

Reactividad de Gamma-caprolactona y Gamma-heptalactona frente a radicales OH y átomos de Cl, estudio en foto reactores de paso múltiple con FTIR in situ.

Baptista R. Andrea¹, Gibillisco Rodrigo G² Wiesen Peter² y Teruel Mariano A¹.

¹Laboratorio Universitario de Química y Contaminación del Aire (L.U.Q.C.A), INFIQC (CONICET, Facultad de Ciencias Químicas-Universidad Nacional de Córdoba). Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina. ²Bergische Universität Wuppertal, Institute for Atmospheric and Environmental Research Wuppertal, Germany. Email : andrea.baptista.ruiz@unc.edu.ar / mteruel@fcq.unc.edu.ar

Introducción

Las lactonas han sido identificadas a partir de la pirólisis de biomasa². Lactonas con estructuras más complejas como 5-propildihidro-2-(3H)-furanona o (γ)-heptalactona (GHL) ha sido asociadas con partículas de aerosol orgánico secundario (SOA) formadas por fotooxidación de aldehídos de cadena larga³. En el presente trabajo se determinaron por primera vez las constantes de velocidad para las reacciones de Gamma-caprolactona ($C_6H_{10}O_2$) y Gamma-heptalactona ($C_7H_{12}O_2$) con radicales OH (k_1 y k_2) y con átomos de Cl (k_3 y k_4) a 298 K y presión atmosférica (en cm^3 molécula⁻¹ s⁻¹): $k_1 = (6,43 \pm 0,13) \times 10^{-12}$, $k_2 = (8,79 \pm 0,20) \times 10^{-12}$, $k_3 = (1,31 \pm 0,13) \times 10^{-10}$, $k_4 = (1,70 \pm 0,16) \times 10^{-10}$, respectivamente. Las constantes cinéticas se determinaron por el método relativo en un reactor de vidrio de paso múltiple de 480 L acoplado con detección FTIR "in situ."

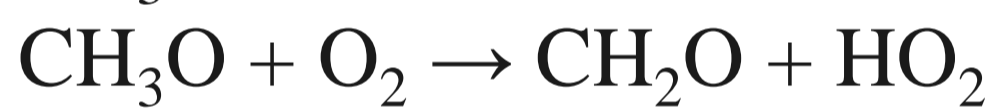
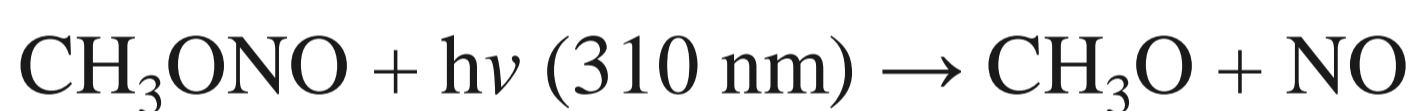
Metodología Experimental

Los coeficientes de velocidad se midieron usando el método relativo. Como referencias se usaron isobuteno y propeno para las reacciones con Cl e isobutano y eteno para las reacciones con OH. Se realizaron determinaciones por duplicado para cada referencia. Los experimentos cinéticos se realizaron en una cámara de vidrio pyrex de 480 L de 3 m de largo y 60 cm de diámetro, cerrado en ambos extremos a $(298 \pm 2$ K), y una presión total de (760 ± 1) Torr. Internamente un sistema de espejos de alta reflectancia que aumenta el paso óptico, lo cual permitió trabajar a bajas concentraciones y simular condiciones atmosféricas cuasi-reales.

Los precursores de radicales OH y átomos de Cl fueron fotoactivados "in situ" en la cámara, a través del sistema de lámparas fluorescentes superactínicas. (ver Figura 1)

Para la generación de los átomos de Cl se usó como precursor Cl_2
 $Cl_2 + h\nu$ (254 nm) \rightarrow 2Cl

Los radicales OH se generaron a partir de la fotólisis de metil nitrito (CH_3ONO) a 310 nm, y se inyectó un exceso de NO para evitar la formación de ozono:



Las reacciones fueron monitoreadas "in situ" usando radiación infrarroja en el rango de $(700-4000$ cm⁻¹), utilizando un espectrómetro Nexus Nicole FT-IR como detector (ver Figura 1)



Figura 1. Sistema FT-IR acoplado a la cámara

Análisis estructura-reatividad (SAR)

Se realizaron cálculos de estructura reactividad (SAR) siguiendo la metodología de Kwok and Atkinson.⁵ A partir de los cuales se estimó la probabilidad de abstracción de hidrógeno en cada posición en las lactonas (ver Figura 3), basándose en la naturaleza del carbono (primario, secundario o terciario) y en los diferentes entornos de la molécula. Estos resultados muestran que la reactividad más alta para ambas lactonas se restringe a los carbonos cercanos a la funcionalidad éter (C5). Esto se puede explicar debido a que el oxígeno tiene un efecto electrónico/donor (I+) que aumenta la reactividad de los hidrógenos cercanos. Por otro lado el radical terciario formado después de la abstracción de H es más estable. Este hecho contribuye a la reactividad del (C5). Esto ha sido reportado en trabajos de cálculos teóricos y experimentales para lactonas de la misma familia¹.

Implicaciones atmosféricas

Los tiempos de vida troposféricos a temperatura ambiente se calcularon utilizando la expresión $\tau_x = 1 / k_x [X]$, con X = OH, Cl. Fue utilizado como valor para la concentración de $^6[Cl] = 1 \times 10^4$ átomos cm³ y la concentración de $^7[OH] = 2 \times 10^6$ radicales cm³. En particular, para las reacciones de las lactonas estudiadas con el radical OH, la vida troposférica estimada es entre 15 y 49 horas equivalente a 1-2 días aproximadamente. El tiempo de vida troposférico con átomos de cloro están en el rango de (5-19) meses.

Conclusiones

Los coeficientes de velocidad para las reacciones con OH y Cl de la Gamma-caprolactona y Gamma-heptalactona fueron medidos por primera vez. Se realizaron estudios de estructura reactividad que mostraron que la posición más reactiva es el carbono cercano al oxígeno de la funcionalidad éter. La adición de grupos alquilo incrementa el coeficiente cinético. Se determinaron los tiempos de vida atmosféricos obteniéndose que la principal ruta de degradación es la reacción con radicales OH.

Discusión y análisis de Resultados

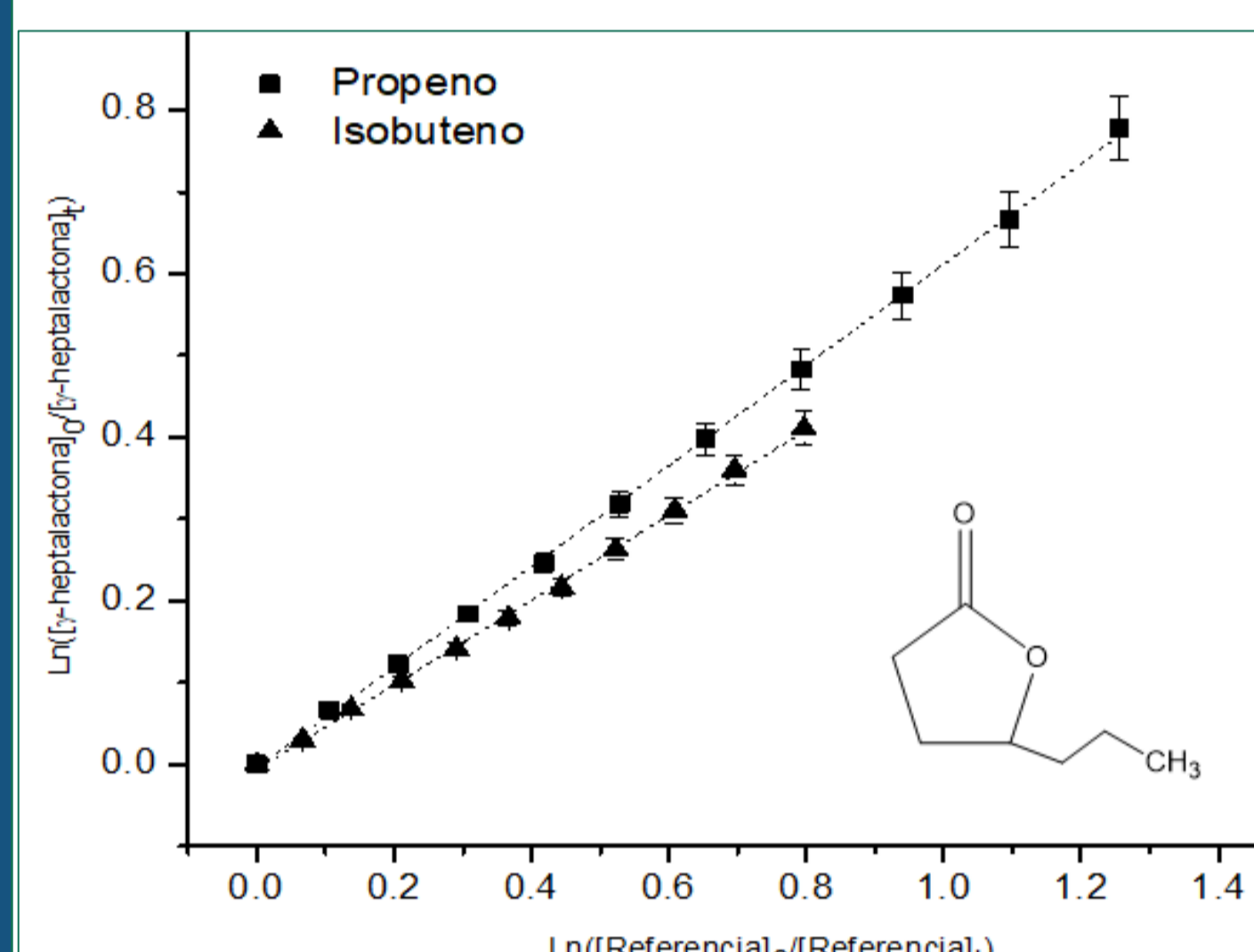


Figura 2. Gráfico para las reacciones con Cl medidas a 298 K y presión atmosférica

Para las reacciones con el radical OH los resultados de las constantes cinéticas obtenidas en cm^3 molécula⁻¹s⁻¹ para GCL $(6,4 \pm 1,4) \times 10^{-12}$ y GHL $(8,8 \pm 1,9) \times 10^{-12}$ indican un aumento en la constante significativo para la GHL respecto a la GCL, evidenciando que la adición de un CH_2 a la cadena exocíclica incide sobre la constante. Esto debido al aumento de H abstraibles por radical OH. Esta tendencia también es reportada para lactonas de estructura similar^{1,4}

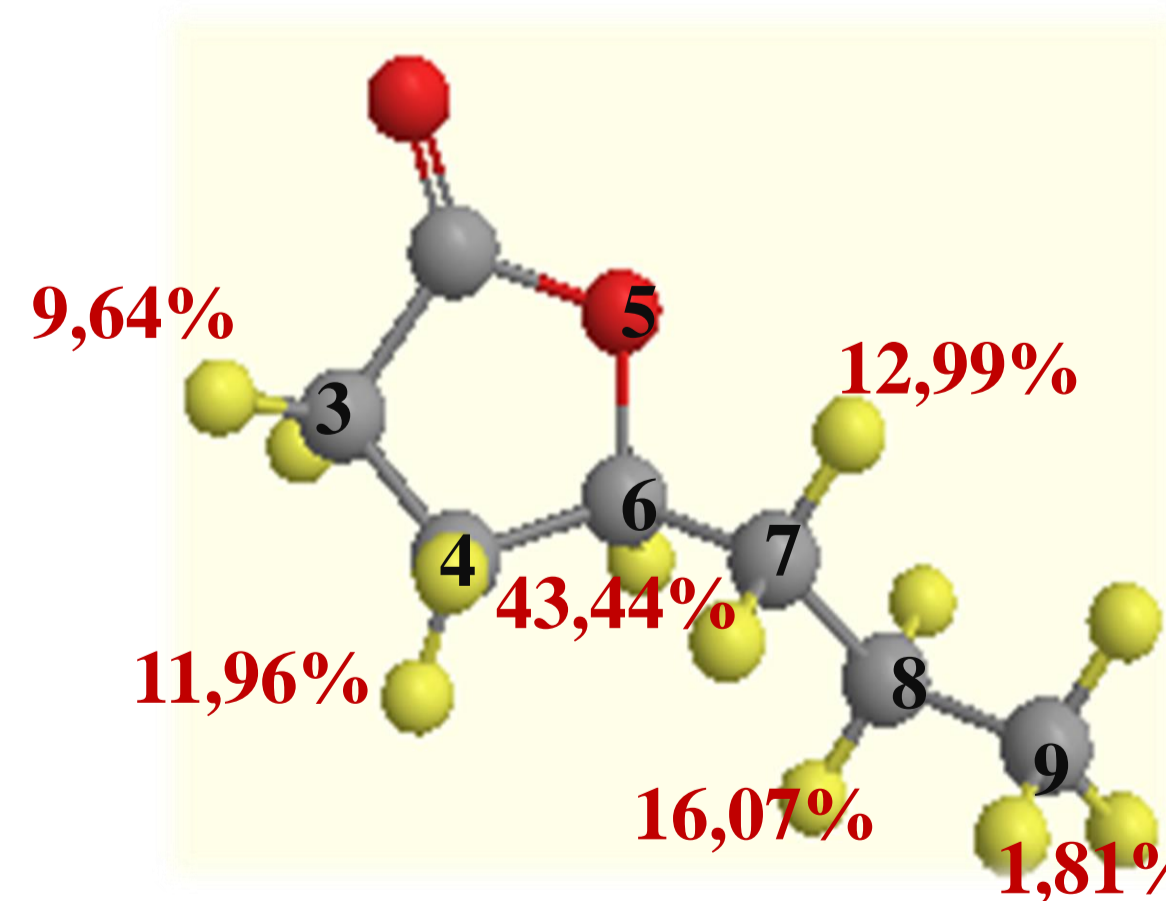
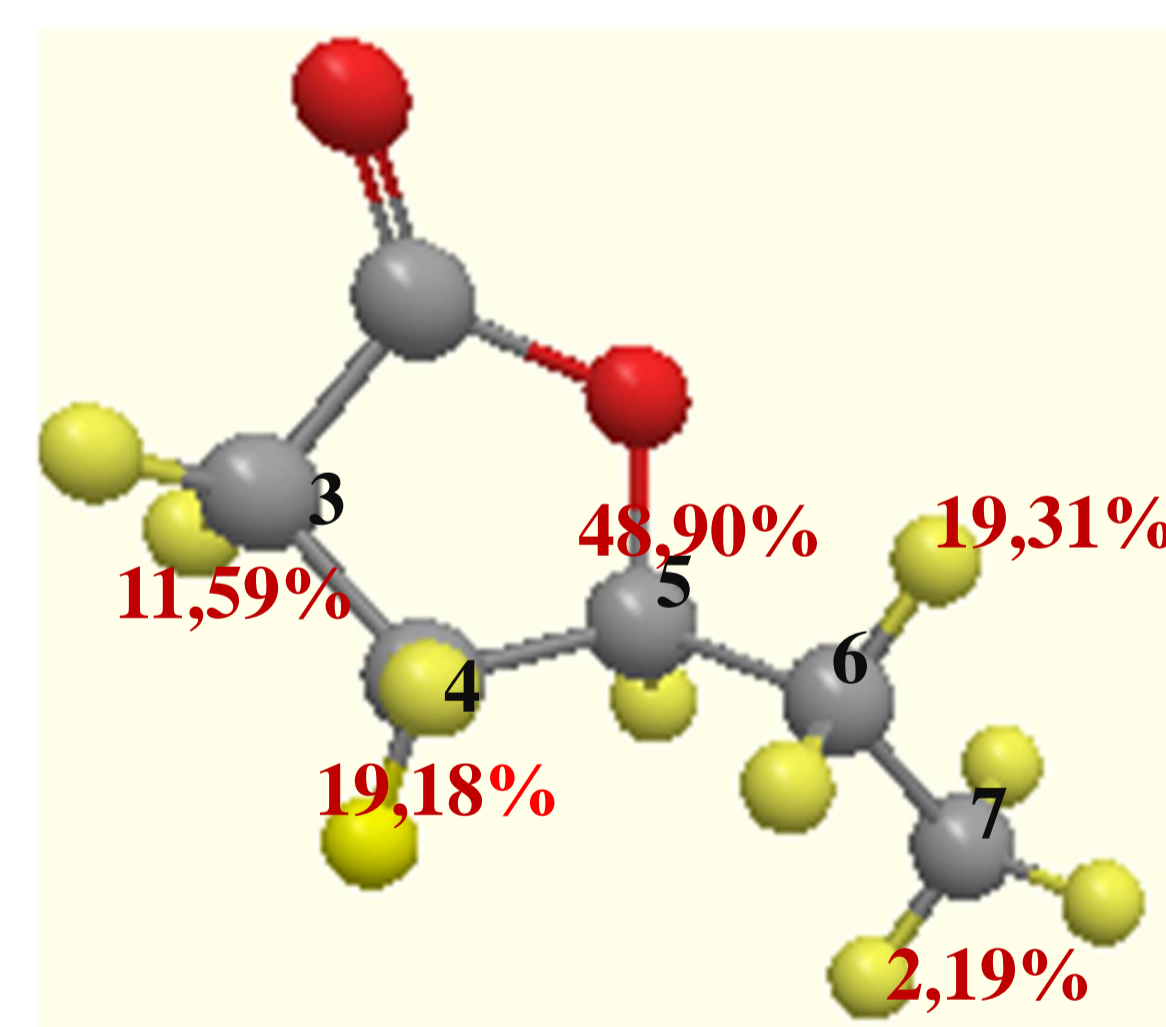


Figura 3. Estructura y cálculos SARs para la GCL y GHL

Análisis de los resultados cinéticos

Los valores obtenidos para todos los experimentos cinéticos para las reacciones con OH y Cl se resumen en la Tabla 1. Un ejemplo de los gráficos obtenidos para la reacción con cloro se presenta en la Figura 2.

Los valores obtenidos de los coeficientes de velocidad de las reacciones de Gamma-caprolactona (GCL) $(1,30 \times 10^{-10})$ y Gamma-heptalactona (GHL) $(1,70 \times 10^{-10})$ en cm^3 molécula⁻¹ s⁻¹ con átomos de Cl, muestran un leve incremento en la reactividad de la GHL respecto a la GCL este leve incremento se atribuye al aumento en el número de carbonos en la cadena exocíclica de la GHL. Este aumento de la constante de velocidad con el número de carbonos también se ha informado para ésteres de cadena abierta y cíclicos^{1,4}.

Tabla 1. Resultados obtenidos para el coeficientes de velocidad, referencias y relaciones de referencia $k_{lactona}/k_{referencia}$ para la reacción de la Gamma-caprolactona (GCL) y Gamma heptalactona (GHL) con átomos de Cl y radicales OH medidas a 298 K y 760 Torr.

Reacción	Referencia	k_l/k_r	k_l (cm^3 molécula ⁻¹ s ⁻¹) $\times 10^{-10}$
GCL + Cl	Isobuteno	$(0,37 \pm 0,01)$	$(1,26 \pm 0,24)$
		$(0,38 \pm 0,03)$	$(1,27 \pm 0,20)$
	Propeno	$(0,49 \pm 0,04)$	$(1,34 \pm 0,21)$
		$(0,51 \pm 0,03)$	$(1,31 \pm 0,18)$
Promedio			$(1,31 \pm 0,41)$
GHL + Cl	Isobuteno	$(0,51 \pm 0,01)$	$(1,73 \pm 0,18)$
		$(0,52 \pm 0,01)$	$(1,76 \pm 0,18)$
	Propeno	$(0,62 \pm 0,01)$	$(1,67 \pm 0,16)$
		$(0,62 \pm 0,01)$	$(1,67 \pm 0,16)$
Promedio			$(1,71 \pm 0,34)$
Reacción	Referencia	k_l/k_r	k_l (cm^3 molécula ⁻¹ s ⁻¹) $\times 10^{-12}$
GCL + OH	eteno	$(0,87 \pm 0,01)$	$(6,8 \pm 0,77)$
		$(0,85 \pm 0,01)$	$(6,7 \pm 0,75)$
GHL + OH	Isobutano	$(2,31 \pm 0,02)$	$(6,2 \pm 0,68)$
		$(2,23 \pm 0,05)$	$(5,9 \pm 0,63)$
Promedio			$(6,4 \pm 1,4)$
GHL + OH	eteno	$(1,13 \pm 0,00)$	$(8,9 \pm 0,97)$
		$(1,09 \pm 0,00)$	$(8,6 \pm 1,01)$
	Isobutano	$(3,27 \pm 0,01)$	$(8,7 \pm 0,90)$
		$(3,34 \pm 0,01)$	$(8,9 \pm 0,92)$
Promedio			$(8,8 \pm 1,9)$

Referencias

- [1] Barnes, L., Kirschbaum, S. & Simmie, J. M. Combined experimental and theoretical study of the reactivity of γ -butyrolactone and related lactones, with the OH radical at room temperature. *J. Phys. Chem. A* 118, 5013–5019 (2014).
- [2] Yan, K., Yang, Y., Chai, J. & Lu, Y. Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals. *Appl. Catal. B Environ.* 179, 292–304 (2015).
- [3] C.A. Alves, C.A. Pio, Secondary organic compounds in atmospheric aerosols: Speciation and formation mechanisms, *J. Braz. Chem. Soc.* 16, 1017–1029, (2005)
- [4] M.P. Walavalkar, A. Sharma, S. Dhanya, P.D. Naik, Reactions of lactones with tropospheric oxidants: A kinetics and products study, *Atmos. Environ.* 161 (2017)
- [5] E.S.C. Kwok, R. Atkinson, Estimation of Hydroxyl Radical Reaction-Rate Constants for Gas-Phase Organic-Compounds Using a Structure-Reactivity Relationship - an Update, *Atmos. Environ.* 29, 1685–1695 (1995)
- [6] O.W. Wingenter, M.K. Kubo, N.J. Blake, T.W. Smith, D.R. Blake, F.S. Rowland, Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights, *J. Geophys. Res. Atmos.* 101 (1996) 4331–4340.
- [7] R. Hein, P.J. Crutzen, An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle, 11 (1997) 43–76.

Agradecimiento

