

Lugo Pedro¹, Straccia Vianni¹, Rivela Cynthia¹, Patroescu-Klotz Iulia², Illmann Niklas², Wiesen Peter², Teruel Mariano¹ and Blanco Maria Belen^{1*}

¹ LUQCA-Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (I.N.F.I.Q.C.), Dpto. de Fisicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

E-mail: m.belen.blanco@unc.edu.ar

² Institute for Atmospheric and Environmental Research, Bergische Universität Wuppertal, 42097 Wuppertal, Germany.

Introducción

Las dicetonas se caracterizan por la presencia de dos grupos carbonilo (C=O) separados por un átomo de carbono y presentan un equilibrio ceto-enólico. Si los aceptores de enlaces de hidrógeno están cerca, cambia el equilibrio a su forma enólica¹. Por sus propiedades, las dicetonas se han utilizado en la industria química², por ejemplo: CF₃C(O)CH₂C(O)CH₃ (1,1,1-Trifluoro-2,4-pentanodiona) se usa como ligando quelante³ y para la preparación de trifluorometil pirimidinas por reacción con guanidinas. Sin embargo, hasta donde sabemos, aún no se han evaluado los efectos de estos compuestos en la química de la atmósfera

Materiales y Métodos

Se realizaron experimentos cinéticos utilizando dos cámaras de simulación atmosférica: una ubicada en la Universidad de Wuppertal-Alemania (BUW-Reactor) acoplado a Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y otra ubicada en la Universidad Nacional de Córdoba (LUQCA-Reactor) acoplada con Cromatografía Gaseosa con detector de Llama (GC-FID) a (990 ± 10) mbar de aire y una temperatura de (298 ± 3) K.

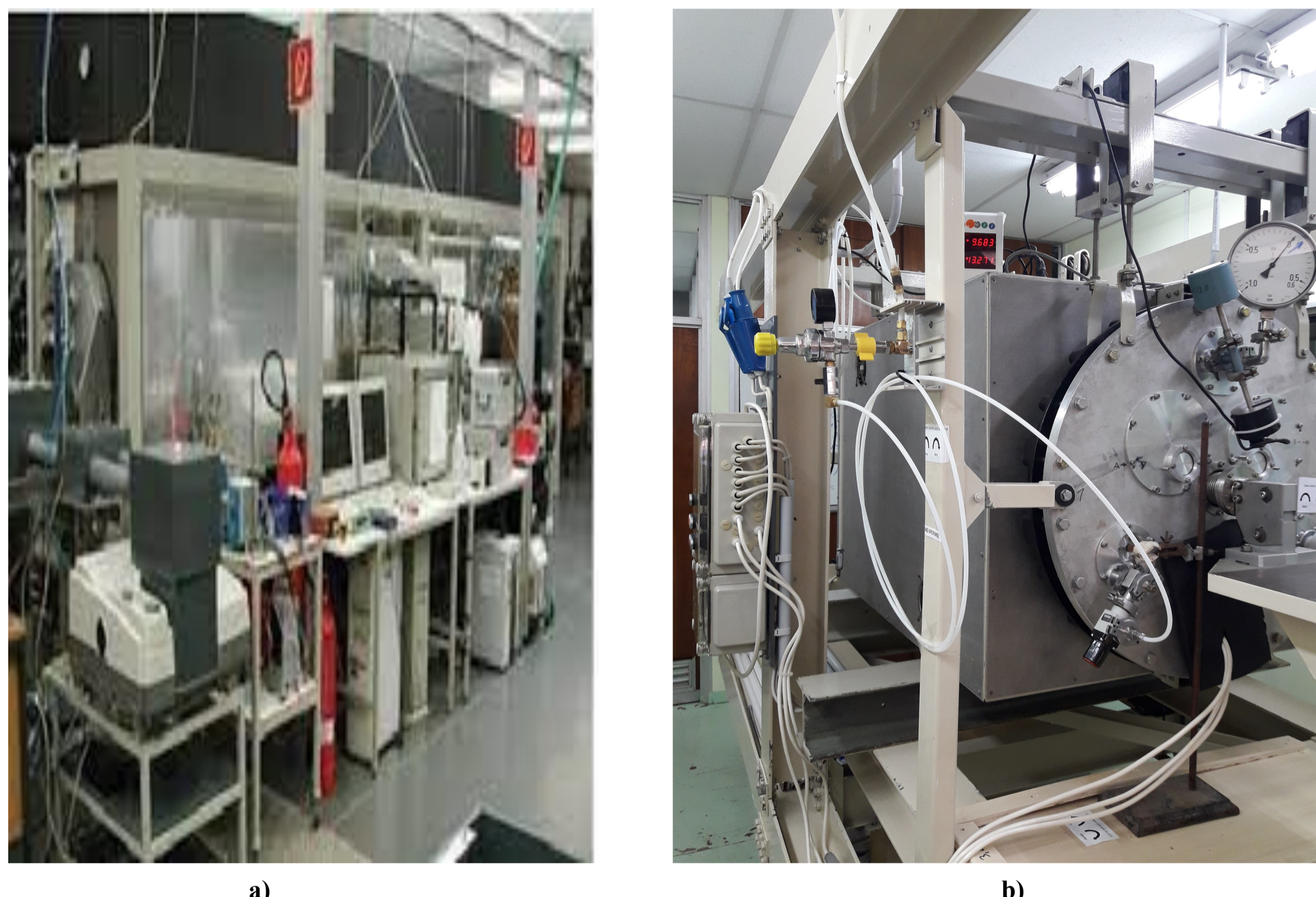
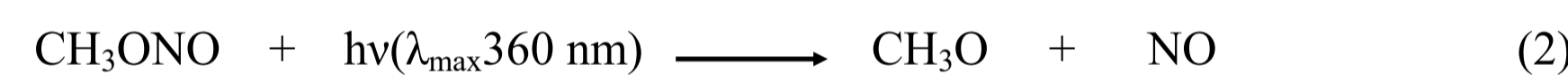


Figura 1. Cámaras de Simulación Atmosférica utilizadas para el estudio a) (BUW-Reactor) y b) (LUQCA-Reactor)

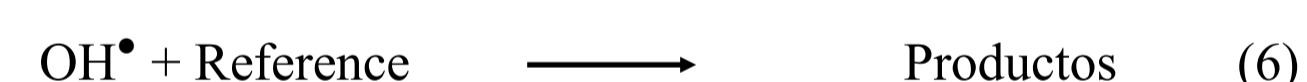
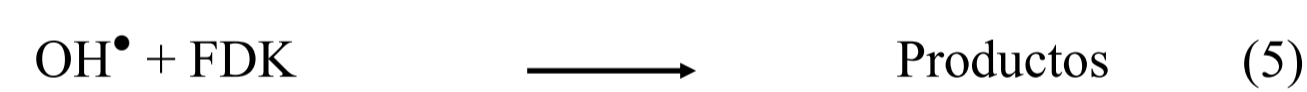
Los radicales OH* se generaron mediante la fotólisis de peróxido de hidrógeno con las lámparas UV en la cámara LUQCA-Reactor:



En la cámara BUW, los radicales OH* se produjeron mediante la fotólisis de nitrito de metilo (CH₃ONO) en presencia de NO.



El método relativo se basa en que tanto las dicetonas fluoradas (DF) como los compuestos de referencia se eliminan únicamente por reacción con radicales OH*:



La interacción directa de los compuestos con las sustancias químicas de la fuente de OH* y la pérdida heterogénea se observó durante 5 minutos antes de cada irradiación y se consideró insignificante. Asimismo, se encontró que la fotólisis de las dicetonas fluoradas y los compuestos de referencia en ausencia de fuentes de OH* era insignificante. Por lo tanto, la relación entre las constantes de velocidad del compuesto de referencia y la DF se puede expresar como:

$$\ln \left\{ \frac{[\text{DF}]_0}{[\text{DF}]_t} \right\} = \frac{k_{\text{DF}}}{k_{\text{Ref}}} \ln \left\{ \frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t} \right\} \quad (7)$$

Donde, [DF]₀, [Ref]₀, [DF]_t y [Ref]_t son las concentraciones de dicetonas fluoradas y el compuesto de referencia en los tiempos t = 0 y t, respectivamente y k_{DF} y k_{Ref} son los coeficientes de velocidad de las reacciones (5) y (6), respectivamente.

Conclusiones

- Se determinaron, por primera vez, los coeficientes de velocidad para las reacciones en fase gaseosa de OH con 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona (TFP), 1,1,1-trifluoro-2,4-hexanodiona (TFH) y 1,1,1-trifluoro-5-metil-2,4-hexanodiona (TFMH) a temperatura ambiente y presión atmosférica
- Se observa que las constantes cinéticas muestran una disminución de las reacciones estudiadas cuando el número de sustituyentes CH₃ disminuyó frente a radicales OH*.
- Los tiempos de residencia atmosféricos calculados sobre la base de los resultados actuales indican que la degradación de las dicetonas fluoradas, será cercana a su fuente de emisión con un posible efecto local. Por otro lado, debido a los altos valores de POCP para las DF, se espera que contribuyan significativamente a la formación de ozono troposférico o smog. Así como la producción de lluvia ácida, dado su alto potencial de acidificación (AP) cercano a compuestos como HCl y NO_x

Referencias

- Burdett J., L., Rogers M., T. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86: 2105-2109
- Włodzimierz U., Katarzyna J., Katarzyna W., Andrzej G. *CHEMIA*, 2011, 65, 4, 273-282
- Russian Chemical Reviews. 1981, 50, 180
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., Troe, J., 1997. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 1329-1499. <https://doi.org/10.1063/1.556010>

Agradecimientos:



Discusión y Resultados

Cinética con radicales OH*

Las constantes cinéticas para las reacciones en fase gaseosa de los radicales OH* con una serie de dicetonas fluoradas (DF) se determinaron por primera vez a (298 ± 3) K y presión atmosférica utilizando el método de velocidad relativa y espectroscopia FTIR y GC-FID para monitorear tanto reactivos como referencias. Se obtuvieron los siguientes valores para: 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona CF₃C(O)CH₂C(O)CH₃ (TFP), 1,1,1-trifluoro-2,4-hexanodiona CF₃C(O)CH₂C(O)CH₂CH₃ (TFH) y 1,1,1-trifluoro-5-metil-2,4-hexanodiona CF₃C(O)CH₂C(O)CH(CH₃)₂ (TFMH), respectivamente:

Tabla 1. Constantes cinéticas de dicetonas fluoradas a 298 K usando diferentes cámaras de simulación atmosférica.

Dicetonas Fluoradas	k _{OH} × 10 ⁻¹¹ (cm ³ .molecula ⁻¹ .s ⁻¹)	
	FTIR	GC-FID
TFP	1.3 ± 0.5	1.3 ± 0.2
TFH	2.3 ± 0.8	2.1 ± 0.8
TFMH	3.2 ± 1.1	3.4 ± 0.8

$$k_{\text{TFMH}} > k_{\text{TFH}} > k_{\text{TFP}}$$

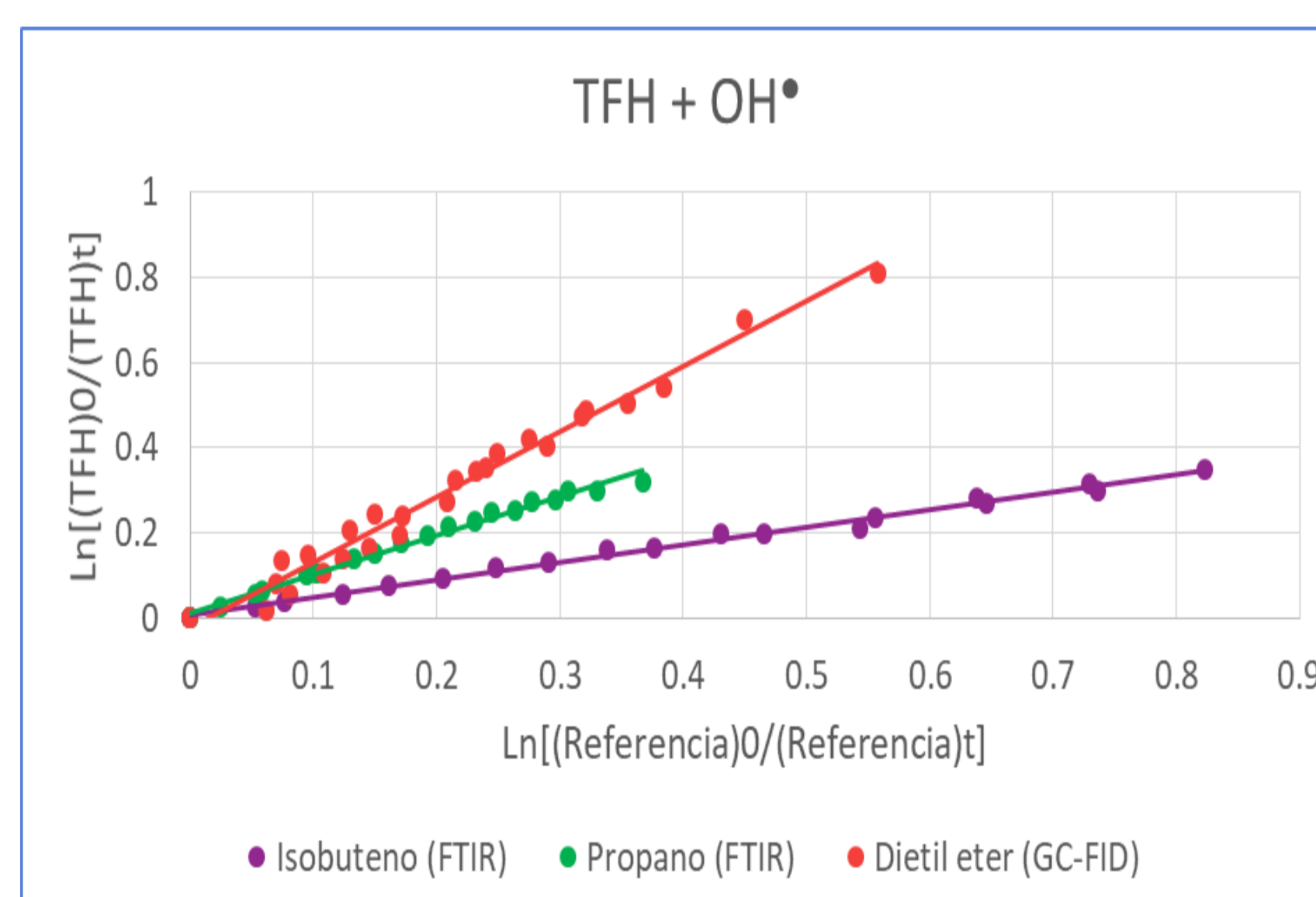


Figura 3. Graficas de reacción de 1,1,1 Trifluoro-2,4-hexanodiona(TFH) con radicales OH a 298 K usando diferentes cámaras de simulación atmosféricas y diferentes técnicas de medición de constantes cinéticas (FTIR y GC-FID).

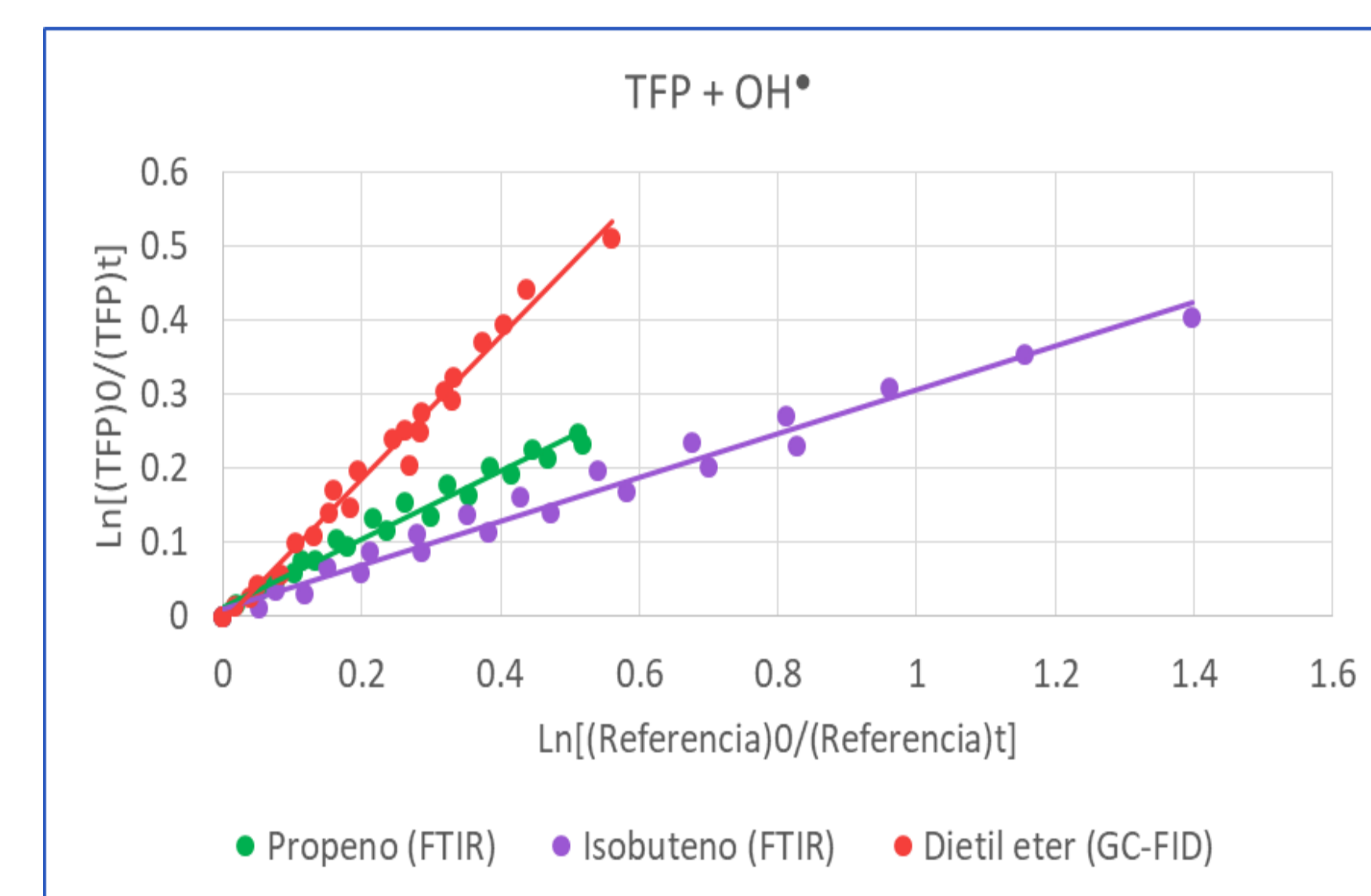


Figura 2. Graficas de reacción de 1,1,1 Trifluoro-2,4-pentanodiona (TFP) con radicales OH a 298 K usando diferentes cámaras de simulación atmosféricas y diferentes técnicas de medición de constantes cinéticas (FTIR y GC-FID).

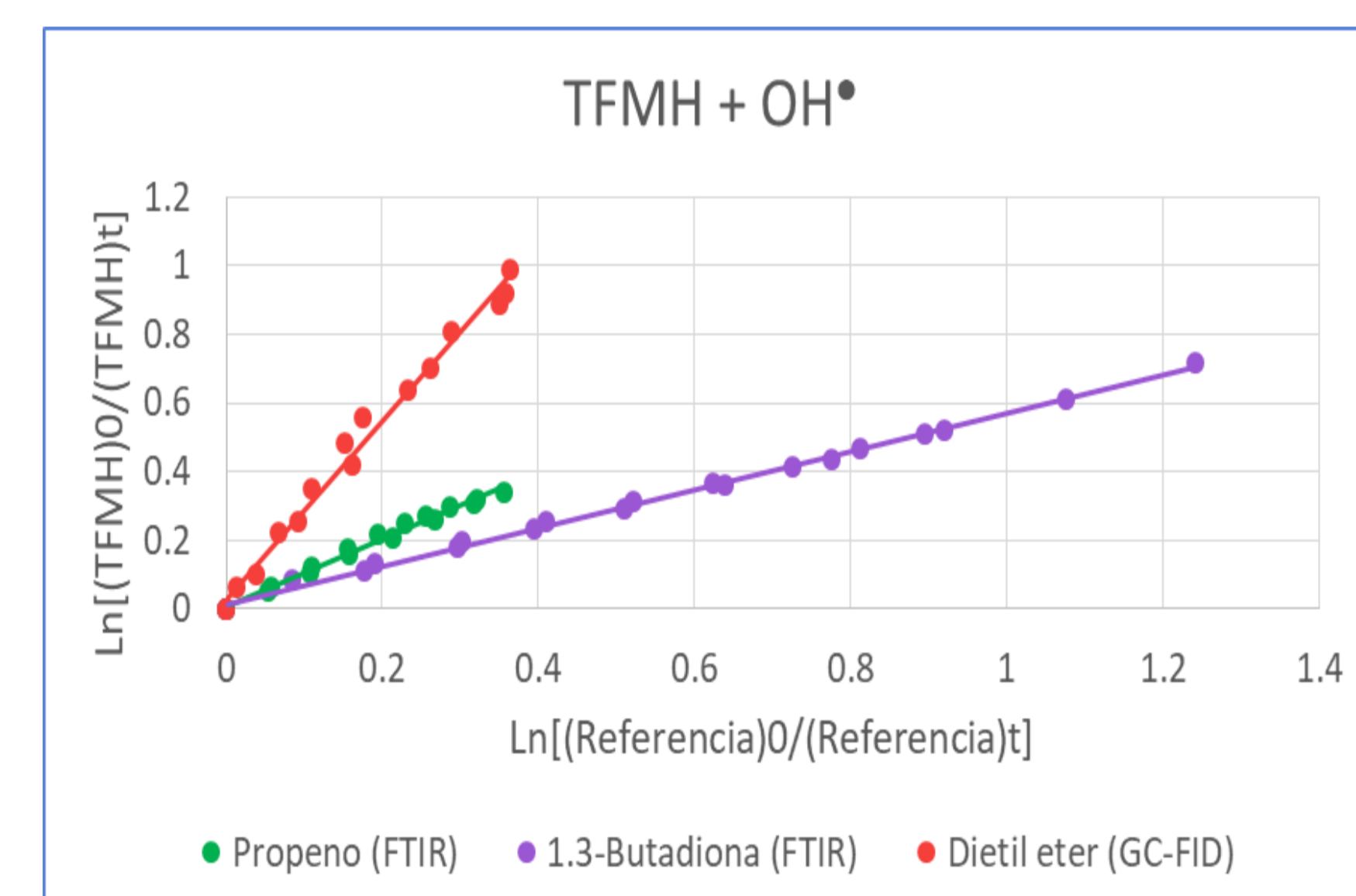


Figura 4. Graficas de reacción de 1,1,1 Trifluoro-5-metil-2,4-hexanodiona (TFMH) con radicales OH a 298 K usando diferentes cámaras de simulación atmosféricas y diferentes técnicas de medición de constantes cinéticas (FTIR y GC-FID).

Tautomerismo Ceto-Enol y Reactividad

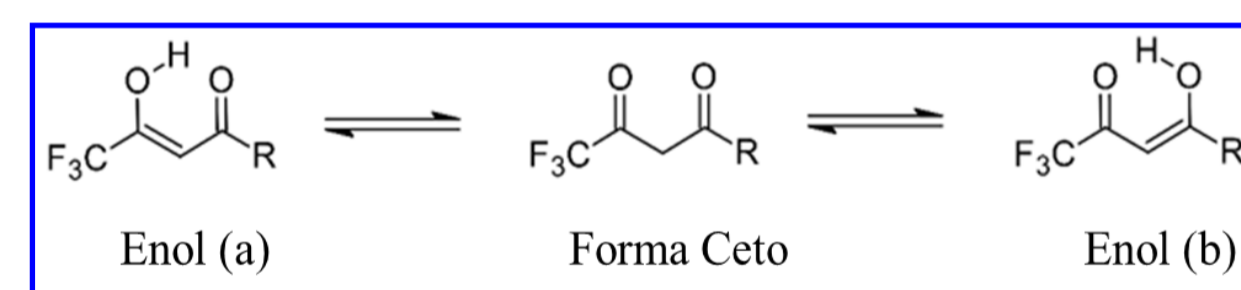


Figura 5. Tautomerismo Ceto-Enol de las dicetonas fluoradas (R = -CH₃ for TFP, R = -CH₂CH₃ for TFH and R = -CH(CH₃)₂ for TFMH).

En la figura 5 se muestran los posibles tautómeros formados en el equilibrio cetoenólico de las DF en fase gaseosa. Por tanto, la reacción de OH* con estas especies puede proceder mediante la abstracción de H en la forma ceto o la adición de un radical OH* al doble enlace y la abstracción de H en los tautómeros enólicos.

Sin embargo, los espectros infrarrojos (Figura 6) demuestran el predominio de los tautómeros enólicos para todas las especies investigadas en fase gaseosa. Solo en el caso de TFH y TFMH una pequeña fracción de estos compuestos está presente como ceto tautómero en el sistema experimental, alrededor de 1840 cm⁻¹.

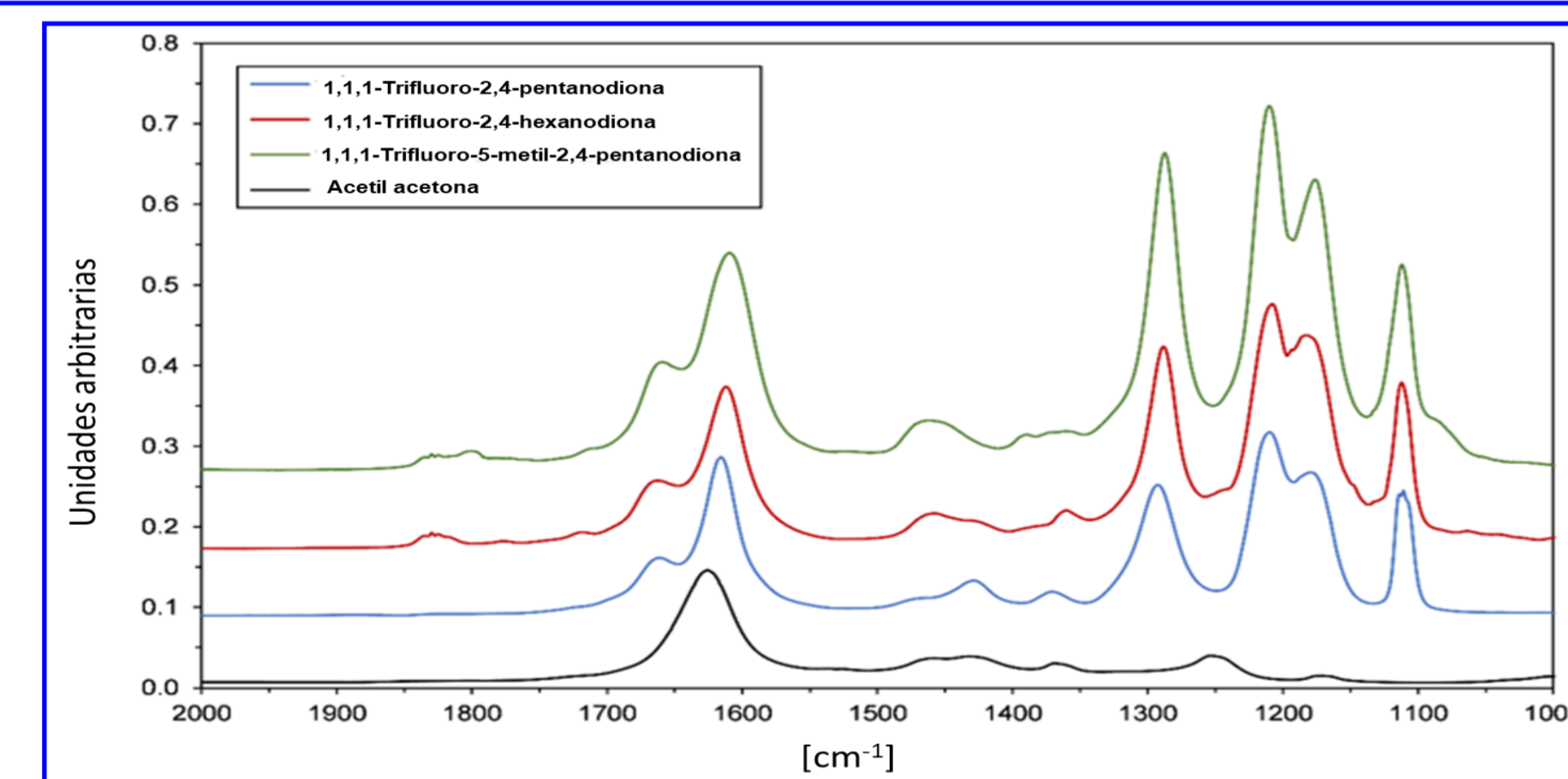


Figura 6. Espectros infrarrojos de dicetonas fluoradas y acetil acetona en fase gaseosa.

Al considerar la magnitud de los coeficientes de velocidad determinados experimentalmente junto con los espectros de IR en fase gaseosa, existe una clara evidencia de que la oxidación iniciada por OH* de las DF está dominada por la adición al doble enlace C=C de los tautómeros enólicos. El presente trabajo indica que la tautomería tiene un impacto en la reactividad de las β-dicetonas fluoradas estudiadas

Implicaciones atmosféricas

Tabla 1: Tiempo de residencia atmosférico de las FDK estudiadas con respecto a la reacción con radicales OH*

Dicetonas Fluoradas	t _{OH*} (h)
TFP	21
TFH	13
TFMH	8

$$t = 1/k_{\text{DFK}}[\text{OH}^*]$$

$$[\text{OH}^*] = 1 \times 10^6 \text{ radicales/cm}^3$$

Los cortos tiempos de residencia (del orden de horas) con los radicales OH* indican que la degradación de las DF será cercana a su fuente de emisión con un posible efecto local. Por otro lado, en las regiones costeras la concentración de átomos de Cl puede ser superior a 1x10⁴ átomos / cm³ (Wingenter et al., 1996) y fuentes menores adicionales como; industrias de ladrillos cerámicos, plantas de tratamiento de agua, combustión de carbón y plantas de producción química (Wang et al., 2019); (Wang et al., 2009)) que podrían competir con los radicales OH* por la degradación de estos compuestos.

Por otro lado, se estimó el Potencial de Creación de Ozono Fotoquímico (POCP) para TFP, TFH y TFMH: 59,9, 66 y 69, respectivamente, valores muy cercanos al eteno (POCP = 100), por lo que se espera que contribuya a la formación de ozono troposférico. Así como, la producción de lluvia ácida por sus valores de potencial de acidificación (AP) para TFP, TFH y TFMH: 0,6, 0,6 y 0,5, respectivamente, muy cercanos al AP de HCl y NO_x

