

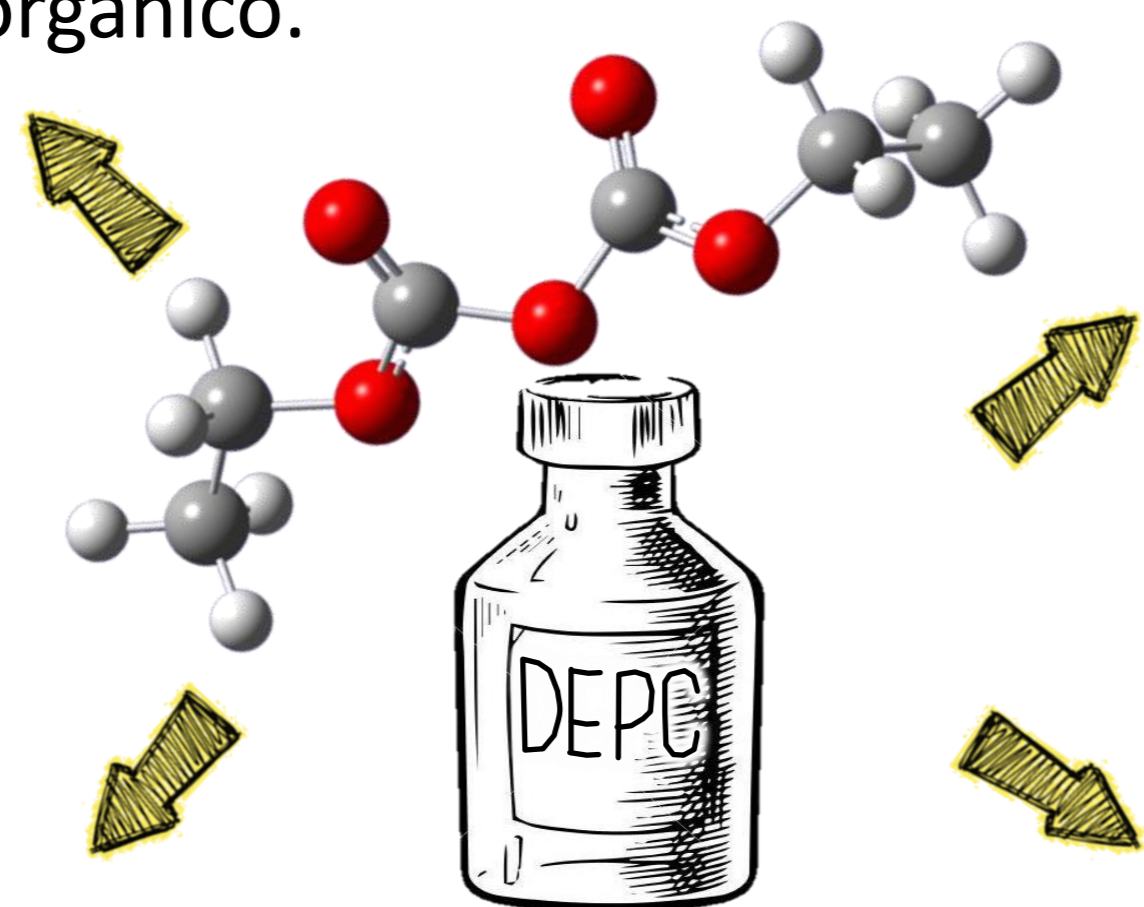
DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA DE DIETIL PIROCARBONATO

Rimondino, Guido; Iriarte, Ana; Grosso, Mercedes y Malanca, Fabio.

INFIQC – CONICET/UNC, Haya de la Torre s/n, Pabellón Argentina,
(X5000HUA) Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
grimondino@unc.edu.ar

Introducción

El dietil pirocarbonato (DEPC, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) es un éster orgánico.



Se ha empleado como aditivo de preservación en la industria alimenticia debido a sus características antimicrobianas

Dado que presenta gran reactividad frente a los grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ y $-\text{SH}$, actúa un inhibidor de la enzima RNAsa, evitando la degradación de ARN.

¿Qué le ocurre una vez que es liberado a la atmósfera?

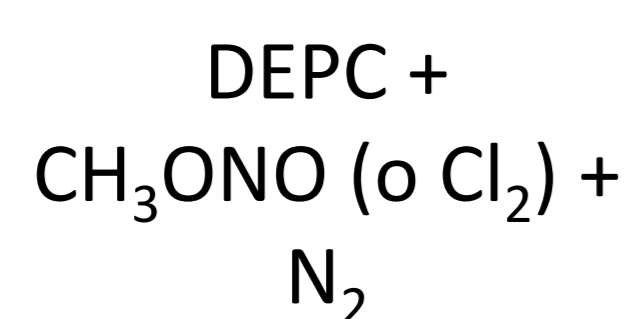
Materiales y métodos

Determinaciones cinéticas:

Se empleó el Método Relativo para determinar la constante de velocidad para la reacción:



$h\nu$ (8W – $\lambda > 360$ nm)



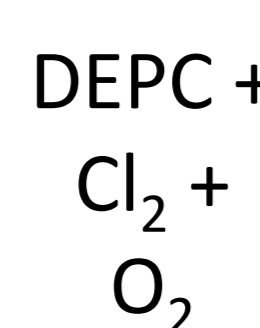
Variación temporal de DEPC mediante FTIR

Empleando la ecuación 1, se determinó la constante de velocidad de la reacción mediante la pendiente de la gráfica $\ln([\text{DEPC}]_0/[\text{DEPC}]_t)$ vs. $\ln([\text{referencia}]_0/[\text{referencia}]_t)$

$$\ln\left(\frac{[\text{DEPC}]_0}{[\text{DEPC}]_t}\right) = \frac{k_{\text{DEPC}}}{k_{\text{referencia}}} \ln\left(\frac{[\text{referencia}]_0}{[\text{referencia}]_t}\right) \quad (\text{Ec. 1})$$

Determinación de productos de degradación:

$h\nu$ (8W – $\lambda > 360$ nm)



Variación temporal de productos mediante FTIR

Cálculos mecano-cuánticos:

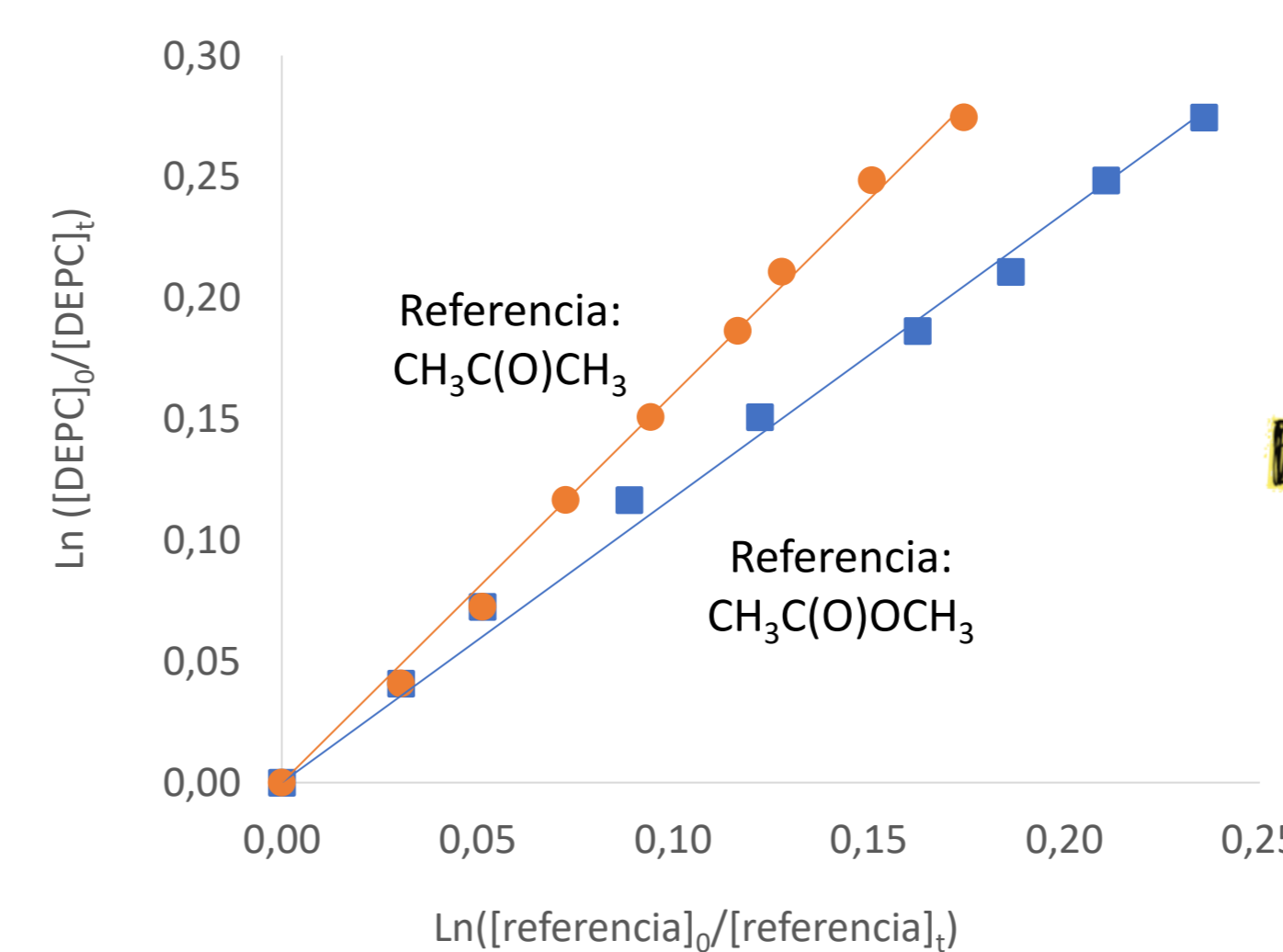
Se emplearon métodos de funcionales de la densidad (B3LYP) con la base 6-311+G(d,p), empleando el programa Gaussian 09, usando recursos del Cluster Mendieta del CCAD-UNC, que forma parte del SNCAD-MinCyT, Argentina

Resultados y discusión

Determinaciones cinéticas:

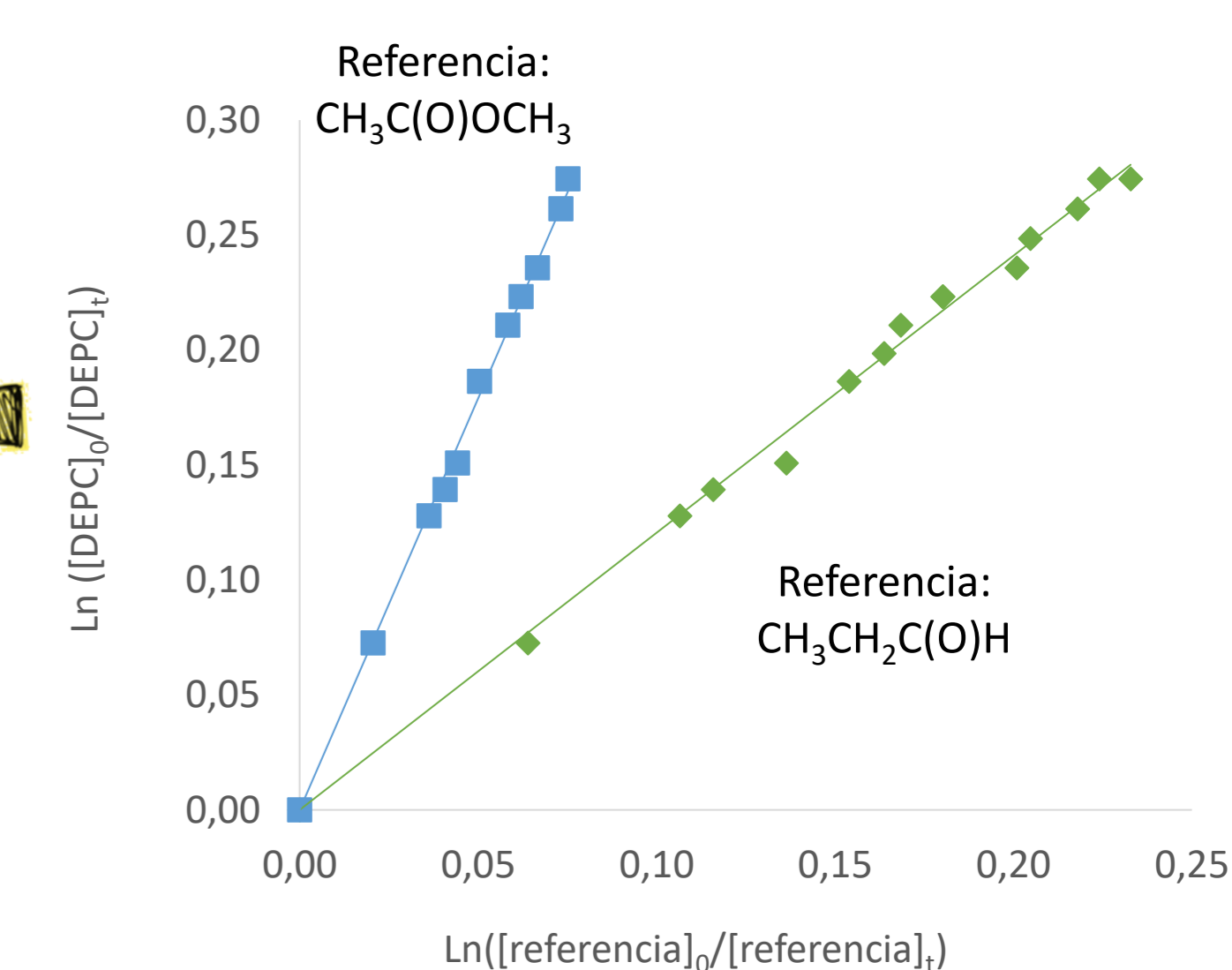
Los compuestos de referencia empleados fueron:

Reacción:	k ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Productos}$	$(3.5 \pm 0.3) \times 10^{-13}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Productos}$	$(9.5 \pm 0.8) \times 10^{-13}$
$\text{DEPC} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Productos}$	¿?
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{Productos}$	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{Productos}$	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-12}$
$\text{DEPC} + \text{Cl} \rightarrow \text{Productos}$	¿?

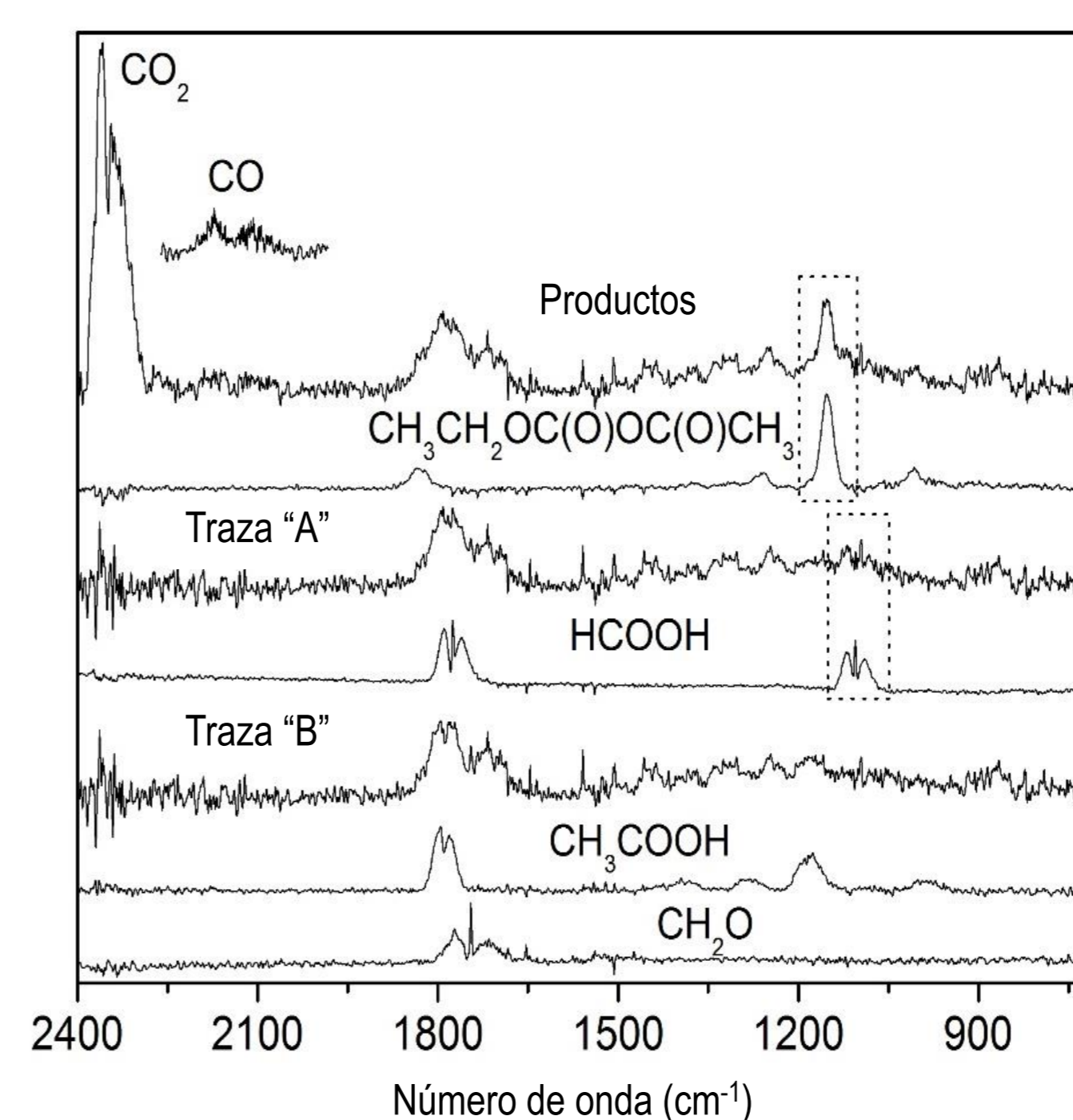


$$k_{\text{DEPC} + \text{Cl}} = 3.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{DEPC} + \text{OH}} = 1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Productos de degradación:



Se identificaron los siguientes compuestos a partir de la traza "Productos":

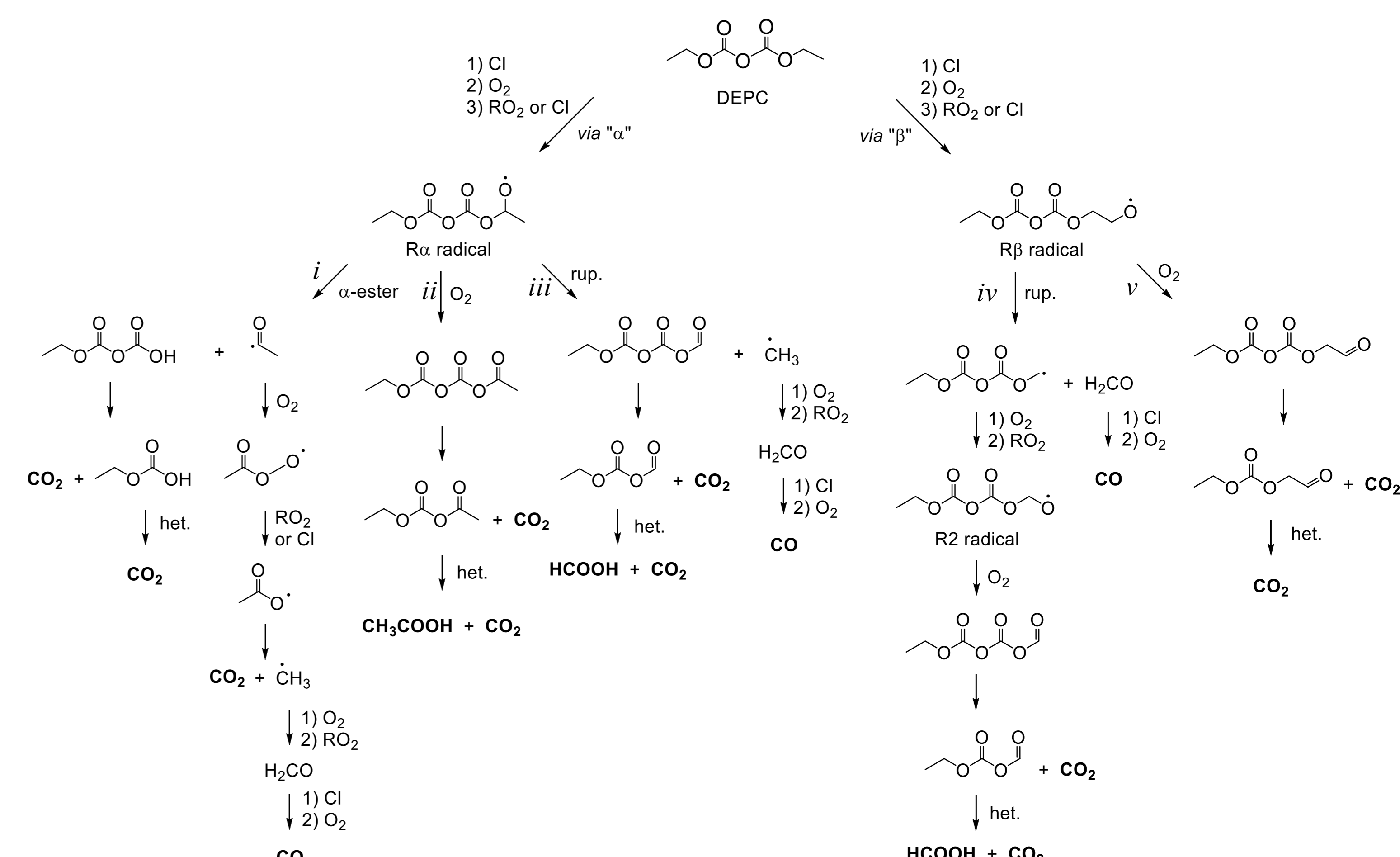
CO , CO_2 y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$

La sustracción digital de los productos anteriormente mencionados da lugar a la "Traza A", en donde HCOOH es claramente visible.

La sustracción del espectro de ácido fórmico da lugar a la "Traza B", en donde se puede observar la presencia de H_3CCOOH y CH_2O .

Mecanismo de foto-oxidación:

A partir de los productos identificados, se planteó el siguiente mecanismo de degradación atmosférica de DEPC, el cual fue corroborado por cálculos mecano-cuánticos



Conclusiones

Se determinaron los parámetros cinéticos para la degradación de DEPC frente a radicales ambientales (OH y Cl), y se identificaron los productos de foto-oxidación en condiciones atmosféricas. El empleo de métodos computacionales permitió conocer la estabilidad de los productos formados.