

## DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS Y MECANISMO EN FASE GASEOSA DE REACCIONES DE OZONO CON COMPUESTOS INSATURADOS OXIGENADOS

### PRODUCTS AND MECHANISM OF THE REACTION OF OZONE WITH UNSATURATED AND OXYGENATED COMPOUNDS IN THE GAS PHASE

ELIZABETH GAONA COLMÁN<sup>1,2</sup>, MARÍA B. BLANCO<sup>1</sup>, IAN BARNES<sup>3</sup> & MARIANO A. TERUEL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (I.N.F.I.Q.C.), Dpto. de Físicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina. Email: mteruel@fcq.unc.edu.ar

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay. Email: eligaona64@gmail.com

<sup>3</sup>Physikalische Chemie/FBC, Bergische Universitaet Wuppertal, Wuppertal, Germany.

**Resumen:** Las reacciones en fase gaseosa de las moléculas de ozono con 6-metil-5-hepten-2-ona, 2-metil-2-pental y crotonato de etilo han sido investigadas a 298 K y 760 Torr de aire sintético utilizando cámaras de simulación atmosféricas. Los productos principales observados en la reacción de O<sub>3</sub> con 6-metil-5-hepten-2-ona fueron acetona, 4-oxopental y metil glioxal. Propanal y metil glioxal fueron observados en la reacción de O<sub>3</sub> con 2-metil-2-pental; glioxilato de etilo y acetaldehído fueron determinados como productos de las reacciones del crotonato de etilo con O<sub>3</sub>. Los resultados fueron utilizados para postular los mecanismos de degradación de estos compuestos orgánicos en la atmósfera.

**Palabras clave:** *mecanismos de ozonólisis, COVs insaturados y oxigenados, FTIR, fotoreactores atmosféricos de paso múltiple.*

**Abstract:** Product distributions of the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> molecules with 6-methyl-5-hepten-2-one, 2-methyl-2-pental and ethyl crotonate have been investigated at 298 K and 760 Torr of synthetic air using an atmospheric simulation chamber. The main products observed in the 6-methyl-5-hepten-2-one with O<sub>3</sub> reaction were acetone, 4-oxopental and methyl glyoxal. Propanal and methyl glyoxal were observed in the reaction of O<sub>3</sub> with 2-methyl-2-pental and ethyl glyoxylate and acetaldehyde were determined as products for the reactions of ethyl crotonate with O<sub>3</sub>; the results are used to postulate atmospheric chemical mechanisms of the VOCs studied.

**Key words:** *ozonolysis mechanisms, oxygenated and unsaturated VOCs, FTIR, multiple-pass atmospheric photoreactor.*

## INTRODUCCIÓN

Las cetonas, aldehídos y ésteres insaturados son compuestos orgánicos volátiles (COVs) oxigenados emitidos a la atmósfera por una variedad de fuentes antropogénicas y biogénicas, como las industrias y la vegetación (Atkinson, 2000), los cuales una vez en la atmósfera pueden degradarse por los distintos oxidantes troposféricos como los radicales OH, radicales NO<sub>3</sub>, átomos de Cl y moléculas de O<sub>3</sub>. En este trabajo, se presenta el estudio de los productos de las reacciones de moléculas de O<sub>3</sub> con 6-metil-5-hepten-2-ona, 2-metil-2-pental y crotonato de etilo a 298 K y 1 atm de presión. El mecanismo de reacción de los compuestos insaturados con ozono tiene como paso inicial la formación de un aducto denominado

ozónido primario, formado por la adición del ozono al doble enlace >C=C< del compuesto insaturado, este ozónido es inestable y se fragmenta originando compuestos carbonílicos y los birradicales intermediarios denominados “birradicales de Criegee” (Finlayson y Pitts, 2000).

Las degradaciones atmosféricas de los COVs insaturados iniciadas con ozono en áreas contaminadas se espera que resulte en la formación principalmente de ácidos, aldehídos, anhídridos y otros compuestos dicarbonílicos, los cuales estarán expuestos a reacciones subsecuentes con los radicales OH presentes en la tropósfera y a procesos fotolíticos iniciados por la luz solar (Johnson y Marston, 2008; Gai *et al.*, 2009; Bernard *et al.*, 2010). De esta manera, la

elevada reactividad de estos compuestos insaturados y también de sus productos primarios, implicaría la formación del smog fotoquímico y aerosoles orgánicos secundarios (AOS) en la atmósfera, si son emitidos en grandes cantidades. Los resultados fueron utilizados para postular mecanismos atmosféricos los cuales pueden ser incorporados dentro de los modelos de transporte químico para obtener estimaciones de las contribuciones de las emisiones de este tipo de compuestos con ozono y la formación de otros fotooxidantes en la tropósfera.

## MÉTODOS

Los experimentos fueron llevados a cabo en una cámara de simulación de paso múltiple de 480 L con detección por espectroscopía infrarroja con “transformada de Fourier” (FTIR) “in situ” a  $298 \pm 3$  K y 760 Torr en aire sintético; una descripción detallada del reactor puede encontrarse en Barnes *et al.*, 1993 y 1994. Por lo tanto solo se proporciona una breve descripción la cámara, la cual está constituida por un cilindro de vidrio de 3 m de longitud, con un paso óptico de 48,11 m, sellado en ambos extremos por un recubrimiento de teflón-aluminio. El sistema puede ser evacuado por una bomba turbomolecular equipado dentro del reactor con un ventilador de teflón magnético que permite la homogeneización de los reactantes. Un sistema de espejos tipo “White” está ubicado dentro del reactor, acoplados a un FTIR Nicolet Magna 550 que permite monitorear “in situ” los reactantes y productos en el intervalo de  $4000 - 700$   $\text{cm}^{-1}$ , registrando los espectros

infrarrojos con una resolución de  $1$   $\text{cm}^{-1}$ .

El ozono fue generado a través de una descarga eléctrica en un flujo de oxígeno puro. De manera complementaria, los productos de reacción fueron identificados a través de espectrometría de masas con transferencia protónica (PTR-TOF-MS). Los experimentos fueron realizados por duplicado para cada compuesto insaturado en presencia de un exceso de monóxido de carbono como captador de los radicales OH para evitar las interferencias de los mismos. Las concentraciones iniciales de los reactantes en ppmV (1 ppmV =  $2.46 \times 10^{13}$  molécula  $\text{cm}^{-3}$  at 298 K) fueron: 6-metil-5-hepten-2-ona (16-17), 2-metil-2-pentalenal (10-11), crotonato de etilo (10-12), ozono (1-2), monóxido de carbono (34-41). Los productos de la reacción en fase gaseosa fueron monitoreados y asignados por espectroscopía FTIR utilizando los espectros de referencia disponibles. Los reactantes fueron analizados en las siguientes frecuencias infrarrojas (en  $\text{cm}^{-1}$ ): 6-metil-5-hepten-2-ona 2928; 2-metil-2-pentalenal 2983; crotonato de etilo 1186.

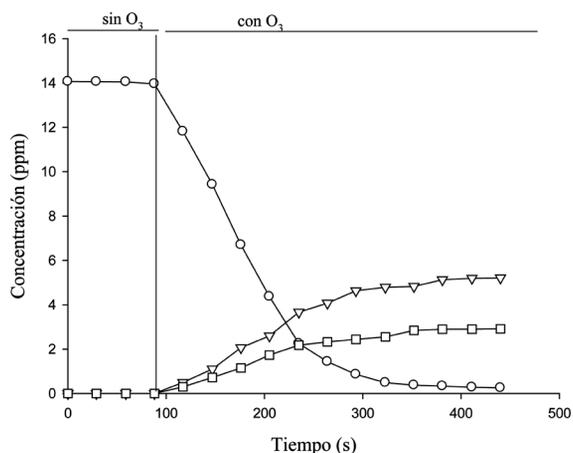
Los compuestos insaturados 6-metil-5-hepten-2-ona, 2-metil-2-pentalenal y crotonato de etilo fueron provistos por Sigma Aldrich con una pureza de 99%, 97% y 99% respectivamente. El monóxido de carbono fue provisto por Messer Griesheim, 99% y el aire sintético fue obtenido de Air Liquide, 99.999%.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los productos de la reacción de  $\text{O}_3$  con 6-metil-5-hepten-2-ona, 2-metil-2-pentalenal y crotonato

**Tabla 1.** Rendimientos de los productos de oxidación de las reacciones de 6-metil-5-hepten-2-ona, 2-metil-2-pentalenal y crotonato de etilo iniciadas por moléculas de  $\text{O}_3$ , con detección por FTIR “in situ”.

COV insaturado	Productos identificados	Rendimiento (%)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (6-metil-5-hepten-2-ona)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$	-----
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$39 \pm 4$
	$\text{CH}_2(\text{O})$	$25 \pm 3$
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$	-----
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{H}$ (2-metil-2-pentalenal)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$	-----
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$	$40 \pm 3$
	$\text{CH}_2(\text{O})$	$7 \pm 2$
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (Crotonato de etilo)	$\text{HC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$49 \pm 6$
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$	$16 \pm 4$
	$\text{CH}_2(\text{O})$	$5 \pm 3$

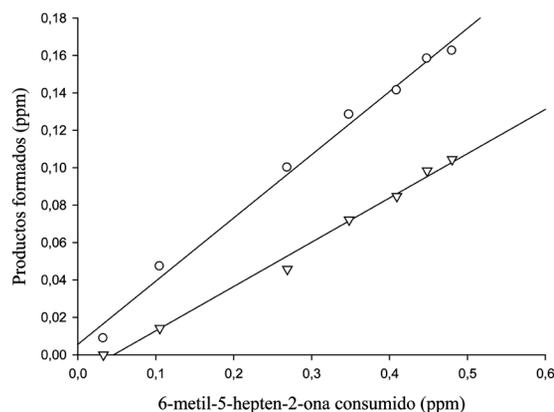


**Figura 1.** Concentración vs. Tiempo de  $\circ$  6-metil-5-hepten-2-ona y sus productos de reacción,  $\nabla$  acetona y  $\square$  formaldehído.

de etilo y sus rendimientos son presentados en la Tabla 1.

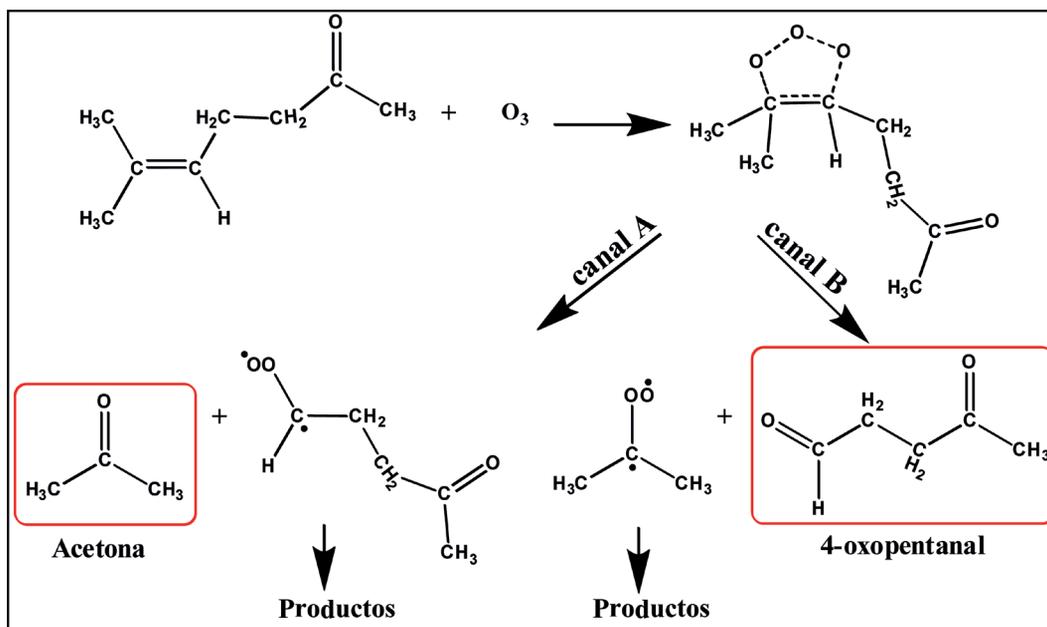
### Reacción 6-metil-5-hepten-2-ona + $O_3$

Se observaron 4-oxopentanal, acetona, formaldehído y metil glyoxal como productos de reacción, de los cuales fueron cuantificados la acetona y el formaldehído (véase Tabla 1).

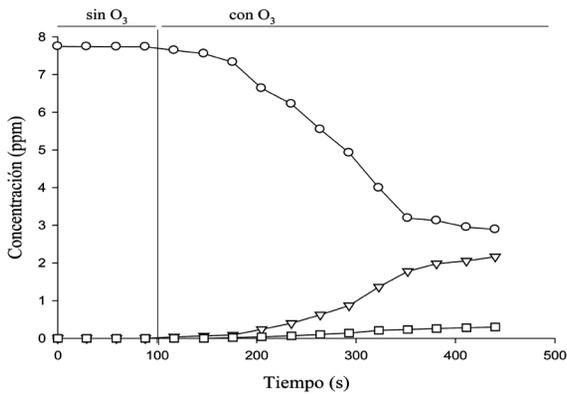


**Figura 2.** Gráfico de la concentración de productos de reacción  $\circ$  acetona y  $\nabla$  formaldehído en función de la concentración del 6-metil-5-hepten-2-ona consumido en la reacción con  $O_3$ .

Los compuestos carbonílicos 4-oxopentanal y metil glyoxal han sido identificados simultáneamente por FTIR y por PTR-TOF-MS. En las Figuras 1 y 2 se muestran respectivamente la variación de concentración del reactante y de los productos respecto al tiempo de reacción y los productos formados respecto al reactante consumido, de cuyas pendientes se obtuvieron los rendimientos



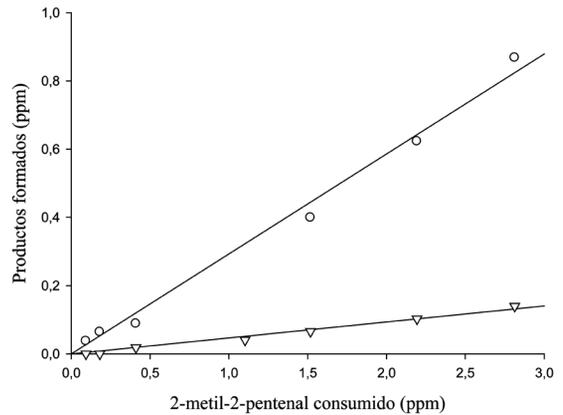
**Figura 3.** Mecanismo propuesto para la reacción: 6-metil-5-hepten-2-ona +  $O_3$  (en los recuadros rojos se muestran los productos de reacción identificados).



**Figura 4.** Concentración vs. Tiempo de  $\circ$  2-metil-2-pentenal y sus productos de reacción,  $\square$  formaldehído,  $\nabla$  propanal.

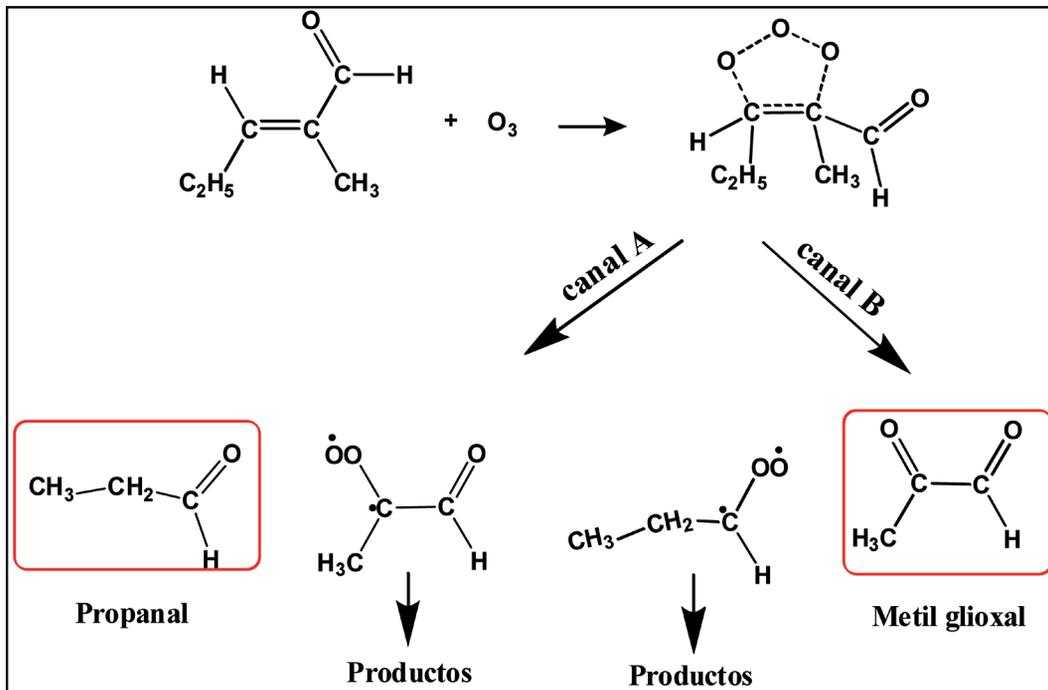
de los productos de reacción. El formaldehído se originaría por los birradicales de Criegee  $\text{CH}\bullet(\text{OO}\bullet)$   $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\bullet\text{OO}\bullet$  a través del canal hidropéroxido. El mecanismo de degradación propuesto se muestra en la Figura 3.

El rendimiento de la acetona de  $(39 \pm 4) \%$  implica que la fragmentación del ozónido primario formado de este alqueno tri-sustituído es



**Figura 5.** Gráfico de la concentración de productos de reacción  $\circ$  Propanal,  $\nabla$  formaldehído en función de la concentración del 2-metil-2-pentenal consumido en la reacción con  $\text{O}_3$ .

ligeramente favorecido hacia la formación del birradical más sustituido  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\bullet\text{OO}\bullet$ . Smith *et al.* (1996) cuantificaron la acetona  $(0,302 \pm 0,048)$  y 4-oxopentanal  $(0,82 \pm 0,21)$  para la ozonólisis del 6-metil-5-hepten-2-ona a través de CG-FID y CG-IR e indicaron la preferencia para la forma-



**Figura 6.** Mecanismo propuesto para la reacción: 2-metil-2-pentenal +  $\text{O}_3$  (en los recuadros rojos se muestran los productos de reacción identificados).

ción del birradical más sustituido  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OO}\cdot$ . También Grosjean *et al.* (1996) cuantificaron como producto acetona ( $0.2822 \pm 0.023$ ) en la reacción de la ozonólisis del 6-metil-5-hepten-2-ona, a través de cromatografía líquida con sistema de detección ultravioleta, sin embargo, no cuantificaron el 4-oxopentanal. Así los resultados obtenidos indican un buen acuerdo con los obtenidos por Smith *et al.* (1996) y Grosjean *et al.* (1996), indicando la preferencia en la fragmentación del ozónido para formar el birradical más sustituido  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OO}\cdot$  y el producto 4-oxopentanal.

### Reacción del 2-metil-2-pentenal + $\text{O}_3$

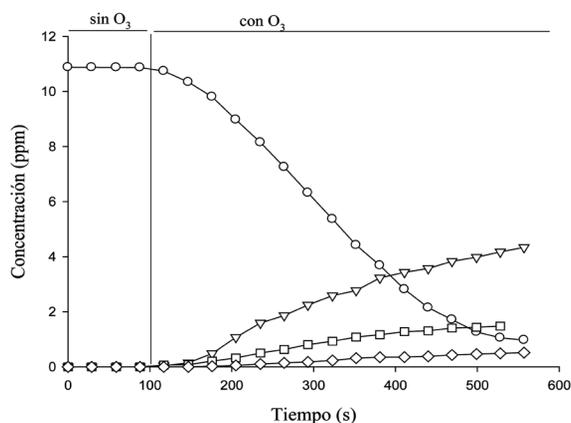
En las Figuras 4 y 5 se muestran respectivamente la variación de concentración del reactante y de los productos respecto al tiempo de reacción y los productos formados respecto al reactante consumido, de cuyas pendientes se obtuvieron los rendimientos de los productos de reacción. Los principales productos encontrados fueron propanal y metil glioxal (véase Tabla 1), que de acuerdo al mecanismo propuesto en la Figura 6 son originados por la fragmentación del ozónido mediante los canales A y B. El metil glioxal fue identificado mediante FTIR y PTR-TOF-MS, pero no fue cuantificado ya que no se disponía del espectro de referencia infrarrojo calibrado. El formaldehído puede formarse a través de

reacciones por el canal hidroperóxido del birradical  $\text{CH}_3\text{C}\cdot(\text{OO}\cdot)\text{C}(\text{O})\text{H}$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}\cdot(\text{OO}\cdot)$ .

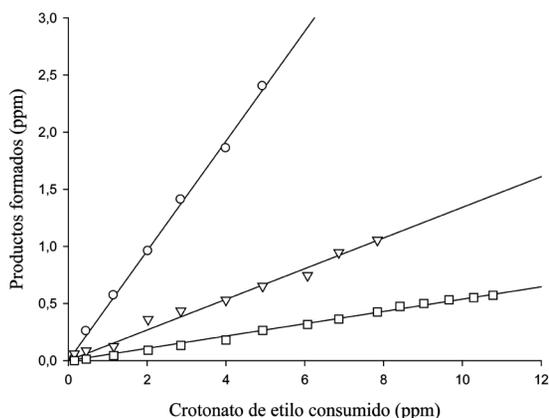
El rendimiento de propanal de  $(40 \pm 3) \%$  sugiere que para este alqueno tri-sustituido existe una ligera preferencia por la fragmentación del ozónido que generará el birradical más sustituido, obteniéndose el birradical de Criegee di-sustituido  $(\text{CH}_3)\text{HC}(\text{O})\text{C}\cdot\text{OO}\cdot$ , en tanto, que Grosjean *et al.* (1996) en su estudio utilizando cromatografía líquida con sistema de detección ultravioleta, midieron aproximadamente rendimientos iguales para los productos carbonilos primarios, butanal ( $0.527 \pm 0.055$ ) y glioxal ( $0.559 \pm 0.037$ ) de la reacción  $\text{O}_3 + \textit{trans}$ -2-hexenal, indicando que para este alqueno di-sustituido no existen preferencias para la formación de un birradical particular.

### Reacción crotonato de etilo + $\text{O}_3$

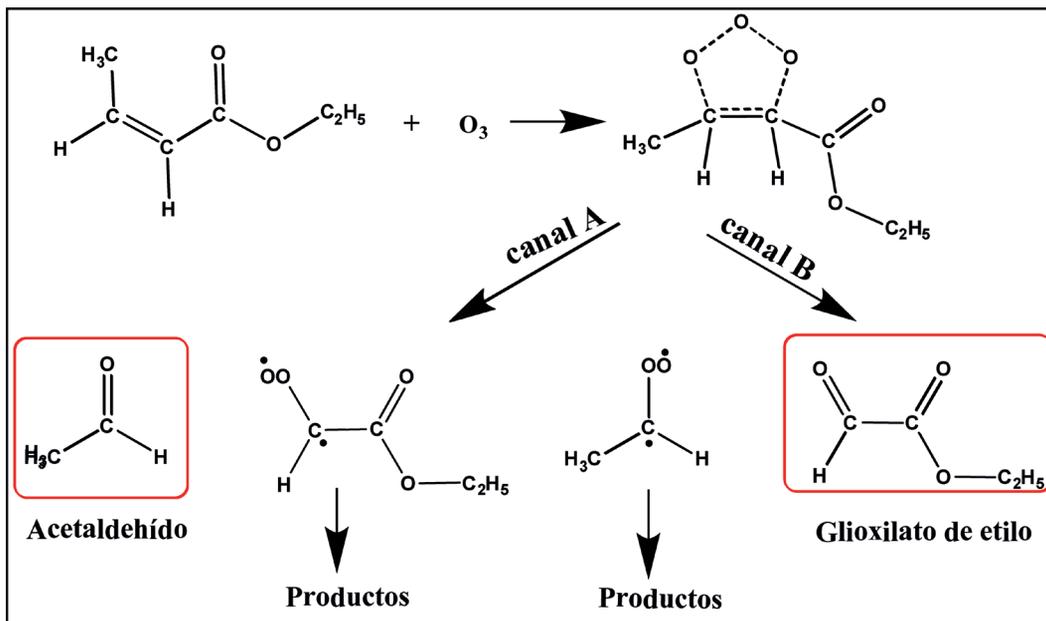
En las Figuras 7 y 8 se muestran respectivamente la variación de concentración del reactante y de los productos respecto al tiempo de reacción y los productos formados respecto al reactante consumido, de cuyas pendientes se obtuvieron los rendimientos de los productos. La suma de los rendimientos de los carbonilos primarios, glioxilato de etilo y acetaldehído es alrededor de 65%, el mecanismo propuesto de la degradación del crotonato de etilo ante el ozono



**Figura 7.** Concentración vs. Tiempo de  $\circ$  crotonato de etilo y sus productos de reacción  $\nabla$  glioxilato de etilo,  $\square$  acetaldehído y  $\diamond$  formaldehído.



**Figura 8.** Gráfico de la concentración de productos de reacción  $\circ$  glioxilato de etilo,  $\nabla$  acetaldehído y  $\square$  formaldehído en función de la concentración del crotonato de etilo consumido en la reacción con  $\text{O}_3$ .



**Figura 9.** Mecanismo propuesto para la reacción: Crotonato de etilo +  $\text{O}_3$  (en los recuadros rojos se muestran los productos de reacción identificados).

se indica en la Figura 9. En la Tabla 1 se indican los productos formados para esta reacción. La formación del formaldehído es atribuido a la reacción del birradical de Criegee  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OO}\cdot)$  a través del canal hidroperóxido. Basado en el rendimiento no hay evidencia de la preferencia en la descomposición del ozonido primario de este alqueno di-sustituido para formar el birradical con el sustituyente mas voluminoso ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})(\text{H})\text{C}\cdot\text{OO}\cdot$ ).

En el estudio de mecanismos de reacción de ozonólisis de otros ésteres como acetato de *trans*-2-hexenilo, estudiado a través de cromatografía líquida con sistema de detección ultravioleta por Grosjean *et al.* (1996), los autores indicaron que son favorecidas ambos canales de fragmentación del ozonido, formando como productos butanal y acetato de 1-oxoetilo con rendimientos de  $(0.473 \pm 0.023)$  y  $(0.583 \pm 0.141)$  respectivamente. Así también, en el estudio de reacciones de ozonólisis a través FTIR realizado por Bernard *et al.* (2010) del acrilato de metilo con productos glioxilato de metilo  $(0.30 \pm 0.06)$  y formaldehído  $(0.43 \pm 0.01)$  y acrilato de etilo con productos glioxilato de etilo  $(0.53 \pm 0.08)$  y formaldehído  $(0.45 \pm 0.07)$  no indican preferencia en la formación de ningún birradical

en particular proveniente de la fragmentación del ozonido.

## CONCLUSIÓN

Las reacciones de ozonólisis estudiadas indican que la fragmentación del ozonido primario esta influenciada por la estructura de los birradicales que han de formarse. De acuerdo con los resultados de rendimientos de los productos de reacción obtenidos en este trabajo, se favorece ligeramente la formación del birradical menos voluminoso. Aunque esta tendencia no predomina en la ozonólisis del éster, como se ha demostrado en estudios previos para la ozonólisis de los ésteres, la fragmentación del ozonido no favorece la formación de ningún birradical en particular (Grosjean *et al.* 1996; Bernard *et al.* 2010). En cuanto al destino atmosférico, los productos de las reacciones de ozonólisis de los compuestos estudiados en base a su estructura son compuestos carbonílicos, que podrían reaccionar con los radicales OH o degradarse a través de la fotólisis en la atmósfera, o bien en algunos casos como los productos muy oxigenados podrían formar

núcleos de condensación contribuyendo así a la formación de aerosoles orgánicos secundarios.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), al proyecto de la EU EU-ROCHAMP-2, CONACYT (Paraguay), DAAD (Alemania)-MINCYT (Argentina) por los aportes financieros para llevar a cabo la investigación.

### REFERENCIAS

- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs y NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Environment*, 34(12-14): 2063-2101.
- Bernard, F., Eyglunent, G., Daële, V. & Mellouki, A. (2010). *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(32): 8376-8383.
- Finlayson-Pitts, B.J. & Pitts, J.N. (1999). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Elsevier Science.
- Gai, Y., Ge, M.Y & Wang, W. (2009). Rate constants for the gas phase reaction of ozone with n-butyl acrylate and ethyl methacrylate. *Chemical Physics Letters*, 473(1-3): 57-60.
- Grosjean, E., Grosjean, D., Seinfeld, J. H. (1996). Gas-phase reaction of ozone with trans-2-hexenal, trans-2-hexenyl acetate, ethylvinyl ketone, and 6-methyl-5-hepten-2-one. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(5): 373-382.
- Barnes, I., Becker, K.H. & T. Zhou. (1993). Near UV Absorption-Spectra and Photolysis Products of Difunctional Organic Nitrates - Possible Importance as NO<sub>x</sub> Reservoirs. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 17: 353-373.
- Barnes, I., Becker, K.H. & Mihalopoulos, N. (1994). FT-IR product study of the photo-oxidation of dimethyl disulfide. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 18: 267-289.
- Johnson, D. & Marston, G. (2008). The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere. *Chemical Society Reviews*, 37(4): 699.
- Smith, A. M., Rigler, E., Kwok, E. S. C. & Atkinson, R. (1996). Kinetics and Products of the Gas-Phase Reactions of 6-Methyl-5-hepten-2-one and trans-Cinnamaldehyde with OH and NO<sub>3</sub> Radicals and O<sub>3</sub> at 296 ± 2 K. *Environmental Science and Technology*, 30(5): 1781-1785.