciones entre enlaces simples, dobles y pares de electrones libres, efectos estéricos, mesoméricos, inductimétricos y esteroelectrónicos y los momentos dipolares determinan la conformación. En el caso de los ángulos de torsión, en general A-B-C-D, la conformación depende de varias interacciones, como por ejemplo, si uno de los átomos centrales posee uno o más pares de electrones libres, el efecto anomérico generalizado puede tener una gran influencia en el valor del ángulo de torsión.

5.2-Sección experimental

En esta sección se predicen mediante cálculos teóricos, las conformaciones más estables de vinil éteres. Se presentan las curvas de energía potencial en función de la variación de ángulos de torsión y los parámetros geométricos moleculares optimizados de las estructuras correspondientes a mínimos sobre la curva. Se calculan las energías potenciales relativas con respecto a la conformación de mínima energía. Los espectros IR teóricos serán comparados con las medidas

experimentales presentadas en el Capítulo 4 a fin de identificar y asignar las bandas observadas con los modos vibracionales correspondientes.

Todos los cálculos teóricos fueron efectuados con el programa Gaussian 03, bajo entorno Windows. Para el análisis conformacional de los compuestos de la familia de los vinil éteres, las geometrías se optimizaron mediante el método de Hartree-Fock (HF) en combinación con la base 6-31+G* a lo largo de la curva de energía potencial variando alternativamente los ángulo de torsión θ (C=C-O-C) y ϕ (C-O-C-C) desde 0° a 360° en intervalos de 10° . Las optimizaciones de las geometrías fueron llevadas a cabo mediante relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Las frecuencias vibracionales teóricas corresponden en todos los casos a mínimos de energía para los cuales no existen frecuencias imaginarias.

5.3-Resultados

5.3.1-Análisis conformacional

Las propiedades conformacionales de varias de las especies de menor tamaño del grupo de vinil éteres han sido ya estudiados (ver Leibold et al. (1998) como *review*). Basados en estos resultados se realizaron cálculos teóricos sobre los compuestos vinil éteres más pequeños de la serie de vinil éteres seleccionados en este trabajo a fin de definir la conformación más estable y el espectro vibracional teórico. La molécula de ODVE, seleccionada como compuesto modelo de los vinil éteres para los estudios espectroscópicos infrarrojos, consiste en un grupo vinoxil terminal unido a una larga cadena hidrocarbonada de 18 átomos de C. Según estudios teóricos previos (Lii, 1989; MacPhail, 1984; Maroncelli, 1982; Zerbi, 1987) sobre diversos *n*-alcanos y ácidos grasos de cadenas largas (16 a 22 átomos de C), se concluye que la estructura del esqueleto carbonado de estas moléculas en estado sólido adopta la conformación *anti* o *trans*-planar. Los espectros IR de esta serie de compuestos han sido bien descritos, así como el efecto de la presencia de grupos carboxílicos sobre la posición e intensidad de las bandas asignadas a las vibraciones de balanceo y deformación de los grupos metilenos.

Metil vinil éter: Es el compuesto de la familia de los vinil éteres más pequeño. Fue seleccionado como primer compuesto a estudiar para optimizar la conformación.

Con el objeto de encontrar las diferentes conformaciones correspondientes a mínimos de energía, se realizó un barrido de energía potencial en torno a la rotación alrededor del enlace C-O. Para ello se calculó la curva de energía potencial al variar el ángulo de torsión θ desde $0,0^\circ$ a $360,0^\circ$ en intervalos de 10° usando el modelo HF/6-31+G* (Figura 5-1). El ángulo de torsión θ queda definido por el grupo C=C-O-C (C1-C4-O6-C7 en la Figura 5-2). En la curva de energía potencial de la Figura 5-1 se observan dos conformaciones que corresponden a mínimos de energía. Una forma *syn* de menor energía y una segunda conformación cercana a *anti*, que como puede observarse en la figura tiene multiplicidad 2. La forma *gauche* corresponde a un estado de transición.

Las estructuras encontradas como mínimos de energía en la curva de energía potencial fueron posteriormente optimizadas por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. En la Tabla 5-1 se presentan los parámetros geométricos de las estructuras moleculares optimizadas de

los conformémeros encontrados para la molécula de metil vinil éter: I- *syn* y II- cercana a *anti*. (Figura 5-2).

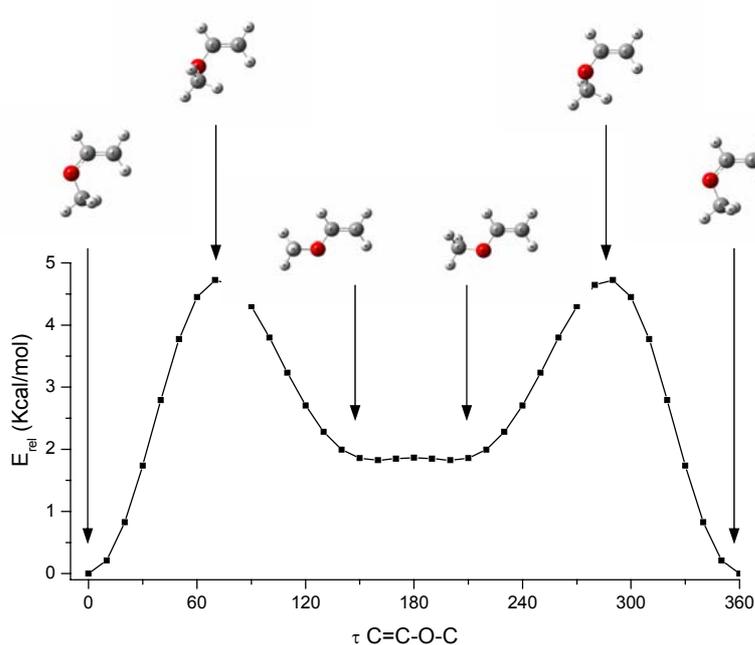
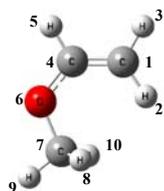


Figura 5-1: Curva de energía potencial de la molécula de metil vinil éter en función del ángulo de torsión C=C-O-C.

Estructura I: *syn*



Estructura II (multiplicidad 2):
cercana a *anti*

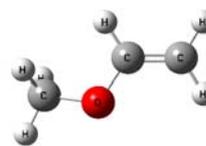
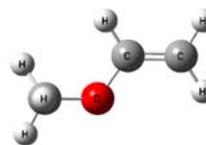


Figura 5-2: Conformaciones de la molécula de metil vinil éter asociadas a mínimos de energía potencial. Conformación *syn* (estructura I), conformación cercana a *anti* (estructuras II).

En la Tabla 5-2 se listan las energías potenciales calculadas usando los métodos *ab initio* y de la teoría de funcionales de la densidad y la diferencia de energías de las conformaciones I y II presentadas en la Figura 5-2.

La estructura *syn* para el metil vinil éter calculada en este trabajo está en completo acuerdo con la determinada en estudios experimentales previos basados en espectroscopia de microondas (MW) así como en difracción de electrones en fase gaseosa (GED). A su vez, la estructura II ha sido también confirmada por estudios de espectroscopia Raman (estructura anticlinal de $\theta = 138,0^\circ$) y por GED, en donde se observó un conformero de $\theta > 150^\circ$. Según la curva de energía potencial calculada en este trabajo (Figura 5-1), la molécula de metil vinil éter adopta la conformación II de mayor energía para los ángulos $\theta = 160,0^\circ$ y $200,0^\circ$. Estos mínimos locales dobles están separados por una barrera de energía potencial muy baja, de $0,04 \text{ Kcal mol}^{-1}$ a $180,0^\circ$. Este resultado está de acuerdo con estudios infrarrojos de alta resolución, que predicen la existencia de un potencial mínimo doble a $\theta = \pm 160^\circ$ separados por una barrera de baja energía ($0,03\text{-}0,17 \text{ Kcal mol}^{-1}$). La diferencia de energía (ΔE) predicha en este trabajo entre las formas I y II es de $1,83 \text{ Kcal mol}^{-1}$ para el nivel de teoría HF/6-31+G*, en muy buen acuerdo con los valores experimentales de ΔE derivados de estudios vibracionales: $1,70$ y $1,15 \text{ Kcal mol}^{-1}$ (Leibold, 1998).

Etil vinil éter. Es el segundo compuesto en orden de tamaño creciente de la serie de vinil éteres. La presencia del segundo grupo metilo en el sustituyente R define un nuevo ángulo de torsión (ϕ) del grupo C-O-C-C (Figura 5-3). Con el objeto de predecir las conformaciones correspondientes a mínimos de energía, se debe considerar no solo la variación de energía potencial en torno al ángulo de torsión (θ) del grupo C=C-O-C, sino también se debe tener en cuenta el ángulo de torsión ϕ . Para ello se realizaron tres curvas diferentes de energía potencial, para cada una de las cuales el valor inicial de θ (θ_{inicial}) correspondió a las conformaciones *anti*, *syn* y *gauche*, respectivamente. En cada una de las tres curvas, se varió el ángulo de torsión ϕ desde $0,0$ a $180,0^\circ$ en intervalos de 10° usando nuevamente el modelo HF/6-31+G*.

Tabla 5-1: Parámetros geométricos optimizados para los conformeros I y II de la molécula de metil vinil éter utilizando dos modelos teóricos diferentes.

estructura ^a	I- <i>syn</i>		II-cercana a <i>anti</i>	
	HF/6-31+G*	B3LYP/6-311++G**	HF/6-31+G*	B3LYP/6-311++G**
Longitudes de enlace ^b				
C1-H2	1,0733	1,0813	1,0745	1,0827
C1-H3	1,0733	1,0814	1,0733	1,0810
C1-C4	1,3244	1,3351	1,3194	1,3308
C4-H5	1,0738	1,0843	1,0785	1,0888
C4-O6	1,3398	1,3557	1,3472	1,3608
O6-C7	1,4009	1,4225	1,4013	1,4233
C7-H8	1,0848	1,0955	1,0863	1,0961
C7-H9	1,0793	1,0886	1,0795	1,0889
C7-H10	1,0848	1,0955	1,0857	1,0958
Ángulos de enlace ^c				
H2-C1-H3	117,3	117,5	118,6	118,8
H2-C1-C4	123,9	123,8	121,5	121,5
H3-C1-C4	118,8	118,7	119,9	119,7
C1-C4-H5	121,4	122,0	121,9	122,1
C1-C4-O6	128,4	128,3	122,9	122,6
H5-C4-O6	110,2	109,7	115,2	115,3
C4-O6-C7	118,6	117,2	116,3	115,6
O6-C7-H8	110,9	110,9	111,0	111,2
O6-C7-H9	106,5	106,2	106,9	106,5
O6-C7-H10	110,9	110,9	111,0	111,2
H8-C7-H9	109,5	109,7	109,2	109,2
H8-C7-H10	109,5	109,3	109,3	109,5
H9-C7-H10	109,5	109,7	109,3	109,2
Ángulos dihedros ^c				
H2-C1-C4-H5	180,0	180,0	179,9	179,9
H2-C1-C4-O6	0,0	0,0	-1,7	-0,9
H3-C1-C4-H5	0,0	0,0	-1,0	-0,5
H3-C1-C4-O6	180,0	180,0	177,4	178,7
H5-C4-O6-C7	180,0	180,0	-22,8	-7,7
C4-O6-C7-H8	60,9	60,8	57,7	57,8
C4-O6-C7-H9	-180,0	-180,0	176,6	176,6
C4-O6-C7-H10	-60,9	-60,8	-64,2	-64,5
θ (C1-C4-O6-C7)	0,0	0,0	158,7	173,0

^a Numeración de átomos de acuerdo con la Figura 5-2, ^b longitudes de enlaces en angstroms, ^c ángulos de enlace y dihedros en grados.

Tabla 5-2: Energías potenciales calculadas y diferencias de energías para las formas I y II de la molécula de metil vinil éter.

estructura	HF/6-31+G*			B3LYP/6-311++G**		
	E (Hartree)	ΔE (Kcal/mol)	θ C=C-O-C	E (Hartree)	ΔE (Kcal/mol)	θ C=C-O-C
I <i>syn</i>	-191,922601785	0,00	0,0	-193,176799223	0,00	0,0
II cercana a <i>anti</i>	-191,919691664	1,83	158,7	-193,173676373	1,96	173,0

En el primer barrido de energía potencial (Figura 5-4) se partió de la conformación cercana a *anti* para la torsión C=C-O-C ($\theta_{\text{inicial}}=160,0^\circ$). Se obtuvieron así dos conformaciones asociadas a los mínimos de energía potencial: la estructura I presenta una conformación cercana a *anti* para la torsión C=C-O-C y *gauche* para la torsión del grupo C-O-C-C. Se denomina entonces *anti-gauche* ($\theta=-160,1^\circ$ y $\phi=78,4^\circ$). La segunda estructura (II) es, de la misma manera, *anti-anti* ($\theta=158,3^\circ$ y $\phi=176,4^\circ$) (Figura 5-5).

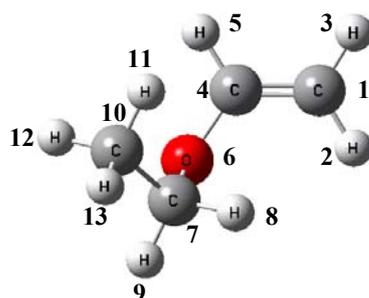


Figura 5-3: Numeración de los átomos en la molécula de etil vinil éter en la conformación *gauche-gauche*

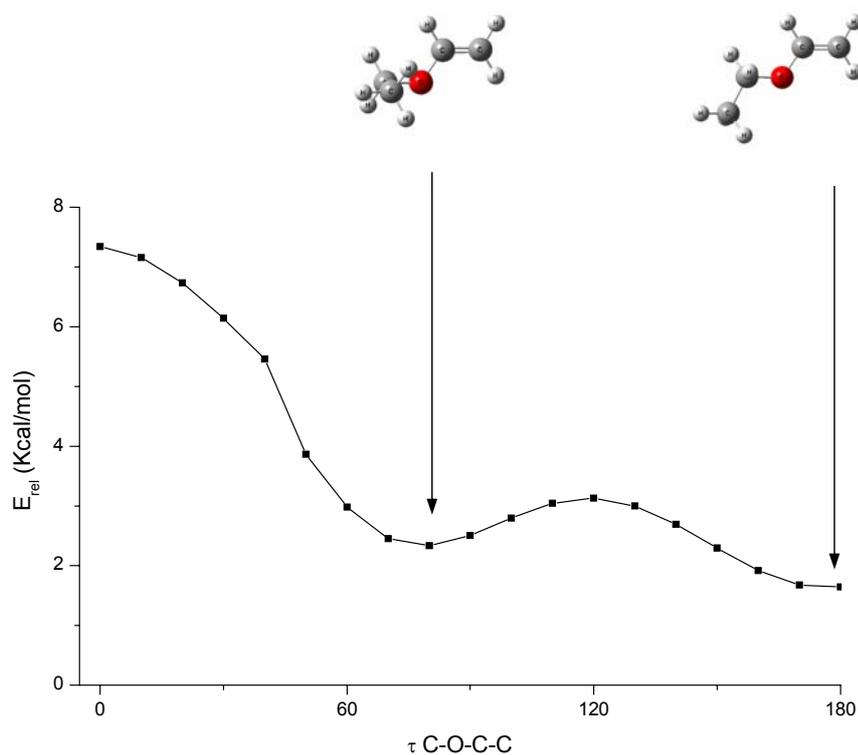


Figura 5-4: Curva de energía potencial de la molécula de etil vinil éter en función del ángulo de torsión ϕ del grupo C-O-C-C partiendo de la conformación cercana a *anti* para la torsión del ángulo θ del grupo C=C-O-C.



Estructura I (*anti-gauche*)

Estructura II (*anti-anti*)

Figura 5-5: Estructuras de la molécula de etil vinil éter correspondientes a mínimos de energía potencial partiendo de la conformación cercana a *anti* para la torsión C=C-O-C.

La Figura 5-6 muestra la curva de energía potencial en un barrido del ángulo torsión ϕ del grupo C-O-C-C partiendo de la conformación *syn* para la torsión C=C-O-C ($\theta_{inicial}=0,0^\circ$). En la Figura 5-7 se representan las estructuras conformacionales asociadas a los mínimos de energía potencial de dicho barrido.

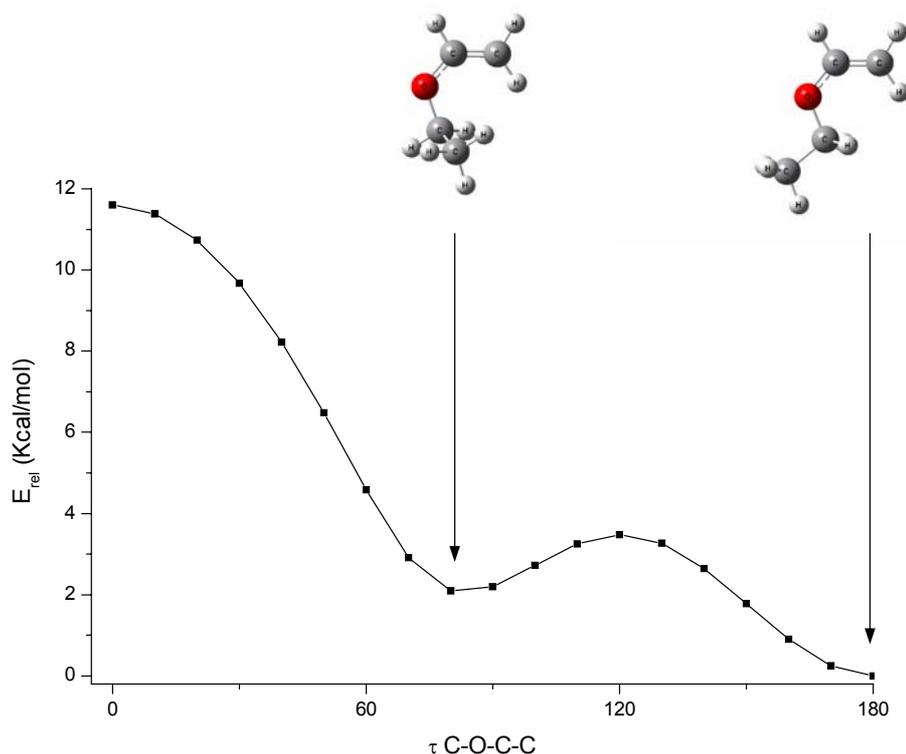


Figura 5-6: Curva de energía potencial de la molécula de etil vinil éter en función del ángulo de torsión C-O-C-C partiendo de la conformación *syn* para la torsión del ángulo C=C-O-C.



Estructura III (*syn-gauche*)

Estructura IV (*syn-anti*)

Figura 5-7: Estructuras de la molécula de etil vinil éter correspondientes a mínimos de energía potencial partiendo de la conformación *syn* para el ángulo de torsión C=C-O-C.

Las dos conformaciones, III y IV, asociadas a los mínimos de energía potencial corresponden a las geometrías *syn-gauche* ($\theta = -0,9^\circ$ y $\phi = 83,9^\circ$) y *syn-anti* ($\theta = 0,0^\circ$ y $\phi = 180,0^\circ$).

Las Figuras 5-8 y 5-9 muestran los resultados de los cálculos de energía potencial aplicados a la molécula de etil vinil éter pero partiendo de la conformación *gauche* para la torsión C=C-O-C ($\theta_{\text{inicial}} = 90,0^\circ$).

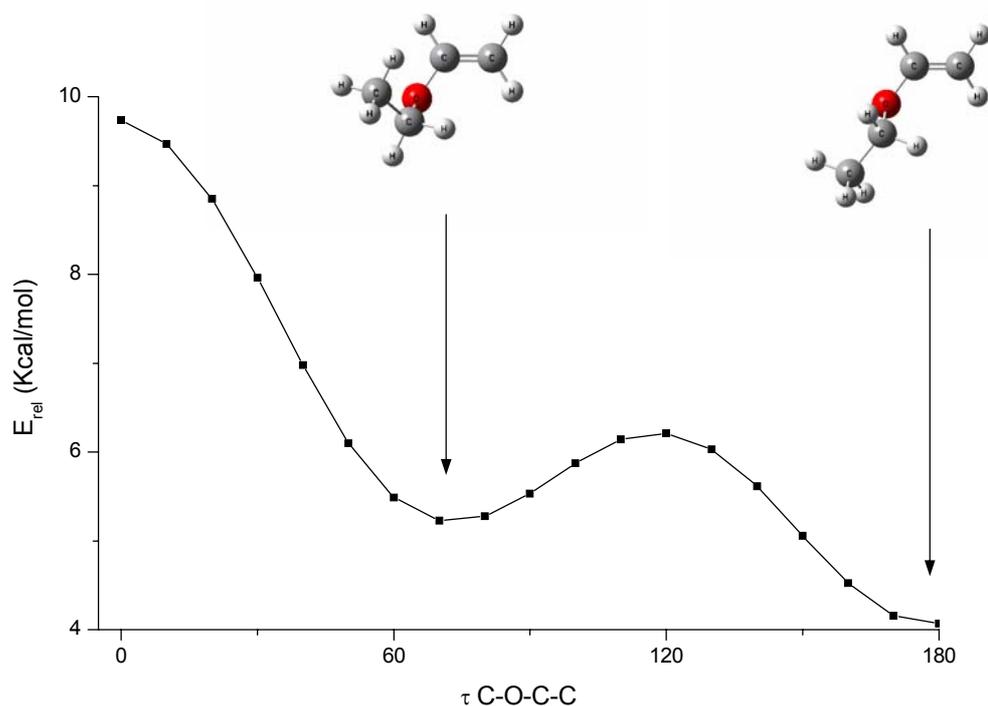


Figura 5-8: Curva de energía potencial de la molécula de etil vinil éter en función del ángulo de torsión C-O-C-C partiendo de la conformación *gauche* para la torsión del ángulo C=C-O-C.



Estructura V (*gauche-gauche*)

Estructura IV (*gauche-anti*)

Figura 5-9: Estructuras de la molécula de etil vinil éter correspondientes a mínimos de energía potencial partiendo de la conformación *gauche* para la torsión C=C-O-C.

Las estructuras correspondientes a los mínimos en los barridos de energía potencial fueron posteriormente optimizadas por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. En la Tabla 5-3 se presentan los parámetros geométricos de las estructuras moleculares optimizadas de los conformeros encontrados para la molécula de etil vinil éter de acuerdo a la numeración de los átomos mostrada en la Figura 5-3. Las dos conformaciones, V y VI, asociadas a los mínimos de energía potencial y correspondientes a las geometrías *gauche-gauche* y *gauche-anti* convergen a las conformaciones I (*anti-gauche*) y II (*anti-anti*), respectivamente.

Tabla 5-3: Parámetros geométricos optimizados para los conformeros encontrados de la molécula de etil vinil éter usando la aproximación HF/6-31+G*.

Estructura ^a	I-cercana a <i>anti-gauche</i>	II-cercana a <i>anti-anti</i>	III- <i>syn-gauche</i>	IV- <i>syn-anti</i>
Longitudes de enlace ^b				
C1-H2	1,0745	1,0745	1,0732	1,0732
C1-H3	1,0734	1,0734	1,0734	1,0734
C1-C4	1,3197	1,3197	1,3244	1,3247
C4-H5	1,0786	1,0784	1,0741	1,0741
C4-O6	1,3460	1,3463	1,3403	1,3394
O6-C7	1,4088	1,4081	1,4108	1,4073
C7-H8	1,0810	1,0868	1,0842	1,0858
C7-H9	1,0874	1,0874	1,0813	1,0858
C7-C10	1,5199	1,5142	1,5206	1,5147
C10-H11	1,0852	1,0842	1,0833	1,0842
C10-H12	1,0844	1,0840	1,0845	1,0842
C10-H13	1,0864	1,0859	1,0864	1,0860
Ángulos de enlace ^c				
H2-C1-H3	118,6	118,6	117,2	117,3
H2-C1-C4	121,6	121,5	124,2	123,9
H3-C1-C4	119,9	119,9	118,6	118,7
C1-C4-H5	121,7	121,8	120,9	121,3
C1-C4-O6	123,1	122,9	129,4	128,6
H5-C4-O6	115,2	115,3	109,8	110,2
C4-O6-C7	117,4	116,6	120,6	119,1
O6-C7-H8	105,4	109,5	109,8	109,4
O6-C7-H9	109,5	109,5	104,8	109,4
O6-C7-C10	112,3	108,4	112,3	108,0
H8-C7-H9	107,8	108,1	107,8	108,2
H8-C7-C10	110,6	110,8	111,7	110,9
H9-C7-C10	110,9	110,7	110,1	110,9
C7-C10-H11	111,5	110,6	111,9	110,7
C7-C10-H12	110,4	110,6	110,2	110,7
C7-C10-H13	110,1	110,1	109,8	110,1
H11-C10-H12	108,2	108,4	108,3	108,4
H11-C10-H13	108,1	108,6	108,3	108,5
H12-C10-H13	108,5	108,5	108,3	108,5
Ángulos dihedros ^c				
H2-C1-C4-H5	-179,9	179,9	179,3	-180,0
H2-C1-C4-O6	2,1	-1,7	-1,1	0,0
H3-C1-C4-H5	1,0	-1,0	-0,5	0,0
H3-C1-C4-O6	-177,0	177,4	179,0	-180,0
H5-C4-O6-C7	21,8	-23,2	178,7	180,0
C4-O6-C7-H8	-161,1	-62,7	-41,0	59,2
C4-O6-C7-H9	-45,4	55,6	-156,6	-59,2
O6-C7-C10-H11	-62,7	-60,1	-62,4	-60,1
O6-C7-C10-H12	57,6	59,9	58,2	60,1
O6-C7-C10-H13	177,4	179,9	177,4	180,1
H8-C7-C10-H11	179,9	179,8	61,5	59,8
H8-C7-C10-H12	-59,9	-60,2	-178,0	180,0
H8-C7-C10-H13	59,9	59,7	-58,8	-60,1
H9-C7-C10-H11	60,3	59,9	-178,8	-179,9
H9-C7-C10-H12	-179,5	180,0	-58,3	-59,7
H9-C7-C10-H13	-59,7	-60,1	61,0	60,2
θC=C-O-C (C1-C4-O6-7)	-160,1	158,3	-0,9	0,0
ΦC-O-C-C (C4-O6-C7-10)	78,4	176,4	83,9	180,0

^a Numeración de átomos de acuerdo con la Figura 5-3, ^b longitudes de enlaces en angstroms, ^c ángulos de enlace y dihedros en grados.

En la Tabla 5-4 se presentan las energías potenciales calculadas utilizando la aproximación HF/6-31+G* y las diferencias de energía potencial en relación al conformero de mínima energía de todos los conformeros presentados en las Figuras 5-5, 5-7 y 5-9.

Tabla 5-4: Energías potenciales calculadas y diferencias de energías para todas las conformaciones de la molécula de etil vinil éter.

HF/6-31+G*					
	Estructura (θ - ϕ)	E (Hartree)	ΔE (Kcal/mol)	θ C=C-O-C	ϕ C-O-C-C
I	anti-gauche	-230,95912705	2,33	160,1	78,4
II	anti-anti	-230,96023924	1,63	158,3	176,4
III	syn-gauche	-230,95957224	2,05	-0,9	83,9
IV	syn-anti	-230,96283741	0,00	0,0	180,0
V	gauche-gauche	converge a la estructura I			
VI	gauche -anti	converge a la estructura II			

Estudios de MW (Owen, 1979) sobre la molécula de etil vinil éter fueron interpretados en términos del conformero *syn* planar ($\theta = 0,0^\circ$ para el grupo C=C-O-C) únicamente. En la comparación realizada por Leibold (1998) sobre los parámetros geométricos de metil, etil, propenil y *ter*-butil vinil éteres, se presenta la preferencia de los primeros congéneres (metil y etil vinil éter) por la conformación *syn* sobre la *anti*. Los posibles factores que dirigen esta tendencia serán discutidos más adelante (Sección 5.4).

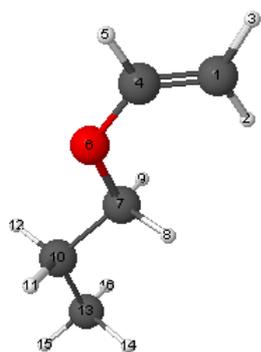
Propil vinil éter. Es el tercer compuesto en orden de tamaño creciente de la serie de vinil éteres. La presencia de un tercer grupo metilo en el sustituyente R agrega un tercer ángulo de torsión τ O-C-C-C al análisis conformacional. Siguiendo el criterio adoptado para la optimización de las geometrías moleculares de los dos congéneres precedentes, se realizaron barridos de energía potencial para las distintas conformaciones posibles del propil vinil éter. Se consideraron los siguientes valores para el ángulo de torsión θ (C=C-O-C): $0,0^\circ$ (*syn*), $180,0^\circ$ (*anti*) y $160,0^\circ$ (cercana a *anti*) y para el ángulo de torsión ϕ (C-O-C-C): $180,0^\circ$ (*anti*) y $60,0^\circ$ (*gauche*) partiendo de los conformeros más estables de la molécula de etil vinil éter. Para cada conformación asociada a la combinación de los valores seleccionados para los ángulos θ - ϕ , se llevó a cabo un barrido de energía potencial del tercer ángulo de torsión τ (O-C-C-C) de $0,0^\circ$ a $180,0^\circ$ en intervalos de 10° . Se hallaron 4 estructuras asociadas a los mínimos de energía en las curvas de energía potencial, las cuales fueron posteriormente optimizadas por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos (Figura 5-10). En la Tabla 5-5 se presentan las energías

potenciales, la diferencia de energía potencial y los valores ángulos de torsión de las geometrías moleculares optimizadas de los conformeros de mínima energía encontrados para la molécula de propil vinil éter.

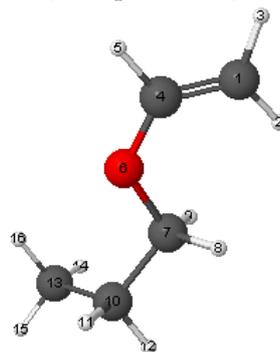
Tabla 5-5: Energías potenciales calculadas, diferencias de energías y ángulos de torsión en grados para todas las conformaciones de la molécula de propil vinil éter.

HF/6-31+G*						
Estructura	E	ΔE	θ	ϕ	τ	
($\theta-\phi-\tau$)	(Hartree)	(Kcal/mol)	C=C-O-C	C-O-C-C	O-C-C-C	
I <i>syn-anti-anti</i>	-269,99777528	0,00	0,0	180,0	180,0	
II <i>syn-anti-gauche</i>	-269,99768366	0,06	-0,1	-179,7	63,8	
III cercana a <i>anti-anti-anti</i>	-269,99520090	1,61	158,2	176,0	180,0	
IV cercana a <i>anti-anti-gauche</i>	-269,99511153	1,67	160,0	177,0	63,6	

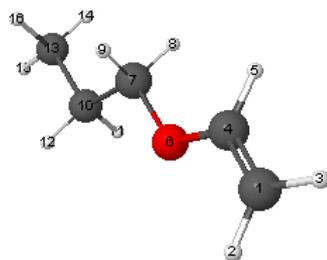
Estructura I: *syn-anti-anti*



Estructura II: *syn-anti-gauche*
(multiplicidad 2)



Estructura III: cercana a *anti-anti-anti*



Estructura IV: cercana a *anti-anti-gauche*

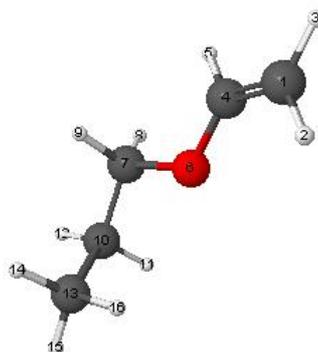


Figura 5-10: Conformaciones de la molécula de propil vinil éter asociadas a los mínimos en la curvas de energía potencial utilizando el modelo teórico HF/6-31+G*

Octadecil vinil éter. Es el congéner vinil éter seleccionado para el estudio de reacciones con ozono en fase heterogénea. El gran número de átomos de la molécula de ODVE impide en la práctica el análisis teórico de todas las conformaciones posibles, debido al excesivo costo

computacional y de tiempo. Para reducir esta limitación, el estudio conformacional para el grupo vinoxi se acotó a la optimización de todas las conformaciones posibles derivadas de los parámetros geométricos obtenidos de los congéneres anteriores. Así, se optimizaron todas las conformaciones producto de las combinaciones de los siguientes valores para los ángulos de torsión: θ (C=C-O-C): $0,0^\circ$ (*syn*), $180,0^\circ$ (*anti*) y $160,0^\circ$ (cerca a *anti*); ϕ (C-O-C-C): $180,0^\circ$ (*anti*) y $90,0^\circ$ (*gauche*) y τ (O-C-C-C): $180,0^\circ$ (*anti*), $90,0^\circ$ (*gauche*) y $60,0^\circ$. Para la cadena hidrocarbonada de 18 átomos de C se consideró únicamente la conformación *anti* (*trans-planar*) para todos los ángulos de torsión C(sp³)-C(sp³). La aproximación seleccionada para este estudio fue RHF/3-21G. Los dos conformeros más estables (estructuras I y II, tabla 5-6) hallados por el método anterior fueron posteriormente optimizados utilizando el modelo HF/6-31+G* a fin de comparar los parámetros geométricos del grupo vinoxi con los ya calculados para los congéneres menores (Tabla 5-10). La optimización de la geometría se llevó a cabo por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Las energías potenciales, las diferencias de energía potencial y los valores de ángulos de torsión para las conformaciones optimizadas se presentan en la Tabla 5-6. Las estructuras moleculares optimizadas se presentan en la Figura 5-11.

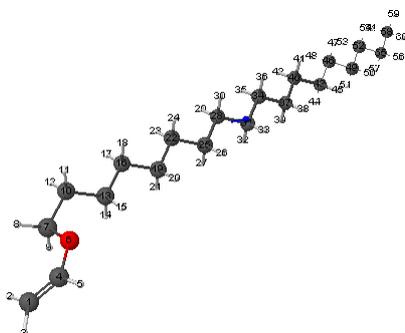
Tabla 5-6: Energías potenciales calculadas y diferencias de energías para todas las conformaciones optimizadas de la molécula de octadecil vinil éter usando la aproximación RHF/3-21G.

RHF/3-21G						
Estructura	E	ΔE	θ	ϕ	τ	
(θ - ϕ - τ)	(Hartree)	(Kcal/mol)	C=C-O-C	C-O-C-C	O-C-C-C	
I <i>syn-anti-63°</i>	-850,78708581	0,00	-0,5	-178,7	61,2	
II <i>syn-anti-anti</i>	-850,78609100	0,62	0,0	180,0	180,0	
III <i>syn-gauche-60°</i>	-850,78508021	1,26	0,9	82,4	58,0	
IV <i>syn-gauche-anti</i>	-850,78420645	1,81	0,8	82,6	177,8	
V <i>150°-gauche-60°</i>	-850,78221014	3,06	152,8	78,2	57,7	
VI <i>150°-anti-60°</i>	-850,78215673	3,09	148,6	174,4	60,9	
VII <i>150°-gauche-anti</i>	-850,78117336	3,71	-154,9	79,2	177,5	
VIII <i>150°-anti-anti</i>	-850,78112884	3,74	149,4	171,4	179,6	

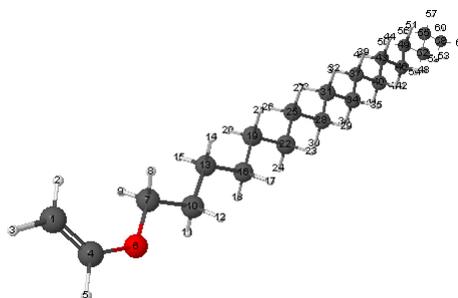
De acuerdo a los resultados de los cálculos realizados, existen varios conformeros de energía similar. Esto nos indica que la molécula presentaría flexibilidad conformacional alrededor del grupo vinoxi. El término “flexibilidad conformacional” es usado ampliamente en química biológica para describir la posibilidad de las grandes moléculas, como proteínas y ácidos grasos, de adoptar varias conformaciones a una temperatura dada. Esta propiedad juega un rol importante

en la definición de la reactividad biológica y funcionalidad de estas moléculas (Feller, 2001; Pogocki, 2001; Thompson, 1997).

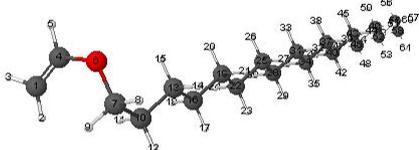
Estructura I: *syn-anti-63°*



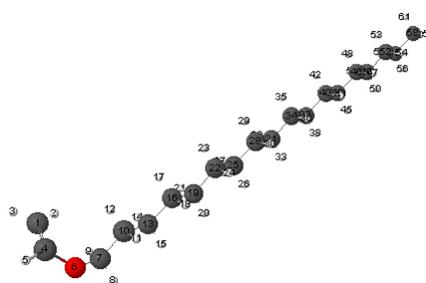
Estructura II: *syn-anti-anti*



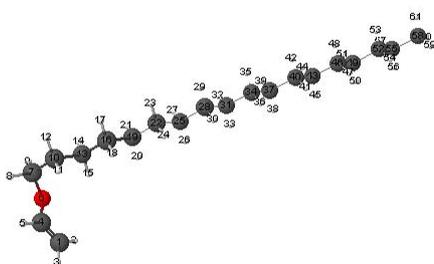
Estructura III: *syn-gauche-60°*



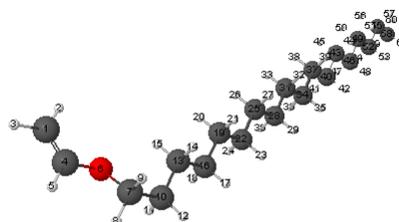
Estructura IV: *syn-gauche-anti*



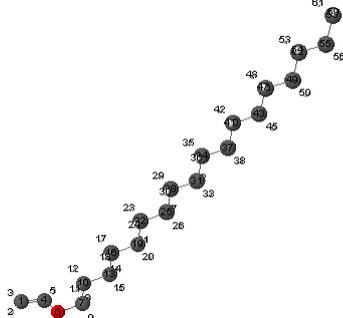
Estructura V: *150°-gauche-60°*



Estructura VI: *150°-anti-60°*



Estructura VII: *150°-gauche-anti*



Estructura VIII: *150°-anti-anti*

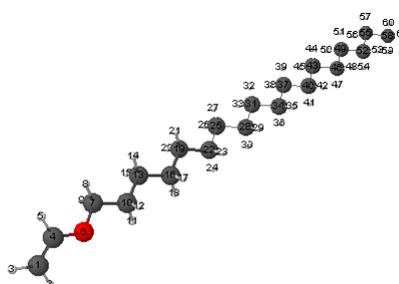


Figura 5-11: Conformaciones del grupo vinoxil de la molécula de octadecil vinil éter correspondientes a los mínimos de energía potencial usando la aproximación RHF/3-21+G. La configuración de la cadena hidrocarbonada de 18 átomos de C es *anti*.

5.3.1.1-Análisis de la abundancia relativa de los conformeros de ODVE- Distribución de Boltzmann

La distribución de Boltzmann es la estadística que rige la distribución de un conjunto de partículas en función de los posibles valores de energía, bajo el supuesto no-cuántico de que los números de ocupación de cada estado disponible son pequeños comparados con el número máximo de ocupación.

Sea un sistema formado por N partículas, las cuales pueden ocupar un conjunto de niveles discretos de energía E_0, E_1, E_2, \dots , y sean n_0, n_1, n_2, \dots el número de partículas en cada nivel a una temperatura dada T . La relación entre los números de partículas n_i en cada nivel de energía y la energía E_i de ese nivel, se expresa por la fórmula de la estadística clásica (ecuación 32):

$$\frac{n_i}{N} = c \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (32)$$

donde k es la constante de Boltzmann $1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K.

El valor de la constante c se determina a partir de la condición de que la suma de todos los números n_i/N debe ser igual a la unidad: La energía media $\langle E \rangle$ del sistema se expresa como (ecuación 33):

$$\langle E \rangle = \sum_0^{N-1} n_i E_i \quad (33)$$

Por lo tanto, el valor de n_i/N queda expresado como (ecuación 34):

$$\frac{n_i}{N} = \frac{\exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}{\sum_0^{N-1} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)} \quad (34)$$

donde:

n_i = Número de partículas en el estado i -ésimo (número de ocupación).

N = Número total de partículas del sistema.

E_i = Energía del estado i -ésimo [J].

T = Temperatura [K]

Si se consideran la existencia de estados degenerados (degeneración), o sea diferentes estados con la misma energía, que por lo tanto, contribuirán en la misma magnitud a la energía media total, entonces la distribución de Boltzmann se escribe como sigue (ecuación 35):

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}{\sum_0^{N-1} g_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)} \quad (35)$$

donde g_i = Número de ocupación máximo del estado i -ésimo.

En la Tabla 5-7 se presentan los resultados del análisis según la distribución de Boltzmann de los conformeros de ODVE en fase gaseosa.

Tabla 5-7: Abundancias relativas calculadas para los conformeros en fase gaseosa de octadecil vinil éter a 298,15K. E_i en J.

	Estructura	$\exp(-E_i/kT)$	multiplicidad	ni/N
I	syn-anti-63°	1,000	1	0,653
II	syn-anti-anti	0,349	1	0,228
III	syn-gauche-60°	0,120	1	0,078
IV	syn-gauche-anti	0,047	1	0,031
V	150°-gauche-60°	0,006	1	0,004
VI	150°-anti-60°	0,005	1	0,004
VII	150°-gauche-anti	0,002	1	0,001
VIII	150°-anti-anti	0,002	1	0,001

Del análisis de los cálculos teóricos de los congéneres vinil éteres aquí estudiados, se desprende que la conformación *syn* para el ángulo θ (C=C-O-C) es la más estable en fase gaseosa. La conformación de preferencia para el ángulo ϕ del grupo C-O-C-C es *anti*. El valor del ángulo O-C-C-C en el conformero más estable es de 63° y a partir de este punto, la cadena hidrocarbonada adopta una conformación trans-planar.

5.3.2-Análisis vibracional teórico

En esta sección se comparan los resultados de los espectros vibracionales experimentales de ODVE presentados en el Capítulo 4 de este trabajo con los obtenidos a partir de los cálculos computacionales y se asignan a los números de onda observados, los modos vibracionales correspondientes.

En la Figura 5-13 se presentan los espectros vibracionales teóricos de los conformeros correspondientes a mínimos de energía de la molécula de ODVE junto con el espectro de absorción IR experimental en fase sólida. Para realizar la asignación de las bandas de absorción a los modos vibracionales se debe considerar que, debido a la flexibilidad conformacional de la

molécula de ODVE, el espectro vibracional experimental será una sumatoria ponderada de los espectros vibracionales de cada uno de los conformeros que co-existen a una temperatura dada.

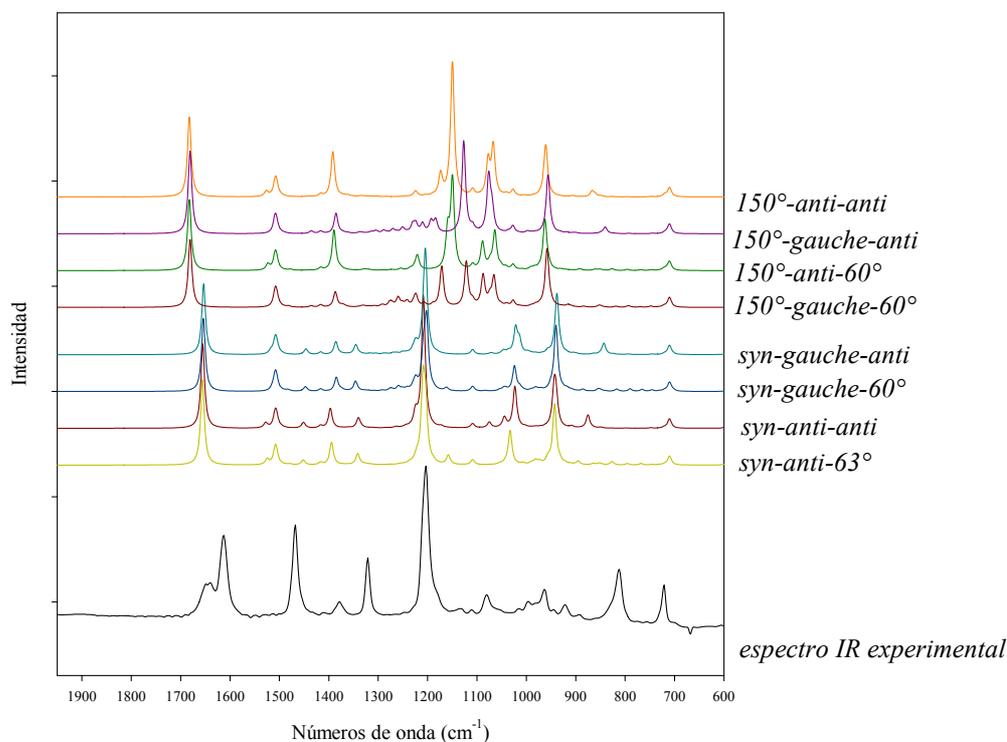
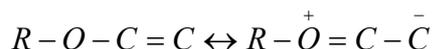


Figura 5-13: Espectro IR experimental de ODVE en fase sólida y espectros vibracionales teóricos calculados a nivel de teoría RHF/3-21G para las conformaciones correspondientes a los mínimos de energía. Los espectros teóricos fueron multiplicados por 0,9.

La abundancia relativa de cada conformero en fase gaseosa quedará expresada por la distribución de Boltzman, que describe la dependencia exponencial entre la energía de un nivel determinado y el número de partículas de cada conformero que poseen esa energía potencial determinada a una temperatura dada (Sección 5.3.1.1).

5.4-Discusión

Al revisar la literatura presentada a lo largo de este capítulo sobre la conformación molecular de los congéneres de menor tamaño de los vinil éteres, se encuentra que la conformación más estable depende directamente de la naturaleza del sustituyente R unido al átomo de O. Como fue mencionado en el Capítulo 2 de este trabajo, la conjugación del par de electrones libres del átomo de O con el doble enlace π (conjugación p- π efectiva en el sistema vinoxi) determina en gran medida la conformación de los alquil vinil éteres. Esta interacción puede ser también representada por el equilibrio de resonancia:



A primera vista, esta interacción debería favorecer de igual manera a ambas formas, *syn* y *anti*, de C=C-O-C. Una posible explicación de la preferencia observada de la forma *syn* sobre la *anti* podría residir en la interacción positiva entre los orbitales de los H del sustituyente R con el sistema π (Bernardi, 1976).

Tabla 5-9: Números de ondas (cm^{-1}) y asignaciones de las bandas de absorción IR de los espectros vibracionales experimental y teóricos de la molécula de ODVE.

Experimental	RHF/3-21G		Modo vibracional
	θ (C=C-O-C)		
	<i>syn</i> *	<i>150</i> °*	
3119	3088	3090	ν_{as} (CH ₂) _{terminal}
2956	2951	2953	} $\nu_{\text{as/s}}$ (CH ₂) ν_{as} (CH ₂) _{terminal}
2913	2933	2931	
2872	2912	2904	
2850	2880	2880	
1640		1681	} ν (C=C)
1609	1656		
1468	1508	1508	$\delta_{\text{as/s}}$ (CH ₂) y $\delta_{\text{as/s}}$ (C=C-H) _{vinoxi}
1378	1394		
1321	1342	1390	
1204	1210	1150	ν_{as} (C-O-C)
1080		1087	} <i>twisting</i> (CH ₂) $\delta_{\text{out of plane}}$ (C=C-H) _{vinil} ν (C-O-C) y ν_s (C-C-C) <i>rocking</i> (CH ₂) _n (n>3)
996	1033	1066	
963			
922			
812	943	958	$\delta_{\text{out of plane}}$ (C=C-H) _{vinil}
721	710	710	<i>rocking</i> (CH ₂) _n (n>3)

*los valores de números de ondas calculados por el método HF fueron multiplicados por un factor de 0,9.

Los resultados del análisis de átomos en moléculas por teoría cuántica realizados por Vila y Mosquera (2005) confirman que la conformación *syn* en el metil vinil éter se ve favorecida sobre la *anti* debido a una mayor localización de la población electrónica sobre el átomo de O en la estructura *syn*, consecuencia de las repulsiones estéricas entre los H del grupo metilo y del C(sp²). Leibold y Oberhammer (1998) mencionan el efecto anomérico generalizado como un factor

adicional sobre la estabilización de la forma *syn*. La interacción $n_{\sigma}(\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$ en la forma *syn* debido al efecto anomérico confiere una estabilización de $1,4 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en comparación con la interacción $n_{\sigma}(\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{C}-\text{H})$ en la forma *anti*. A su vez, según el análisis de orbitales de enlace naturales (Reed, 1988), la conjugación $n_{\pi}(\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$ confiere una energía de estabilización a la forma *syn* $3,3 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ mayor que a la forma *anti*. Por otro lado, los autores concluyen también que en los congéneres de vinil éteres con sustituyentes R voluminosos (p.e. *ter*-butilo), el efecto de repulsión entre los enlaces O-R y C-H del grupo vinilo en la forma eclipsada favorece las estructuras no planares. La forma *syn* en estos confórmeros se ve desfavorecida con respecto a la cercana a *anti*, anticlinal o ligeramente no planar. Bond y Schleyer (1990) concluyen que el efecto de hiperconjugación $n \rightarrow \sigma^*$ y $\sigma \rightarrow \sigma^*$ carece de importancia en la determinación de la estructura en los compuestos vinoxi y afirman que el aumento del ángulo de enlace C=C-O observado en el confórmero *syn* con respecto al *anti* favorece la conjugación entre el par de electrones libres del O y el doble enlace. La diferencia de energía de conjugación del par de electrones libres del O con el doble enlace del metil vinil éter calculada por estos autores es de $6,1 \text{ Kcal mol}^{-1}$ entre las formas *syn* y la *anti*. Sus estudios de orbitales naturales de enlace (*Natural Bond Orbital*-NBO) determinan finalmente que son las interacciones electrostáticas intramoleculares el factor determinante de la conformación en los compuestos vinoxi. Es, entonces, la combinación de los efectos estéricos, anoméricos y de conjugación, lo que finalmente estabiliza una conformación más que la otra en los vinil éteres. La diferencia de energía (ΔE) predicha en este trabajo entre las formas *syn* y casi-*anti* del metil vinil éter es de $1,83 \text{ Kcal mol}^{-1}$ para el nivel de teoría HF/6-31+G*. Para la molécula de etil vinil éter, el confórmero *syn-anti* presenta la conformación más estable, seguido por el confórmero *anti-anti* ($\Delta E = 1,63 \text{ Kcal mol}^{-1}$), el cual es más estable que el *syn-gauche* ($\Delta E = 2,05 \text{ Kcal mol}^{-1}$). Probablemente son las interacciones repulsivas de origen estérico entre los H del grupo etilo con aquellos del grupo vinilo en la configuración *gauche* para el ángulo ϕ , el origen del aumento de energía para esta conformación. Finalmente se predice para el confórmero *anti-gauche* una ΔE de $2,33 \text{ Kcal mol}^{-1}$.

La tabla 5-10 presenta una comparación de los parámetros geométricos involucrados en la conformación del grupo vinoxi para algunos de los vinil éteres. Los confórmeros *syn* muestran una configuración planar ($\theta = 0,0^\circ$) para el grupo C=C-O-C, mientras que para el caso de los confórmeros que fueron inicialmente estudiados como *anti*, los cálculos predicen un estructura final que converge a anticlinal (o cercana a *anti*), con valores para el ángulo de torsión C=C-O-C, θ , de $158,7^\circ$ a $160,1^\circ$. Se observa una diferencia sistemática en los valores calculados del ángulo

de enlace C=C-O. Mientras que en los conformeros *syn* este valor es alrededor de 128°, en los conformeros con estructura cercana a *anti* cae a 122°-123°. Las distancias de enlace C=C predichas son ligeramente más cortas en las formas casi-*anti* que en las formas *syn*. La situación inversa se observa para los enlaces C(sp²)-O. Las longitudes predichas para los enlaces C(sp³)-O son similares para ambos casos (1,41Å) y en concordancia con la literatura (Leibold, 1998). Las diferencias geométricas, así como la preferencia de la forma *syn* sobre la forma cercana a *anti*, tendrían su base en los efectos conjugativos ($n_{\pi}(\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$) y anoméricos ($n_{\sigma}(\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{C}-\text{H})$) explicados anteriormente (Reed, 1988).

Los cálculos teóricos para la molécula de propilvinil éter predicen la existencia de dos conformeros: I (*syn-anti-anti*) y II (*syn-anti-gauche*), de aproximadamente la misma energía potencial ($\Delta E_{\text{I-II}} = 0,06 \text{ Kcal mol}^{-1}$) (Tabla 5-5). En estos conformeros, la diferencia estructural se encuentra en la posición relativa del tercer grupo metilo en el sustituyente propilo, que cambia con respecto al plano del resto de la molécula C=C-O-C-C. En la estructura I, todos los átomos de C yacen en un único plano molecular, mientras que en la estructura II, el enlace C-C terminal del grupo propilo se encuentra a 63,85° del plano molecular. En ambos casos, los cálculos teóricos predicen los valores similares de los parámetros geométricos del grupo vinoxí para ambas estructuras, I y II (Tabla 5-10). La misma situación se aprecia entre las estructuras III (cercana a *anti-anti-anti*) y IV (cercana a *anti-anti-gauche*). Esto indica que, al nivel de teoría utilizado en estos cálculos, la posición del tercer grupo metilo tiene mínima influencia en la geometría del grupo vinoxí, como también en la energía potencial de la molécula. De ahí, se concluye que, para los mismos valores de ángulos de torsión θ y ϕ , o sea, la misma conformación, las intensidades de los efectos conjugativos y anoméricos descritos para el grupo C=C-O no se verán afectadas en gran medida por la posición espacial del CH₃ terminal del grupo propilo.

Finalmente, y dado que el conformero II de la molécula de propilvinil éter presenta una multiplicidad 2, será el más abundante en fase gaseosa (61,7%), pero seguido de una proporción no despreciable del conformero I (34%), según lo predicho por la ecuación de Boltzman a 298,15K (Sección 5.3.1.1.1).

Para la molécula de ODVE, los cálculos teóricos predicen varios conformeros estables. Esta situación se origina en la flexibilidad conformacional de esta molécula alrededor del grupo vinoxí. Como consecuencia de esto último, se debe considerar la distribución estadística de los posibles conformeros a la hora de analizar el espectro vibracional, ya que el espectro experimental será una sumatoria ponderada de los espectros de todos los conformeros sobre su abundancia relativa.

Tabla 5-10: Comparación de los parámetros geométricos del grupo vinoxí de las conformaciones de mínima energía de algunos vinil éteres.

	C=C	C(sp ²)-O	O-C(sp ³)	C=C-O	C-O-C	C=C-O-C
MeOC(H)=CH₂						
<i>syn</i> ^a	1,3244	1,3398	1,4009	128,4	118,6	0,0
<i>syn</i> ^c	1,3391	1,3501	1,4201	128,0	116,1	0,0
cercana a- <i>anti</i> ^a	1,3194	1,3472	1,4013	122,9	116,3	158,7
EtOC(H)=CH₂						
<i>syn-anti</i> ^a	1,3247	1,3394	1,4073	128,6	119,1	0,0
<i>syn-gauche</i> ^a	1,3244	1,3403	1,4108	129,4	120,6	-0,9
<i>syn</i> ^c	1,3434	1,3486	1,4154	128,3	115,6	0,0
cercana a <i>anti-anti</i> ^a	1,3197	1,3463	1,4081	122,9	116,6	158,3
cercana a <i>anti-gauche</i> ^a	1,3197	1,3460	1,4088	123,1	117,4	-160,1
(C₃H₇)OC(H)=CH₂						
<i>syn-anti-anti</i> ^a	1,3247	1,3393	1,4066	128,6	119,1	0,0
<i>syn-anti-gauche</i> ^a	1,3247	1,3390	1,4076	128,6	119,1	-0,1
cercana a <i>anti-anti-anti</i> ^a	1,3198	1,3463	1,4075	123,0	116,6	158,2
cercana a <i>anti-anti-gauche</i> ^a	1,3198	1,3459	1,4086	123,0	116,6	160,0
(C₁₈H₃₇)OC(H)=CH₂						
<i>syn-anti-63</i> ^o	1,3159 ^b	1,3694 ^b	1,4433 ^b	128,1 ^b	120,0 ^b	-0,5 ^b
	1,3248 ^a	1,3389 ^a	1,4080 ^a	128,6 ^a	119,1 ^a	-0,1 ^a
<i>syn-anti-anti</i>	1,3160 ^b	1,3692 ^b	1,4419	128,1 ^b	120,0 ^b	0,0 ^b
	1,3248 ^a	1,3391 ^a	1,4072 ^a	128,6 ^a	119,1 ^a	0,0 ^a
<i>syn-gauche-60</i> ^o ^b	1,3160 ^b	1,3709 ^b	1,4454 ^b	129,0	120,9	0,9
<i>syn-gauche-anti</i> ^b	1,3161 ^b	1,3702 ^b	1,4441 ^b	128,9	121,0	0,8
<i>150</i> ^o - <i>gauche-60</i> ^o ^b	1,3118 ^b	1,3803 ^b	1,4466 ^b	122,5	117,4	152,8
<i>150</i> ^o - <i>anti-60</i> ^o ^b	1,3117 ^b	1,3800 ^b	1,4469 ^b	122,4	117,6	148,6
<i>150</i> ^o - <i>gauche-anti</i> ^b	1,3119 ^b	1,3793 ^b	1,4445 ^b	122,5	117,7	-154,9
<i>150</i> ^o - <i>anti-anti</i> ^b	1,3118 ^b	1,3798 ^b	1,4452 ^b	122,4	117,7	149,4

^a Modelo HF/6-31+G*, ^b modelo RHF/3-21G, ^c espectroscopía de microondas (MW) (Leibold, 1998).

De la comparación del espectro IR experimental de ODVE con los obtenidos por química computacional (Figura 5-13), se advierte claramente que el espectro experimental no se corresponde a un solo espectro teórico, si no que es, efectivamente, un mezcla de confórmeros. Definir la contribución exacta de cada confórmero a partir de los datos experimentales no es en principio posible debido a la gran superposición de las bandas de absorción en la región de 1400-1000 cm⁻¹, que corresponden a modos vibracionales solapados tanto de la cadena hidrocarbonada

(balanceos, *twisting* y deformaciones) como del grupo vinoxi (grupo de bandas a 1080, 995 y 963 cm^{-1} (Figura 5-13 y Tabla 5-9)).

Sí es factible distinguir la co-existencia de los conformeros *syn* y 150° para el ángulo de torsión C=C-O-C. A partir de la relación entre los modos vibracionales a 1640 cm^{-1} y 1613 cm^{-1} de los espectros experimentales, ambas bandas asignadas al estiramiento del doble enlace C=C (Tabla 5-9), es posible calcular la contribución de cada uno de los conformeros *syn* y 150° (cercana a *anti*). En los espectros teóricos de los conformeros 150° este modo vibracional se asocia a la banda a 1868 cm^{-1} y en los conformeros *syn* se encuentra a 1840 cm^{-1} . Se registra un corrimiento experimental de 27 cm^{-1} hacia mayores números de onda para el estiramiento del doble enlace C=C en los conformeros 150° en comparación con los *syn*, en acuerdo con el valor de corrimiento observado a partir de los espectros teóricos de 28 cm^{-1} .

Aunque los cálculos derivados de la distribución de Boltzmann predicen la existencia casi exclusiva de los conformeros *syn* para el ángulo de torsión C=C-O-C en fase gaseosa (99%, Tabla 5-7), en fase sólida se observa una contribución importante de los conformeros con ángulo de torsión C=C-O-C alrededor de 150° . Esta contribución puede ser cuantificada a partir de la relación de intensidades entre las bandas a 1613 cm^{-1} y a 1640 cm^{-1} de los espectros experimentales y refiriéndolas a la relación de intensidades teóricas de los picos a 1868 cm^{-1} (conformeros 150°) y 1840 cm^{-1} (conformeros *syn*). Así se obtiene que la contribución de los conformeros 150° en el espectro experimental de ODVE en fase sólida sea de 30%.

De acuerdo a los estudios del efecto de la estructura molecular de vinil éteres sobre la cinética de hidrogenación competitiva realizados por Kacer et al. (2003), la interacción entre compuestos vinoxi con superficies catalíticas estabiliza conformaciones con ángulos de torsión C=C-O-C diferente de *syn*, en donde el sustituyente alquilo se ubica sobre el plano del doble enlace. En esta configuración se minimiza la repulsión entre la cadena hidrocarbonada y la superficie de interacción.

6-Conclusiones generales e implicancias atmosféricas

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio de dos grupos de compuestos orgánicos oxigenados considerados como nuevos contaminantes atmosféricos, los COVs y los POPs (Convención de Estocolmo; European Commission, DG Environment; MOST Research European Commission, EVK2-CT-2001-00114). Los criterios en la elección de los métodos de estudio aquí presentados (estudios espectroscópicos y de las reacciones químicas en fase heterogénea con ozono) se basaron en las diferentes características espectroscópicas y químicas de cada grupo de compuestos que finalmente determinarán las distintas rutas por las cuales estos compuestos se degradarán en la atmósfera.

6.1-COVs

En la primera parte de este trabajo se determinó la sección eficaz de absorción UV (σ) en fase gaseosa y los coeficientes de extinción molar en distintas soluciones en el rango de longitud de onda de 200 a 300 nm entre 20 y 25 °C del primer grupo de compuestos COVs: una serie de ocho vinil éteres, a fin de determinar el grado de fotólisis como ruta degradativa en la troposfera. Se determinaron los espectros de absorción UV en fase gaseosa y en soluciones de solventes de distintas polaridades con el objeto de estudiar el efecto de la polaridad sobre el coeficiente de absorción UV en el rango espectral analizado. Actualmente está bien establecido que la posición y la intensidad de las bandas de absorción UV en solución puede verse afectada por la interacción del soluto con el solvente (Abboud, 1977; Kamlet, (1976, 1977, 1983); Taft, 1976; Reichardt, 1994). El objetivo de estas mediciones fue determinar el grado de fotólisis directa de estos compuestos en fase gaseosa debido a su naturaleza semivolátil, pero también en soluciones de diferentes polaridades ya que en el medio ambiente, los compuestos orgánicos semivolátiles se encuentran adsorbidos sobre la superficie de partículas, tanto líquidas como sólidas. En estas condiciones, las características espectroscópicas de una molécula dada se ven afectadas por las posibles interacciones con el

entorno en que se halla, así como las propiedades del mismo entorno. En este caso, las propiedades ópticas de las partículas y su grado de higroscopicidad.

Los resultados aquí obtenidos demuestran que los vinil éteres estudiados no presentan bandas de absorción de radiación UV a longitudes de onda mayores de 290 nm. Del análisis del efecto de la polaridad sobre la intensidad y posición de las bandas de absorción UV se deduce que la interacción del grupo cromóforo de estos compuestos con medios polares no generaría corrimientos batocrómicos de relevancia en la química atmosférica. Por lo tanto, se asume que la degradación en la atmósfera de los compuestos analizados (sin cromóforos capaces de absorber sobre 290 nm) procede principalmente por reacción con radicales OH y ozono.

Basados en los resultados anteriores se estudió la reacción de estos compuestos con ozono. Se seleccionó a la molécula de ODVE como compuesto modelo para estos estudios ya que su baja presión de vapor permite su estudio en fase sólida y en reactores de flujo. Se determinó el coeficiente de captura de ozono sobre una película sólida de ODVE en un reactor de flujo horizontal. Los resultados de estas experiencias demuestran que una reacción química ocurre rápidamente ($k_r \sim 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) seguida del *uptake* de ozono ($\gamma_{\text{net}} = (1,2 \pm 0,1) 10^{-6}$) sobre la superficie por un proceso pseudo-estacionario.

El bajo valor del coeficiente de captura de ozono sobre una película sólida de ODVE se puede adjudicar a la estructura anfifílica de la molécula de ODVE (C20) y a la presencia de la larga cadena hidrocarbonada (18 átomos de C) de alto peso molecular. Los grupos vinoxi presentes en la superficie de una película sólida de ODVE reaccionan eficientemente con ozono, pero la baja densidad de dobles enlaces reactivos por molécula y la oxidación de los sitios activos superficiales por ozono generarían una película orgánica de reactividad comparable a la reportada para diversos alcanos (Moise, 2000, 2002 y 2005). Si se considera además que la concentración superficial de este tipo de compuestos sobre una partícula de aerosol troposférico será del orden de 1% (Moise, 2005), entonces es posible predecir que este tipo de compuestos no representan una fuente de consumo relevante para el ozono troposférico. Es altamente probable que la ruta de degradación de estos compuestos en la atmósfera sea principalmente la oxidación con ozono.

La identificación de los productos de la reacción en fase heterogénea ODVE-ozono se realizó por FTIR y GC-MS. En general, las reacciones estudiadas de ozono con compuestos insaturados oxigenados adsorbidos sobre aerosoles o en películas sólidas resultan en la formación de productos volátiles y no volátiles (Gouw, 1998; Klotz, 2004; Moise, 2000a; Thomas, 2001). En este trabajo se identificó al producto no volátil de la reacción en fase heterogénea ODVE-ozono como el formiato de alquilo y, en general, la longitud de la cadena

hidrocarbonada de los productos depende de la posición del doble enlace en la molécula de reactivo. Se determinó que la reacción de hidrólisis ácida de este compuesto sobre la superficie de partículas recubiertas por ODVE también es posible. Los análisis mediante GC-MS y FTIR identifican al alcohol correspondiente (1-octadeno) como el producto de esta reacción.

6.1.1-Estimación del tiempo de vida media (τ) de ODVE para la reacción con ozono

Si bien la familia de los vinil éteres no ha sido aún ampliamente utilizada a nivel industrial, el debate sobre su uso y emisión hacia el medio ambiente ha generado el desarrollo de investigaciones relacionadas al estudio del impacto potencial de estas sustancias como contaminantes atmosféricos (MOST, Research European Commission, EVK2-CT-2001-00114). Estos compuestos pueden ser liberados a la atmósfera por evaporación, adsorbidos a partículas o como partículas primarias. Una vez en la atmósfera, los compuestos insaturados serían oxidados principalmente por ozono y por el radical OH (Moise, 2005). Esta situación genera dos preguntas: cual es el impacto de compuestos orgánicos en la variación temporal de la concentración de ozono y cuanto tiempo se requerirá en transformar estos compuestos en la atmósfera. Asumiendo ciertas simplificaciones, el coeficiente de captura de ozono nos conduce a una medida del tiempo de vida media de ODVE con respecto a la reacción con ozono.

A partir de estas medidas del coeficiente de captura de ozono en un reactor de flujo horizontal es posible estimar el tiempo de vida media (τ) de ODVE a concentraciones típicas de ozono atmosférico ($[O_3] \approx 10^{11}-10^{12}$ moléculas cm^{-3} en áreas urbanas) en relación a su degradación como una película orgánica sólida, como sigue (ecuación 36):

$$\tau_{ODVE}/s = 4 [SA]_{sup} / u_{av} \gamma_{net} [O_3] \quad (36)$$

donde $[SA]_{sup}$ es la concentración de sitios activos en superficie que se estima del orden de 10^{14} moléculas cm^{-2} para una monocapa de ODVE, u_{av} es la velocidad molecular media de ozono, γ_{net} es el coeficiente de captura calculado en este trabajo. Se obtiene así un rango de tiempo de vida media que varía de 30 a 300 horas (1 a 12 días), dependiendo inversamente de la concentración de ozono. Sin embargo, la concentración de ODVE en una monocapa es muy elevada en comparación a las concentraciones de los compuestos insaturados factibles de ser

encontradas en la atmósfera, estimadas en menos de 1% de la superficie de aerosoles atmosféricos (Moise, 2005). Considerando una concentración en la atmósfera de 10^8 cm^{-3} de partículas homogéneas de un radio de 50 nm, se tiene una concentración de superficie total del orden $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$. La concentración superficial de los compuestos insaturados se estima en $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$, correspondiente a 10^{10} moléculas cm^{-3} . De acuerdo a estas consideraciones y asumiendo que el valor del coeficiente de captura es el mismo sobre la superficie de partículas atmosféricas, el tiempo de vida media de ODVE en la reacción con ozono se reduce a 2 min. Debido al impacto de la dilución de los compuestos insaturados sobre las partículas no se puede identificar a este proceso como una fuente importante de consumo de ozono en la atmósfera. Estos resultados están en acuerdo con estudios previos (Moise, 2000; Moise, 2002a; Rudich, 2003, Thomas, 2001).

6.1.2-Mecanismo de reacción de ozono con compuestos insaturados sobre una superficie

El mecanismo de reacción de ozono sobre superficies orgánicas de compuestos insaturados ha sido sugerido como similar al que se describió en fase gaseosa para este grupo de compuestos (Grosjean, 1997; Grosjean, 1999; Kroll, 2002; Thomas, 2001). En estos trabajos, las superficies orgánicas fueron analizadas mediante espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) y los cambios de composición en la fase gaseosa, mediante FTIR de transmisión. Se demostró la formación de OCH_2 a partir de compuestos orgánicos con dobles enlaces terminales. El rendimiento de la reacción mostró dependencia con la humedad relativa y con la presión. En presencia de grupos carbonílicos y de ácidos carboxílicos sobre la superficie de sólidos orgánicos, el ozono reacciona produciendo OCH_2 , HC(O)OH , CO y CO_2 que se liberan a la fase gaseosa.

En base a los datos presentados el mecanismo de reacción de ozono en fase gaseosa sobre la superficie de la fase sólida de compuestos insaturados propuesto involucra el ataque de una molécula de ozono al doble enlace. El ozónido se descompone por dos rutas de reacción (Sección 4.5.1). Los posibles productos en fase gaseosa serían OCH_2 , HC(O)OH , CO , CO_2 y H_2O .

Sobre la superficie se formarían distintos productos por varias rutas posibles: a) formación del carbonilo y/o del ácido carboxílico correspondientes, los cuales han sido identificados por espectroscopia IR (de Gouw; 1988); b) formación de radical OH (Paulson, 1997; Peiffer, 1998; Siese, 2001); c) formación de alcanos y liberación de CO_2 a la fase gaseosa (Thomas, 2001; Atkinson, 2003).

Algunos de los posibles productos de reacciones de compuestos insaturados con ozono liberados en la fase gaseosa son fotolábiles, como por ejemplo aldehídos. Por otro lado, la formación de compuestos carbonílicos y aldehídos sobre la superficie de las partículas se asocia a cambios en el grado de higroscopicidad, ya que vuelven la superficie más hidrofílica. Estos productos poseen una mayor solubilidad en agua que los compuestos originales y pueden afectar el rol de las partículas de actuar como núcleos de condensación de nubes (Abdul-Razzak, 1998; Novakov, 1993; Saxena, 1995; Shulman, 1998). Los cambios en las propiedades ópticas de las partículas se producen debido a que estos compuestos pueden absorber la radiación solar y por lo tanto modificar las propiedades ópticas de las partículas de aerosol. Además la reacción de ozono con compuestos insaturados, tanto biogénicos como antropogénicos, pueden ser una fuente adicional de radicales OH en la troposfera, aún durante la noche (Atkinson, 2003).

Estos cambios afectarían las propiedades de aerosoles presentes en la atmósfera e influirían en los cambios climáticos, a través de cambios en la formación de núcleos de condensación de nubes y en el grado de absorción y dispersión de la radiación solar por las partículas atmosféricas (Guibert, 2003; Martin, 2003).

Si bien los experimentos llevados a cabo en el presente trabajo fueron realizados en condiciones próximas a las atmosféricas, estas no son idénticas a las que se hallan en la troposfera. La concentración de ODVE adsorbido en partículas en este estudio simula las condiciones de dilución infinita en las que se hallan los compuestos orgánicos en la atmósfera, así como la concentración de ozono se corresponde a la concentración troposférica. La naturaleza química homogénea de las partículas usadas aquí difiere de la composición de las partículas atmosféricas, caracterizada por un amplio grado de diversidad en la composición química como en la distribución de tamaños. El efecto de la temperatura no fue estudiado, así como tampoco el efecto de la humedad sobre la ozonólisis.

Los procesos oxidativos que sufren los compuestos orgánicos tanto en fase gaseosa como particulada, con los oxidantes atmosféricos (O_3 , radical OH y NO_3) producen compuestos orgánicos menos volátiles que los reactivos originales (Narukawa, 2002; Neusüß, 2000; Neusüß, 2002; Plewka, 2004). La presencia segura de ácidos carboxílicos en partículas troposféricas ha sido confirmada en los trabajos recién mencionados. Los cambios en la higroscopicidad de partículas se han estudiado en relación a la formación de películas orgánicas de moléculas de naturaleza anfífilas sobre la superficie (Abdul-Razzak, 1998; Broekhuizen, 2004; Charlson, 1992; Xiong, 1998). En estos estudios se comprobó que la presencia de películas orgánicas sobre la interfase disminuye el coeficiente de transporte de

agua en la interfase aire-solución en más de un orden de magnitud en comparación con agua pura. Los procesos oxidativos degradativos podrían entonces influir directamente en la acidez (Xiong, 1998) y en las propiedades radiativas de las partículas atmosféricas (Charlson, 1992). Desde el punto de vista ambiental, las reacciones de degradación como la estimación de los tiempos de vida media de los contaminantes atmosféricos proveerían información de gran utilidad en el cálculo de los posibles riesgos que se generarían su liberación a la atmósfera.

6.2-BDEs

El estudio de los BDEs se inició con la medida del coeficiente de captura de ozono en presencia y ausencia de radiación y de moléculas con capacidad de actuar como fotosensibilizadores en sistema de reactores de flujo horizontal. La fotólisis de los BDES ha sido ampliamente estudiada y es ya reconocida como una ruta de degradación (Palm, 2004; Sánchez-Prado, 2005; Soderstrom, 2004), aunque sus productos no han sido aun esclarecidos. Por el contrario, no hay datos disponibles en la literatura sobre la reacción de este grupo de compuestos con ozono en fase heterogénea.

Como conclusión, se puede afirmar que los BDEs muestran reactividad despreciable con ozono para las reacciones heterogéneas bajo las condiciones experimentales aquí estudiadas (los coeficientes de captura observados son del orden de 10^{-7}). La reacción de la molécula de ozono sobre difenil éteres polibrominados (BDEs) se ve desfavorecida debido a la naturaleza electrofílica del átomo de Br. La desactivación del sistema aromático es mayor en los BDEs con mayor grado de bromación. No se pudo atribuir ningún aumento de los valores experimentales de los coeficientes de captura de ozono en presencia de moléculas fotosensibilizadoras en comparación a las medidas registradas en ausencia de estas. Según lo tratado en la Sección 3.5.1.2.1, la explicación de la ausencia del efecto de fotosensibilización se atribuiría a que el estado triplete excitado de los BDEs debe caer muy por encima del estado excitado de la molécula de 4-BBA, de manera tal que la transferencia de energía intermolecular se vería impedida (Canonica, 1995; Shizuka, 1997).

Basados en los valores de coeficientes de captura calculados en este trabajo y asumiendo las mismas condiciones que en la Sección 6.1.1 para una monocapa de BDEs, se estimó un valor de la vida media de estos compuestos de más de 200 años. Esto sugiere que la degradación oxidativa de estos compuestos mediante el radical OH sería el proceso más relevante en la atmósfera. La constante de segundo orden para la reacción de BDE 209 con el radical OH fue estimada de $1.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ por el programa AOP de la *Syracuse Research*

Corporation (<http://syrrres.com>), basado en relaciones estructura-actividad y asumiendo una concentración de radical OH de $5 \cdot 10^5$ molécula cm^{-3} . Según estas estimaciones la vida media de BDE 209 en la atmósfera sería de 94 días. Raff et al. (2006) han realizado estudios de reactividad de BDEs mono- y dibromados en fase gaseosa con el radical OH y han estimado una vida media de aproximadamente 4 días. La extrapolación de estos resultados a BDEs de mayor grado de bromación en el medio ambiente se dificulta debido a la fuerte tendencia de estos últimos a adsorberse a sedimentos y suelos, donde los mecanismos de reactividad no tienen que ser necesariamente similares al que se desarrolla en fase gaseosa.

Varios estudios (Sellström, 1998; Örn, 1997; Jafvert, 2001) han investigados la degradación de BDE 209 bajo condiciones más cercanas a las ambientales y han mostrado, que si bien ocurre la degradación hacia especies menos bromadas, no es la principal vía de reacción. Jafvert et al. (2001) han probado que los congéneres menos bromados también pueden sufrir a su vez fotodegradación. Los productos finales permanecen aún desconocidos.

El estudio de los productos de fotodegradación sobre superficies aporta nuevos datos al estudio de BDEs, pero aún así no es posible asegurar el proceso que se desarrolla en el medio ambiente. En condiciones reales, estos compuestos se hallan adsorbidos en el seno de partículas y solo una pequeña fracción quedaría expuesta a la irradiación siendo susceptible a la fotodegradación.

Del análisis de la bibliografía actual, se concluye que no es posible estimar el grado de fotodegradación de BDE 209 o de las especies relacionadas con alto grado de bromación, ya que al encontrarse fuertemente adsorbidos a sedimentos y suelos, solo una fracción queda expuesta a la radiación solar. Por lo tanto, el grado de fotodegradación queda reducido prácticamente a cero para propósitos de cálculos ambientales, así como el grado de hidrólisis, ya que BDE 209 ha mostrado ser estable frente a esta reacción (*European Union Risk Assessment Report* (2002)).

Law et al (2006) han reportado que los valores de los congéneres BDEs en muestras de leche humana han decaído drásticamente desde el cese del uso de la mezcla comercial pentaBDE. Este hecho se asocia a la fuerte bioacumulación de los BDEs. Los autores también advierten que aún se desconocen los efectos en el medio ambiente del uso de la especie BDE 209, el cual muestra una gran tendencia a la bioacumulación, pero también puede degradarse fotolíticamente produciendo derivados de menor grado de bromación. Otro punto de riesgo potencial del uso de BDE 209 es la toxicidad secundaria debido a la posible formación de p-dioxinas y dibenzofuranos bromados. Estos productos ya han sido detectados durante la combustión de BDEs (Barontini, 2005, Palm, 2004).

El gran interés en los estudios de las vías degradativas de estos compuestos, bioacumulación, tiempos de vida media y transporte demuestran la necesidad de desentrañar el efecto del uso del BDEs en el medio ambiente. El trabajo de Vallack et al. (1998) puede ser considerado como un buen resumen de los principales tópicos que deben esclarecerse acerca de los BDEs en el medio ambiente para poder definir las consecuencias de su uso y las futuras acciones de control.

Epílogo y Perspectivas

Este trabajo de tesis se realizó en el marco de la fluida colaboración argentino-alemana del grupo de investigación del Dr. Carlos Della Védova y fue subvencionado por el Servicio de Intercambio Académico Alemán (DAAD). El tema de estudio se relacionó al proyecto *Multiphase Chemistry of Oxigenated Species in the Troposphere* (MOST, EVK2-CT-2001-00114) en la temática “Medio ambiente y Desarrollo Sustentable”. Sus implicaciones alcanzan esferas económicas y de medio ambiente. El objetivo general de este proyecto fue rectificar los efectos negativos de la industrialización combinando los avances tecnológicos con las medidas de control ambiental. El objetivo fue entonces proveer de datos confiables para entender los cambios en la composición atmosférica debido a cambios en la composición de las emisiones industriales. Concretamente la contribución de MOST fue determinar el efecto de nuevos COVs oxigenados sobre la formación de ozono y de aerosoles secundarios en la atmósfera. Los resultados fueron llevados a escala regional y global por medio de modelos computacionales.

Los espectros UV de los COVs fueron utilizados en modelos computacionales para el cálculo de constantes de fotodisociación y la estimación del grado de fotólisis directa en condiciones atmosféricas. Los modelos computacionales conectan los resultados de laboratorio con el impacto de estas nuevas especies químicas en el medio ambiente, especialmente el efecto en las concentraciones de ozono, radical OH y formación de aerosoles secundarios.

Este trabajo de tesis profundizó el estudio de sistemas complejos en general. El estudio de reacciones en fase heterogénea, en presencia de radiación y de moléculas fotosensibilizadoras, pretende acercarse a las circunstancias existentes en el medio ambiente. La experiencia de este trabajo ha servido como punto de partida para otros estudios. Se continuó con el análisis de los productos de procesos multimoleculares en presencia de moléculas fotosensibilizadoras en fase acuosa por CG-MS, espectroscopia UV y HPLC a fin de determinar el mecanismo de reacción y la posible formación de moléculas de mayor peso molecular (oligómeros) a partir de moléculas más pequeñas. (*Photochemical Reactions of Ozone with Aqueous Oxalic Acid in the presence of Pyruvic Acid as a Photosensitizer: Possible Source of Secondary Organic Aerosol (SOA)*). Visita de la Dra. Irena Grgić, National Institute of Chemistry, Laboratory for

Analytical Laboratory, Ljubljana, (Slovenia), de 01.07.2007 a 31.07.2007. Subvencionado por el programa INTROP. Publicación en preparación).

Recientemente se analizó también el cambio en propiedades superficiales (ángulo de contacto) de películas orgánicas en contacto con ozono y expuestas a radiación UV (Nieto-Gligorovdki, L.I.; Net, S.; Gligorovski, S.; Zetzsch, C.; Jammoul, B.; D'Anna, B. y George, C. *Interactions of Ozone with Model Aerosol Surfaces in the Presence of Light: Contact Angle Measurements and FTIR-ATR Studies*. Phys.Chem.Chem.Phys. (2008) DOI: 10.1039/b717993f)

Actualmente realizo estudios cinéticos de absorción y de desorción de compuestos orgánicos sobre superficies de componentes microelectrónicos en reactores tubulares de flujo usando la técnica PTR-MS.

Anexo I

I-Espectrómetros UV

Uvikon 860

Uvikon 860 es un espectrómetro (tipo Seya-Namioka) de doble haz equipado con una lámpara halógena (290-900 nm) y otra de deuterio (195-370 nm), un monocromador cóncavo holográfico 1500/mm F8, un espejo rotatorio que dirige el haz luminoso hacia las celdas de medida y de referencia, sistemas de espejos que dirigen del haz luminoso desde la muestra al detector y un fotomultiplicador R 446 estándar conectado a una PC para la adquisición de la información (Figura I-1). Se realizaron distintas pruebas a fin de comprobar el buen funcionamiento del espectrómetro. La precisión en la longitud de onda fue determinada mediante la medida del espectro de absorción de un filtro de óxido de Holmio (Tipo N, Kontron Analytical, Alemania), en el rango 260-680 nm. La exactitud en la medida de la absorbancia fue comprobada mediante el cálculo del coeficiente de extinción molar (ϵ) de una solución patrón de $K_2Cr_2O_7$ $2,69 \cdot 10^{-4}$ M en H_2SO_4 0,01 N. La desviación promedio entre los ϵ medidos y los esperados (Manual de especificaciones UVIKON 860, Kontron Analytical, Alemania) en el rango de 230 a 350 nm fue de + 0,02.

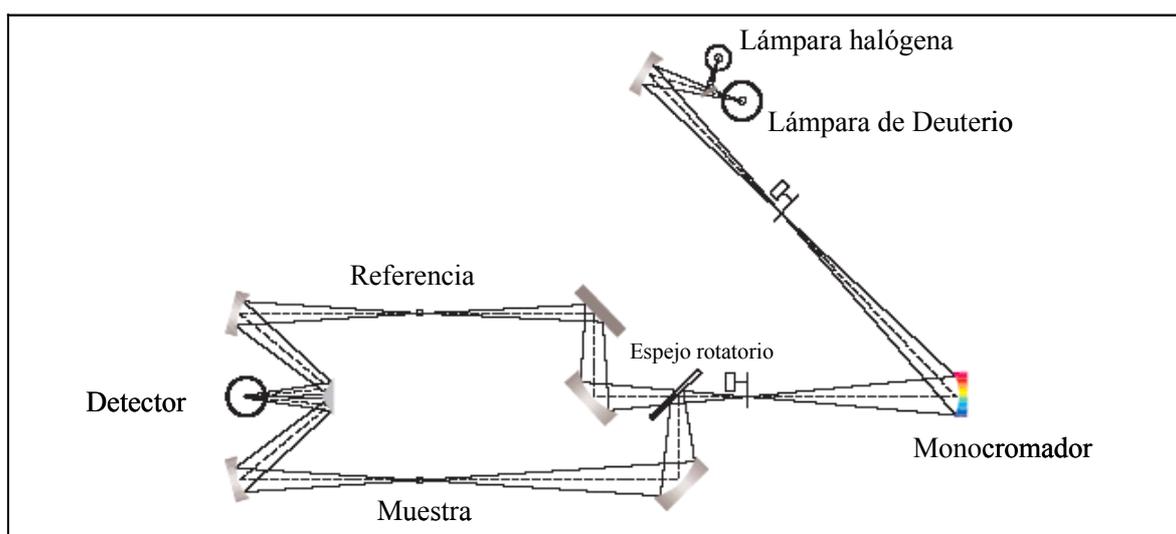


Figura I-1: Esquema óptico del espectrómetro UVIKON 860 (Manual de especificaciones UVIKON 860, Kontron Analytical, Alemania).

La linealidad fotométrica fue determinada mediante la realización de una curva de calibración

Abs (373 nm) vs. concentración de 6 soluciones de $K_2Cr_2O_7$ en NaOH 0,05 N. El coeficiente de regresión lineal (r^2) obtenido fue de 0,999.

Cary 2300

Cary 2300 es un espectrofotómetro UV-Vis-NIR de doble haz, equipado con lámpara halógena (340-780nm) y de deuterio (185-340 nm), con un monocromador Czerny-Turner y con un detector fotomultiplicador para la región UV (Figura I-2). Mediante un arreglo de espejos del sistema óptico, la luz incide dos veces sobre el monocromador. Mediante este proceso se disminuye la luz espúrea aumentando la precisión fotométrica del espectrofotómetro. El buen funcionamiento del espectrofotómetro fue comprobado mediante las mismas pruebas usadas para el UVIKON 860. La desviación promedio entre los ϵ medidos y los esperados de una solución patrón de $K_2Cr_2O_7$ $2,69 \cdot 10^{-4}$ M en H_2SO_4 0,01 N en el rango de 230 a 350 nm fue de + 0,01. El coeficiente de regresión lineal (r^2) obtenido para la curva de calibración Absorbancia de soluciones de $K_2Cr_2O_7$ en NaOH 0,05 N (373 nm) vs. concentración fue de 0,998.

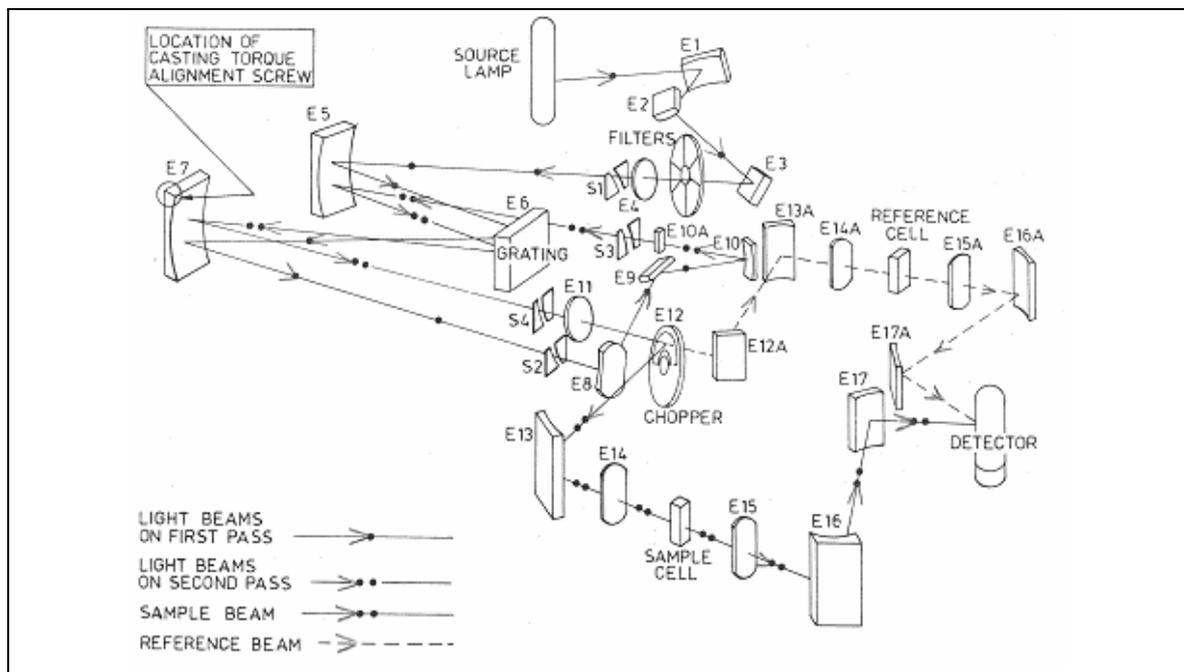


Figura I-2: Esquema óptico del espectrofotómetro Cary 2300 (Manual de especificaciones Cary 2300, Varian Techtron, Alemania).

Anexo II

II-Principio de funcionamiento del saturador

Asumiendo condiciones de gas ideal, la presión parcial de un compuesto para una presión y temperaturas determinadas en el saturador es (ecuación II-1):

$$Pp = Pa * \frac{\dot{V}_r}{\dot{V}_r + \dot{V}_1 + \dot{V}_2} \quad (\text{II-1})$$

Pa = Presión atmosférica (corregida por humedad relativa ambiente y posición geográfica)

Pp = Presión parcial del compuesto a la salida del saturador

\dot{V}_1, \dot{V}_2 = Flujos determinados por los controladores de flujo: (1) 1000 sccm, (2) 10 sccm, respectivamente.

$$\dot{V}_r = \dot{V}_2 * \frac{P_{vs}}{P_a - P_{vs}} \quad (\text{II-2})$$

P_{vs} = Presión de vapor del compuesto en el saturador

El cociente en la ecuación (II-1) se corresponde con la fracción molar a la salida del sistema de dosificación. El numerador es igual al flujo del reactivo (V_r) y el denominador es igual a la suma de todos los flujos. Durante la realización de las medidas, tanto los flujos \dot{V}_1 y \dot{V}_2 y la temperatura fueron controlados permanentemente. Para cada compuesto, se trabajó con distintas relaciones de flujo mayor/flujo menor; de esta manera se registraron espectros a varias concentraciones de compuesto en fase gaseosa y se comprobó la linealidad de la ley de Lambert –Beer.

Ecuación de Antoine

La exactitud en la medida de la concentración de moléculas en fase gaseosa en el saturador depende de la exactitud en la medida de la presión de vapor, la cual depende directamente de la temperatura. Para un compuesto puro en equilibrio entre la fase líquida y la fase gaseosa se cumple (ecuación II-3):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_v H}{\Delta_v V * T} \quad (\text{II-3})$$

donde

$\Delta_v H$: es la variación de entalpía molar asociada al cambio de fase líquida a gaseosa.

$\Delta_v V$: es la variación de volumen molar en el cambio de fase líquida a gaseosa.

Ambas son funciones de la temperatura.

Bajo las siguientes aproximaciones:

-el volumen de la fase líquida es despreciable en comparación con el volumen de la fase gaseosa,

-la sustancia se comporta como un gas ideal ($V=nRT/P$),

-la capacidad calorífica permanece constante durante el cambio de fase,

- se trabaja a temperaturas muy por debajo de la temperatura crítica,

es posible integrar la ecuación II-3 y escribir la relación de la presión y la temperatura en el equilibrio de fases (Ecuación de Antoine) como:

$$\log P = A - \frac{B}{C + T} \quad (\text{II-4})$$

A, B, C: constantes

P : Presión (kPa)

T: Temperatura (K)

La ecuación II-4 se emplea a menudo para representar los valores de la presión de vapor en función de la temperatura. Las constantes A, B, C han sido tabuladas para un gran número de compuestos orgánicos en un amplio rango de temperatura.

Solo se hayan publicadas las constantes de la ecuación de Antoine para dos de los compuestos investigados en este trabajo (Tabla II-1).

Tabla II-1: Constantes de la ecuación de Antoine y rango de temperatura en el que fueron calculadas

Compuesto	A	B	C	Rango de temperatura (K)
EVE	6,06857	1075,837	-43,943	221-364
iBVE	7,522	1954	0	266-357

Landolt-Boernstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Group IV: Physical Chemistry, vol 20: Vapor Pressure of Chemicals, ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000.

Determinación de la presión de vapor

Para la mayoría de los compuestos aquí estudiados las constantes de dicha ecuación no se encuentran en la literatura o el rango de temperatura no se corresponde con la temperatura seleccionada en este estudio. En el caso de CVE (con apreciable presión de vapor = 4,75 mbar a 25 °C) fue posible medir la presión parcial directamente en línea mediante transductores absolutos de presión (MKS Baratron, tipo 222BHS). La línea fue previamente evacuada a presiones menores que 0,01 mbar (bomba de difusión molecular).

Para aquellos compuestos con presión de vapor demasiado baja para ser detectada apropiadamente por este método (DVE-2, BDDVE y HBBVE), se condensó la fase gaseosa a la salida de la celda de medida en dos trampas sucesivas a baja temperatura (N₂ líquido) durante un tiempo determinado. La fase condensada fue disuelta en un volumen conocido de un solvente apropiado (acetonitrilo) y la concentración de esta solución problema fue determinada por espectroscopia UV mediante curva de calibración (Wahner, 1983). Para ello, se evaluó la dependencia de la absorbancia de soluciones conocidas de cada compuesto estudiado con la concentración en un rango determinado de longitud de onda (Figura II-1). Se obtiene así una serie de rectas cuando se grafica la absorbancia vs la concentración para cada longitud de onda (Figura II-2). Por lo tanto, para cada longitud de onda en particular se calcula la concentración de la solución problema. El valor de la concentración de la solución problema fue determinado como el promedio de las concentraciones calculadas a cada longitud de onda en el rango de longitud de onda seleccionado. Para cada compuesto se realizaron tres experiencias independientes.

Como ejemplo de este método se presentan los resultados para HBVE.

Si las condiciones de flujo y temperatura en el saturador se mantienen constantes durante la experiencia, es posible calcular la concentración de un compuesto en fase gaseosa ($[S]_{\text{gas}}$, molécula/cm³) a partir del dato de concentración en la solución recolectada durante un tiempo determinado ($[S]_{\text{sol}}$, M) como sigue:

$$[S]_{\text{gas}} = [S]_{\text{sol}} \times V_{\text{dis}} \times N_A / (t \times V_T \times 1000) \quad (\text{II-5})$$

donde:

V_{dis} (ml) = volumen de solución problema

t (min) = tiempo de recolección de la fase gaseosa en N₂ líquido

V_T (ml/min) = flujo total a la salida del saturador = $V_1 + V_2$

N_A = Número de Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$ molécula/mol

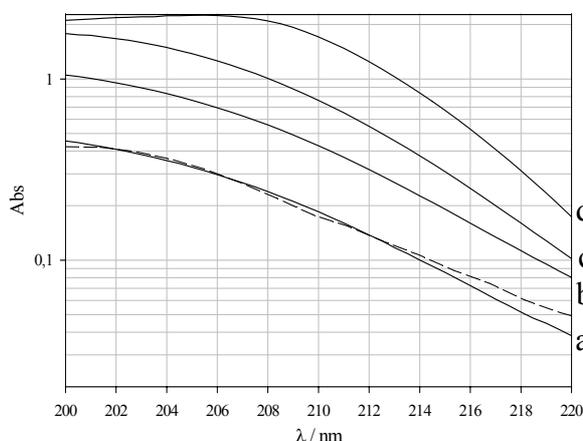


Figura II-1: Espectros de absorción UV de soluciones de HBVE en acetonitrilo de concentraciones conocidas (trazo continuo): a- $3,903 \cdot 10^{-5}$ M, b- $9,757 \cdot 10^{-5}$ M, c- $1,951 \cdot 10^{-4}$ M, d- $4,879 \cdot 10^{-4}$ M y solución preparada a partir de la recolección durante 23 min de la fase gaseosa proveniente del saturador conteniendo $HBVE_{liq.}$ (trazo discontinuo). $V_1 = 928,24$ ml/min, $V_2 = 13,03$ ml/min, $T = 20$ °C

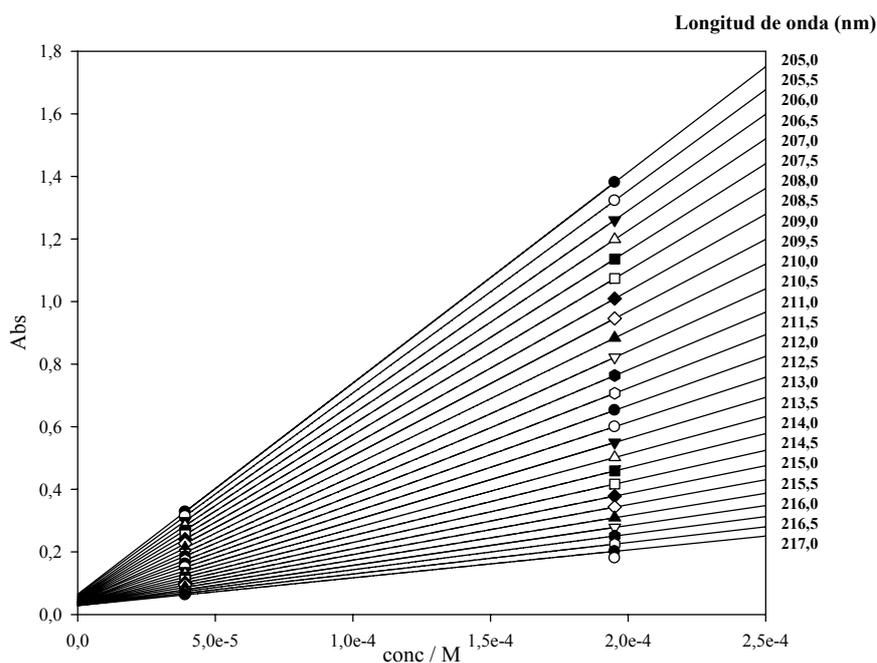


Figura II-2: Dependencia de la absorbancia de soluciones de HBVE en acetonitrilo en función de la concentración. Camino óptico: 1 cm. Rango de longitud de onda: 205,5 nm-217 nm. De cada recta se calcula la concentración de la solución problema y los valores son promediados. Concentración de la solución problema: $(3,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ M.

De las ecuaciones (II-5) y (II-6), y considerando condiciones de gas ideal, se calcula la presión de vapor del compuesto (P_{vs}) a la temperatura dada en el saturador. La presión parcial (P_p) del compuesto a la salida del saturador será:

$$P_p = [S]_{\text{gas}} \times R \times T / (1000 N_A) \quad (\text{II-6})$$

$$R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

T (K) = temperatura

$$V_r = P_p (V_1 + V_2) / (P_a - P_p) \quad (\text{II-7})$$

Por lo tanto, la presión de vapor del compuesto en el saturador (P_{vs}) se calcula como:

$$P_{vs} = V_r \times P_a / (V_2 - V_r) \quad (\text{II-8})$$

Anexo III

III- Teoría de los reactores tubulares de flujo

Según la teoría cinética molecular, el número de colisiones por segundo, J_s , de moléculas en fase gaseosa sobre una superficie de área A_s se puede estimar como (ecuación III-1):

$$J_s = A_s (N / V) (u_{av} / 4) \quad (\text{III-1})$$

Donde A_s es el área, (N / V) es la concentración del gas, u_{av} es la velocidad media de una molécula de peso molecular M a la temperatura T , dada por la ecuación III-2:

$$u_{av} = (8RT/\pi M)^{1/2} \quad (\text{III-2})$$

siendo $R = 8,134 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. En las condiciones experimentales de este trabajo, $T = 293,16 \text{ K}$ y $M_{\text{ozono}} = 48 \text{ g mol}^{-1}$, la velocidad media de la molécula de ozono, u_{av} , es $355,67 \text{ m s}^{-1}$.

Si se define el grado de captura neta o *uptake* (γ_{net}) como la probabilidad de que una molécula en fase gaseosa colisione sobre la superficie y sea efectivamente removida de la fase gaseosa, entonces el número de moléculas de gas removidas de la fase gaseosa sobre la superficie correspondiente a un tubo de radio r y longitud l , ΔN , será:

$$\Delta N = \gamma_{\text{net}} (N / V) (u_{av} / 4) (2\pi r l) \quad (\text{III-3})$$

La derivada primera de la ecuación III-3 con respecto al tiempo t por unidad de volumen es la variación de la concentración de moléculas en fase gaseosa por segundo:

$$d(N / V)/dt = \gamma_{\text{net}} (N / V) (u_{av} / 4) (2\pi r l) / (\pi r^2 l) = (\gamma_{\text{net}} u_{av} / 2r) (N / V) \quad (\text{III-4})$$

De la ecuación III-4 se define a la constante de velocidad de pseudo-primer orden para una reacción superficial como la relación entre la variación de concentración de la especie en fase gaseosa en el tiempo ($d(N/V)/dt$) y la concentración de la especie en fase gaseosa (N / V):

$$k_s = (\gamma_{\text{net}} u_{\text{av}} / 2r) \quad (\text{III-5})$$

A partir de la ecuación III-5, el grado de captura de una especie en fase gaseosa sobre la superficie de un tubo de radio r queda determinado como:

$$\gamma_{\text{net}} = 2 r k_s / u_{\text{av}} \quad (\text{III-6})$$

La eficiencia de la captura no es necesariamente constante con el tiempo, a menos que la superficie se renueve constantemente. En una reacción heterogénea sobre una superficie sólida se podría dar el fenómeno de adsorción o se podrían acumular los productos de la reacción sobre la superficie. Esto disminuiría el número de sitios reactivos disponibles en la superficie y por lo tanto decrecería la eficiencia de la reacción.

Determinación de las condiciones de flujo en el reactor tubular

El número de Reynolds (Re) es un cociente adimensional que caracteriza el movimiento de un fluido (ecuación III-7). Permite predecir el carácter turbulento o laminar de fluidos en tubos cilíndricos. Para sistemas con números de Reynolds menores que 2100, el flujo será laminar y para mayores de 4000, el flujo será turbulento.

$$\text{Re} = v d / \nu \quad (\text{III-7})$$

donde v es la velocidad del gas (m s^{-1}) en el reactor y se define como la relación entre el flujo ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) y al área de sección transversal del tubo ($ST = \pi (d/2)^2$), d es el diámetro del tubo reactor y ν es la viscosidad cinemática del medio, definida como el cociente entre la viscosidad y la densidad del fluido.

Las condiciones experimentales en este trabajo fueron:

$$T = 20 \text{ C}$$

$$\text{Viscosidad del aire } (\eta) (18 \text{ C}) = 18,27 \mu\text{Pa s } (\mu\text{Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$\text{Densidad del aire } (\rho) (20 \text{ C}) = 1,204 \text{ Kg. m}^{-3}$$

$$\text{Viscosidad cinemática del aire} = \eta / \rho \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)} = 18,27 \cdot 10^{-6} \text{ Kg. m}^{-1} \text{ s}^{-1} / 1,204 \text{ Kg. m}^{-3} = 1,52 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$d = \text{diámetro del reactor} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$

$ST = \text{sección transversal del reactor} = \pi r^2 = \pi \times (5,5 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$

Tabla III-1: Límites superior e inferior de velocidad del gas (v) en las condiciones experimentales de este trabajo y valores respectivos del número de Reynolds.

Rango de v (cm s^{-1})	Re
1,96	14,18
3,70	26,78

En la Tabla III-1 se presenta el rango de velocidades de gas definido por las condiciones experimentales seleccionadas y el correspondiente rango del número de Reynolds. Se demuestra que para todas las experiencias, se cumplen las condiciones de flujo laminar dentro del reactor tubular ($Re < 2100$).

Cálculo del coeficiente de difusión binario de ozono

Fuller et al (1966) desarrollaron una correlación empírica, relativamente simple pero cuya exactitud ha sido ampliamente corroborada, para la estimación de los coeficientes de difusión binarios en fase gaseosa. La ecuación empírica (III-8) es el resultado del análisis por cuadrados mínimos de 153 sistemas binarios utilizando el modelo de esferas rígidas para la descripción moléculas de fase gaseosa, con corrección por temperatura y presión. Se introduce el parámetro empírico volumen de difusión v .

$$D_{AB} = [10^{-3} \times (T)^{1,75} \times (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}] / P [(\sum v_a)^{1/3} + (\sum v_b)^{1/3}]^2 \quad (\text{III-8})$$

donde:

T = Temperatura (K)

P = presión (atm)

El sistema binario utilizado en este trabajo esta formado por ozono en aire. En las condiciones experimentales de este trabajo se obtiene:

T = 293,16 K

P = 1 atm

A = ozono

B = aire

M_A y M_B = pesos moleculares de ambos gases, 48,0 y 28,8 g/mol respectivamente.

El volumen de difusión del O_3 (34,0) se calcula como promedio entre CO_2 (26,9) y SO_2 (41,1) (Fuller, 1966).

v_a y v_b = volúmenes de difusión de ambos gases, 34,0 y 20,1 respectivamente.

Por lo tanto:

$$D_{O_3\text{-aire}} = 0,141 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ (20 } ^\circ\text{C, 1 atm)}$$

Correcciones por difusión para el cálculo de la constante de velocidad de pseudo-primer orden, k_s

I- Hanson et al. (1992) desarrollaron una corrección de la constante de velocidad, k_s , basados en la existencia de un gradiente radial de concentración de la especie en fase gaseosa por difusión en un reactor tubular cilíndrico. La constante de velocidad de pseudo-primer orden, k_s , fue definida, según lo ya explicado, como una medida del cambio en la concentración promedio de una especie (c_a) por exposición de un tiempo t sobre una superficie.

Según estos autores, el coeficiente de captura (γ_{net}) es calculado a partir de la teoría cinética de los gases, mediante el cálculo del número de moléculas (N_a) que se adhieren a la superficie después de colisionar con ella por unidad de tiempo y de superficie, como sigue:

$$N_a = \gamma_{\text{net}} u_{\text{av}} c_s / 4 \quad (\text{III-9})$$

u_{av} = velocidad molecular promedio

c_s = concentración de la fase gaseosa del reactivo en la superficie.

En esta definición se considera la concentración de la especie en fase gaseosa en íntimo contacto con la superficie, diferenciándola de la concentración promedio (c_a) en el seno de la misma.

En los ensayos de laboratorio, el parámetro medido es k_s , definido por la ecuación III-10:

$$dc_a/dt = - k_s/c_a \quad (\text{III-10})$$

Multiplicando esta ecuación por la relación volumen/área en un tubo reactor cilíndrico, $r/2$, se obtiene una medida de la disminución del número de moléculas de la fase gaseosa por unidad de tiempo y área. Por lo tanto es posible comparar ambas ecuaciones, de la forma:

$$(r/2) k_s/c_a = \gamma_{\text{net}} u_{\text{av}} c_s/4 \quad (\text{III-11})$$

En condiciones de flujo estacionario se considera c_s igual a c_a , y de esta forma se obtiene la relación expresada anteriormente (ecuación III-6):

$$\gamma_{\text{net}} = 2k_s r / u_{\text{av}} \quad (\text{III-12})$$

Cuando el transporte del reactivo en la fase gaseosa hacia la superficie es limitado por difusión, se forma un gradiente de concentración sustancial, donde $c_s \ll c_a$. La teoría aquí presentada pierde validez y es necesario modificar los cálculos matemáticos, la geometría del reactor tubular o las condiciones del flujo.

Para encarar el problema de la difusión, hay que tener en cuenta que una característica importante de los sistemas de flujo laminar en coordenadas cilíndricas es que los perfiles de concentración radial de las especies en fase gaseosa permanecen constantes a lo largo del eje de flujo tubular tras cortas distancias después del punto de inyección. Considerando esto, una solución para resolver la ecuación de difusión en reactores tubulares de flujo es corregir la constante de velocidad k_s por la relación de concentraciones del reactivo promedio en la fase gaseosa y sobre la superficie de la pared tubular:

$$k_s^{\text{cor}} = k_s c_a / c_s \quad (\text{III-13})$$

entonces

$$\gamma = 2 k_s^{\text{cor}} r / u_{\text{av}} \quad (\text{III-14})$$

La corrección por formación de un gradiente difusional depende fuertemente del valor del coeficiente de difusión binario cuando el grado de captura se aproxima al límite difusional, o sea, $\gamma \rightarrow 1$. El límite de difusión para k_s es definido como $k_{\text{dl}} \approx 3,66 D_{\text{bin}} / r^2$, donde D_{bin} es el coeficiente de difusión binario de la especie reactiva en el gas transportador (Bertram, 2001;

Moise, 2000a). En las condiciones experimentales de este trabajo, ($r = 0,55$ cm, $D_{\text{bin}} = 0,141$ cm² s⁻¹ (20°C, 1 atm)) no se alcanza el valor límite difusional, y se puede afirmar que el grado de pérdida por difusión en nuestros ensayos es despreciable en comparación a los coeficientes medidos en este trabajo (ver sección 3.4).

II- Brown et al. (1978) desarrollaron un modelo matemático para el cálculo de las constantes de velocidad en sistemas tubulares cilíndricos con flujo laminar a partir de los parámetros medidos experimentalmente. En este modelo se considera que la velocidad del gas a lo largo del tubo presenta un perfil radial parabólico, por lo tanto las moléculas en fase gaseosa en el centro del tubo se moverán más rápidamente que las que se encuentren cerca de las paredes del mismo. Esta situación creará un gradiente de concentración radial en fase gaseosa, que será función de la velocidad del gas, de la constante de velocidad de la reacción superficial y del coeficiente de difusión binario. La solución matemática al sistema de ecuaciones diferenciales planteados por estos autores consiste en corregir los parámetros experimentales por un factor que incluye el radio del tubo reactor (r) y la velocidad del gas (v) de la forma:

$k_s^* = k_s(r / v)$ = constante de velocidad de pseudo-primer orden corregida

$D = D_{AB} / 2 r v$ = coeficiente de difusión binario corregido

La solución matemática es convergente en el siguiente rango de valores: $0 \leq k_s^* \leq 0,68$ y $0,01 \leq D \leq 1,0$.

Todas las constantes de velocidad calculadas en este trabajo fueron corregidas según lo propuesto por Brown et al. (1978).

Anexo IV

IV-Aspectos fundamentales de la espectroscopía infrarroja

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las entidades moleculares. La naturaleza de la interacción (excitación electrónica, vibraciones o rotaciones moleculares) depende de la región del espectro en la que se trabaje y por lo tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud de onda, λ). La energía de la radiación electromagnética infrarroja es del orden de las diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales de la mayoría de las moléculas. Por lo tanto, el espectro infrarrojo se origina como consecuencia de la absorción de la radiación electromagnética de frecuencias tales que se corresponden a la vibración de los enlaces químicos presentes en una molécula. Al absorber la radiación infrarroja, las moléculas cambian su estado de energía vibracional y rotacional. En fase gaseosa se observan transiciones vibro-rotacionales, mientras que en muestras sólidas y líquidas solo se consideran los cambios de estados de energía vibracional.

El espectro de absorción infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación incidente absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones de energía característica se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

Vibraciones moleculares

A temperatura normal, los átomos unidos por un enlace de constante de fuerza k en una molécula están en continuo movimiento vibratorio sobre sus posiciones de equilibrio, lo que determina niveles de energía vibracional en la molécula. En moléculas sencillas es posible definir el tipo de vibraciones que tienen lugar entre los distintos átomos enlazados e identificar la radiación electromagnética que es absorbida para modificar su estado vibracional. En moléculas complejas esta posibilidad es más difícil tanto por el elevado número de vibraciones como por las interacciones entre los distintos centros vibracionales que se producen.

Hay dos clases de vibraciones básicas o fundamentales, de estiramiento (*stretching*) y de deformación ó flexión (*bending*). Las vibraciones de tensión producen un cambio continuo de la distancia entre los átomos sin abandonar el eje de enlace. Las vibraciones de deformación o flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces y se clasifican en cuatro tipos, de tijera (*scissoring*), de oscilación en el plano (*in plane*), de sacudida fuera del plano (*out of plane*) y de torsión fuera del plano.

Modelos vibracionales

Las características de una vibración atómica de tensión en una molécula biatómica son, en principio, similares a un modelo mecánico consistente en dos masas unidas por un resorte u oscilador armónico. Para iniciar el desarrollo se considera la vibración de una masa unida a un resorte que cuelga de un objeto inmóvil; la energía potencial para un desplazamiento de la masa sobre su posición de equilibrio es (ecuación IV-1):

$$E_{potencial} = \frac{1}{2}kd^2 \quad (IV-1)$$

donde k es la constante de fuerza y d , la distancia recorrida por la masa. La curva de energía potencial para una oscilación armónica simple, obtenida a partir de la ecuación anterior, es una parábola. En la posición de equilibrio, $d=0$, la energía potencial es nula y alcanza el valor máximo cuando el resorte está extendido o comprimido a máxima amplitud.

La frecuencia de esta vibración, en ciclos por segundo, se calcula como sigue (ecuación IV-2):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (IV-2)$$

donde m es la masa del objeto. La ecuación IV-2 se puede aplicar a un modelo de oscilador armónico formado por dos bolas de masas m_1, m_2 ; lo mismo que a dos átomos unidos por un enlace y en movimiento vibratorio, como sigue (ecuación IV-3):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}} \quad (IV-3)$$

donde (m_1m_2/m_1+m_2) es la masa reducida (μ) y k es la constante de fuerza del resorte o del enlace químico. Sin embargo, el movimiento vibratorio de dos átomos unidos por un enlace químico difiere del sistema de dos masas unidas por un resorte, debido a que la energía vibracional de los átomos en una molécula está cuantizada, y solamente son permitidos ciertos niveles energéticos, según la siguiente expresión (ecuación IV-4):

$$E = \left(\frac{1}{2} + \nu\right) h \nu = \left(\frac{1}{2} + \nu\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{IV-4})$$

donde ν es el número cuántico vibracional y toma valores de 0, 1, 2, 3, etc., h es la constante de Planck, ($h = 6,6252 \cdot 10^{-27}$ erg seg) y ν es la frecuencia de vibración de enlace. La energía de una transición entre dos niveles energéticos vibracionales consecutivos corresponde a un ΔE_{vib} y queda definido como (ecuación IV-5):

$$\Delta E_{\text{vib}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{IV-5})$$

La absorción de radiación con energía igual a ΔE_{vib} da lugar a una transición vibracional que queda reflejada en el espectro. Las radiaciones electromagnéticas con esta energía se encuentran en la región infrarroja del espectro electromagnético.

El espectro IR

La cuantización de la energía vibracional en un sistema molecular no es la única diferencia existente entre dos átomos unidos por un enlace (vibraciones moleculares) y un oscilador armónico definido por dos masas unidas por un resorte (mecánica clásica). Cuando dos átomos se acercan entre sí, en el movimiento vibratorio, se produce una repulsión entre los dos núcleos con una fuerza que actúa en la misma dirección que la fuerza restauradora del enlace. Este efecto produce un rápido aumento de la energía potencial cuando los núcleos se acercan; mientras que cuando los átomos se alejan al máximo, se produce una disminución de la fuerza restauradora y por tanto de la energía potencial. A energías potenciales bajas, la curva de energía potencial correspondiente a un oscilador armónico (dos masas unidas por un resorte) y la de un oscilador no armónico (vibraciones moleculares) son similares.

La transición desde el nivel $\nu=0$ al primer estado excitado $\nu=1$ absorbe intensamente la radiación electromagnética incidente dando lugar a bandas espectrales fundamentales. La absorción de luz entre niveles separados por dos o más unidades, $\Delta\nu=\pm 2$ ó ± 3 , origina bandas débiles, conocidas como sobretonos, a frecuencias dos o tres veces mayores que la frecuencia de la vibración fundamental. También pueden aparecer "bandas de combinación", como suma o diferencia de dos o más vibraciones fundamentales. Por lo tanto, la energía de una vibración, y por consiguiente, la posición de su banda de absorción en el espectro, puede ser influida por otras vibraciones de la molécula. En este caso, el acoplamiento tiene lugar cuando hay un átomo común a dos vibraciones; la intensidad de la absorción es mayor cuando los grupos acoplados tienen energías individuales similares. Por último, la "resonancia de Fermi" aparece cuando un sobretono o una banda de combinación posee una energía cercana a una vibración fundamental.

Una molécula con varios átomos presenta un número elevado de vibraciones fundamentales que depende de los grados de libertad de ésta. El número de grados de libertad de una molécula es igual a la suma de las coordenadas que son necesarias para localizar a todos los átomos en el espacio. Un átomo tiene tres grados de libertad, porque se necesitan tres coordenadas para localizarlo (x, y, z); todos los grados de libertad son traslacionales.

Una molécula poliatómica (n átomos) presentará $3n-6$ modos de vibración diferentes (si es lineal: $3n-5$), cada uno de los cuales podrá ser representado por una curva de energía potencial diferente. El número de vibraciones fundamentales de estiramiento es $(n-1)$ y el número de vibraciones fundamentales de deformación es $(2n-5)$, si la molécula es no lineal, y $(2n-4)$ si la molécula es lineal. No todas las vibraciones fundamentales de una molécula darán lugar a bandas de absorción de radiación electromagnética en el espectro IR. Para que esto ocurra se debe generar un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración, ya que sólo en estas circunstancias el campo eléctrico de la radiación puede interactuar con la molécula y la banda de absorción debe ser suficientemente intensa para ser registrada.

El rango de radiación del espectro infrarrojo se extiende desde 10 a 14300 cm^{-1} y se divide en tres regiones: IR lejano ($200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$), donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales además de vibracionales, el IR medio o simplemente IR ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$), donde se producen las vibraciones fundamentales y el IR cercano (NIR, $14300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales.

Anexo V

V-Técnicas para las medidas de espectros IR

La interacción entre la radiación que incide sobre la materia se explica por tres fenómenos diferentes: absorción, transmisión y reflexión (Figura V-1). En general, se cumple que la intensidad de la luz transmitida a través de la materia (I_T) es menor que la intensidad incidente (I_0). Una fracción de I_0 es reflejada (I_R) mientras que otra es absorbida (I_A).

La técnica más frecuentemente utilizada en la espectroscopia infrarroja es la basada en la medición de la intensidad transmitida o absorbida por una muestra. Pero también se han desarrollado técnicas que permiten medir la intensidad reflejada por una muestra, como la reflectancia total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*) y la reflectancia difusa (DRIFTS, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*).

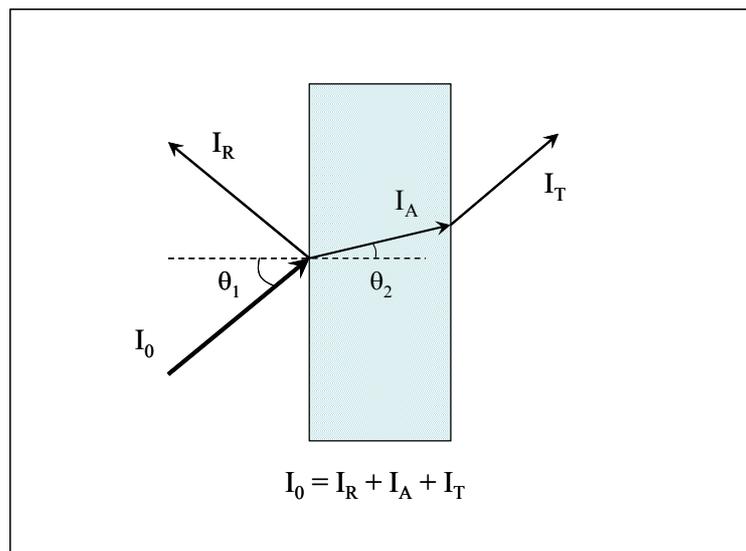


Figura V-1: Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia

Principio de funcionamiento del espectrofotómetro

En la Figura V-2 se detalla el esquema óptico de funcionamiento y las partes del espectrofotómetro IFS 48 de la marca Bruker utilizado en este trabajo. La radiación infrarroja es generada por la fuente de radiación Global (barra de carburo de silicio calentada

eléctricamente a 1500K). Mediante un espejo parabólico (2 en Figura V-2) el haz es dirigido hacia el interferómetro (de Michelson), donde se modulan las frecuencias del haz infrarrojo a fin de realizar la transformada de Fourier. Para esto, el interferómetro consta de un espejo divisor del haz (3 en Figura V-2), que refleja el rayo infrarrojo hacia un espejo fijo (4 en Figura V-2) y hacia otro móvil (5). Los dos haces reflejados se recombinan nuevamente en el divisor de haz (3), produciendo interferencia constructiva o destructiva según sea el valor de la diferencia de camino óptico entre el divisor (3) y cada uno de los espejos (4 y 5). La señal de salida del interferómetro se denomina interferograma y es la suma de todas las ondas cosenoidales moduladas.

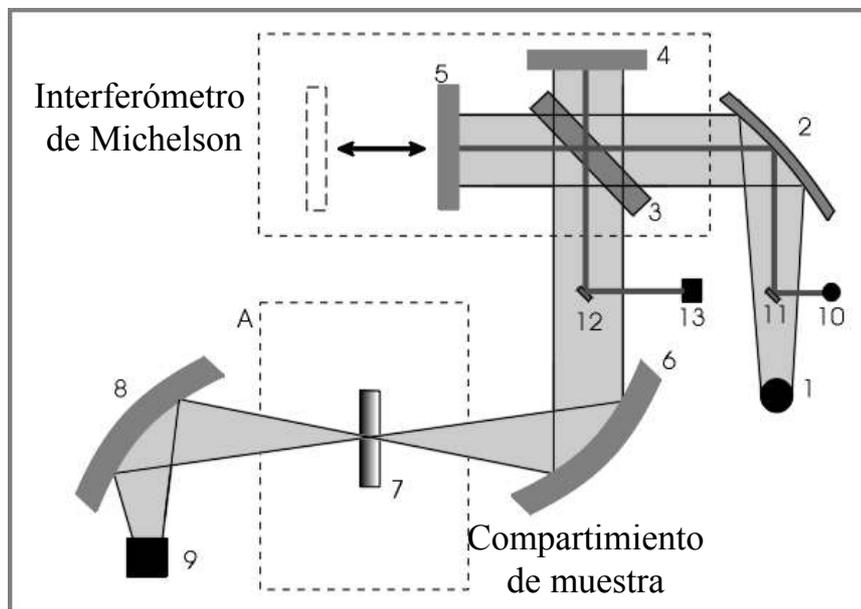


Figura V-2: Esquema óptico del espectrofotómetro IFS 48 de la marca Bruker. (1) Fuente térmica de radiación infrarroja; (3) *Beam Splitter* o divisor de haz (2, 4, 5, 6, 8, 11, 12) sistema de espejos director del haz luminoso; (7) compartimiento de la muestra; (9) detector DTGS; (10) HeNe láser; (13) detector del láser.

Simultáneamente, el rayo del láser Helio-Neón ($15803 \text{ cm}^{-1} = 632,8 \text{ nm}$) sigue la trayectoria de la radiación infrarroja a través del interferómetro con objeto de determinar el desplazamiento del espejo móvil y para conocer la longitud de onda a la que se produce la absorción de la radiación. Desde el interferómetro, la radiación es dirigida por medio de un espejo elipsoidal (6 en Figura V-2) hacia el compartimiento de la muestra. Desde ahí, el rayo es focalizado en el detector piroeléctrico DTGS (sulfato de triglicina deuterado). En este tipo de detectores, el cristal piroeléctrico de sulfato de triglicina se sitúa entre dos electrodos. Al incidir la radiación infrarroja sobre el cristal, se modifica la distribución de cargas a través del mismo, generando un corriente proporcional en el circuito eléctrico externo.

Técnica de Absorción/Transmisión

La medida de un espectro IR de transmisión permite determinar la pérdida de la intensidad luminosa (I_A) que incide sobre una muestra dada y relacionar esta pérdida con la concentración de la muestra. Se calcula la transmitancia (T) como la fracción de radiación (I_T/I_0) transmitida a través de la muestra y la intensidad de absorción de la luz, absorbancia (A) como (ecuación V-1):

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_T} \quad (\text{V-1})$$

La relación entre la concentración (c) de la muestra y la absorbancia es descrita por la ley de Lambert-Beer (ecuación 17, sección 2.1):

$$A = \varepsilon * c * l$$

La absorción de la radiación por una muestra depende entonces de la longitud del camino óptico (l), de la concentración de la muestra (C) y de la naturaleza de la muestra, a través de la constante específica absorptividad molar, ε ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

La técnica de transmisión requiere de un soporte adecuado para la colocar la muestra en el camino óptico del haz IR (Figura V-3). La intensidad de la radiación que se transmite a través de la muestra llega al detector desde donde es registrada y referida a la intensidad de un haz IR incidente (I_0) para determinar el valor de la transmitancia.

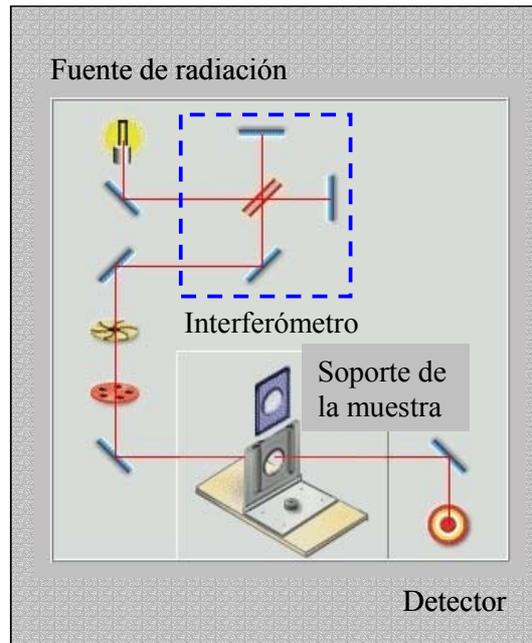


Figura V-3: Esquema del camino óptico del haz IR para la medida de espectros IR de transmisión. (Detalles en sección 4.3.5)

Técnica de Reflectancia Difusa (DRIFTS)

El principio de esta técnica se basa en el fenómeno de reflexión, que ocurre cuando la radiación incide sobre una muestra opaca y no absorbente. El fenómeno especular está regido por las ecuaciones de Fresnel. La fracción de la intensidad reflejada en relación a la intensidad total incidente depende de los índices de refracción del aire y la muestra (n_1 y n_2). Para el caso en que la intensidad incidente es perpendicular a una superficie plana (ángulo de incidencia igual a cero) se tiene (ecuación V-2):

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (\text{V-2})$$

En el caso de una superficie irregular, se puede considerar la interfase formada por pequeñas superficies orientadas en todos los ángulos posibles (Figura V-4b). Cada pequeña interfase refleja la luz según la ley de Fresnel, pero el efecto global es una reflexión de la luz en todas las direcciones (reflectancia difusa). En el caso de muestra de partículas, la interfase está formada por varias capas de partículas y la radiación incidente puede atravesar la primera capa y difundir hacia las capas más profundas por medio de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersión (Figura V-4c). Si además las partículas son capaces de absorber la radiación o sobre la superficie de las mismas se hallan compuestos capaces de absorber la

radiación, la intensidad de la luz se verá atenuada según la ley de Lambert-Beer. Por lo tanto la radiación que penetra en este tipo de muestras de partículas sufrirá fenómenos de atenuación.

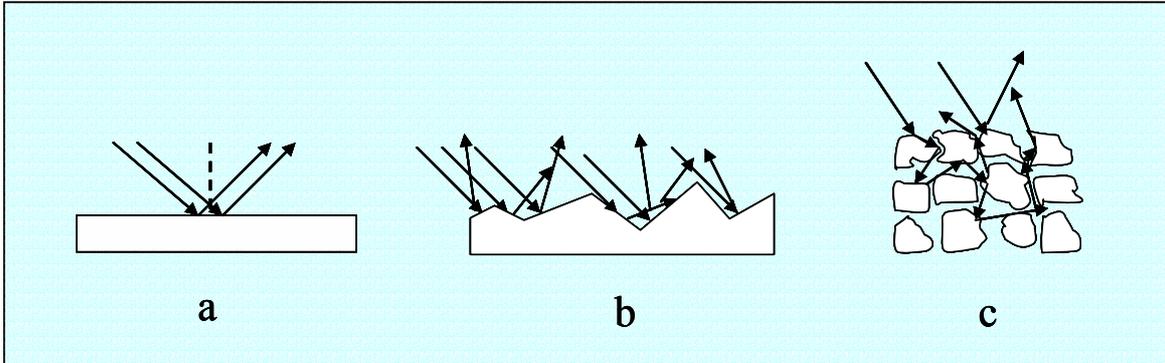


Figura V-4: Fenómenos de reflexión de la radiación sobre un material: (a) especular, (b) irregular y (c) particulado (Fenómeno de reflectancia difusa)

La determinación de la longitud del camino óptico recorrida por la luz en este tipo de sistemas es muy difícil de establecer, sobre todo si los tamaños de las partículas que constituyen la muestra son heterogéneos. La teoría de Kubelka-Munk de la reflectancia difusa permite trabajar con este tipo de sistemas, asumiendo una capa en la interfase completamente opaca y de grosor infinito, entonces se cumple (ecuación V-3):

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{\varepsilon * c}{s} \quad (\text{V-3})$$

donde R_{∞} es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa y k y s son las constante de absorción y dispersión, respectivamente. El coeficiente de absorción (k) es igual a la concentración de la especie responsable de la absorción de la radiación multiplicada por la absorptividad molar definida en la ley de Lambert –Beer ($\varepsilon * c$).

En la práctica la reflectancia difusa se mide con respecto a un estándar no absorbente y a continuación se aplica la función logaritmo a la ecuación (V-3) y se llega a una relación lineal con la concentración:

$$\log \frac{R_s \tan d}{R} = \log \frac{1}{R} + \log R_s \tan d \propto \frac{\varepsilon * c}{s} \quad (\text{V-4})$$

R_{stand} y R representan las reflectancias del estándar o referencia y de la muestra, respectivamente ($R_{\text{stand}} > R$). El valor de $\log R_{\text{stand}}$ es constante si la luz es monocromática, entonces la ecuación (V-4) puede ser escrita como sigue (ecuación V-5):

$$c = cte + \frac{s}{\varepsilon} \log \frac{1}{R} \quad (\text{V-5})$$

Así se llega a una expresión que relaciona la concentración de la muestra y la radiación medida en el espectro. En este caso debe tenerse en cuenta que s no es constante y depende del tamaño de partícula y del contenido de humedad. Un aumento en el tamaño medio de la partícula conlleva a una reducción de la dispersión ($s \sim 1/d$) y consecuentemente a un aumento de la profundidad de penetración de la radiación en la materia, por lo tanto a un incremento en el valor de $\log (1/R)$. Debido a que s depende a su vez de la longitud de onda de la radiación, el incremento de R no es constante a lo largo del espectro. La presencia de agua no solo afecta el espectro IR por la aparición de las bandas de absorción característica, sino porque se introduce variación en el índice de refracción del medio (n_0). Es por esta razón que se debe intentar trabajar con un grado de humedad constante, pero aun así la incertidumbre en este parámetro se traslada al valor de s y dificulta el análisis cuantitativo.

En la Figura V-5 se muestra en detalle el camino óptico del haz IR en el accesorio diseñado para el registro de espectros de reflectancia difusa de muestras de partículas. El accesorio DRIFTS consta de 6 espejos. Dos de ellos (3 y 4 en la Figura V-5) son elipsoidales. Mientras el primero de ellos (3) focaliza el haz sobre la muestra (S), el segundo (4) colecta la radiación difusa reflejada por la muestra y la dirige al detector. En el interior de la muestra, el haz luminoso es varias veces reflejado (Figura V-4c) y atenuado a su vez por la absorción de la muestra. Debido a la atenuación de la intensidad de la radiación IR en la muestra es necesario realizar una optimización de la posición de los cuatro espejos móviles (1, 2, 5 y 6) para alcanzar el máximo de la señal en el detector.

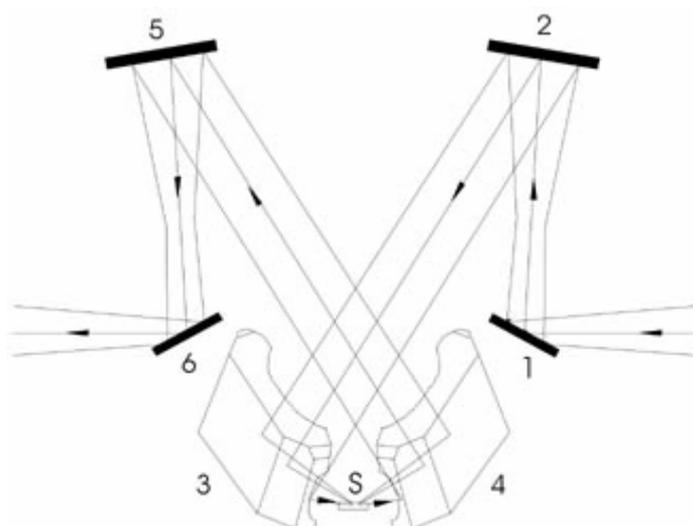


Figura V-5: Esquema del camino óptico del haz IR en el accesorio diseñado para la medida de espectros IR de reflectancia difusa (DRIFTS). (Detalles en el texto)

En la práctica, la preparación de la muestra debe cumplir con ciertas condiciones a fin de lograr buena calidad de espectros IR. La profundidad de la muestra (S) en el portamuestra debe ser mayor que la profundidad de penetración del haz IR en la muestra. En caso contrario la radiación incidente no será reflejada desde la superficie. La calidad de los espectros DRIFTS depende fuertemente del tamaño de las partículas y de la concentración y características de la muestra. Las partículas de mayores tamaños reflejan más eficientemente la radiación, desfavoreciendo una buena interacción con los compuestos orgánicos presentes en la superficie de las partículas en las capas más internas de la muestra. Para evitar esta situación, las mezclas a ser analizadas deben molerse previamente, con lo cual se obtienen cristales de menores tamaños y más homogéneos. Por otro lado, si el coeficiente de absorptividad molar de la muestra es elevado, ésta debe ser diluida hasta que la energía que alcanza el detector sea suficiente para obtener un interferograma aceptable. La dilución de la muestra aumenta además la profundidad de penetración de la radiación y mejora por ende la interacción con el compuesto orgánico a ser analizado.

Referencias

- (1) Abboud, J.L.; Kamlet, M.J. y Taft, R.W. Regarding a Generalized Scale of Solvent Polarities. *J.Am.Chem.Soc.*, 1977, 99, 8325-8327.
- (2) Abdul-Razzak, H.; Ghan; S.J. y Rivera-Carpio, C.A. Parameterisation of Aerosol Activation - 1. Single Aerosol Type. *J.Geophys.Res.*, 1998, 103, D6, 6123.
- (3) Abdul-Razzak, H. y Ghan, S.J. Parameterization of the Influence of Organic Surfactants on Aerosol Activation. *J.Geophys.Res.*, 2004, 109, D03205, doi:10.1029/2003JD004043.
- (4) Abdul-Razzak, H. y Ghan, S.J. A Parameterisation of Aerosol Activation 3, *J.Geophys.Res.*, 2004, 109, D03205.
- (5) Acchar, W. y Bezerra da Silva, J.R. Surface Characterization of Alumina Reinforced with Niobium Carbide Obtained by Polymer Precursor. *Materials Research*, 2006, 9, 271-274.
- (6) Ahn, M-Y.; Filley, T.R.; Jafvert, C.T.; Nies, L.; Hua, I. y Bezares-Cruz, J. Photodegradation of Decabromodiphenyl Ether Adsorbed onto Clay Minerals, Metal Oxides, and Sediment. *Environ.Sci.Technol.*, 2006, 40, 215 -220.
- (7) Alae, M. y Wenning, R.J. The significance of Brominated Flame Retardants in the Environment: Current Understanding, Issues and Challenges. *Chemosp.*, 2002, 46, 579-582.
- (8) Alebić-Juretić, A.; Guesten, H. y Zetzsch, C. Absorption Spectra of Hexachlorobenzene Adsorbed on SiO₂ Powders. *Fresenius J.Anal Chem.*, 1991, 340, 380-383.
- (9) Alebic-Juretic, A.; Cvitas, T. y Klasind, L. Ozone Destruction on Solid Particles. *Environ.Monit.Assess.*, 1997, 44, 241-247.
- (10) Anastasio, C.; Faust, B.C. y Rao, C.J. Aromatic Carbonyl Compounds as Aqueous-Phase Photochemical Sources of Hydrogen Peroxide in Acidic Sulfate Aerosols, Fogs, and Clouds. 1. Non-Phenolic Methoxybenzaldehydes and Methoxyacetophenones with Reductants (Phenols). *Environ.Sci.Technol.*, 1997, 31, 218-232.
- (11) Andreae, M.O. y Crutzen, P.J. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science*, 1997, 276, 1052-1058.
- (12) Atkinson, R. (1992). Monograph N° 2: Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds. The Journal of Physical and Chemical Reference Data. Washington, DC.

-
- (13) Atkinson, R.; Guicherit, R.; Hites, R.A.; Palm, W-U; Seiber, J.N. y de Voogt, P. Transformations of Pesticides in the Atmosphere: A State of the Art, Water, Air and Soil Pollution, 1999, 215, 219-243.
- (14) Atkinson, R. y Arey, J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. Chem.Rev., 2003; 103(12); 4605-4638.
- (15) Ballschmiter, K. Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen. Angew. Chemie, 1992, 104, 501-674. Transport and fate of organic compounds in the global environment. Angew.Chem.Int. Ed. Engl. 31, 487-515.
- (16) Barontini, F.; Marsanich, K.; Petarca, L. y Cozzani, V. Thermal Degradation and Decomposition Products of Electronic Boards Containing BFRs. Ind.Eng.Chem.Res. 2005, 44, 4186-4199.
- (17) BASF Aktiengesellschaft, Germany (<http://corporate.basf.com>).
- (18) Becker, K. H. (1998). Influence of fuel formulation on atmospheric reactivity or exhaust gases (INFORMATEX). Final Report of the EC Project ENV4-CT95-0015, Wuppertal, Germany.
- (19) Bernardi, F.; Epiotis, N.D.; Yates, R.L.y Schlegel, H.B.J. Nonbonded Attraction in Methyl Vinyl Ether. Am.Chem.Soc., 1976, 98, 2385-2390.
- (20) Bertram, A.K.; Ivanov, A.V.; Hunter, M.; Molina, L.T. y Molina, M.J. The Reaction Probability of OH on Organic Surfaces of Tropospheric Interest. J.Phys.Chem.A, 2001, 105, 9415-9421.
- (21) Blacet, F. E. Photochemistry in the Lower Atmosphere, Ind.Eng.Chem., 1952, 44(6); 1339-1342.
- (22) Bond, D. y Schleyer, P.v.R. Conformations of Unsaturated Ethers. J.Org.Chem., 1990, 55, 1003-1013.
- (23) Brasseur, G., Orlando, J. y Tyndall, G. (1999) Atmospheric Chemistry and Global Change, Oxford University Press, New York-Oxford.
- (24) Broekhuizen, K.; Kumar, P.P. y Abatt, J.P.D. Partially Soluble Organics as Cloud Condensation Nuclei: Role of Trace Soluble and Surface Active Species. Geophys.Res.Let., 2004, 31, 18203.
- (25) Brown, R.L. Tubular Flow Reactors with First-Order Kinetics. J.Res.Natl.Bur.Stand.U.S, 1978, 83, 1-8.
- (26) Canonica, S.; Jans, U.; Stemmler, K. y Hoigne, J. Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones. Environ.Sci.Technol., 1995, 29, 1822-1831.

-
- (27) Canonica, S.; Hellrung, B. y Wirz, J. Oxidation of Phenols by Triplet Aromatic Ketones in Aqueous Solution. *J.Phys.Chem.A*, 2000, 104, 1226-1232.
- (28) Carlton, A.G.; Turpin, B.J.; Johnson, W.; Buckley, B.T.; Simcik, M.; Eisenreich, S.J.; y Porcja, R.J. *Microanalysis Methods for Characterization of Personal Aerosol Exposures*. *Aerosol Science and Technology*, 1999, 31, 66-80.
- (29) Chakir, A.; Solignac, G.; Mellouki, A. y Daumont, D. Gas phase UV Absorption Cross-Sections for a Series of Amides. *Chem.Phys.Lett.*, 2005, 404, 1-3, 74-78.
- (30) Charlson, R.J.; Schwartz, S.E.; Hales, J.M.; Cess, R.D.; Coakley Jr., J.A.; Hansen, J.E. y Hofmann, D. J. Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols. *Science*, 1992, 256, 423.
- (31) Coates, J. (2000). *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. pp. 10815–10837. R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- (32) Cooper, G.; Olney, T.N. y Brion, C.E. Absolute UV and Soft X-Ray Photoabsorption of Ethylene by High Resolution Dipole (e,e) Spectroscopy. *Chem.Phys.*, 1995, 194, 175-184.
- (33) de Boer, J. (1995). *Analysis and Biomonitoring of Complex Mixtures of Persistent Halogenated Micro-Contaminants*. Febo, Enschede, The Netherlands.
- (34) de Boer, J.; de Boer, K. y Boon, J.P. (2000). *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3 Part K, Chapter 4: Polybrominated Biphenyls and Diphenylethers: New Types of Persistent Halogenated Compounds*. Ed. J. Paasivirta, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- (35) de Gouw, J.A. y Lovejoy, E.R. Reactive Uptake of Ozone by Liquid Organic Compounds. *Geophys.Res.Lett.*, 1998, 25, 931-934.
- (36) de Wit, C.A. (2000). *Brominated Flame Retardants*. Swedish Environmental Protection Agency, Elanders Gotab, Stockholm, Sweden.
- (37) de Wit, C.A. An Overview of Brominated Flame Retardants in the Environment. *Chemospher.*, 2002, 46, 583-624.
- (38) Dubowski, Y.; Vieceli, J.; Tobias, D. J.; Gomez, A.; Lin, A.; Nizkorodov, S. A.; McIntire, T. M. y Finlayson-Pitts, B. J. Interaction of Gas-Phase Ozone at 296 K with Unsaturated Self-Assembled Monolayers: A New Look at an Old System. *J.Phys.Chem. A.*, 2004, 108, 10473-10485.
- (39) Edney, E.O.; Driscoll, D.J.; Speer, R.E.; Weathers, W.S.; Kleindienst, T.E.; Li, W. y Smith, D.F. Impact of Aerosol Liquid Water on Secondary Organic Aerosol Yields of

- Irradiated Toluene/Propylene/NO_x/(NH₄)₂SO₄/Air Mixtures. *Atmosph. Environ.*, 2000, 34, 3907-3919.
- (40) Ehhalt, D.H. Photooxidation of Trace Gases in the Troposphere. Plenary Lecture, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 1999, 1, 5401–5408.
- (41) Ellison, G.B.; Tuck, A.F. y Vaida, V. Atmospheric Processing of Organic Aerosols. *J.Geophys.Res.*, 1999, 104, 11633-11641.
- (42) European Commission, DG Environment (2005). Risk Profile and Summary Report for Octabromodiphenyl Ether (octaBDE). Office for Official Publications of the European Communities (<http://ecb.jrc.it/existing-chemicals>).
- (43) European Union Risk Assessment Report: Bis(pentabromophenyl) ether (2002). Ministère de L'Emploi et de la Solidarité, Paris, Francia y Environment Agency-Chemicals Assessment Section-Ecotoxicology & Hazardous Substances National Centre, Oxfordshire, Reino Unido.
- (44) Feller, S.E.; Gawrisch, K. y MacKerell, A.D.Jr. Polyunsaturated Fatty Acids in Lipid Bilayers: Intrinsic and Environmental Contributions to Their Unique Physical Properties. *J. Am.Chem.Soc.*, 2002, 124, 318-326.
- (45) Finlayson-Pitts, B.J. y Pitts Jr., J.N. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science*, 1997, 276, 1045.
- (46) Finlayson-Pitts; B. J. y Pitts Jr., J.N. (2000) Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, San Diego, California.
- (47) Finlayson-Pitts, B. J.; Wingen, L.M.; Summer, A.L.; Syomin, D. y Ramazan, K.A. The Heterogeneous Hydrolysis of NO₂ in Laboratory Systems and in Outdoor and Indoor Atmospheres: An Integrated Mechanism. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2003, 5, 233-242.
- (48) Flego, C. y O'Neil Parker Jr, W. Characterization of γ -Alumina and Borated Alumina Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 185, 137–152.
- (49) Frunza, L.; Kosslick, H.; Bentrup, U.; Pitsch, I.; Fricke, R.; Frunza, S. y Schonhals, A. Surface Layer in Composites Containing 4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl. FTIR Spectroscopic Characterization. *J.Mol.Struct.*, 2003, 651–653, 341–347.
- (50) Fujimori, A.; Saitoh, H. y Shibasaki, Y. Influence of Molecular Arrangement on the - Ray-Irradiation Solid-State Polymerization of 1-Octadecyl Vinyl Ether with a Characteristic Polymorphism. *J.Polymer Sci., Part A*, 1999, 37, 20, 3845-3853.
- (51) Fuller, E.N.; Schettler, P.D. y Giddings, J.C. A new Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients. *Ind.Eng.Chem.*, 1966, 58, 19-27.

- (52) Fuzzi, S.; Facchini, M.C.; Decesari, S.; Matta, E. y Mircea, M. Soluble Organic Compounds in Fog and Clouds Droplets: What have we learned over the past few years?. *Atmospheric Research*, 2002, 64, 89-98.
- (53) Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, . Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, . B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- (54) George, C.; Strekowski, R.S.; Kleffmann, J.; Stemmler, K. y Ammam, M. Photoenhanced Uptake of Gaseous NO₂ on Solid Organic Compounds: a Photochemical Source of HONO?. *Faraday Discuss.*, 2005, 130, 195-210.
- (55) Gligorovski, S. (2005). Laser based Studies of OH Radical Reactions in the Aqueous Phase. University of Leipzig, Germany.
- (56) Gligorovski, S. Product Studies for Photochemical Reactions of Ozone with Phenols in Presence of Photosensitizers in a Thin Film. Report of Interdisciplinary Tropospheric Research: from the Laboratory to Global Change (INTROP-ESF Research Networking Programmes), 2006.
- (57) Goolsby, D.A.; Thurman, E.M.; Pomes, M.L.; Meyer, M.T. y Battaglin, W.A. Herbicides and their Metabolites in Rainfall: Origin, Transport, and Deposition Patterns across the Midwestern and North-Eastern. *U.S. Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 1325-1333.
- (58) Grosjean, E. y Grosjean, D. The Gas Phase Reaction of Unsaturated Oxygenates with Ozone: Carbonyl Products and Comparison with the Alkene-Ozone Reaction. *J. Atmos. Chem.*, 1997, 27, 271-289.

-
- (59) Grosjean, E. y Grosjean, D. Rate Constants for the Gas-Phase Reaction of Ozone with Unsaturated Oxygenates. *Int.J.Chem.Kinet.*, 1998, 30, 21-29.
- (60) Grosjean, E. y Grosjean, D. The Reaction of Unsaturated Aliphatic Oxygenates with Ozone. *J.Atmos.Chem.*, 1999, 32, 205-232.
- (61) Guibert, S.; Snider, J.R. y Brenguier, J.-L. Aerosol Activation in Marine Stratocumulus Clouds: 1. Measurement Validation for a Closure Study. *J.Geophys.Res.*, 2003, 108, doi:10.1029/2002JD002678.
- (62) Günzler, H. y Böck, H. (1990) *IR-Spektroskopie – Eine Einführung*, Verlag Chemie GmbH, Weinberg, Germany.
- (63) Hanisch, F. y Crowley, J.N. Ozone Decomposition on Saharan Dust: An Experimental Investigation. *Atmos.Chem.Phys.*, 2003, 3, 119-130.
- (64) Hansen, J.; Sato, M.; y Ruedy, R. Radiative Forcing and Climate Response. *J.Geophys.Res.*, 1997, 102, 6, 6831.
- (65) Hanson, D.R.; Burkholder, J.B.; Howard, C.J., y Ravishankara, A.R. Measurement of OH and HO Radical Uptake Coefficients on Water and Sulphuric Acid Surfaces. *J.Phys.Chem.* 1992, 96, 4979-4985.
- (66) Herrmann, H. Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry, *Chem.Rev.*, 2003, 103, 4691.
- (67) Hollas, J.M. (1998), *High Resolution Spectroscopy*, 2nd Edición, John Wiley & Sons, Chichester, U.K.
- (68) Hu, J.; Eriksson, L.; Bergman, A.; Jakobsson, E.; Kolehmainen, E.; Knuutinen, J.; Suontamo, R. y Wie, X. Molecular Orbital Studies on Brominated diphenyl Ethers. Part I—Conformational Properties. *Chemosp.*, 2005a, 59, 1033–1041.
- (69) Hu, J.; Eriksson, L.; Bergman, A.; Jakobsson, E.; Kolehmainen, E.; Knuutinen, J.; Suontamo, R. y Wie, X. Molecular Orbital Studies on Brominated Diphenyl Ethers. Part II—Reactivity and Quantitative Structure–Activity (Property) Relationships. *Chemosp.*; 2005b, 59, 1043–1057.
- (70) IPCC, 2001: *Climate Change 2001, Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Watson, R.T. y the Core Writing Team (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom y New York, NY, USA.
- (71) Jaffé, H.H. y Orchin, M. (1962). *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. John Wiley and Sons, Inc., New York.

- (72) Jang, M.; Czoschke, N.M.; Sangdon, L. y Kamens, R.M. Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions. *Science*, 2002, 298, 814-817.
- (73) Kacer, P.; Tobick, J.; Kuzmab, M. y Cervený, L. Molecular Structure Effects in Hydrogenation of Allyl and Vinylethers on Platinum and Palladium Supported Catalysts. *J. Mol.Catal.A: Chemical*, 2003, 195; 235–243.
- (74) Kamlet, M.J. y Taft, R.W. The Solvatochromic Comparison Method. 1. The β -Scale of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (HBA) Basicities. *J.Am.Chem.Soc.*, 1976, 98, 377-383.
- (75) Kamlet, M.J.; Abboud, J.L. y Taft, R.W. The Solvatochromic Comparison Method. 6. The π^* Scale of Solvent Polarities. *J.Am.Chem.Soc.*, 1977, 99, 6027-6038.
- (76) Kamlet, M.J.; Abboud, J.L.; Abraham, M.H. y Taft, R.W. Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection Of the Solvatochromic Parameters, π^* , α , and β and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. *J.Org.Chem.*, 1983, 48, 2877-2887.
- (77) Kanakidou, M.; J. H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C.J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G.K. Moortgat, R. Winterhalter, C.E.L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E.G. Stephanou y Wilson, J. Organic Aerosol and Global Climate Modelling: a Review. *Atmos.Chem.Phys*, 2005, 5, 1053-1123.
- (78) Kleindienst, T.E.; Conner, T.S.; McIver, C.D. y Edney, E.O. Determination of Secondary Organic Aerosol Products from the Photooxidation of Toluene and their Implications in Ambient PM_{2.5}. *J.Atmos.Chem.*, 2004, 47, 79-100.
- (79) Klotz, B.; Barnes, I. y Imamura, T. Product Study of the Gas-Phase Reactions of O₃, OH and NO₃ Radicals with Methyl Vinyl Ether. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2004, 6, 1725–1734.
- (80) Kosover, E.M.; Hofmann, D. y Wallenfels, K. Pyridinium Complexes. IV. The Effect of N-Substituents on the Position of the Iodide Charge-transfer Band. *J.Am.Chem.Soc.*, 1962, 84, 2755-2757.
- (81) Kroll, J.H.; Donahue, N.M.; Cee, V.J.; Demerjian, K.L. y Anderson, J.G. Gas-Phase Ozonolysis of Alkenes: Formation of OH from Anti Carbonyl Oxides. *J.Am.Chem.Soc.*, 2002; 124, 8518-8519.

-
- (82) Kurtz, D.A. y Atlas, E.L. (1990). Distribution of Hexachlorocyclohexanes in the Pacific Ocean Basin, Air and Water. In: Long Range Transport of Pesticides (ed. D.A. Kutz), Lewis Publ., Chelsea, MI, USA, pp. 143-160.
- (83) Landolt-Boernstein. (2000). Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry, Vol 20: Vapor Pressure of Chemicals, ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- (84) Langlais, B.; Reckhow, D.A. y Brink, D.R. (editors). (1991). Ozone in Drinking Water Treatment: Application and Engineering. AWWARF and Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- (85) Law, R.J.; Allchin, C.R.; de Boer, J.; Covaci, A.; Herzke, D.; Lepom, P.; Morris, S.; Tronczynski, J. y de Wit, C.A. Levels and Trends of Brominated Flame Retardants in the European Environment. *Chemosp.*; 2006, 64, 187–208.
- (86) Leibold, C. y Oberhammer H. Gas-Phase Structures and Conformational Properties of tert-Butyl Vinyl Ether and (Z)-Methyl 1-Propenyl Ether. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1533-1537.
- (87) Lide, D; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83 ed 1998|15
- (88) Lii J.-H. y Allinger, N.L. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 3. The van der Waals' Potentials and Crystal Data for Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8576-8582.
- (89) Lutz, H.; Breheret, E. y Lindqvist, L. Effects of Solvent and Substituents on the Absorption Spectra of Triplet Acetophenone and the Acetophenone Ketyl Radical Studied by Nanosecond Laser Photolysis. *J.Phys.Chem.*, 1973; 77, 1758-1762.
- (90) MacPhail, R. A.; Straws, H. L. ; Snyder, R. G. y Elliger, C. A. C-H Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 2. Long, All-Trans Chains. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 334-341.
- (91) Maroncelli, M.; Qi, S. P.; Strauss, H. L., Snyder, R. G. Nonplanar Conformers and the Phase Behavior of Solid n- Alkanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 6231-6247.
- (92) Martin, R.V.; Jacob, D.J.; Yantosca, R.M.; Chin, M. y Ginoux, P. Global and Regional Decreases in Tropospheric Oxidants from Photochemical Effects of Aerosols. *J.Geophys.Res.*, 2003, 108, 4097.
- (93) McMurry, P.H. A Review of Atmospheric Aerosol Measurements. *Atmosph.Environ.*, 2000, 34, 12-14, 1959-1999.

-
- (94) Mellouki, A.; Le Bras, G. y Sidebottom, H. Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compounds in the Gas Phase. *Chem.Rev.*, 2003, 103, 5077-5096.
- (95) Merer, A.J. y Mulliken, R.S. Ultraviolet Spectra and Excited States of Ethylene and its Alkyl Derivatives. *Chem.Rev.*, 1969, 69(5), 639-656.
- (96) Moise, T. y Rudich, Y. Reactive Uptake of Ozone by Proxies for Organic Aerosols: Surface versus Bulk Processes. *Geophys.Res.Atmos.*, 2000, 105, 14667-14676.
- (97) Moise, T.; Talukdar, R.K.; Frost, G.J.; Fox, R.W. y Rudich, Y. Reactive Uptake of NO₃ by Liquid and Frozen Organics. *J.Geophys.Res.*, 2002a, 107, 10.1029/2001JD000334.
- (98) Moise, T. y Rudich, Y. Reactive Uptake of Ozone by Aerosol-Associated Unsaturated Fatty Acids: Kinetics, Mechanism, and Products. *J.Phys.Chem.A*, 2002b, 106, 6469-6476.
- (99) Moise, T.; Rudich, Y.; Rouse, D. y George, C. Multiphase Decomposition of Novel Oxygenated Organics in Aqueous and Organic Media. *Environ.Sci.Technol.*, 2005, 39, 5203-5208.
- (100) Molina, M.J.; Molina, L.T. y Goleen, D.M. Environmental Chemistry (Gas and Gas-Solid Interactions): The Role of Physical Chemistry. *J.Phys.Chem.*, 1996, 100, 12888-12896.
- (101) Morris, J. W.; Davidovits, P.; Jayne, J. T.; Jimenez, J. L.; Shi, Q.; Kolb, C. E.; Worsnop, D. R.; Barney, W. S. y Cass, G. Kinetics of Submicron Oleic Acid Aerosols with Ozone: A novel Aerosol Mass Spectrometric Technique. *Geophys.Res.Lett.*, 2002, 29, doi: 10.1029/2002GL014692.
- (102) Multiphase Chemistry of Oxygenated Species in the Troposphere (MOST), Fifth Framework Programme, Research European Commission, EVK2-CT-2001-00114. <http://most.univ-lyon1.fr/>
- (103) Myhre, G.; Berglen, T.F.; Myhre, C.E.L. y Isaksen, I.S.A. The Radiative Effect of The Anthropogenic Influence on The Stratospheric Sulfate Aerosol Layer. *Tellus B*, 2004a, 56, 3, 294-299.
- (104) Myhre, C.E.L. y Nielsen, C.J. Optical Properties in the UV and Visible Spectral Region of Organic Acids Relevant to Tropospheric Aerosols. *Atmos.Chem.Phys.*, 2004b, 4, 1759-1769.
- (105) Narukawa, M.; Kawamura, K.; Li, S.-M. y Bottenheim, J. W. Dicarboxylic Acids in the Arctic Aerosols and Snowpacks collected during ALERT 2000. *Atmos.Environ.*, 2002, 36, 2491-2499.

- (106) National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- (107) Neusüß, C.; Pelzing, M.; Plewka, A. y Herrmann, H. A New Analytical Approach for Size-Resolved Apéciation of Organic Compounds in Atmospheric Aerosol Particles: Methods and First Results. *J.Geophys.Res.*, 2000, 105(D4), 4513.
- (108) Neusüß, C.; Gnauk, T.; Plewka, A.; Herrmann H. y Quinn, P. K. Carbonaceous Aerosol over the Indian Ocean: OC/EC Fractions and Selected Specifications from Size-Segregated Onboard Samples. *J.Geophys.Res.*, 2002, 107 (D19).
- (109) Nieto-Gligorovski, L.I.; Net, S.; Gligorovski, S.; Zetzsch, C.; Jammoul, B.; D'Anna, B. y George, C. Interactions of Ozone with Model Aerosol Surfaces in the Presence of Light: Contact Angle Measurements and FTIR-ATR Studies. *Phys.Chem.Chem.Phys.* (2008). En prensa.
- (110) Novakov, T. y Penner J. E. Large Contribution of Organic Aerosols to Cloud-Condensation-Nuclei Concentrations. *Nature*, 1993, 365, 823.
- (111) Orlando, J.J. y Tyndall, G.S. Gas Phase UV absorption Spectra for Peracetic Acid, and for Acetic Acid Monomers and Dimers. *J.Photochem.Photobiol. A: Chem.* , 2003, 157, 2-3 , 161-166.
- (112) Owen, N.L. y Sørensen, G.O. Microwave Spectrum, Conformation, and Barrier to Internal Rotation of Ethyl Vinyl Ether. *J.Phys.Chem.*, 1979, 83, 1483-1488.
- (113) Palm, A.; Cousins, I.T.; Mackay, D.; Tysklind, M.; Metcalfe, C. y Alae, M. Assessing the Environmental Fate of Chemicals of Emerging Concern: A Case Study of the Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environmental Pollution*, 2002, 117, 195–213.
- (114) Palm, W.-U.; Millet, M. y Zetzsch, C. OH Radical Reactivity of Pesticides Adsorbed on Aerosol Materials: First Results of Experiments with Filter Samples. *Ecotox.Environ.Saf.*, 1998, 41, 36-43.
- (115) Palm, W.-U.; Elend, M.; Krüger, H.-U. y Zetzsch, C. Atmospheric Degradation of a Semivolatile Aerosol-Borne Pesticide: Reactions of OH with Pyrifenox (an Oxime-Ether), Adsorbed on SiO₂. *Chemosp.*, 1999, 38, 6, 1241-1252.
- (116) Palm, W.-U.; Kopetzky, R.; Sossinka, W.; Ruck, W. y Zetzsch, C. Photochemical Reactions of Brominated Diphenylethers in Organic Solvents and Adsorbed on Silicon Dioxide in Aqueous Suspension. *Organohal.Comp.*, 2004, 66, 4105-4110.
- (117) Pandey, V.K.; Singh, V.B.; Rai, A.K.; Asthana, B.P.; Rai, S.B. y Rai, D.K. Vibrational Spectra of 2 (3H) Benzofuranone Studied by Raman, IR spectroscopy and AM1

- Semiempirical Molecular Orbital Calculations. *Spectrochim.Acta Part A*, 2003, 59, 213-218.
- (118) Paulson, S.E.; Sen, A.D.; Liu, P.; Fenske, J.D. y Fox, M.J. Evidence for Formation of OH Radicals from the Reaction of O₃ with Alkenes in the Gas Phase. *Geophys.Res.Lett.*, 1997, 24, 3193-3196.
- (119) Pfeiffer, T.; Forberich, O. y Comes, F. J. Tropospheric OH Formation by Ozonolysis of Terpenes. *Chem.Phys.Lett.*, 1998, 298, 351-358.
- (120) Plewka, A.; Gnauk, T.; Bruggemann, E.; Neusüß, C. y Herrmann, H. Size-Resolved Aerosol Characterization for a Polluted Episode at the IfT Research Station Melpitz in Autumn 1997: *J.Atm.Chem.*, 2004, 48, 131.
- (121) Pogocki, D.; Ghezzi-Schoneich, E. y Schoneich, C. Conformational Flexibility Controls Proton Transfer between the Methionine Hydroxy Sulfuranyl Radical and the N-Terminal Amino Group in Thr-(X)_n-Met Peptides. *J.Phys.Chem. B*, 2001, 105, 1250-1259.
- (122) Raes, F.; Van Dingenen, R.; Vignati, E.; Wilson, J.; Putaud, J-P; Seinfeld, J.H. y Adams, P. Formation and Cycling of Aerosols in the Global Troposphere. *Atmos.Environ.*, 2000, 34, 25, 4215-4240.
- (123) Raff, J. D. y Hites, R. A. Gas-Phase Reactions of Brominated Diphenyl Ethers with OH Radicals. *J.Phys.Chem. A.*, 2006, 110, 10783-10792.
- (124) Raskó, J. Kecskés, T. y Kiss, J. Formaldehyde Formation in the Interaction of HCOOH with Pt supported on TiO₂. *J.Catal.*, 2004, 224, 261-268.
- (125) Ravishankara, A.R. Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. *Science*, 1997, 276, 1058-1065.
- (126) Ravishankara, A. R. Introduction: Atmospheric Chemistry—Long-Term Issues. *Chem.Rev.*, 2003, 103, 4505.
- (127) Reed, A. E.; Curtiss, L. A. y Weinhold, F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem.Rev.*, 1988, 88, 899-926.
- (128) Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Chem.Rev.* 1994, 94, 2319-2358.
- (129) Reichardt, C. (2003). *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, Alemania.
- (130) Roeselova, M.; Jungwirth, P.; Tobias, J.D y Gerber, R.B. Impact, Trapping, and Accommodation of Hydroxyl Radical and Ozone at Aqueous Salt Aerosol Surfaces. A Molecular Dynamics Study. *J.Phys.Chem.B*, 2003, 107, 12690-12699.

- (131) Rudich, Y.; O. Khersonsky y Rosenfeld, D. Treating Clouds with a Grain of Salt. *Geophys.Res.Lett.*, 2002, 29(22), 2060.
- (132) Rudich, Y. Laboratory Perspectives on the Chemical Transformations of Organic Matter in Atmospheric Particles. *Chem. Rev.*, 2003, 5097-5124.
- (133) Sanchez-Prado, L.; Gonzalez-Barreiro, C.; Lores, M.; Llompart, M.; Garcia-Jares, C. y Cela, R. Photochemical Studies of a Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDES) Technical Mixture by Solid Phase Microextraction (SPME). *Chemosp.*, 2005, 60, 922–928.
- (134) Saxena, P.; M. Hildemann, L.; McMurry, P.H. y Seinfeld, J.H. Organics Alter Hygroscopic Behaviour of Atmospheric Particles. *J.Geophys.Res.*, 1995, 100, 18755.
- (135) Saunders, S.M.; Jenkin, M.E.; Derwent, R.G. y Pilling, M.J. Protocol for the Development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): Tropospheric Degradation of Non-Aromatic Volatile Organic Compounds. *Atmos.Chem.Phys.*, 2003, 3, 161–180.
- (136) Schlottmann, U. y Kreibich, M. Aus für das dreckige Dutzend. *Nachr.Chem.* 2001, 49, 608-614.
- (137) Schreitmüller, J. y Ballschmiter, K. The Equilibrium Distribution of Semivolatile Organochloro Compounds between Atmosphere and Surface Water in the Atlantic Ocean. *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* 1994b, 33, 646-649.
- (138) Schuetze, M. y Herrmann, H. Determination of Phase Transfer Parameters for the Uptake of HNO₃, N₂O₅ and O₃ on Single Aqueous Drops. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2002, 4, 60-67.
- (139) Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*, J.Wiley & Sons, Toronto.
- (140) Shizuka, H. Photophysics and Photochemistry of Triplet Exciplexes between Triplet Naphthalene Derivatives and Benzophenone. *Pure&Appl.Chem.*, 1997, 69, 825-830.
- (141) Shulman, M.L.; Charlson, R.J. y Davis, E.J. The Effects of Atmospheric Organics on Aqueous Droplet Evaporation. *J.Aerosol.Sci.*, 1997, 28, 737.
- (142) Siese, M.; Becker, K. H.; Brockmann, K. J.; Geiger, H.; Hofzumahaus, A.; Holland, F.; Mihelcic, D. y Wirtz, K. Direct Measurement of OH Radicals from Ozonolysis of Selected Alkenes: A EUPHORE Simulation Chamber Study. *Environ. Sci. Technol.*, 2001; 35(23); 4660-4667.
- (143) Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Alemania. (<http://www.sigmaaldrich.com>).

- (144) Söderström, G.; Sellström, U.; de Wit, C.A. y Tysklind, M. Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209). *Environ.Sci.Technol.*, 2004, 38, 127 -132.
- (145) Stephenson, R.M. y Malanowski, S. (1987). *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*. Elsevier Co. Inc., New York.
- (146) Stewart, D.J.; Griffiths, P.T. y Cox, R.A. Reactive Uptake Coefficients for Heterogeneous Reaction of N₂O₅ with Submicron Aerosols of NaCl and Natural Sea Salt. *Atmos.Chem.Phys.*, 2004, 4, 1381-1388.
- (147) Sullivan, R.C.; Thornberry, T. y Abbatt, J.P.D. Ozone Decomposition Kinetics on Alumina: Effects of Ozone Partial Pressure, Relative Humidity and Repeated Oxidation Cycles. *Atmos.Chem.Phys.*, 2004, 4, 1301-1310.
- (148) Sumner, A.L.; Menke, E.J.; Dubowski, Y.; Newberg, J.T.; Penner, R.M.; Hemminger, J.C.; Wingen, L.M.; Brauers T. y Finlayson-Pitts, B.J. The Nature of Water on Surfaces of Laboratory Systems and Implications for Heterogeneous Chemistry in the Troposphere. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 604–613.
- (149) Syracuse Research Corporation (<http://syrres.com>).
- (150) Taft, R.W. y Kamlet, M.J. The Solvatochromic Comparison Method. 2. The α -Scale of Solvent Hydrogen-Bond Donor (HBD) Acidities. *J.Am.Chem.Soc.*, 1976, 98, 2886-2894.
- (151) Taskinen, E. y Hellman, J. ¹⁷O NMR Spectra of Vinyl Ethers. *Magn.Reson.Chem.*, 1994, 32, 353-357.
- (152) Taskinen, E. ¹⁷O NMR Spectra of Divinyl Ethers. *Magn.Reson.Chem.*, 1997, 35, 107-110.
- (153) Tatsukawa, R.; Y. Yamaguchi; M. Kawano; N. Kannan y Tanabe, S. (1990) Global Monitoring of Organochlorine Insecticides - an 11-year Case Study (1975-1985) of HCHs and DDTs in the Open Ocean, Atmosphere and Hydrosphere: in Long Range Transport of Pesticides (ed. D.A. Kutz), Lewis Publ., Chelsea, MI, USA, pp.127-141.
- (154) Thomas, E.R.; Frost, J.G. y Rudich, Y. Reactive Uptake of Ozone by Proxies for Organic Aerosols: Surface-Bound and Gas-Phase Products. *J.Geophys.Res., Atmos.*, 2001, 106, 3045-3056.
- (155) Thompson, J.; Winter, N.; Terwey, D.; Bratt, J. y Banaszak, L. The Crystal Structure of the Liver Fatty Acid-Binding Protein. A Complex with Two Bound Oleates. *J.Biol.Chem.*, 1997, 272, 7140–7150.

- (156) Thornberry, T. y Abbatt, J.P.D. Heterogeneous Reaction of Ozone with Liquid Unsaturated Fatty Acids: Detailed Kinetics and Gas-Phase Product Studies. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2004, 6, 84-93.
- (157) Tobias, H.J.; Docherty, K.S.; Beving, D.E. y Ziemann, P.J. Effect of Relative Humidity on the Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from Reactions of 1-Tetradecene and O₃. *Environ.Sci.Technol.*, 2000, 34 (11), 2116 -2125.
- (158) Usher, C.R.; Michel, A.E.; Stec, D. y Grassian, V.H. Laboratory Studies of Ozone Uptake on Processed Dust. *Atmos.Environ.*, 2003, 37, 5337-5347.
- (159) Vallack, H.W.; Bakker, D.J; Brandt, I.; Brostrom-Lunden, E.; Brouwer, A.; Bull, K.R.; Gough, C.; Guardans, R.; Holoubek, I.; Jansson, B.; Koch, R.; Kuylenstierna, J.; Lecloux, A.; Mackay, D.; McCutcheon, P.; Mocarelli, P. y Taalman, R.D.F. Controlling Persistent Organic Pollutants—What Next? *Environ.Toxicol. Pharmacol.*, 1998, 6, 143–175.
- (160) van Dijk, H.F.G.; van Pul, W.A.J. y de Voogt, P. (eds.) (1999). Fate of Pesticides in the Atmosphere: Implications for Environmental Risk Assessment. *Water, Air, and Soil Pollution* 115 (1-4).
- (161) Vila A. y Mosquera, R. A. Quantum Theory of Atoms in Molecules Analysis on the Conformational Preferences of Vinyl Alcohol and Related Ethers. *J.Phys.Chem. A*, 2005, 109, 6985-6989.
- (162) Vogt, R.; Elliott, C.; Allen, H.C.; Laux, J.M.; Hemminger, J.C. y Finlayson-Pitts, B.J. Some New Laboratory Approaches to Studying Tropospheric Heterogeneous Reactions. *Atmos.Environ.*, 1996, 30, 1729-1737.
- (163) Wahner, A. y Zetzsch, C. Rate Constants for the Addition of Hydroxyl to Aromatics (Benzene, p-Chloroaniline, and o-, m-, and p-Dichlorobenzene and the Unimolecular Decay of the Adduct. Kinetics into a Quasi-Equilibrium. Part 1. *J.Phys.Chem.*, 1983; 87(24); 4945-4951.
- (164) Wittlinger, R. y Ballschmiter, K. Studies of the Global Baseline Pollution XIII. C6 Organohalogenes (α and γ -HCH, HCB, PCB, 4,4'-DDT, 4,4' DDE, cis- and trans Chlordane, trans-Nonachlor, Anisols) in the Lower Atmosphere of the Southern Indian Ocean. *Fresenius Z. Anal.Chem.* 1990, 336, 193-200.
- (165) Wong, A.; Lei, Y.D.; Alae, M. y Wania, F. Vapor Pressures of the Polybrominated Diphenyl Ethers. *J.Chem.Data*, 2001, 46, 239-242.
- (166) Wypych, G. (2001). Handbook of Solvents, Chem. Tech. Publishing, Toronto, Canada.

- (167) Xiong, J. Q.; Zhong, M.; Fang, Ch.; Chee, L.C. y Lippmann, M. Influence of Organic Films on the Hygroscopicity of Ultrafine Sulphuric Acid Aerosol. *Environ.Sci.Technol.*, 1998, 32, 3536.
- (168) Xu, J.; Zhou, W.; Hou, J.; Pu, S.; Wei, Z. y Wang, J. Electrosyntheses of Free-Standing Poly (dibenzofuran) Films. *Mater.Lett.*, 2006, 60, 2569–2572.
- (169) Zerbi, G.; Conti, G.; Minoni, G.; Pison, S. y Bigotto, A. Premelting Phenomena in Fatty Acids: An Infrared and Raman Study. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 2386-2393.