

FOTOOXIDACION DEL FORMIATO DE n-PROPILO EN AMBIENTES CON ALTOS NIVELES DE NO₂. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CH₃CH₂CH₂OC(O)OONO₂

Jesús A. Vila, Gustavo A. Argüello y Fabio E. Malanca

INFIQC (CONICET) - Departamento de Fisicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba - Ciudad Universitaria - (5000) Córdoba.
e-mail: jvila@fcq.unc.edu.ar

Introducción: Los ésteres son compuestos orgánicos volátiles emitidos a la atmósfera tanto por fuentes naturales (vegetación) como antropogénicas (solventes, manufactura de perfumes, saborizantes de alimentos, etc.), y pueden ser además formados en la degradación de éteres (solventes industriales, aditivos de combustibles, etc.). Tal es el caso, por ejemplo, de los formiatos de metilo, etilo, n-propilo, por lo cual es importante el estudio del impacto de las emisiones de estos compuestos a la atmósfera. Al presente se han determinado los mecanismos de degradación atmosférica del formiato de metilo y de etilo, en tanto que del formiato de n-propilo (CH₃CH₂CH₂OC(O)H) sólo se han determinado sus constantes de reacción con radicales OH ($1,65 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y átomos de Cl ($4,65 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

En general, la degradación de compuestos orgánicos volátiles en ambientes contaminados con altos contenidos de dióxido de nitrógeno lleva a la formación de peroxiacil nitratos (RC(O)OONO₂), los cuales son importantes especies reservorias de radicales peróxido y NO₂.¹⁻³ La degradación de formiato de n-propilo, también se espera que conduzca a la formación de peroxiacil nitratos, y por ende es importante llevar a cabo tanto la determinación de su mecanismo de fotooxidación en presencia de NO₂, como la caracterización de nuevos peroxinitratos que puedan formarse.

Objetivos: Como parte del presente trabajo se determinó el mecanismo de degradación del CH₃CH₂CH₂OC(O)H en presencia de oxígeno y NO₂, y se identificó la formación de un nuevo peroxinitrato, el CH₃CH₂CH₂OC(O)OONO₂ (PPFN). Se sintetizó, se estudió su estabilidad térmica en función de la temperatura y la presión, y se determinó su tiempo de vida atmosférico.

Materiales y Métodos:

Se utilizó un sistema de alto vacío para la manipulación de las muestras gaseosas; y un FTIR (espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier) para la identificación, cuantificación de reactivos y productos, y las determinaciones cinéticas. La fotooxidación fue iniciada irradiando mezclas de CH₃CH₂CH₂OC(O)H, Cl₂, NO₂ y O₂ con luz de longitudes de onda mayores a 360 nm empleando lámparas negras, en una celda de vidrio con ventanas de silicio situada en el paso óptico del haz del FTIR, lo cual permitió monitorear la evolución temporal de reactivos y productos.

La determinación de la estabilidad térmica del peroxinitrato se realizó en una celda de doble pared termostalizada, cuyas temperaturas fueron variadas entre 292 y 300 K. El estudio de la dependencia de la estabilidad térmica en función de la presión se realizó a presiones entre 6,0 y 627 mbar, agregando nitrógeno para lograr las presiones totales deseadas.

Resultados:

El análisis de los espectros infrarrojos obtenidos a diversos tiempos en la fotooxidación permitió identificar los principales productos (CH₃CH₂CH₂OC(O)OONO₂, CH₃CH₂CH₂ONO₂, CO₂, HC(O)OH, CH₃CH₂C(O)OONO₂), determinar el mecanismo de reacción y el porcentaje relativo de ataque del átomo de cloro a los distintos tipos de hidrógenos de la molécula de precursor.

El espectro del PPFN muestra bandas características a 1831, 1744, 1220, 795 cm^{-1} , similares a las del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ reportadas en bibliografía. La identidad del PPFN se corroboró a partir del espectro infrarrojo teórico obtenido mediante el software Gaussian 09, empleando el método DFT, el funcional de intercambio B3LYP y la base 6-311+ g (d, p).

Los estudios de la estabilidad térmica del PPFN muestran que su energía de activación, $E_a = (107 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ coincide con la obtenida para peroxinitratos de estructura similar y cadena más corta: (107 ± 5) y $(108 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ para $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$, respectivamente. Esta estabilidad es algo inferior a la que posee el peroxinitrato más abundante identificado en la atmósfera, el peroxiacetil nitrato (PAN) ($E_a = 113 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$), lo que resulta en que sus tiempos de vida atmosféricos del PPFN sean inferiores.

Referencias

¹ Kirchner, F.; Thuener, L.P.; Barnes, I.; Becker, K.H.; Donner, B.; Zabel, F.; Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 1801.

² von Ahsen, S.; Garcia, P.; Willner, H.; Argüello, G. A.; Inorg. Chem. 44 (2005) 5713.

³ Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K.H.; Int. J. Chem. Kinet. 31 (1999) 127.