

EFFECTO DE LA HUMEDAD SOBRE LA OXIDACIÓN DE ALCOHOLES CÍCLICOS ALIFÁTICOS POR EL RADICAL OH

María de los A. Garavagno, Rafael Jara-Toro, Federico Hernández, y Gustavo A. Pino.

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET – UNC. Dpto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.
magaravagno@unc.edu.ar

I El rol del agua en reacciones atmosféricas es, desde hace décadas, un importante tema de discusión. Investigaciones realizadas en nuestro grupo han demostrado de forma experimental que existe una dependencia cuadrática del coeficiente de velocidad (k) de las reacciones ROH + OH (ROH = metanol, etanol y propanol) con la humedad relativa ambiente (HR).^[1,2] Esta dependencia cuadrática sugiere que en la catálisis intervienen dos moléculas de H₂O. Ha habido dos interpretaciones a estos resultados.^[1,2,3]

N En este contexto, se determinó experimentalmente, utilizando el método cinético relativo a 296K y presión atmosférica, la influencia de la HR sobre el coeficiente de velocidad de 3 alcoholes cíclicos (cROHs): ciclobutanol (cButOH), ciclopentanol (cPentaOH) y ciclohexanol (cHexaOH) con OH. Se complementó dicho estudio con cálculos de EE utilizando el nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-nPVDZ//uBHandHLYP/aug-cc-PVDZ.

M ✓ Exp. realizados a (296,15±2) K y presión atmosférica.
E ✓ n-heptano (C₇H₁₆) y n-decano (C₁₀H₂₂) como compuestos de referencia (Ref).
T ✓ Determinaciones realizadas por CG-FID
O ✓ Bolsa colapsable de teflón de 60 L
D ✓ H₂O₂ como fuente del radical OH (fotólisis a 254 nm)
O ✓ Se descartó pérdida del cROH por reacciones secundarias de oxidación
L ✓ Se descartó pérdida de cROH o Ref. por fotólisis.
O ✓ Pérdida de los cROHs por deposición húmeda con la pared del reactor: disminución de la concentración inicial de 7, 25 y 11 %, para cButOH, cPentaOH y cHexaOH, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de los coeficientes de velocidad de reacción entre cROHs y el radical ·OH a distintas humedades

Los coeficientes de velocidad para las tres reacciones fueron obtenidos de la pendiente de la gráfica $\ln([cROH]_0/[cROH]_t)$ en función de $\ln([Ref]_0/[Ref]_t)$. En la figura 1 se muestra la dependencia de los coeficientes de velocidad con la concentración de agua, equivalente a las HR.

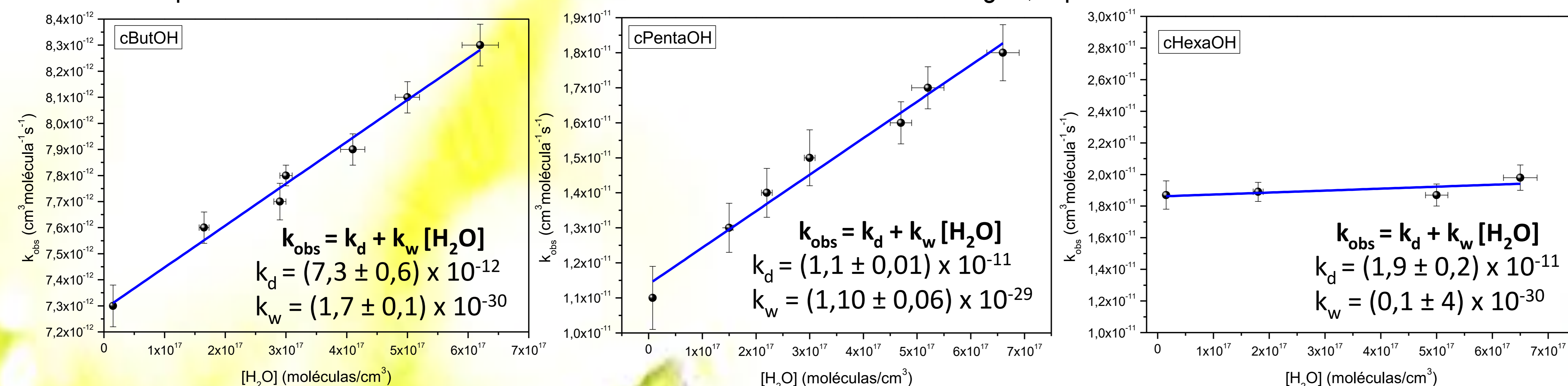


Figura 1. Dependencia del k_{obs} a 296K para la reacción cROH + OH (cROH= ciclobutanol, ciclopentanol y ciclohexanol) respecto a la concentración de agua. Los valores de k_d y k_w se encuentran en unidades de cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ y cm⁶ molécula⁻² s⁻¹, respectivamente.

Estudio de los caminos de reacción entre cButOH y el radical ·OH en ausencia y presencia de agua

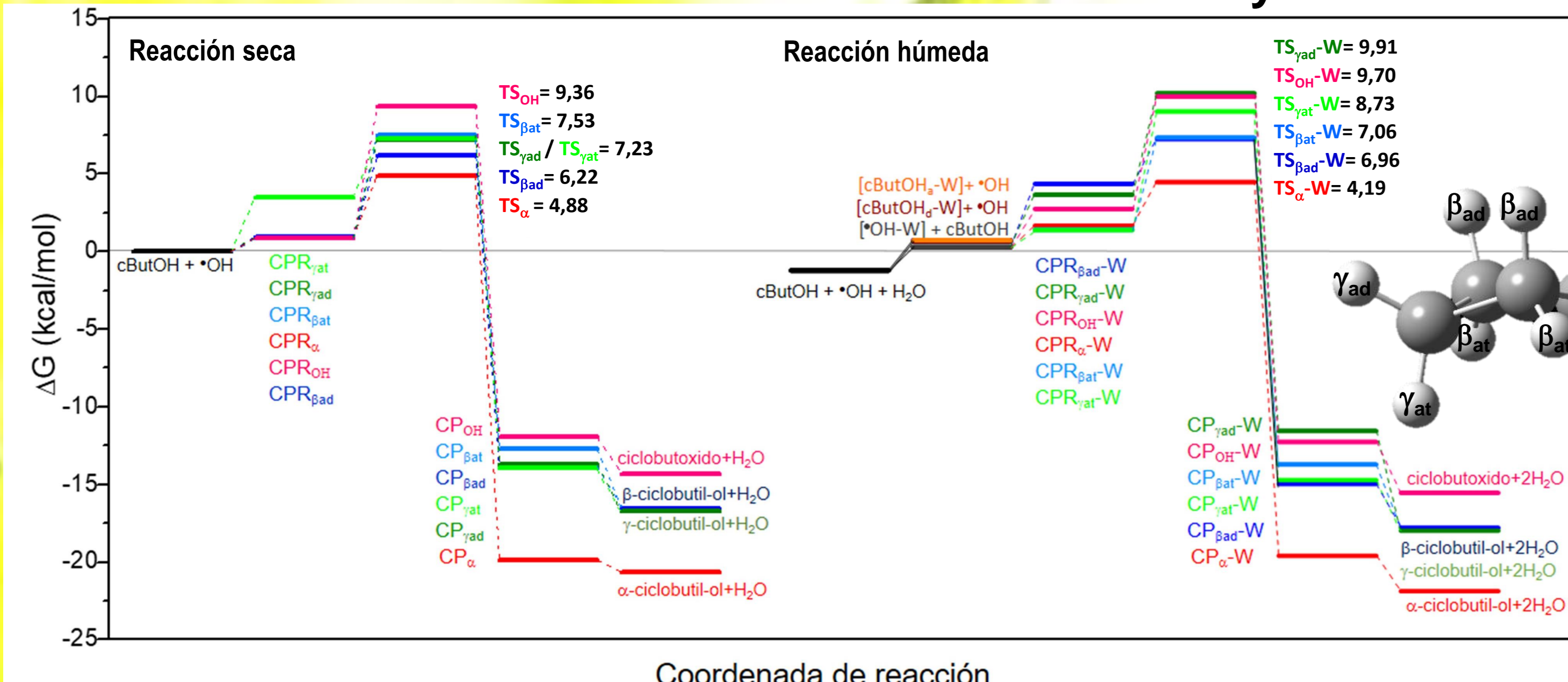


Figura 2. Energías de Gibbs relativas (en kcal/mol) de los puntos estacionarios de la SEP para la reacción cButOH + OH sin (izquierda) y con una molécula de H₂O (derecha).

CONCLUSIÓN

Se encontró una correlación lineal entre el k de cButOH y cPentaOH con OH y la HR, siendo más significativo dicho efecto sobre la velocidad de reacción de cPentaOH. Para la reacción de cHexaOH + OH, no se encontraron evidencias experimentales de un efecto significativo del agua sobre k .

De los ΔG^\ddagger de la reacción húmeda vs seca de cButOH + OH, se concluyó que la estabilización de los TS por interacción con una molécula de H₂O no es suficiente para explicar el aumento del k como consecuencia de una catálisis homogénea en fase gaseosa. Se asoció dicho aumento a un proceso de catálisis heterogénea, el cual ocurre en microgotas existentes en el medio de reacción o en las paredes húmedas del reactor. Se encontró una correlación inversa entre el grado de dependencia de los k con HR y la solubilidad de Henry de los cROHs, lo cual indica que la catálisis no ocurre en el interior de las microgotas con los reactantes solvatados, sino sobre las superficies de las mismas por la co-adsorción del alcohol y el precursor (H₂O₂) del OH. Los momentos dipolares de los cROHs mostraron una buena correlación con el grado de dependencia del k con HR, reforzando ésta última hipótesis.

AGRADECIMIENTOS

CONICET, FONCyT, SeCyT-UNC, MinCyT-Cba y LIA-LEMIR (CNRS-CONICET)

Los resultados teóricos muestran que el efecto del agua sobre los ΔG^\ddagger no es suficiente para asociar el aumento del k a un proceso catalítico del agua sobre la reacción cButOH + OH en fase gaseosa, sugiriendo que este tipo de catálisis es despreciable frente a otros efectos.

Se propone que la catálisis por parte del agua tiene lugar de forma heterogénea debido a la presencia microgotas de agua suspendidas en la cámara de reacción o adheridas a las paredes de la misma, como se observó recientemente para la reacción de OH con etanol.^[3]

A partir de la solubilidad de Henry de los cROHs (K_H^{cROH}) se puede conocer si la reacción puede darse dentro de la gota si $k_w \propto [cROH]_{(ac)} \propto K_H^{cROH} p_{cROH}$ o sobre la superficie de ella a partir de observar una anticorrelación entre estos valores

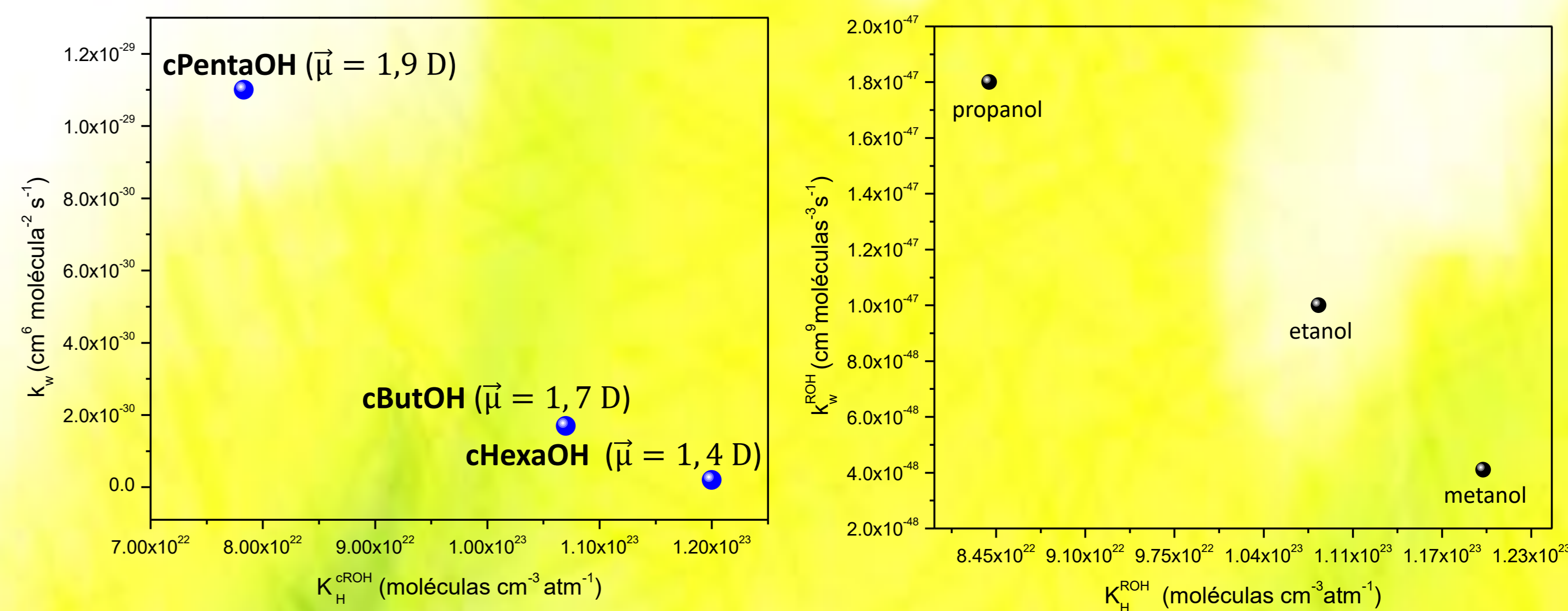


Figura 3. Relación entre k_w para la reacción de cROHs + OH con el valor de solubilidad de Henry (K_H^{cROH})^[4] del alcohol cíclico involucrado (izquierda) y equivalente para los alcoholes lineales (derecha).^[1,2,4]

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Taccone, R. A.; Lane, S. I.; Pino, G. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 2166 – 2170
- [2] Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Garavagno, M.A.; Taccone, R. A.; Pino, G. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 27885 – 27896
- [3] Weber, I.; Bouzidi, H.; Krumm, B.; Schoemaeker, C.; Tomas, A.; Fittschen, C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 7165 – 7168.
- [4] U. S. National Library of Medicine, PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (2004).