

UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE

**Degradarea atmosferică a compușilor aromatici
hidroxilați**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat,
Prof. univ. dr. habil. **Romeo-Iulian OLARIU**

Student doctorand,
Chimist **Claudiu ROMAN**

Septembrie 2022

UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE

Degradarea atmosferică a compușilor aromatici hidroxilați

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat,
Prof. univ. dr. habil. **Romeo-Iulian OLARIU**

Student doctorand,
Chimist **Claudiu ROMAN**

Septembrie 2022

COMPONENȚA COMISIEI DE DOCTORAT

Președinte:

Prof. univ. dr. habil. **Cecilia ARSENE**
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. habil. **Romeo-Iulian OLARIU**
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Referenți științifici:

Prof. univ. dr. ing. emerit **Gabriel-Lucian RADU**
Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Științe Biologice din
București (INCDSB)

Prof. univ. dr. habil. **Tiberiu FRENȚIU**
Universitatea "Babeș Bolyai" din Cluj Napoca

Conf. univ. dr. **Iustinian-Gabriel BEJAN**
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Locația: Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Corp A, amfiteatrul P3,
Iași România.

Data și ora: 6 septembrie 2022, 11³⁰.

Mulțumiri

Doresc prin aceste cuvinte simple să îmi exprim aprecierea pe care o port în gând și suflet domnului Prof. univ. dr. habil. Romeo-Iulian Olariu pentru oportunitatea unică de a realiza studiile doctorale în cadrul grupului dumnealui de cercetare, respectiv pentru îndrumarea oferită pe parcursul întregii perioade începând de la licență și până în acest moment. De asemenea, îi sunt recunoscător pentru șansa de a fi primul său student doctorand și pentru încrederea acordată datorită posibilității de a continua cercetările sale pe tema degradării atmosferice a hidrocarburilor aromatice în cadrul Centrului Integrat de Studii în Știința Mediului pentru Regiunea de Dezvoltare Nord-Est (CERNESIM). O perioadă foarte frumoasă care pe lângă altele, s-a remarcat prin multitudinii de întrebări ce au planat asupra mea. Primele dintre acestea au fost: Cine este îndrumătorul meu? Cine sunt maestrii mei? De la cine învăț? Care sunt modelele mele?. Răspunsurile la toate aceste întrebări au venit prin consolidarea unui fundament puternic și anume că discipolul nu este superior învățătorului, dar discipolul instruit va fi la fel ca învățătorul său. Din acest motiv, pentru mine, îndrumătorul este acela pe care eu îl stimez, acela care îmi hrănește inima, sufletul, mintea, care crede în mine, care mă ajută să fiu varianta mea cea mai bună, care mă ajută să mă realizez, să îndrăznesc să scot la suprafață ceea ce e mai frumos, mai luminos și mai strălucitor. Îndrumătorul este acela care dorește ca eu să devin un alt îndrumător. Maeștrii mei au fost aceia care m-au învățat nu atât cunoașterea, cât iubirea de cunoaștere, nu cercetarea, ci bucuria de a cerceta, nu „ce” cât mai degrabă „cum”. Acest lucru e minunat: cine mă învață cunoștințe mă face dependent de el, dar cine mă învață calea spre cunoaștere mă învață ceva care mă face să nu mai depind de el, și astfel prin recunoștință să-mi pot răspunde singur: Cum sunt eu acum ca viitor îndrumător?

Sincere mulțumiri adresez doamnei Prof. univ. dr. habil. Cecilia Arsene pentru sfaturile prețioase, încrederea, îndrumarea și aprecierea oferite pe parcursul anilor de studiu și care, prin puterea exemplului, m-a determinat întotdeauna să-mi depășesc limitele.

Aleasa mea considerație este îndreptată către domnul Conf. univ. dr. Iustinian Bejan pentru toată implicarea, răbdarea, rigurozitatea științifică și discuțiile critice, dar constructive, purtate de-a lungul timpului care m-au ajutat la înțelegerea domeniului chimiei atmosferice. De asemenea, sunt recunoscător doamnei Dr. Dana Bejan pentru timpul și sfaturile utile acordate.

Mulțumesc domnului Prof. univ. dr. Mangalagiu Ionel și doamnei Lect. univ. dr. Dorina Amăriucăi-Mantu din colectivul de chimie organică pentru prețioasele sugestii și sfaturi acordate pe parcursul stagiului doctoral.

Apreciez discuțiile inițiate, suportul oferit și atmosfera unică creată de către colegii de la Centrul CERNESIM cu care am avut, și sper în continuare să am, o colaborare frumoasă în toată această perioadă: Dr. Tiberiu Roman, Dr. Giorgiana Negru, Dr. Dumitrela Diaconu, Dr. Cătălina Ciobanu, Laurențiu Șoroagă, Cornelia Amarandei, Ana-Maria Vasilache și Ciprian Măirean.

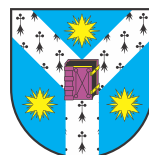
Aș dori, de asemenea, să mulțumesc domnului Dr. Daniel Ghercă pentru tot suportul, aprecierea și încrederea oferite în mod necondiționat.

Nu în ultimul rând, țin să mulțumesc în mod deosebit soției mele Viorela pentru tot sprijinul și înțelegerea de care a dat dovadă în toți acești ani. Mulțumesc familiei mele pentru ajutorul acordat pe întreaga perioadă a studiilor.

Recunoașterea suportului financiar



Partea practică a prezentei lucrări a fost realizată folosind infrastructura existentă la Centrul CERNESIM din cadrul Universității “Alexandru Ioan Cuza” din Iași.



- PN-III-P2-2.1-PED- 2016-0924 (DEV-TREC)
- PN-III-P2-2.1-PED-2016-1621 (CHARUSO)
- PN-III-P4-ID-PCE-2016-0270 (OLFA-ROA)
- PN-III-P4-ID-PCE-2016-0807 (IGAC-CYCLO)
- PN-III-P1-1.1-MC-2018-1608
- CNFIS-FDI-2018-0102 (CER-CE)
- PN-III-P2-2.1-PED-2019-4972 (PHONIC-HONO-SOA)
- PN-III-P4-PCE2021-0673 (ATMO-SOS)
- PN-III-P2-2.1-PED2021-4119 (SOA-REACTOR)
- Proiect RECENT AIR, MySMIS-127324

Cuprins

Introducere 1

Partea I: Studiul de literatură

I.1 Hidrocarburile aromatice hidroxilate în atmosferă 7

I.1.1 Scurt istoric 7

I.1.2 Atmosfera. Mediul de oxidare a compușilor organici volatili 9

I.1.3 Emisiile de compuși organici volatili în context național și internațional 14

I.1.4 Hidrocarburile aromatice hidroxilate 19

I.2 Reactivitatea atmosferică a compușilor aromatici hidroxilați 23

I.2.1 Reactivitatea față de radicalii OH 23

I.2.2 Reactivitatea față de radicalii NO₃ 26

I.2.3 Reactivitatea față de atomii de Cl 26

I.2.4 Modele de estimare a reactivității bazate pe relația dintre structură și reactivitate..... 28

I.2.4.1 Eliminarea atomului de hidrogen 29

I.2.4.2 Adiția de radicali OH după modelul lui Kwok și Atkinson 31

I.2.4.3 Adiția de radicali OH după modelul propus de Jenkin..... 32

I.2.4.4 Limitările modelelor de estimare..... 33

I.3 Privire de ansamblu asupra nivelului de cunoaștere în domeniu. Scopul și obiectivele tezei de doctorat..... 35

I.4 Metode și tehnici de evaluare a degradării hidrocarburilor aromatice hidroxilate în atmosferă simulată 37

I.4.1 Reactorul ESC-Q-UAIC și infrastructura de cercetare 38

I.4.1.1 Reactorul ESC-Q-UAIC	38
I.4.2 Instrumente analitice utilizate în studiul chimiei atmosferei	44
I.4.2.1 Spectrofotometrul IR cu drum optic mărit	44
I.4.2.2 Spectrometrul de masă cu ionizare chimică prin transfer de protoni	45
I.4.2.3 Discriminatorul și numărătorul de particule	46

Partea a II-a: Contribuții personale

II.1 Studiul degradării hidrocarburilor aromatice hidroxilate în atmosferă simulată utilizând reactorul ESC-Q-UAIC.....	49
II.1.1 Evaluarea secțiunilor eficace de absorbție în domeniul IR a unei serii de hidrocarburi aromatice și validarea drumului optic intern pentru tehnica IR cu transformată Fourier	49
II.1.2 Analiza compușilor organici volatili utilizând spectrometria de masă cu ionizare chimică cu protoni.....	56
II.1.3 Corecții necesare pentru determinarea distribuției de aerosoli organici secundari.....	61
II.1.4 Studii actinometrice realizate pentru caracterizarea reactorului ESC-Q-UAIC.....	64
II.1.4.1 Determinarea constantei de fotoliză a dioxidului de azot (NO ₂) ..	66
II.1.4.2 Determinarea constantei de fotoliză a formaldehidei (HCHO).....	69
II.1.5 Studii cinetice în atmosferă simulată	71
II.1.5.1 Determinarea constantelor de viteză a reacției de oxidare în fază gazoasă inițiată de radicalii OH pentru fenol, guaiacol și mechinol.....	74
II.1.5.2 Determinarea dependenței de temperatură a constantei de viteză specifică reacției de oxidare în fază gazoasă a sulfurii de dimetil cu radicalii OH.....	79
II.1.6 Evaluarea produșilor de reacție în fază gazoasă a fenolului și crezolilor cu radicalii OH.....	84
II.1.6.1. Sistemul de reacție în fază gazoasă caracteristic pentru fenol și radicalii OH.....	88

II.1.6.2	Sistemul de reacție în fază gazoasă caracteristic pentru <i>o</i> -crezol și radicalii OH.....	92
II.1.6.3	Sistemul de reacție în fază gazoasă caracteristic pentru <i>m</i> -crezol și radicalii OH.....	94
II.1.6.4	Formarea de compuși carbonilici, anhidride și lactone.....	96
II.1.6.5	Evaluarea spectrelor IR reziduale	99
II.1.6.6	Analiza comparativă a randamentelor de reacție	100
	Concluziile capitolului II.1	102
II.2	Sinteza și studiul unor compuși nitroaromatici hidroxilați cu relevanță pentru chimia atmosferei	105
II.2.1	Sinteza nitrocatecolilor.....	105
II.2.1.1	Sinteza 4-nitrocatecolului și a 4-metil-5-nitrocatecolului.....	106
II.2.1.2	Sinteza 3-nitrocatecolului și a 5-metil-3-nitrocatecolului.....	106
II.2.2	Caracterizarea fizico-chimică a nitrocatecolilor.....	107
II.2.2.1	3-Nitrocatecol și 4-nitrocatecol.....	108
II.2.2.2	5-Metil-3-nitrocatecol și 4-metil-5-nitrocatecol.....	115
II.2.3	Determinarea secțiunilor eficace de absorbție IR în fază gazoasă pentru o serie de nitrocatecoli.....	122
II.2.3.1	Corecția concentrației nitrocatecolilor în fază gazoasă.....	122
II.2.3.2	Metoda transferului de compus solid	124
II.2.3.3	Metoda transferului de soluții	126
II.2.3.4	Estimarea incertitudinilor secțiunilor eficace de absorbție IR în fază gazoasă.....	129
	Concluziile capitolului II.2.....	132
II.3	Determinarea constantelor de fotoliză și a constantelor de viteză de reacție față de radicalii OH în fază gazoasă pentru o serie de compuși nitroaromatici hidroxilați	135
II.3.1	Evaluarea frecvențelor de fotoliză a nitrocatecolilor	136

II.3.2 Evaluarea constantelor de reacție în fază gazoasă a nitrocatecolilor cu radicalii OH.....	140
II.3.3 Implicațiile interacțiunilor intramoleculare asupra reactivității în fază gazoasă	148
II.3.4 Revizuirea modelelelor de estimare a reactivității în fază gazoasă a VOC-urilor față de radicalii OH	153
Concluziile capitolului II.3	157
Concluzii generale ale tezei și perspective de cercetare	159
Anexe.....	165
Anexa 1: Constantele de pierdere pe pereții reactorului ESC-Q-UAIC a compușilor organici studiați.....	165
Anexa 2: Curbele de calibrare pentru toluen, <i>p</i>-xilen, mesitilen și soluții de mesitilen în diclorometan	166
Anexa 3: Spectrele IR în fază gazoasă a unor compuși organici studiați în prezenta teză de doctorat	167
Anexa 4: Informații de natură cristalografică extrase din analiza XRD efectuată pe monocristalele nitrocatecolilor sintetizați	169
Anexa 5: Coeficienții de absorbție pentru 3-nitrocatecol și 5-metil-3-nitrocatecol în domeniul UV-Vis	170
Anexa 6: Sinteza nitritului de metil.....	172
Bibliografie	174
Lista contribuțiilor personale din teză	195

I. Introducere

Hydrocarburile aromatice (HA) reprezintă o componentă importantă a compușilor organici volatili non-metanici (NMVOC). Acestea sunt eliberate în atmosferă în urma activității antropice, prin arderea incompletă a combustibililor fosili și a utilizării de solvenți organici (Piccot et al., 1992). În zonele urbane și suburbane hidrocarburile aromatice prezintă o contribuție cuprinsă între 7% și până la 70%, cu o medie de 19% (96,4 ppbC), din totalul NMVOC-urilor măsurate (Calvert et al., 2002). Oxidarea arenelor inițiată de radicalii OH presupune adăugarea la nucleul aromatic sau eliminarea atomului de H de la o grupare alchil (Atkinson, 1989). Prin canalul de adăugare se obține un intermediar ciclic care poate conduce la formarea de hidrocarburi aromatice hidroxilate. Canalul de eliminare de H conduce la formarea de benzaldehide. Benzenul, formează fenol în proporție de 60% (Berndt și Boge, 2001; Klotz et al., 2002), toluenul generează crezoli cu un randament de 18% (Klotz et al., 1998; Smith et al., 1998; Zaytsev et al., 2019), iar xilenii conduc la formarea de dimetilfenoli cu un randament de 12% (Smith et al., 1999). Hidrocarburilor aromatice hidroxilate reacționează în atmosferă cu radicalii OH, NO₃ și atomi de Cl. Degradarea inițiată de radicalii OH conduce la generarea de 1,2-dihidroxibenzoni (catecoli), nitrofenoli, benzochinone și nitrocatecoli (Calvert et al., 2002; Harrison et al., 2005; Schwantes et al., 2017). Formarea nitrofenolilor și a nitrocatecolilor poate fi explicată prin eliminarea atomului H de la OH fenolic și reacția radicalului de tip fenoxid cu NO₂ (Atkinson et al., 1992; Olariu et al., 2002, 2013). Studiile realizate atât în laborator cât și în teren au arătat că arderea de biomasă reprezintă o altă sursă importantă pentru producerea și eliberarea în atmosferă a nitrocatecolilor și nitrofenolilor (Harrison et al., 2005; Iinuma et al., 2010; Frka et al., 2022).

Compușii nitroaromatici sunt considerați componenți cheie ai carbonului brun (BrC) care este responsabil de absorbția și împrăștierea radiației electromagnetice în atmosferă (Lin et al., 2016; Mayorga et al., 2021). Nitrofenolii și

nitrocatecolii au o contribuție de peste 50% la valoarea absorbției măsurate pentru BrC din domeniul 300-400 nm și constituie aproximativ 25% din masa aerosolilor prelevați din mediile urbane poluate (Li et al., 2021). Una dintre direcțiile de studiu identificate presupune investigarea reactivității nitrocatecolilor față de speciile oxidante din atmosferă. Până în acest moment nu a fost publicate studii referitoare la modalitatea de degradare a nitrocatecolilor în atmosferă.

Motivația alegerii temei "Degradarea atmosferică a hidrocarburilor aromatice hidroxilate" derivă din dorința de a extinde domeniul de cunoaștere în ceea ce privește comportamentul atmosferic al hidrocarburilor aromatice.

Obiectivele tezei de doctorat

Teză de doctorat intitulată "Degradarea atmosferică a hidrocarburilor aromatice hidroxilate" a urmărit următoarele obiective:

1. Adaptarea, calibrarea și validarea parametrilor de funcționare a reactorului ESC-Q-UAIC, evaluarea metodelor de lucru și caracterizarea infrastructurii de cercetare necesară pentru investigarea exhaustivă a proceselor fizice și chimice ce au loc în atmosferă simulată.
2. Extinderea bazei informaționale cu privire la capacitatea de absorbție de radiație IR a hidrocarburilor aromatice și a derivaților acestora.
3. Investigarea proceselor de formare a nitrocatecolilor din reacțiile fenolului, *o*-crezolului și *m*-crezolului în fază gazoasă inițiate de radicalii OH.
4. Sinteza unei serii de nitrocatecoli relevanți pentru atmosferă și caracterizarea acestora în fază solidă, în soluție și în fază gazoasă.
5. Stabilirea proceselor de eliminare din atmosferică a nitrocatecolilor obținuți prin investigații desfășurate în atmosferă simulată.
6. Integrarea constantelor de viteză obținute experimental în condiții de atmosferă simulată pentru compușii nitroaromatici hidroxilați în modelele matematice de estimare bazate pe relația dintre structură și reactivitate (SAR).

I.4.1 REACTORUL ESC-Q-UAIC ȘI INFRASTRUCTURA DE CERCETARE

I.4.1.1 Reactorul ESC-Q-UAIC

Camera de reacție ESC-Q-UAIC (Environmental Simulation Chamber made of quartz from University "Alexandru Ioan Cuza" of Iași) de la Centrul Integrat de Studii în Știința Mediului pentru Regiunea de Dezvoltare Nord-Est (CERNESIM) a Universității "Alexandru Ioan Cuza" din Iași este alcătuită din trei tuburi de cuarț, fiecare măsurând o lungime de 1,4 m, cu un diametru de 0,48 m (**Figura I.4.1**). Reactorul are o capacitate totală de 760 ± 2 L. Evacuarea gazelor și a particulelor în suspensie după finalizarea unei sesiuni experimentale se realizează cu ajutorul unei pompe de vid cu ulei capabilă să atingă o presiune minimă de 4×10^{-3} mbar. Omogenizarea amestecului din interiorul vasului de reacție este realizat de către două ventilatoare cu palete din teflon, inerte din punct de vedere chimic. O serie de senzori de temperatură și de presiune sunt utilizați pentru a monitoriza parametrii fizici în timpul sesiunii experimentale.

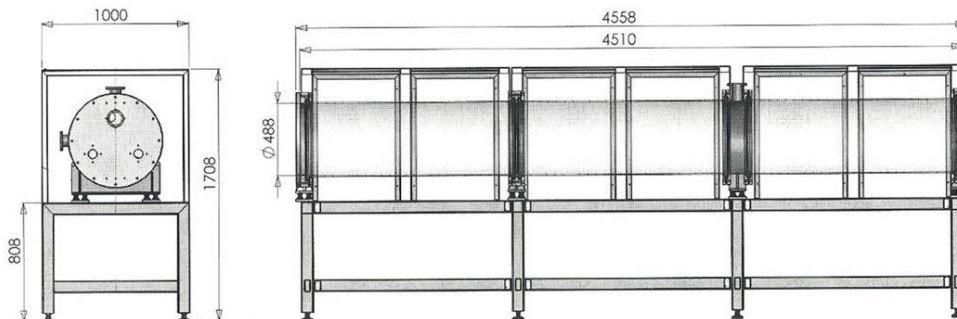


Figura I.4.1: Ansamblul camerei de reacție ESC-Q-UAIC.

În jurul tuburilor de cuarț sunt montate 32 de lămpi super actinice Philips TL-DK de 36 W cu $\lambda_{\max} = 365$ nm și 32 de lămpi germicide Philips UV-C TUV 30W/G30 T8 cu $\lambda_{\max} = 254$ nm. Lămpile sunt distribuite uniform în exteriorul tuburilor de cuarț. Sursele de radiație actinică sunt utilizate la simularea condițiilor radiative la nivelul troposferei, spectrul acestora reproducând radiația solară care ajunge la nivelul troposferei. (Grira et al., 2022; Mapelli et al., 2022; Roman et al., 2022b, a).

1.4.2 INSTRUMENTE ANALITICE UTILIZATE ÎN STUDIUL CHIMIEI ATMOSFEREI

Monitorizarea compușilor și determinarea distribuției aerosolilor în interiorul reactorului ESC-Q-UAIC au reprezentat informații de interes pentru studiile efectuate în cadrul tezei de doctorat, datele necesare fiind achiziționate cu ajutorul a trei echipamente:

- Spectrofotometru FT-IR cu drum optic mărit (**Figura I.4.7 a**) cuplat la sistemul de oglinzi White montat în interiorul reactorului care mărește drumul optic parcurs de radiația IR până la 492 m și ajută la creșterea sensibilității analizei FT-IR.
- Spectrometru de masă cu timp de zbor și ionizare chimică cu protoni (PTR-ToF-MS) (**Figura I.4.7 b**).
- Spectrometru de evaluare a distribuției după dimensiune a aerosolilor bazat pe principiul mobilității aerodinamice a particulelor (SMPS-CPC) (**Figura I.4.7 c**).

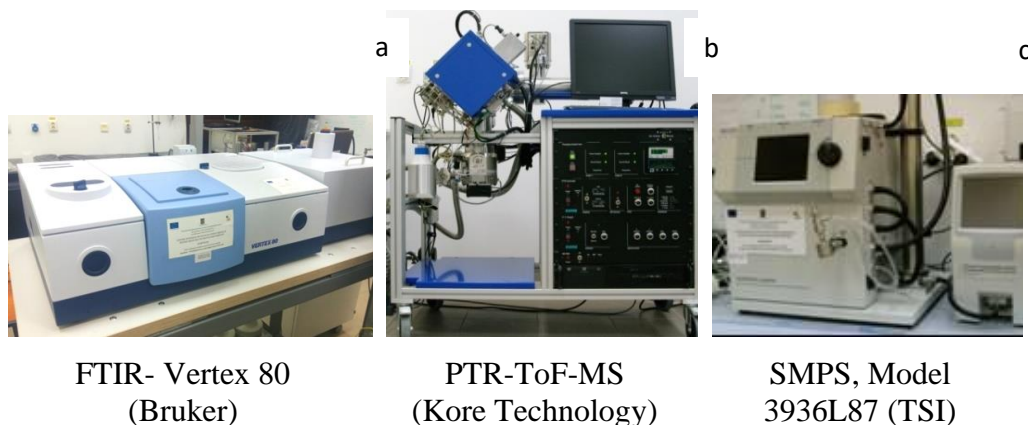


Figura I.4.7: Instrumente utilizate în studiul chimiei atmosferei din cadrul Centrului CERNESIM - Laboratorul L3 de investigare a proceselor fizico-chimice din atmosferă și de testare de noi tehnologii ecologice de distrugere a poluanților gazoși.

II. Contribuții personale

II.1 STUDIUL DEGRADĂRII HIDROCARBURILOR AROMATICE HIDROXILATE ÎN ATMOSFERĂ SIMULATĂ UTILIZÂND REACTORUL ESC-Q-UAIC

II.1.1 EVALUAREA SECȚIUNILOR EFICACE DE ABSORBȚIE ÎN DOMENIUL IR A UNEI SERII DE HIDROCARBURI AROMATICE

Secțiunile eficace sunt parametri descriptivi calitativi și sunt constante caracteristice unui compus la un anumit număr de undă (AI) sau pe un domeniu spectral (IBI) (**E.II.1** și **E.II.2**). Acestea sunt utilizate pentru estimarea concentrației speciilor chimice din amestecuri de gaze și pentru evaluarea potențialului de încălzire global al compușilor volatili persistenți în condiții atmosferice ([Acerboni et al., 2001](#)).

$$\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}\right) = \sigma_e(\nu) \times C \times l = D(\nu) \quad (\mathbf{E.II.1.1})$$

$$IBI = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}\right) \times d(\nu) = C \times l \times \int_{\nu_1}^{\nu_2} \sigma_e(\nu) \times d(\nu) \quad (\mathbf{E.II.1.2})$$

Secțiunile eficace de absorbție IR în fază gazoasă pentru toluen, *p*-xilen, mesitilen, fenol, *m*-crezol și benzaldehidă au fost determinate la temperatura de 298 K și presiune de 1000 mbar utilizând două metode de transfer a compușilor în reactor: transferul de compus pur și transferul de soluții standardizate. Valorile determinate au fost comparate cu date existente în literatura de specialitate ([Etzkorn et al., 1999](#); [Roman et al., 2016](#)) (**Figura II.1.3**). Rezultatele obținute pentru secțiunile eficace de absorbție IR au fost reproductibile și au permis propunerea și validarea unei noi metode gravimetrice de transfer a compușilor organici volatili care este independentă de incertitudinea atribuită volumului injectat în reactor. De asemenea, aceste evaluări reprezintă o metodă eficientă de validare a drumului optic parcurs de radiația IR prin interiorul reactorului ESC-Q-UAIC.

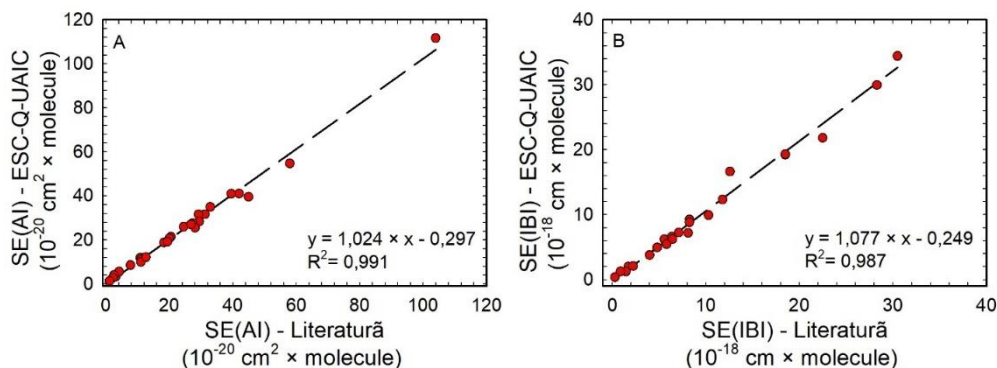


Figura II.1.3: Corelația dintre valorile secțiunilor eficace (SE) IR în fază gazoasă pentru (A) maximele de absorbție – AI și (B) benzi de absorbție - IBI determinate în reactorul ESC-Q-UAIC cu date prezentate în literatură pentru toluen, *p*-xilen, mesitilen, fenol, *m*-crezol și benzaldehidă.

II.1.2 ANALIZA COMPUȘILOR ORGANICI VOLATILI UTILIZÂND SPECTROMETRIA DE MASĂ CU IONIZARE CHIMICĂ CU PROTONI

Spectrometria de masă cu ionizare chimică cu protoni și timp de zbor (PTR-ToF-MS) este o tehnică utilizată în studiile de laborator și în studiile în teren deoarece oferă informații analitice calitative și cantitative asupra VOC-urilor. Acest studiu a vizat evaluarea avantajelor utilizării reactorului ESC-Q-UAIC echipat cu spectrometru IR cu drum optic mărit pentru crearea unei metode de calibrare *on line* a spectrometrului de masă pentru a permite utilizarea acestuia în realizarea de investigații cinetice și de produși de reacție, respectiv pentru monitorizarea speciilor chimice atmosferice. Cinci compuși au fost investigați (**Figura II.1.5**): izopren, butan-2-ol, 2,3-dimetilfuran, mesitilen și acroleină.

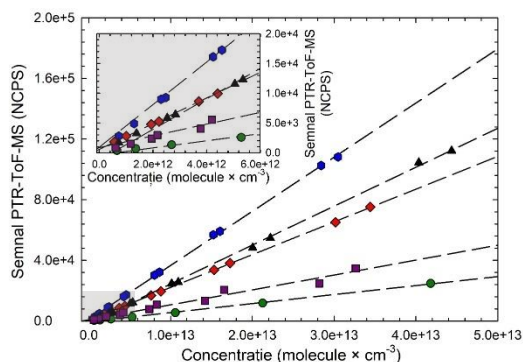


Figura II.1.5: Curbele de calibrare realizate pentru PTR-ToF-MS în funcție de concentrațiile evaluate din spectrele IR utilizând (●) izopren, (■) butan-2-ol, (◆) 2,3-dimetilfuran, (⬢) 1,3,5-trimetilbenzen și (▲) acroleină. Inserția reprezintă intervalului de concentrații $(0-6) \times 10^{12}$ molecule \times cm $^{-3}$ (aria gri).

II.1.3 CORECȚII NECESARE PENTRU DETERMINAREA DISTRIBUȚIEI DE AEROSOLI ORGANICI SECUNDARI

Eficiența la numărare a contorului de particule a sistemului SMPS-CPC a fost evaluată în vederea realizării corecțiilor necesare pentru determinarea distribuției numerice a aerosolilor (**Figura II.1.6**). În urma aplicării corecțiilor de sarcină, a corecțiilor de difuzie și a corecției de eficiență la numărare s-a constatat că răspunsul instrumentului înregistrează valori cu până la 200% mai mari pentru particulele cu diametre mici (**Figura II.1.6**). Toate aceste corecții au ajutat la generarea unei metode mai acurate pentru evaluarea distribuției concentrației numerice și a concentrației de masă a aerosolilor formați în timpul proceselor de oxidare a compușilor organici volatili în sisteme atmosferice simulate.

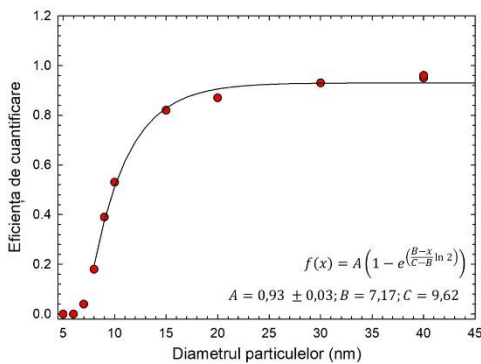


Figura II.1.6: Eficiența de cuantificare a particulelor pentru contorul de particule pe bază de apă, model 3787, producător TSI.

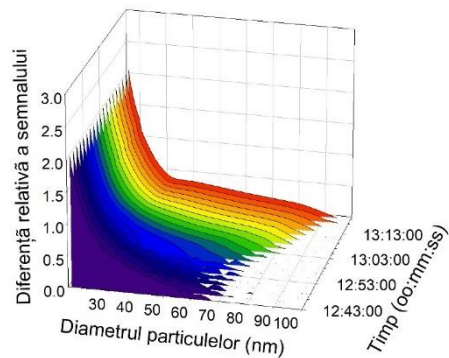


Figura II.1.8: Distribuția diferențelor relative a corecțiilor aplicate în evaluarea aerosolilor organici secundari raportate la valoarea semnalului numeric brut.

II.1.4 STUDII ACTINOMETRICE REALIZATE PENTRU CARACTERIZAREA REACTORULUI ESC-Q-UAIC

II.1.4.1 Determinarea constantei de fotoliză a dioxidului de azot (NO₂)

Experimentele pentru determinarea constantei de fotoliză a dioxidului de azot au fost efectuate în reactorul ESC-Q-UAIC în mediu inert de N₂ de puritate 5,0 pentru a evita stabilirea echilibrului Leighton. Posibilitatea de comutare a celor 32 de lămpi actinice, în serii de câte 8, a permis efectuarea experimentelor în

patru stagii de iradiere: 8 lămpi sau 25% din capacitatea de iradiere, 16 lămpi sau 50%, 24 lămpi sau 75% și 32 lămpi sau 100%. În baza ecuațiilor **E.II.1.6** și **E.II.1.10** au fost evaluate constantele de fotoliză și fluxul actinic mediu pentru domeniul specific de emisie a lămpilor actinice cuprins între 350-400 nm (**Tabelul II.1.3**). Comparând rezultatele obținute cu valoarea constantei de fotoliză măsurată în condiții atmosferice la data de 1 iulie, cer senin, altitudine 40°N și propusă de către [Klotz et al. \(1997\)](#), $J(\text{NO}_2) = (8,5 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, poate fi evaluat un factor de multiplicare de 2 în cazul utilizării a 100% din capacitatea de iradiere actinică a reactorului. Acest factor permite normalizarea frecvențelor de fotoliză (în domeniul actinic) evaluate experimental utilizând facilitățile reactorului ESC-Q-UAIC la condițiile experimentale.

$$-\frac{d[A]}{dt} = [A] \times J = [A] \times \int_{\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda) F(\lambda) d\lambda \quad \text{E.II.1.6}$$

$$J(\text{NO}_2) \times (t - t_0) = \ln \frac{[\text{NO}_2]_{t_0}}{[\text{NO}_2]_t} - k_{\text{perete}} \times (t - t_0) \quad \text{E.II.1.10}$$

Tabelul II.1.3: Constantele experimentale de fotoliză a dioxidului de azot determinate în camera de reacție ESC-Q-UAIC la temperatura de (298±2) K în atmosferă inertă de N₂ la presiunea de 1000 mbar, timpii medii de viață și fluxul actinic mediu pentru condițiile de iradiere implementate.

Capacitatea de iradiere	$J(\text{NO}_2)$ (s ⁻¹)	τ_{hv} (s)	$\bar{F}_{(350-400)}$ (fotoni×cm ⁻² ×nm ⁻¹ ×s ⁻¹)
25%	$(0,96 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	1041,67	$(3,76 \pm 0,23) \times 10^{13}$
50%	$(2,07 \pm 0,15) \times 10^{-3}$	483,09	$(8,10 \pm 0,59) \times 10^{13}$
75%	$(2,97 \pm 0,24) \times 10^{-3}$	336,70	$(11,63 \pm 0,94) \times 10^{13}$
100%	$(4,36 \pm 0,27) \times 10^{-3}$	229,36	$(17,07 \pm 1,06) \times 10^{13}$

II.1.4.2 Determinarea constantei de fotoliză a formaldehidei (HCHO)

Evaluarea puterii de iradiere a lămpilor germicidale ($\lambda_{\text{max}}=254 \text{ nm}$) a fost posibilă prin determinarea frecvenței de fotoliză la 100% și la 50% din capacitatea de iradiere a reactorului ESC-Q-UAIC. Fluxul radiativ mediu în domeniul 253-258 nm ($\bar{F}_{(253-258)}$) a fost evaluat la $(3,01 \pm 0,34) \times 10^{15} \text{ fotoni} \times \text{cm}^{-2} \times \text{nm}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.

II.1.5 STUDII CINETICE ÎN ATMOSFERĂ SIMULATĂ

O serie de studii cinetice în fază gazoasă au fost realizate utilizând tehnica cinetică relativă (E.II.1.16) și reactorul de ESC-Q-UAIC pentru a simula condițiile atmosferice.

$$\ln \frac{[reactant]_{t_0}}{[reactant]_t} - (J_{reactant} + k_{perete}) \times (t - t_0) = \frac{k_{reactant}^x}{k_{referinta}^x} \times \ln \frac{[referinta]_{t_0}}{[referinta]_t} \quad \text{E.II.1.16}$$

II.1.5.1 Determinarea constantelor de viteză a reacției de oxidare în fază gazoasă inițiată de radicalii OH pentru fenol, guaiacol și mechinol

Cinetica de reacție a radicalilor OH în fază gazoasă cu trei hidrocarburi aromatice hidroxilate au fost evaluată la temperatura de 298 K și presiune atmosferică utilizând patru compuși de referință. Metodologia și valorile constantelor de reacție obținute sunt discutate în comparație cu date prezentate în literatura de specialitate (Tabelul II.1.5). Datele cinetice sunt susținute de testele de control efectuate pentru compușii de referință.

Tabelul II.1.5: Valorile experimentale ale constantelor de viteză a reacțiilor dintre compușii aromatici hidroxilați selectați și radicalii OH în fază gazoasă la 298 K și presiune de 1000 mbar în aer (Roman et al., 2017, 2018a, b).

Compus (reactant)	Compus de referință	$\frac{k_{reactant}^{OH}}{k_{referinta}^{OH}}$	k	$\bar{k}_{reactant}^{OH}$ ($10^{-11} \text{ cm}^3 \times \text{molecule}^{-1} \times \text{s}^{-1}$)	Date literatură
Fenol	propenă	$0,868 \pm 0,038$	$2,12 \pm 0,39$	$2,11 \pm 0,28$	$2,70 \pm 0,68^a$
	THF	$1,236 \pm 0,079$	$2,10 \pm 0,40$		$2,80 \pm 1,15^b$
					$3,27 \pm 0,31^c$
Guaiacol	propenă	$2,387 \pm 0,111$	$4,06 \pm 0,76$	$4,29 \pm 0,39$	$2,83 \pm 0,57^d$
	THF	$1,622 \pm 0,093$	$3,96 \pm 0,75$		$5,40 \pm 0,72^e$
	E-2-butenă	$0,713 \pm 0,054$	$4,50 \pm 0,76$		$7,53 \pm 0,41^f$
	mesitilen	$0,789 \pm 0,033$	$4,63 \pm 0,72$		
Mechinol	E-2-butenă	$0,837 \pm 0,042$	$5,28 \pm 0,84$	$5,12 \pm 0,57$	$5,66 \pm 0,55^e$
	izopren	$0,498 \pm 0,012$	$4,98 \pm 0,79$		

^aCalvert et al. (2002); ^bbaza de date EUROCHAMP (McGillen et al., 2020); ^cSørensen et al. (2002); ^dRinke și Zetzsch, (1984); ^eLauraguais et al. (2015); ^fCoeur-Tourneur et al. (2010).

II.1.5.2 Determinarea dependenței de temperatură a constantei de viteză specifică reacției de oxidare în fază gazoasă a sulfurii de dimetil cu radicalii OH

Dependența de temperatură a constantei de viteză de reacție în fază gazoasă a sulfurii de dimetil (DMS) și radicalii OH a fost evaluată la presiunea de 1000

mbar în atmosferă simulată și la patru temperaturi diferite. Studiul arată că rezultatele cinetice generate la diferite temperaturi cu ajutorul reactorului ESC-Q-UAIC pot fi extrapolate pentru domeniul 250 K și 350 K.

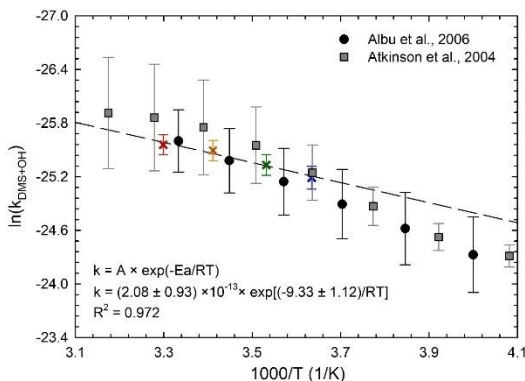


Figura II.1.16: Distribuția de tip Arrhenius a constantelor de viteză pentru reacția în fază gazoasă a sulfurii de dimetil cu radicalii OH, ecuația și parametrii Arrhenius împreună cu valorile propuse în literatura de specialitate (Roman et al., 2018c).

II.1.6 EVALUAREA PRODUȘILOR DE REACȚIE ÎN FAZĂ GAZOASĂ A FENOLULUI ȘI CREZOLILOR CU RADICALII OH

O serie de experimente au fost realizate în reactorul ESC-Q-UAIC pentru a evalua randamentele de formare a compușilor generați în urma reacțiilor în fază gazoasă dintre fenol, *o*-crezol și *m*-crezol cu radicalii OH în condiții atmosferice simulate specifice mediului urban. Tehnicile FT-IR cu drum optic mărit și spectrometria de masă cu timp de zbor și ionizare chimică cu protoni au fost utilizate pentru a investiga principalii produși primari ciclici și pentru a identifica eventuali produși secundari de reacție. Compușii majoritari generați au fost 1,2-dihidroxibenzenii ($Y > 70\%$), nitrofenolii ($Y < 10\%$) și benzochinonele ($Y < 10\%$). Randamente molare totale de reacție de $(97,71 \pm 7,01)\%$, $(94,57 \pm 10,66)\%$ și $(97,46 \pm 10,20)\%$ au fost obținute pentru compușii ciclici primari generați din reacțiile de oxidare în fază gazoasă inițiate de radicalii OH a fenolului, *o*-crezolului și *m*-crezolului. În teza de doctorat sunt propuse mecanisme de formarea a compușilor organici secundari și oxigenați generați în urma ruperii nucleului aromatic. De asemenea, spectrele reziduale IR obținute susțin formarea în fază gazoasă a nitrocatecolilor în sistemele atmosferice studiate datorită reacțiilor secundare a 1,2-benzendiolilor cu radicalii OH în prezența de NOx

(Figura II.1.28). Rezultatele sunt discutate prin prisma mecanismelor de formare și comparate cu date relevante din literatura de specialitate.

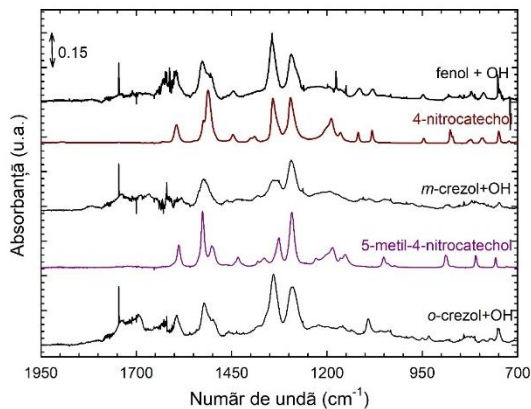


Figura II.1.28: Spectrele reziduale FT-IR în fază gazoasă din reacțiile fenolului, *o*-crezolului și *m*-crezolului cu radicalii OH și spectrele IR în fază gazoasă ale 4-nitrocatecolului și 5-metil-4-nitrocatecolului (Roman et al., 2019).

II.2 SINTEZA ȘI STUDIUL UNOR COMPUȘI NITROAROMATICI HIDROXILAȚI CU RELEVANȚĂ PENTRU CHIMIA ATMOSFEREI

Nitrocatecolii sunt compuși organici monociclici cu caracter aromatic și prezintă funcțiuni mixte fenolice și nitro. Alături de nitrofenoli și nitrocrezoli, nitrocatecoli fac parte din clasa hidrocarburilor nitroaromatice. Hidrocarburile nitroaromatice sunt formate în urma reacțiilor de foto-oxidare atmosferică inițiate de radicalii OH și NO₃ a hidrocarburilor aromatice în prezența oxizilor de azot (Calvert et al., 2002; Finewax et al., 2018; Lanzafame et al., 2021). Sunt eliberate în atmosferă prin procesele de ardere de biomasă (Harrison et al., 2005; Srivastava et al., 2022) și sunt componenți cromofori ai fracției organice particulare din mediile urbane și mediile izolate (Lin et al., 2016; Mayorga et al., 2021). Concentrațiile nitrocatecolilor sunt corelate cu concentrația levoglucosanului și înregistrează creșteri pe durata sezonului rece, aceștia fiind considerați trasori chimici ai proceselor de combustie de biomasă (Iinuma et al., 2010; Nozière et al., 2015).

Până în prezent reactivitatea în fază gazoasă a nitrocatecolilor în condiții atmosferice simulate nu a fost evaluată.

II.2.1 SINTEZA NITROCATÉCOLILOR

O serie de patru nitro-1,2-dihidroxibenzeni (nitrocatecoli) au fost sintetizați pornind de la catecol și 4-metilcatecol utilizând două metode distincte de nitrare: sinteza în soluție apoasă și sinteza în solvenți organici uscați. Au fost obținuți 3-nitrocatecol (3NCAT) și 4-nitrocatecol (4NCAT) prin nitrarea catecolului, și 5-metil-3-nitrocatecol (5M3NCAT) și 4-metil-5-nitrocatecol (4M5NCAT) prin nitrarea 4-metilcatecolului (**Figura II.2.1**). Puritatea hidrocarburilor nitroaromatice a fost mai mare de 96%. Purificarea și extracția nitrocatecolilor a fost realizată prin operațiuni de sublimare la vid și de recristalizare din solvenți nepolari.

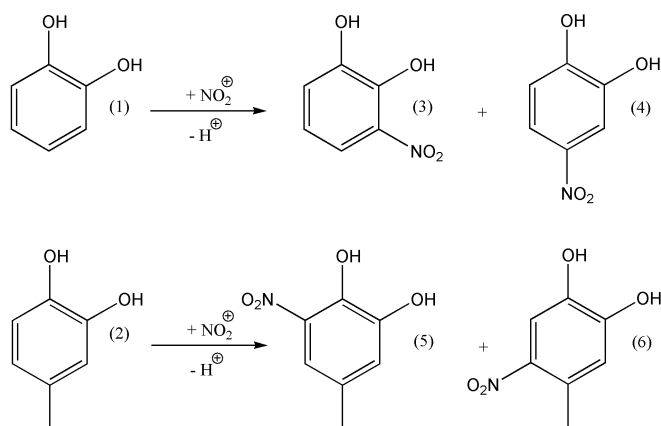


Figura II.2.1: Schema reacției de nitrare a catecolului și a 4-metilcatecolului; (1) catecol; (2) 4-metilcatecol; (3) 3-nitrocatecol; (4) 4-nitrocatecol; (5) 5-metil-3-nitrocatecol; (6) 4-metil-5-nitrocatecol (Roman et al., 2020a, 2022a)

II.2.2 CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A NITROCATÉCOLILOR

Analize de spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară de protoni (^1H -RMN), difracție de raze X pe monocristal (XRD), spectroscopie în domeniul infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), spectrometrie de masă (MS), spectroscopie (UV-Vis), și analize de stabilitate termogravimetrică și de calorimetrie diferențială (TG și DSC) au fost efectuate pentru caracterizarea fizică și chimică a celor patru nitrocatecoli sintetizați. A fost evidențiată stabilirea unei interacțiuni intramoleculare în fază solidă și în fază gazoasă formată între substituenții -OH și -NO₂ din moleculele de nitrocatecoli (**Figura II.2.3**). Prezența grupării funcționale -NO₂ generează un moment de dipol permanent în moleculele

nitrocatecolilor datorită efectului electromer atrăgător de electroni care facilitează stabilirea interacțiunilor intramoleculare.

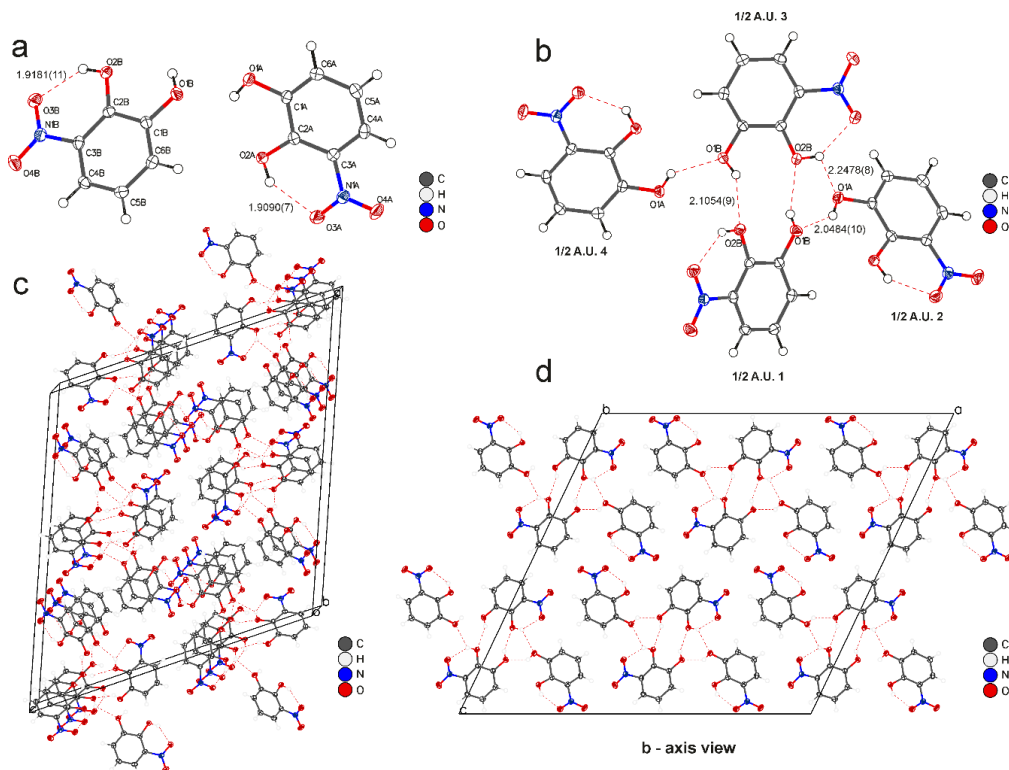


Figura II.2.3: Rezultatele analizei de difracție de raze X pe monocristalul de 3-nitrocatecol: (a) unitatea asimetrică; (b) evidențierea legăturilor de H între molecule; (c) celula elementară a cristalului; (d) vedere asupra axei b a celulei elementare (Roman et al., 2020b, 2022a).

În fază gazoasă interacțiunile intramoleculare sunt evidențiate în spectrele IR înregistrate pentru nitrocatecoli (Figura II.2.8 și Figura II.2.13). 3NCAT și 5M3NCAT prezintă o singură bandă specifică de alungire a legăturii libere O-H între 3500 și 3600 cm^{-1} , asemănător benzilor IR libere specifice vibrațiilor de alungire a catecolilor. Cea de a doua bandă caracteristică grupării -OH cuplate în moleculele de 3NCAT și 5M3NCAT apare la 3200-3300 cm^{-1} . În moleculele de 4NCAT și 4M5NCAT ambele grupări OH sunt implicate în legătura de H, iar semnalul caracteristic legăturii O-H cuplate este întâlnit în regiunea spectrală 3300-3400 cm^{-1} . Prezența acestor interacțiuni intramoleculare în fază gazoasă poate avea un impact ridicat asupra reactivității și a modului de degradare atmosferică a nitrocatecolilor.

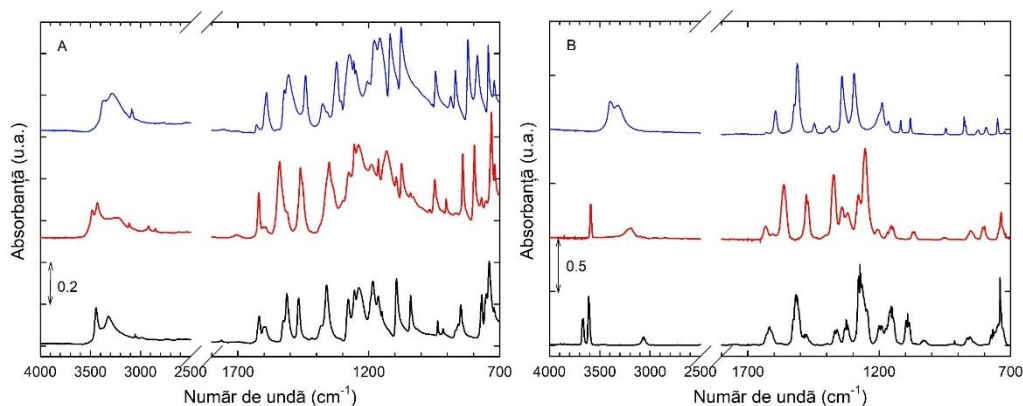


Figura II.2.8: Spectrele IR pentru (—) catecol, (—) 3-nitrocatecol și (—) 4-nitrocatecol în (A) fază solidă și (B) fază gazoasă în domeniul spectral 700-4000 cm^{-1} (Roman et al., 2020a, 2022a).

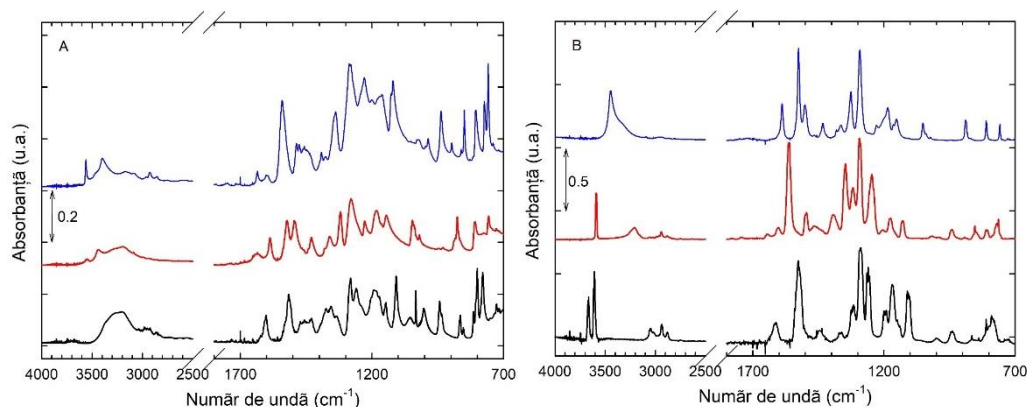


Figura II.2.13: Spectrele IR pentru (—) 4-metilcatecol, (—) 5-metil-3-nitrocatecol și (—) 4-metil-5-nitrocatecol în fază solidă (A) și în fază gazoasă (B) în domeniul spectral 700-4000 cm^{-1} (Roman et al., 2021b, 2022a).

II.2.3 DETERMINAREA SECȚIUNILOR EFICACE DE ABSORBȚIE IR ÎN FAZĂ GAZOASĂ PENTRU O SERIE DE NITROCATECOLI

Evaluare secțiunilor eficiente de absorbție IR în fază gazoasă a 3NCAT, 4NCAT, 5M3NCAT și 4M5NCAT a fost posibilă utilizând două metode cantitative de transfer a reactanților în reactor: transferul de compus solid și transferul de soluții standardizate gravimetric. La adăugarea compușilor solizi s-a observat că nitrocatecolii generează particule. Astfel, utilizând tehnica SMPS-CPC pentru evaluarea concentrației de masă a aerosolilor și ecuația E.II.2.1 a fost posibilă realizarea corecției necesare estimării corecte a concentrației în fază gazoasă a

nitrocatecolilor. Valorile medii obținute pentru secțiunile eficace de absorbție determinate pentru o serie de maxime și benzi de absorbție sunt prezentate în **Tabelul II.2.4**.

$$[A]_t = \left([A]_0 - \frac{m_{(OA)}}{M_A \times V} \times N_A \times e^{(k_{(OA)} \times (t-t_0))} \right) \times e^{(-k_{(g)} \times (t-t_0))} \quad \text{E.II.2.1}$$

Tabelul II.2.4: Valori medii ale secțiunilor eficace pentru maximele și benzile de absorbție IR în fază gazoasă a nitrocatecolilor (Roman et al., 2022a)

Compus	Număr de undă (cm ⁻¹)	Secțiunile eficace de absorbție caracteristice maximelor de absorbție (cm ² × molecule ⁻¹)	Regiunea spectrală (cm ⁻¹)	Secțiunile eficace de absorbție caracteristice benzilor de absorbție (cm × molecule ⁻¹)
3NCAT	3593	(5,09 ± 0,17) × 10 ⁻¹⁹	3630-3560	(9,28 ± 0,31) × 10 ⁻¹⁸
	3587	(4,99 ± 0,16) × 10 ⁻¹⁹		
	3189	(1,57 ± 0,05) × 10 ⁻¹⁹	3350-3050	(16,76 ± 0,58) × 10 ⁻¹⁸
	1563	(8,66 ± 0,29) × 10 ⁻¹⁹		
	1477	(6,83 ± 0,23) × 10 ⁻¹⁹	1524-1429	(14,45 ± 0,49) × 10 ⁻¹⁸
	1373	(9,51 ± 0,33) × 10 ⁻¹⁹	1429-1300	(40,96 ± 1,37) × 10 ⁻¹⁸
	1254	(13,94 ± 0,47) × 10 ⁻¹⁹	1298-1185	(51,43 ± 1,75) × 10 ⁻¹⁸
	853	(1,29 ± 0,05) × 10 ⁻¹⁹	880-820	(2,95 ± 0,10) × 10 ⁻¹⁸
736	(4,07 ± 0,14) × 10 ⁻¹⁹	760-704	(5,58 ± 0,19) × 10 ⁻¹⁸	
4NCAT	3398	(10,44 ± 0,47) × 10 ⁻¹⁹	3550-3005	(178,85 ± 9,02) × 10 ⁻¹⁸
	3322	(8,98 ± 0,44) × 10 ⁻¹⁹		
	1595	(8,49 ± 0,45) × 10 ⁻¹⁹	1615-1565	(13,29 ± 0,66) × 10 ⁻¹⁸
	1512	(25,16 ± 1,33) × 10 ⁻¹⁹	1560-1475	(54,65 ± 2,75) × 10 ⁻¹⁸
	1342	(20,58 ± 1,22) × 10 ⁻¹⁹	1375-1250	(90,71 ± 4,30) × 10 ⁻¹⁸
	1296	(21,75 ± 1,38) × 10 ⁻¹⁹		
	1189	(10,83 ± 0,51) × 10 ⁻¹⁹	1250-1133	(43,83 ± 2,11) × 10 ⁻¹⁸
	1118	(4,78 ± 0,23) × 10 ⁻¹⁹	1133-1060	(9,71 ± 0,46) × 10 ⁻¹⁸
	1082	(5,73 ± 0,27) × 10 ⁻¹⁹		
	877	(6,37 ± 0,34) × 10 ⁻¹⁹	900-855	(5,28 ± 0,29) × 10 ⁻¹⁸
750	(5,27 ± 0,32) × 10 ⁻¹⁹	765-733	(3,25 ± 0,17) × 10 ⁻¹⁸	
5M3NCAT	3592	(4,69 ± 0,23) × 10 ⁻¹⁹	3626-3550	(7,50 ± 0,34) × 10 ⁻¹⁸
	3586	(4,50 ± 0,21) × 10 ⁻¹⁹		
	3209	(1,09 ± 0,04) × 10 ⁻¹⁹	3450-3100	(13,15 ± 0,66) × 10 ⁻¹⁸
	2940	(0,66 ± 0,02) × 10 ⁻¹⁹	3080-2775	(5,08 ± 0,19) × 10 ⁻¹⁸
	1563	(9,84 ± 0,46) × 10 ⁻¹⁹	1660-1513	(26,09 ± 1,29) × 10 ⁻¹⁸
	1347	(7,57 ± 0,38) × 10 ⁻¹⁹	1420-1220	(66,63 ± 2,39) × 10 ⁻¹⁸
	1294	(9,58 ± 0,35) × 10 ⁻¹⁹		
	1246	(6,13 ± 0,22) × 10 ⁻¹⁹	1220-1090	(9,96 ± 0,45) × 10 ⁻¹⁸
	1174	(2,09 ± 0,10) × 10 ⁻¹⁹		
	1128	(1,78 ± 0,09) × 10 ⁻¹⁹	870-827	(1,55 ± 0,05) × 10 ⁻¹⁸
853	(1,25 ± 0,05) × 10 ⁻¹⁹	795-745	(3,14 ± 1,15) × 10 ⁻¹⁸	
769	(1,47 ± 0,06) × 10 ⁻¹⁹			
4M5NCAT	3446	(10,02 ± 0,57) × 10 ⁻¹⁹	3585-3030	(121,50 ± 6,89) × 10 ⁻¹⁸
	1589	(8,30 ± 0,59) × 10 ⁻¹⁹	1648-1562	(12,45 ± 0,85) × 10 ⁻¹⁸
	1526	(17,79 ± 1,35) × 10 ⁻¹⁹	1555-1472	(39,54 ± 2,23) × 10 ⁻¹⁸
	1326	(10,22 ± 0,77) × 10 ⁻¹⁹	1404-1243	(66,63 ± 3,77) × 10 ⁻¹⁸
	1292	(18,91 ± 1,07) × 10 ⁻¹⁹		
	1185	(6,80 ± 0,39) × 10 ⁻¹⁹	1243-1120	(38,03 ± 2,15) × 10 ⁻¹⁸
	1052	(3,41 ± 0,20) × 10 ⁻¹⁹	1074-1006	(5,00 ± 0,28) × 10 ⁻¹⁸
	889	(4,28 ± 0,24) × 10 ⁻¹⁹	912-846	(5,21 ± 0,29) × 10 ⁻¹⁸
	810	(4,69 ± 0,31) × 10 ⁻¹⁹	823-793	(3,43 ± 0,34) × 10 ⁻¹⁸
	758	(3,02 ± 0,23) × 10 ⁻¹⁹	772-751	(1,91 ± 0,21) × 10 ⁻¹⁸

Figura II.2.16 prezintă corelația dintre valorile secțiunilor eficace de absorbție determinate prin cele două metode. După cum se poate observa din această figură, valorile prezintă o corelație foarte bună ($R^2 > 0,98$). Analiza de regresie a evidențiat o diferență de până în 21% între secțiunile eficace de absorbție înregistrate pentru 5M3NCAT prin metoda transferului de solid comparativ cu metoda transferului de soluții. Pentru a estima concentrația de masă a aerosolilor în reactor a fost utilizată o densitate de $(1,40 \pm 0,05) \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$. În **Figura II.2.6** sunt reprezentate limitele datorate variației de densitate a aerosolilor. Densitatea recomandată pentru aerosolii formați în urma proceselor de oxidare a compușilor aromatici este cuprinsă între $1,35 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ și $1,40 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ (Alfarra et al., 2006; Malloy et al., 2009; Chen et al., 2018). În baza rezultatelor analizei de difracție pe monocristal densitatea maximă care poate fi atribuită aerosolilor prezenți în timpul analizelor efectuate este de $1,60 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$.

De asemenea, incertitudinile datelor raportate sunt până în 25% și pot fi încadrate în două categorii: 1) cele atribuite estimării concentrației în fază gazoasă a nitrocatecolilor (estimarea cantității de compus pur sau soluție transferată în reactor și a concentrației de masă a aerosolilor); 2) celor atribuite incertitudinilor sistematice derivate din analiza spectroscopică și infrastructurii utilizate (incertitudinea volumului reactorului ESC-Q-UAIC, a drumului optic etc.). Acestea sunt prezentate și discutate în teza de doctorat.

Cele mai intense maxime de absorbție au fost obținute pentru vibrațiile de alungire a legăturii N-O (simetrică) și N-O (asimetrică). Comparând datele maximelor de absorbție a vibrațiilor de alungire specifice legăturii O-H la 3593 cm^{-1} pentru 3NCAT și 3592 cm^{-1} pentru 5M3NCAT ($\sigma_{3\text{NCAT}(3593)} \approx \sigma_{5\text{M3NCAT}(3592)}$) cu cele de la 3398 cm^{-1} pentru 4NCAT și la 3446 cm^{-1} pentru 4M5NCAT ($\sigma_{4\text{NCAT}(3398)} \approx \sigma_{4\text{M5NCAT}(3446)}$), se observă că pentru 3-nitrocatecoli valorile reprezintă aproximativ jumătate din valorile secțiunilor eficace de absorbție a izomerilor acestora.

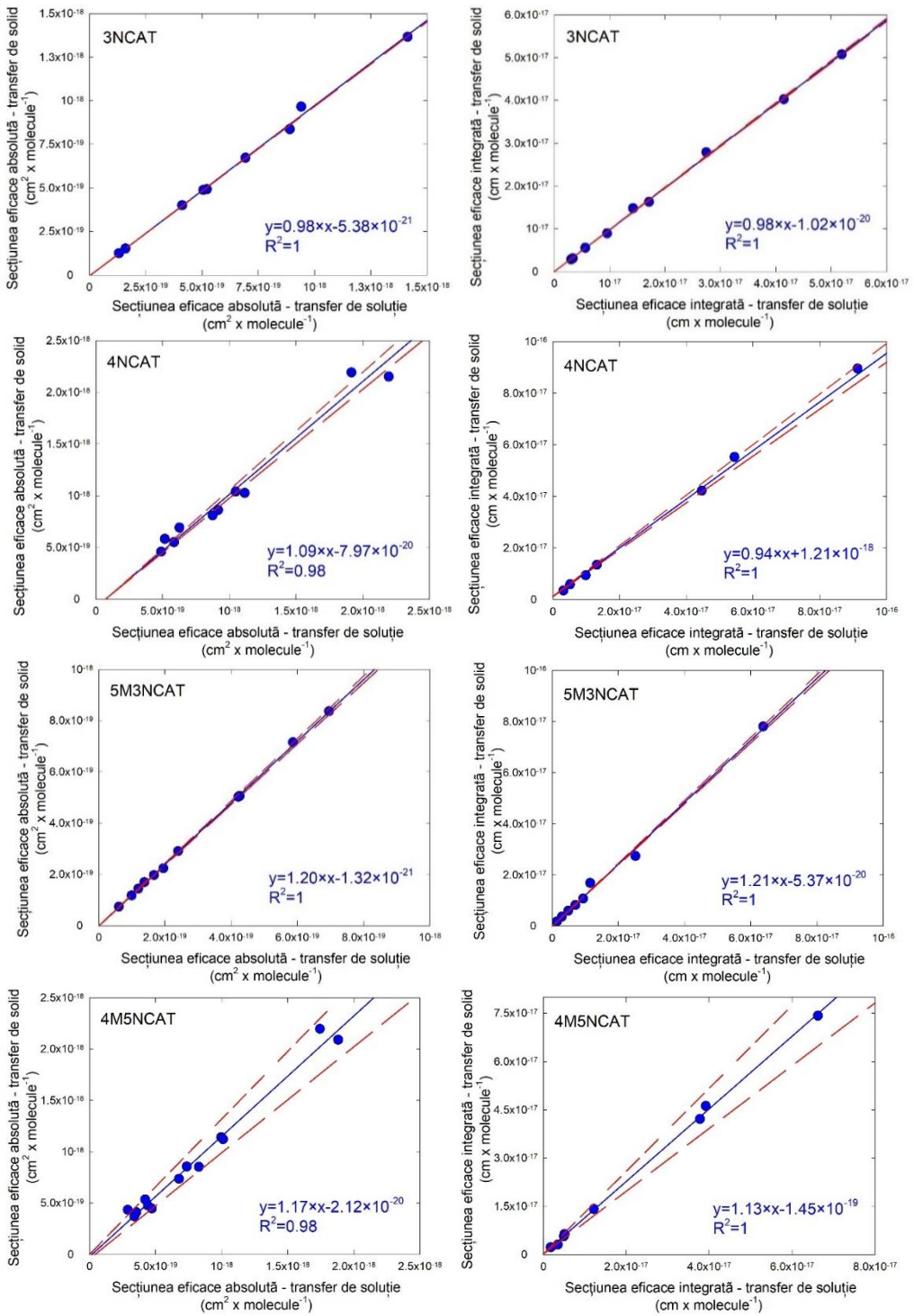


Figura II.2.16: Secțiunile eficace de absorbție obținute prin cele două metode de transfer (linia albastră) și evidențierea incertitudinilor date de densitatea aerosolilor (liniile roșii) (Roman et al., 2022a).

II.3 DETERMINAREA CONSTANTELOR DE FOTOLIZĂ ȘI A CONSTANTELOR DE VITEZĂ DE REACȚIE FAȚĂ DE RADICALII OH ÎN FAZĂ GAZOASĂ PENTRU O SERIE DE COMPUȘI NITROAROMATICI HIDROXILAȚI

II.3.1 EVALUAREA FRECVENȚELOR DE FOTOLIZĂ A NITROATECOLILOR

Investigațiile experimentale realizate în fază gazoasă au arătat că 3NCAT, 5M3NCAT, 4NCAT și 4M5NCAT fotolizează în condițiile experimentale implementate. După o perioadă de 10 minute în care a fost monitorizată pierderea la perețele reactorului cu ajutorul FT-IR-ului, au fost aprinse lămpile actinice (350-400 nm, $\lambda_{\max} = 365$ nm) și inițiat procesul de fotoliză. Scăderea în intensitate a semnalului măsurat pentru 3NCAT și 5M3NCAT a fost monitorizată timp de 10 minute. Pentru 4NCAT și 4M5NCAT nu a fost observat un proces de fotoliză la utilizarea lămpilor actinice. Frecvența de fotoliză pentru 4NCAT și 4M5NCAT la 254 nm a fost necesar a fi evaluată deoarece în experimentele cinetice realizate pentru acești compuși a fost folosită fotoliza H_2O_2 la $\lambda < 300$ nm ca sursă pentru generarea de radicali OH. Valorile obținute sunt prezentate în Tabelul II.3.1 alături de timpul de viață mediu corespunzător procesului de fotoliză în condiții atmosferice. Normalizarea frecvențelor de fotoliză în domeniul actinic a nitrocatecolilor a fost realizată prin multiplicarea cu factorul de scalare ($f = 2$) determinat din studiul de fotoliză a NO_2 .

Tabelul II.3.1: Valorile constantelor de fotoliză în fază gazoasă la 254 nm și 365 nm a nitrocatecolilor și timpii medii de viață calculați pentru condițiile atmosferice descrise de către Klotz et al. (1997).

Compus	$J_{NCAT(reactor)} - 254$ nm ($10^{-4} s^{-1}$)	$J_{NCAT(reactor)} - 365$ nm ($10^{-4} s^{-1}$)	$J_{NCAT(atm)} - 365$ nm ($10^{-4} s^{-1}$)	$\tau_{hv(atm)}^a$ (ore)
3NCAT	-	$1,53 \pm 0,09$	$3,06 \pm 0,16$	~0,9
4NCAT	$0,67 \pm 0,01$	< 0,1	< 0,1	> 27,8
5M3NCAT	-	$1,07 \pm 0,10$	$2,14 \pm 0,18$	~1,3
4M5NCAT	$0,32 \pm 0,03$	< 0,1	< 0,1	> 27,8

^a Calculat utilizând ecuația E.II.1.11 pentru fotoliza la 365 nm normalizată la condițiile atmosferice raportate pentru fotoliza NO_2 .

În urma fotolizei 3NCAT și 5M3NCAT, în spectrele reziduale au fost observate o serie de semnale caracteristice legăturii cetenice ($>C=C=O$) cu maximul la 2139 cm^{-1} pentru 3NCAT și la 2135 cm^{-1} pentru 5M3NCAT. Benzile de absorbție corespunzătoare cetenelor identificate sunt prezentate în **Figura II.3.3**. Acești compuși pot fi formați în urma eliminării acidului azotos (HONO). Eliminarea de HONO și formarea unui biradical poate fi explicată prin transpoziția protonului aflat la cea de a doua grupare hidroxil vicinală cu gruparea nitro.

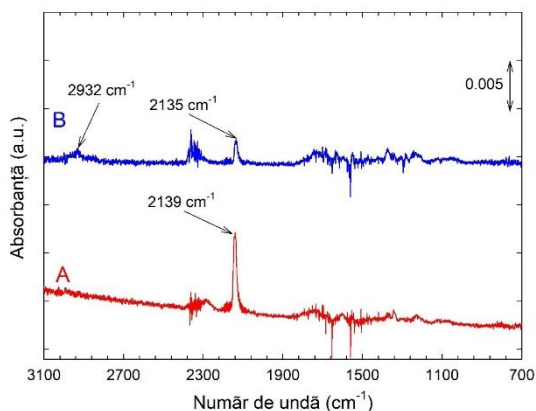


Figura II.3.3: Spectrele reziduale obținute în urma fotolizei în fază gazoasă a (—) 3NCAT și (—) 5M3NCAT (Roman et al., 2022b).

II.3.2 EVALUAREA CONSTANTELOR DE REACȚIE ÎN FAZĂ GAZOASĂ A NITROCATACOLILOR CU RADICALII OH

În cadrul cercetărilor realizate pe parcursul stagiului doctoral au fost efectuate studii care au vizat evaluarea constanțelor de viteză de reacție a nitrocatecolilor sintetizați cu radicalii OH utilizând tehnica cinetică relativă. Informații relevante asupra proceselor de degradare atmosferică a nitrocatecolilor pot fi identificate în cadrul acestui studiu cinetic. Datele cinetice generate în urma investigațiilor experimentale sunt reprezentate grafic în **Figurile II.3.5-II.3.8**. Considerând dificultățile de operare cu acești compuși cu volatilitate mică și reactivitate scăzută față de radicalii OH, distribuția punctelor este liniară, și interceptul corespunzător regresiiilor liniare tinde către valoarea de 0 pentru toate sistemele investigate. Raportat la concentrația corespunzătoare timpului t_0 , conversia nitrocatecolilor în timpul experimentelor a fost cuprinsă între 25% și 55%. Din această conversie un procent de până la 60% a fost atribuit reacțiilor cu radicalii

OH, restul fiind atribuit pierderilor datorate depunerilor pe pereții reactorului și a proceselor de fotoliză. Valorile constantelor de viteză de reacție sunt prezentate în **Tabelul II.3.2** și au fost determinate la temperatura de 298 K și presiune de 1000 de mbar în aer sintetic din pantele distribuțiilor datelor experimentale achiziționate.

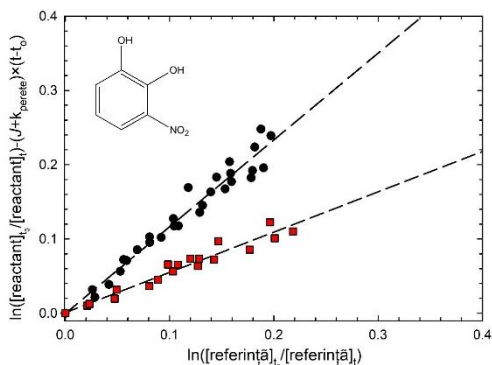


Figura II.3.5: Reprezentările datelor cinetice obținute în urma reacției în fază gazoasă a 3NCAT cu radicalii OH măsurate relativ la (●) dimetil eter și (■) ciclohexan utilizând fotoliza nitritului de metil la 365 nm ca sursă de generare a radicalilor (Roman et al., 2021a, 2022b).

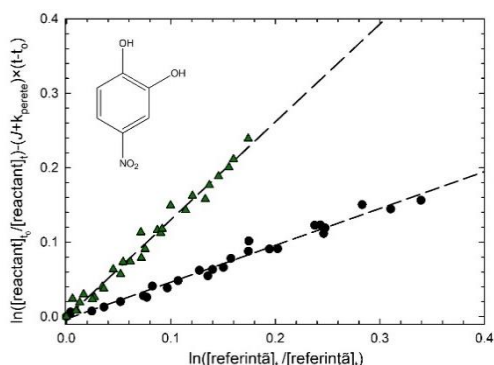


Figura II.3.6: Reprezentările datelor cinetice obținute în urma reacției în fază gazoasă a 4NCAT cu radicalii OH măsurate relativ la (●) dimetil eter și (▲) metanol utilizând fotoliza de H₂O₂ la 254 nm ca sursă de generare a radicalilor (Roman et al., 2021a, 2022b).

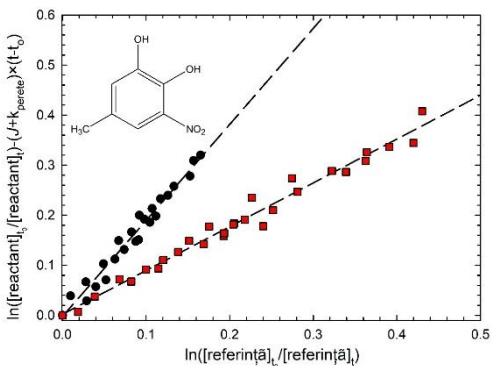


Figura II.3.7: Reprezentările datelor cinetice obținute în urma reacției în fază gazoasă a 5M3NCAT cu radicalii OH măsurate relativ la (●) dimetil eter și (■) ciclohexan utilizând fotoliza nitritului de metil la 365 nm ca sursă de generare a radicalilor (Roman et al., 2021a, 2022b).

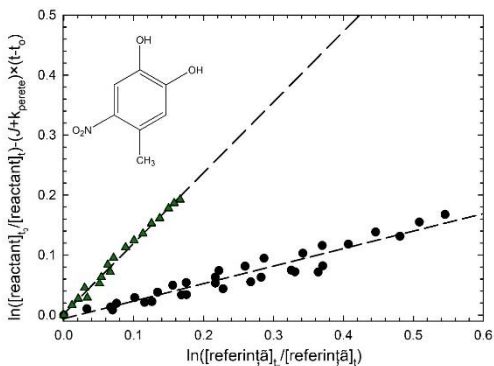


Figura II.3.8: Reprezentările datelor cinetice obținute în urma reacției în fază gazoasă a 4M5NCAT cu radicalii OH măsurate relativ la (●) dimetil eter și (▲) metanol utilizând fotoliza de H₂O₂ la 254 nm ca sursă de generare a radicalilor (Roman et al., 2021a, 2022b).

Incertitudini atribuite dezactivării radicalilor OH datorită prezenței aerosolilor în timpul măsurătorilor cinetice, respectiv stabilirii unui posibil echilibru gaz-particulă care pot conduce la estimări incorecte a concentrației nitrocatecolilor în fază gazoasă sunt prezentate pe larg în conținutul tezei de doctorat.

Rezultatele experimentale au arătat că principalul proces de degradare a 3NCAT și 5M3NCAT în fază gazoasă și în condiții relevante pentru atmosferă este fotoliza. Pentru 4NCAT și 4M5NCAT eliminarea acestor compuși din atmosferă se poate realiza cel mai probabil prin depuneri umede și uscate datorată partiției în aerosoli.

Tabelul II.3.2: Constantele de viteză de reacție în fază gazoasă a nitrocatecolilor sintetizați față de radicalii OH (Roman et al., 2021a, 2022b).

Compus	Referință	k_1/k_2	$k_1 \times 10^{12}$	$k_1(\text{mediu}) \times 10^{12}$	τ ore
			$\text{cm}^3 \times \text{s}^{-1} \times \text{molecule}^{-1}$	$\text{cm}^3 \times \text{s}^{-1} \times \text{molecule}^{-1}$	
3NCAT	DME	1,17±0,09	3,27±0,69	3,41±0,37	52
	Ciclohexan	0,54±0,06	3,46±0,44		
4 NCAT	DME	0,49±0,03	1,39±0,29	1,27±0,19	137
	Metanol	1,31±0,06	1,18±0,24		
5M3NCAT	DME	1,92±0,13	5,37±1,14	5,55±0,48	31
	Ciclohexan	0,88±0,05	5,58±0,49		
4M5NCAT	DME	0,29±0,03	0,82±0,18	0,92±0,14	190
	Metanol	1,18±0,06	1,06±0,22		

Pentru cei patru nitrocatecoli au fost determinate pentru prima dată constantele de viteză de reacție în fază gazoasă cu radicalii OH, iar compararea valorilor experimentale poate fi realizată doar pentru valorile estimate în bază relației dintre structură și reactivitate. În **Tabelul II.3.5** sunt prezentate constantele de viteză experimental determinate și cele estimate pentru reacțiile în fază gazoasă a nitrocatecolilor și a nitrofenolilor cu radicalii OH (Kwok și Atkinson, 1995; Bejan et al., 2007; Jenkin et al., 2018b, a). Cele două modele de

estimare sunt descrise în secțiunea I.3 din prezenta teză. Suplimentar, au fost introduse și valorile estimate cu ajutorul programului EPI Suite-AOPWIN dezvoltat de către Agenția de Protecție a Mediului din Statele Unite ale Americii (US-EPA), program care are la bază algoritmul și factorii propuși de către Kwok și Atkinson (1995).

Tabelul II.3.5: Constantele de viteză specifice reacțiilor nitrofenolilor și nitrocatecolilor cu radicalii OH determinate experimental în comparație cu estimările obținute cu ajutorul modelelor bazate pe relația dintre structură și reactivitate (Roman et al., 2021b, 2022b).

Compus	Rezultate experimentale	SAR			
		EPI Suite - AOPWIN	Kwok și Atkinson (1995)	Jenkin et al., (2018b)	
				$k_{(OH)} \times 10^{12} \text{ cm}^3 \times \text{molecule}^{-1} \times \text{s}^{-1}$	$k_{\text{abs}}(\text{Ph-OH})$
3NCAT	3,41 ± 0,37	3,15 (0,92)	4,45 (1,30)	11,83 (3,47)	6,91 (2,03)
4NCAT	1,27 ± 0,19	3,15 (2,48)	4,45 (3,50)	11,83 (9,31)	6,91 (5,44)
5M3NCAT	5,55 ± 0,48	5,65 (1,02)	8,02 (1,45)	18,21 (3,28)	11,81 (2,13)
4M5NCAT	0,92 ± 0,14	7,90 (8,59)	11,29 (12,27)	22,99 (25,00)	16,60 (18,04)
3M2NPh	3,69 ± 0,70 ^a	11,15 (3,02)	11,15 (3,02)	7,19 (1,95)	4,73 (1,28)
4M2NPh	3,59 ± 1,17 ^a	5,38 (1,50)	5,38 (1,50)	7,17 (2,00)	3,24 (0,90)
5M2NPh	6,72 ± 2,14 ^a	11,15 (1,66)	11,15 (1,66)	7,19 (1,07)	4,73 (0,70)
6M2NPh	2,70 ± 0,57 ^a	5,38 (1,99)	5,38 (1,99)	7,17 (2,66)	3,24 (1,20)

^aBejan et al. (2007): 3M2NPh- 3-metil-2-nitrofenol; 4M2NPh- 4-metil-2-nitrofenol; 5M2NPh- 5-metil-2-nitrofenol; 6M2NPh- 6-metil-2-nitrofenol.

În Tabelul II.3.5, alături de valorile estimate cu ajutorul modelelor bazate pe relația dintre structură și reactivitate, sunt prezentate și rapoartele dintre aceste valori și valorile determinate experimental. Aproape în fiecare caz estimările depășesc valorile experimentale. Pentru compușii 4NCAT și 4M5NCAT estimările sunt de 2,5 până la 25 de ori mai mari decât datele experimentale. De asemenea, se pot observa diferențe între valorile estimate pentru nitrocatecoli oferite de software-ul EPI Suite și valorile estimate cu ajutorul modelului care se află la baza construcției acestui program (Kwok și Atkinson, 1995). Diferențele apar datorită incapacității programului EPI Suite de a discrimina poziția liberă cea mai favorabilă adărierii de radicali OH la nucleul benzenic care, după algoritmul de bază, trebuie să dețină cea mai mică sumă a coeficienților electrofili de adărierii Hammett ($\Sigma\sigma^+$) (Brown și Okamoto, 1958; Zetsch, 1982).

II.3.3 IMPLICAȚIILE INTERACȚIUNILOR INTRAMOLECULARE ASUPRA REACTIVITĂȚII ÎN FAZĂ GAZOASĂ

Influența substituenților asupra nucleului aromatic joacă un rol important în interpretarea trendului de reactivitate în fază gazoasă a compușilor aromatici hidroxilați față de radicalii OH. Pozițiile *orto* și *para* relative față de gruparea -NO₂ sunt cele dezactivate de efectul electromer atrăgător de electroni a funcțiunii nitro. **Figura II.3.9** prezintă spectrele IR în fază gazoasă a CAT, 3NCAT și 4NCAT, respectiv a 4MCAT, 5M3NCAT și 4M5NCAT, vibrațiile de alungire a grupărilor -OH fiind marcate.

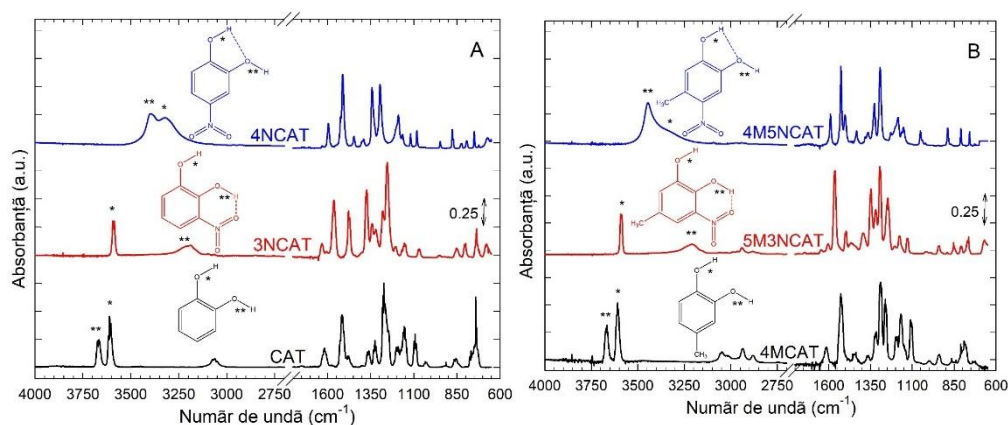


Figura II.3.9: Spectrele IR în fază gazoasă ale (A) (—) CAT, (—) 3NCAT, (—) 4NCAT și (B) (—) 4MCAT, (—) 5M3NCAT, (—) 4M5NCAT. Evidențierea interacțiunilor intramoleculare și a vibrațiilor legăturilor hidroxil-fenolice (Roman et al., 2021b, 2022b).

Prezența legăturilor de hidrogen poate împiedica conjugarea electronilor de tip p neparticipanți ai atomului de O de la gruparea (grupările) -OH implicată (implicate) în formarea acestor interacțiuni intramoleculare. **Figura II.3.11** prezintă efectele electromere așa cum se manifestă în molecula de 3NCAT. Gruparea -NO₂ aflată în poziția 3 pe nucleul aromatic atrage electronii din pozițiile 4 și 2 (*o* și *o'*), respectiv poziția 6 (*p*). Gruparea -OH aflată în poziția 1 activează pozițiile 2 și 6 (*o* și *o'*), respectiv poziția 4 (*-p*). Dacă gruparea -OH aflată în poziția 2 pe nucleul aromatic și implicată în formarea punții de H și-ar manifesta efectul său electromer respingător de electroni, atunci una din stările

de tranziție ar conduce la formarea unei cetone ciclice prin transpoziția atomului de H și pierderea caracterului aromatic al moleculei. În spectrele IR din **Figura II.3.9** nu se observă nici o bandă caracteristică grupării carbonilice (1700-1800 cm^{-1}) la nici unul dintre compușii care au grupări -OH și -NO₂ vicinale.

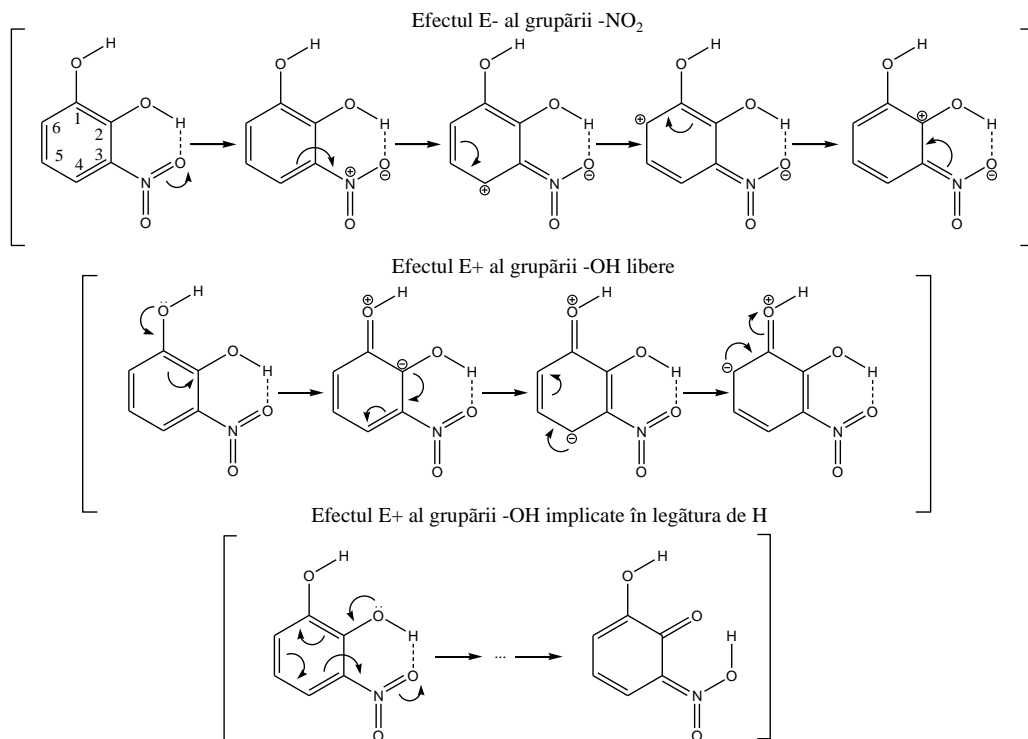


Figura II.3.11: Efectele electromere ale grupărilor -NO₂ și -OH din molecula de 3NCAT (Roman et al., 2021b, 2022b).

Efectele substituenților asupra pozițiilor libere din moleculele studiate, posibile poziții de atac ale radicalilor OH sunt prezentate în **Figura II.3.12**. Grupările hidroxil fenolice pot manifesta efectul electromer datorită disponibilității electronilor p neparticipanți ai atomului de O de a intra în sistemul de conjugare de tip p- π cu electronii nucleului aromatic. Această conjugare extinsă ajută la stabilizarea aductului Ar---OH. Efectele inductive respingătoare de electroni manifestate de grupările -OH fenolice și -CH₃ ajută, de asemenea, la stabilizarea aductului Ar---OH. Reactivitatea în clasa nitroaromatelor este dependentă de

pozițiile de atac libere a radicalilor OH nedeactivate de gruparea $-NO_2$ și variază ușor funcție de efectele substituenților atașați nucleului aromatic. Variațiile sunt în limita a unui ordin de mărime. Comparând reactivitatea 2-nitrofenolului cu cea a metil-2-nitrofenolilor se poate observa o creștere semnificativă a reactivității de la două până la șapte ori în cazul compușilor alchilați. Creșterea de reactivitate poate fi datorată prezenței și poziționării grupei $-CH_3$ (Bejan et al., 2007a).

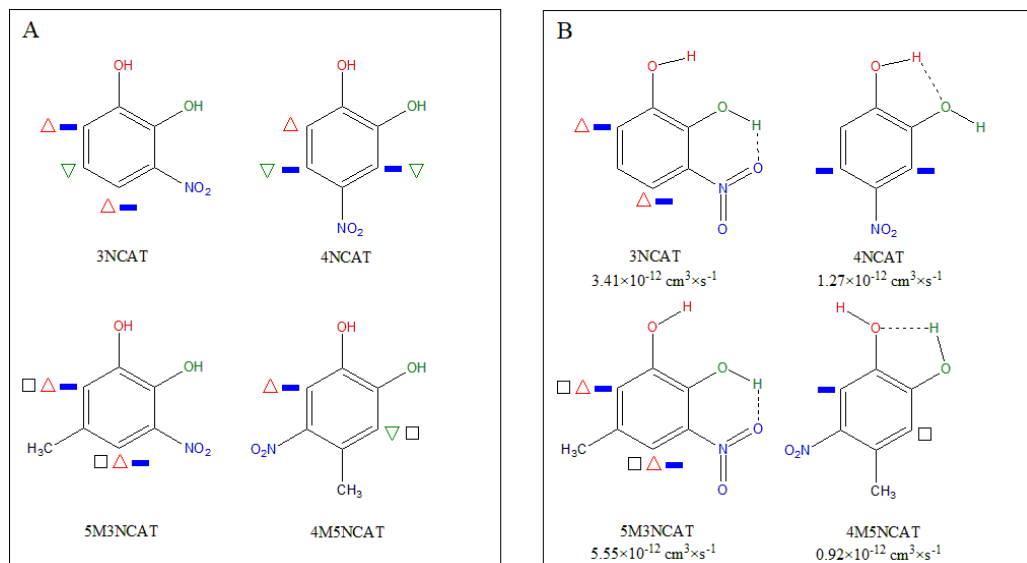


Figura II.3.12: Distribuția efectelor substituenților asupra inelului aromatic în nitrocatecholi investigați: (A) pentru atacul radicalilor OH în (Δ)-poziția activată de hidroxilul fenolic din poziția 1 și (∇) din poziția 2, (\square) în centrul activat inductiv de gruparea $-CH_3$ și (---) în centrul dezactivat de gruparea $-NO_2$; (B) interacțiunile intramoleculare și implicațiile lor asupra efectelor substituenților (Roman et al., 2021b, 2022b).

II.3.4 REVIZUIREA MODELELELOR DE ESTIMARE A REACTIVITĂȚII ÎN FAZĂ GAZOASĂ A VOC-URILOR FAȚĂ DE RADICALII OH

În baza rezultatelor experimentale, a efectelor electronice și a interacțiunilor observate în moleculele nitroaromatelor hidroxilate a fost posibilă revizuirea a două modele de estimare a reactivității compușilor aromatici în fază gazoasă față de radicalii OH, modele dezvoltate de către Kwok și Atkinson (1995) și Jenkin et al. (2018b). Ambele modele sunt bazate pe relația dintre structură și reactivitate și consideră canalul de eliminare a atomului de H și adăția radicalilor OH la

nucleul aromatic ca fiind căile principale de degradare a compușilor monociclici cu caracter aromatic. Modelele pot realiza estimări în privința mecanismelor de oxidare a compușilor aromatici cu radicalii OH prin prisma raportului de ramificare, deoarece acestea permit evaluarea separată a contribuției fiecărui canal de degradare la constanta globală.

În ceea ce privește integrarea datelor experimentale proprii în cele două modele SAR, rezultatele obținute în cadrul prezentei teze de doctorat au permis elaborarea unei propuneri de scoatere din algoritmul de calcul a canalului de eliminare a atomului de H implicat în formarea punții de H și a efectului electromer indus de gruparea donoare de H. Suplimentar, pentru modelul de estimare realizat de către [Jenkin et al. \(2018a\)](#), cu completările aferente pentru compușii aromatici monociclici ([Jenkin et al., 2018b](#)), a fost propus pentru canalul de eliminare a atomului de H de la gruparea -OH liberă introducerea unui nou factor de reactivitate atribuit nucleului aromatic dezactivat F(Ph-dezactivat) egal în valoare absolută cu 0,5 la 298 K (jumătatea din valoarea considerată de referință pentru nucleul aromatic F(Ph) = 1) și a fost recomandată utilizarea valorii de $2,60 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ la 298 K pentru canalul de eliminare a atomului de H de la gruparea fenolică. În baza diferenței de reactivitate observată experimental pentru 4NCAT și 4M5NCAT, posibil datorată efectului destabilizator indus de către grupările alchil asupra intermediarului metilhidroxil-fenoxidic, pentru modelul lui [Jenkin et al. \(2018b\)](#) a fost propus un factor de $\exp(-140/T)$ pentru diminuarea constantei atribuite canalului de eliminare a atomului de H. Introducerea acestor observații în cele două modele conduce la scăderea ponderii canalului de adiție și creșterea ponderii canalului de eliminare a atomului de H la valoarea constantei globale în cazul nitrocatecolilor și nitrofenolilor.

În **Tabelul II.3.6** sunt prezentate estimările inițiale, cele obținute în urma reviziei a celor două modele și aportul canalului de eliminare a atomului de H de

tip fenolic la constanta globală. Aplicarea reviziilor conduce la scăderea valorilor constantei globale de reacție pentru nitrocatecoli și pentru nitrofenoli. În cazul modelului dezvoltat de către Kwok și Atkinson (1995), pentru care nu sunt date valorile coeficienților de substituție electrofilă σ^+ pentru funcțiunea -OH fenolică cu orientare în poziția *meta*, diferențele în urma corecțiilor aplicate sunt minime pentru 3NCAT și 5M3NCAT. Pentru cazurile în care canalele de adiție caracteristice grupei -OH fenolice implicate în legătura de H au fost eliminate, reactivitatea a înregistrat o scădere semnificativă, de până la 93% față de valorile estimate inițial.

Tabelul II.3.6: Valorile constantelor de reacție estimate pentru nitrocatecoli și nitrofenoli utilizând două metode bazate pe relația dintre structură și reactivitate. Comparație între estimările obținute conform metodelor de calcul originale și cele revizuite în baza observațiilor experimentale și structurale (valoarea încadrată între paranteze reprezintă aportul procentual al canalului de eliminare a atomului de H față de constanta globală de reacție) (Roman et al., 2021b, 2022b).

Compus	Estimări originale		Estimări revizuite	
	<i>Kwok și Atkinson (1995)</i>	<i>Jenkin et al., (2018b)</i>	<i>Kwok și Atkinson (1995)</i>	<i>Jenkin et al., (2018b)</i>
	$k_{(OH)} \times 10^{12} \text{ cm}^3 \times \text{molecule}^{-1} \times \text{s}^{-1}$			
3NCAT	4,45 (6,30%)	6,91 (4,04%)	3,05 (4,59%)	3,95 (32,91%)
4NCAT	4,45 (6,30%)	6,91 (4,04%)	0,38 (36,46%)	2,36 (55,01%)
5M3NCAT	8,02 (5,19%)	11,81 (6,05%)	7,88 (3,50%)	6,15 (26,85%)
4M5NCAT	11,29 (3,68%)	16,60 (4,30%)	0,91 (30,26%)	3,53 (27,96%)
3M2NPh	11,15 (2,48%)	4,73 (10,39%)	0,77 (17,62%)	2,00 (17,59%)
4M2NPh	5,38 (5,13%)	3,24 (17,75%)	0,58 (23,41%)	1,41 (24,89%)
5M2NPh	11,15 (2,48%)	4,73 (10,39%)	0,77 (17,62%)	2,00 (17,59%)
6M2NPh	5,38 (5,13%)	3,24 (17,75%)	0,58 (23,41%)	1,41 (24,89%)

Figura II.3.13-A și **Figura II.3.13-B** prezintă corelația dintre valorile estimate cu ajutorul modelelor discutate și a rezultatelor cinetice experimentale față de suma coeficienților de substituție electrofilă calculată conform modelului propus de către Kwok și Atkinson (1995). Se poate observa că o mare parte din norul de puncte din **Figura II.3.13-A** se deplasează către valori pozitive ale parametrului $\Sigma\sigma^+$ în urma aplicării reviziilor (**Figura II.3.13-B**). Această deplasare este specifică scăderii constante de reactivitate atribuite canalului de adiție de radicali OH la nucleul aromatic. Analiza corelațională a datelor

experimentale obținute pentru nitrocatecoli și nitrofenoli cu suma coeficienților de substituție electrofilă a evidențiat o creștere a coeficientului de corelație (r) de la valoarea de 0,157 la valoarea de 0,477 în urma aplicării reviziilor propuse.

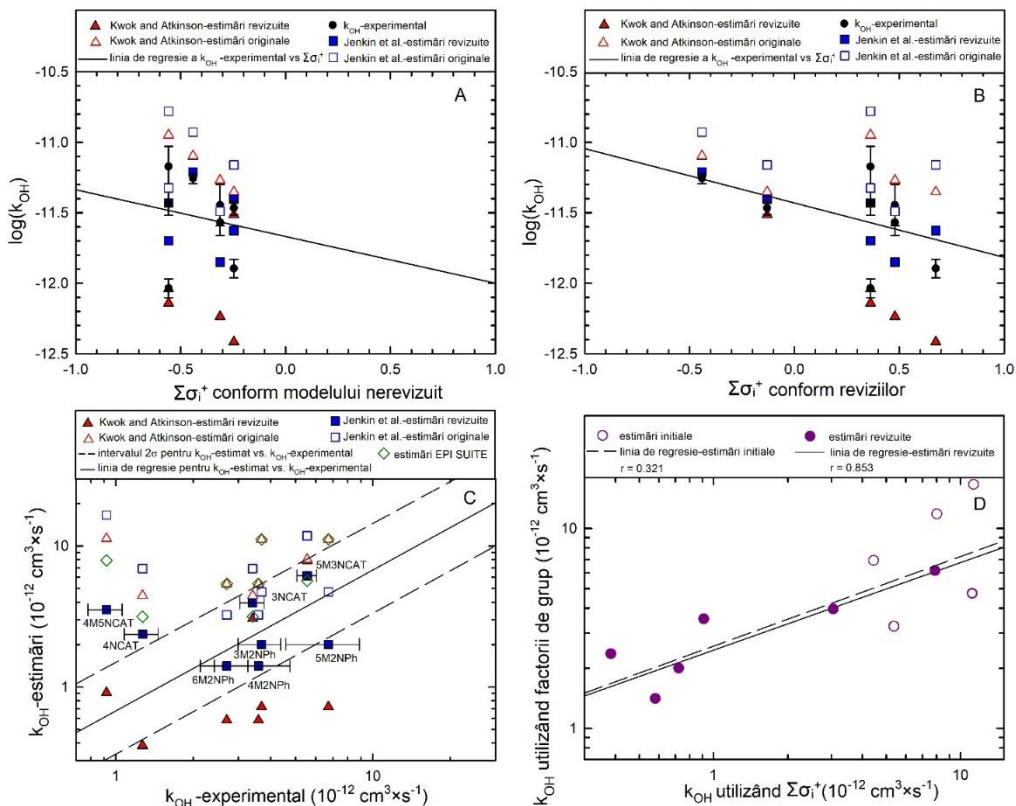


Figura II.3.13: Corelarea constantelor de viteză de reacție în fază gazoasă obținute experimental pentru nitrocatecoli și 2-nitrofenoli față de radicalii OH cu cele rezultate din estimările SAR originale și revizuite (Roman et al., 2021b, 2022b).

În **Figura II.3.13-C** sunt prezentate corelațiile dintre valorile estimate și datele experimentale. Linia de regresie și intervalul de incertitudine de 2σ corespunde regresiei obținute pentru estimările revizuite ale modelului conceput de către Jenkin et al. (2018b). Estimările obținute pentru 2-nitrofenoli și 3-nitrocatecoli în urma modificărilor realizate modelului sunt în limita incertitudinilor valorilor experimentale și în limita de variabilitate a modelului propus. Excepție fac 4NCAT și 4M5NCAT, pentru care modelul în continuare

supraestimează constantele de reactivitate. Un posibil motiv pentru acest lucru poate fi factorul de ajustare a reactivității specifice grupei $-\text{NO}_2$, $R(\Phi)$. Acest factor este 0,024 pentru orientarea adității radicalului OH în pozițiile relative *orto* și *para*, respectiv 0,070 pentru orientarea adității radicalului OH în pozițiile relative *meta* și *ipso*. Din rezultatele experimentale pentru cei 8 compuși nitroaromatici, a fost estimat un coeficient mediu $R(\Phi)$ pentru gruparea $-\text{NO}_2$ de 0,009. Acest coeficient este mult mai mic decât cei utilizați până în prezent (Roman et al., 2022b). În viitor ar trebuie evaluată posibilitatea existenței unor diferențe între valoarea $R(\Phi, \text{NO}_2)$ pentru funcțiunea $-\text{NO}_2$ liberă, respectiv pentru funcțiunea $-\text{NO}_2$ aflată în interacțiunea intramoleculară care manifestă rolul de acceptor de H și care poate avea cu totul alte implicații asupra pozițiilor relative de pe nucleul aromatic. **Figura II.3.13-D** prezintă corelațiile între estimările inițiale și cele revizuite ale modelelor de estimare a reactivității. Pentru estimările noi, coeficientul de corelație este net superior, acesta crescând de la 0,321 inițial la 0,853. O posibilă explicație poate fi atribuită aplicării acelorași corecții care au un impact semnificativ asupra canalului de adție.

Modele care ajută la estimarea reactivității compușilor organici volatili și semi-volatili în fază gazoasă fac posibilă o mai bună înțelegere a proceselor care se petrec în atmosferă. Uneori este extrem de dificilă izolarea compușilor și evaluarea constantelor de viteză de reacție, respectiv a mecanismului de reacție a unui compus prezent în atmosferă. Aceste modelele de estimare pot oferi o perspectivă asupra proceselor de degradare a VOC-urilor în atmosferă. În lipsa datelor cinetice experimentale, estimările pot ajuta la realizarea modelelor de distribuție la scală globală a VOC-urilor, a aerosolilor și a foto-oxidanților atmosferici.

În prezent există multe limitări asociate fenomenelor care se petrec la nivel molecular. În studiile realizate în cadrul tezei s-a reușit evaluarea impactului interacțiunilor intramoleculare observate în cazurile nitrocatecolilor și

nitrofenolilor. Odată cu evaluarea experimentală a unor serii de compuși aromatici monociclici și policiclici cu funcțiuni mixte libere sau cuplate intramolecular, va fi posibilă îmbunătățirea modelelor existente sau dezvoltarea altor modele care să ofere estimări apropiate de rezultatele obținute din studiile efectuate în laborator.

Concluzii generale ale tezei de doctorat

Rezultatele obținute din studiile efectuate pe parcursul stagiului de doctorat au ajutat la extinderea nivelului de cunoaștere în privința reactivității și a mecanismelor de degradare atmosferică a VOC-urilor hidroxiolate cu caracter aromatic generate din reacțiile în fază gazoasă a fracțiilor BTEX, adică a compușilor din clasa fenolilor, catecolilor, 2-nitrofenolilor și nitrocatecolilor. De asemenea, au fost îndeplinite toate obiectivele propuse și a fost atins scopul vizat de prezenta teză de doctorat.

Constantele de viteză determinate în fază gazoasă pentru reacțiile hidrocarburile nitroaromate hidroxiolate cu radicalii OH au ajutat la îmbunătățirea bazelor de date cu privire la reactivitatea VOC-urilor în atmosferă și la posibilitatea de revizuire a modelelor de estimate a reactivității bazate pe relația dintre structură și reactivitate. Investigațiile realizate pentru producții de reacție generați din degradarea fenolului și crezolilor au evidențiat pentru prima dată formarea în fază gazoasă a nitrocatecolilor.

Rezultatele prezentate în această teză pot fi clasificate astfel: (1) măsurători de dezvoltare, validare și calibrare a reactorului ESC-Q-UAIC, a tehnicilor și a metodelor de analiză a proprietăților VOC-urilor și a proceselor desfășurate în fază gazoasă; (2) studiul degradării inițiate de radicalii OH în condiții de atmosferă urbană simulată a hidrocarburilor aromatice hidroxiolate; (3) sinteza și caracterizarea în fază solidă, în soluție și fază gazoasă a unei serii de nitrocatecoli (3-nitrocatecol, 4-nitrocatecol, 5-metil-3-nitrocatecol și 4-metil-5-nitrocatecol); (4) evaluarea constantelor de fotoliză și a constantelor de viteză de reacție în fază gazoasă cu radicalii OH a nitrocatecolilor; (5) propunerea de revizuire a modelelor de estimarea a constantelor de reacție în fază gazoasă a compușilor organici volatili cu radicalii OH.

(1) Analizele realizate pentru VOC-uri cu spectrometrul FT-IR cu drum optic mărit și cu spectrometrul de masă cu timp de zbor și ionizare chimică cu protoni,

analizele realizate pentru materia particulată cu spectrometrul de determinare a distribuției în baza mobilității aerodinamice a aerosolilor și investigațiile actinometrice au condus la următoarele observații:

- Baza de date a secțiunilor eficiente de absorbție în domeniul infraroșu în fază gazoasă a fost completată cu noi valori caracteristice pentru toluen, *p*-xilen, mesitilen și *p*-cimen.
- O nouă metodă gravimetrică de transfer a analiților în fază gazoasă a fost propusă pentru a limita incertitudinile atribuite acestei operațiuni în estimarea concentrației compușilor organici volatili în reactoarele de simulare a condițiilor atmosferice.
- Rezultatele analitice generate cu ajutorul spectrometrului de masă PTR-ToF-MS și a spectrometrului de măsurare a distribuției aerosolilor (SMPS-CPC) au ajutat la evaluarea metodelor de identificare și monitorizare *on line* a concentrațiilor speciilor organice volatile cu diferite funcțiuni și a materiei particulare din atmosferă sau generate din procesele de oxidare a VOC-urilor în reactoarele de simulare a condițiilor atmosferice.
- Studiile și măsurătorile actinometrice au permis determinarea fluxului actinic caracteristic sistemelor de iradiere a reactorului ESC-Q-UAIC. A fost evaluat factorul necesar pentru normalizarea constantelor de fotoliză a VOC-urilor obținute utilizând facilitățile reactorului ESC-Q-UAIC la condițiile relevante pentru troposferă.

(2) Investigațiile în fază gazoasă asupra constantelor de viteză de reacție a radicalilor OH pentru fenol, guaiacol, mechinol și sulfura de dimetil, împreună cu investigațiile realizate pentru identificarea și evaluarea randamentelor de formare a produșilor de reacție generați în urma degradării în fază gazoasă a fenolului, *o*-crezolului și *m*-crezolului au evidențiat următoarele aspecte:

- A fost extinsă baza de date cu informații cinetice relevante pentru degradarea în condiții atmosferice a trei hidrocarburi aromatice hidroxilate.

- Determinarea parametrilor Arrhenius specifici reacției în fază gazoasă a sulfurii de dimetil cu radicalii OH a permis evaluarea unei metode de investigare a dependenței de temperatură a constantelor de viteză de reacție a VOC-urilor utilizând reactorul ESC-Q-UAIC.
- Studiul produșilor de degradare a hidrocarburilor aromatice hidroxilate a evidențiat caracterul de produs secundar al anhidridei maleice pentru care a fost propus un posibil mecanism de formare foto-chimică.
- Analiza spectrelor IR reziduale a arătat faptul că în timpul procesului de oxidare inițiat de radicalii OH în fază gazoasă a fenolilor și a catecolilor sunt formați nitrocatecoli. Semnale caracteristice au fost găsite pentru 4-nitrocatecol și pentru 4-metil-5-nitrocatecol. Studiul prezintă evidențe clare care susțin formarea nitrocatecolilor în fază gazoasă din reacțiile de oxidare a catecolilor.

(3) O serie de patru nitrocatecoli, derivați ai catecolului și 4-metilcatecolului, au fost obținuți utilizând două metode de sinteză. Analizele realizate pentru aceste hidrocarburi nitroaromatice hidroxilate au condus la următoarele observații:

- Din analiza de difracție de raze X pe monocristal s-a observat că în moleculele de nitrocatecol grupările -OH prezintă orientări spațiale identice (*sin-sin*). A fost identificată o legătură intramoleculare stabilită în moleculele de 3NCAT și 5M3NCAT între gruparea -NO₂ și gruparea -OH vicinală.
- Analiza FT-IR în fază gazoasă a evidențiat prezența legăturii de H formată între gruparea -OH și -NO₂ în moleculele de 3NCAT și 5M3NCAT și stabilirea unei legături de H între grupările -OH fenolice în moleculele de 4NCAT și 4M5NCAT. Acest lucru sugerează că prezența grupării -NO₂ conduce la generarea unui moment de dipol permanent în moleculele nitrocatecolilor care favorizează formarea interacțiunilor intramoleculare între substituenți în fază gazoasă.

- Au fost determinate secțiunile eficace de absorbție în fază gazoasă pentru nitrocatecolii studiați. Utilizând două metode de transfer în reactor pentru nitrocatecoli și comparând rezultatele obținute a fost posibilă validarea unei noi ecuații care ajută la corectarea concentrației în fază gazoasă a compușilor organici volatili și semi-volatili datorită partiției acestora în aerosoli.

(4) Evaluarea constantelor de fotoliză și a constantelor de reacție inițiate de radicalii OH în fază gazoasă a nitrocatecolilor au evidențiat următoarele:

- Procesul principal de degradare în condiții atmosferice pentru 3NCAT și 5M3NCAT este fotoliza. Constantele de fotoliză obținute au fost de $(1,53 \pm 0,09) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pentru 3NCAT și de $(1,07 \pm 0,18) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pentru 5M3NCAT. Spectrele IR achiziționate pentru perioada de fotoliză a 3NCAT și 5M3NCAT au evidențiat prezența unui compus cu funcțiune de cetenă. Un mecanism de formare a cetenei, asemănător 2-nitrofenolilor, a fost propus.
- Constantele de reacție în fază gazoasă a nitrocatecolilor cu radicalii OH au valorile (în $10^{-12} \text{ cm}^3 \times \text{s}^{-1} \times \text{molecule}^{-1}$): $k_{(5M3NCAT+OH)} = 5,55 \pm 0,48$, $k_{(3NCAT+OH)} = 3,41 \pm 0,37$, $k_{(4NCAT+OH)} = 1,27 \pm 0,19$ și $k_{(4M5NCAT+OH)} = 0,92 \pm 0,14$.
- Datorită reactivității scăzute în atmosferă a 4NCAT și a 4M5NCAT se poate presupune că principalul proces de eliminare din atmosferă a acestor compuși este depunerea pe cale umedă sau uscată prin partiția în aerosoli.

(5) Comparând constantele de viteză a reacțiilor nitrocatecolilor și nitrofenolilor inițiate de radicalii OH cu valori estimate de către modelele bazate pe structură și reactivitate s-au constatat următoarele:

- Valorile estimate pentru constantele de viteză de reacție sunt sistematic mai mari comparativ cu rezultatele experimentale obținute în prezenta teză de doctorat.
- Diferențele de reactivitate pot fi determinate de prezența legăturii de H între substituenți care împiedică manifestarea efectului electromer respingător de

electroni al grupării (sau grupărilor) -OH. Densitatea de electroni este mai mică în interiorul nucleului aromatic, prin urmare și reactivitatea va înregistra valori mai scăzute.

- Prezența legăturii de H între grupările funcționale ale nitrocatecolilor și nitrofenolilor în fază gazoasă afectează preponderent canalul de adiție a radicalilor OH la nucleul aromatic prin scăderea stabilității aductului Ar-OH.
- Revizia modelelor de estimare a presupus înlăturarea din mecanismul de calcul a efectului electromer caracteristic grupării (grupărilor) -OH implicate în interacțiunea intramoleculară și înlăturarea canalului de eliminare a atomului de H implicat în formarea punții de H de la gruparea -OH. De asemenea, pentru modelul dezvoltat de către [Jenkin et al. \(2018b\)](#) s-a propus utilizarea constantei de grup caracteristice eliminării atomului de H de la gruparea -OH fenolică, $k_{\text{abs}}(\text{Ph-OH})$, de $2,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \times \text{s}^{-1} \times \text{molecule}^{-1}$ și utilizarea unui factor de normalizare specific nucleului aromatic dezactivat, $F(\text{Ph-dezactivat})$, de 0,5. În baza diferenței de reactivitate observată experimental pentru 4NCAT și 4M5NCAT, posibil datorată efectului destabilizator indus de către grupările alchil asupra intermediarului metilhidroxil-fenoxidic, a fost propus pentru modelul lui [Jenkin et al. \(2018b\)](#) un factor de $\exp(-140/T)$ pentru diminuarea constantei atribuite canalului de eliminare a atomului de H.
- A fost evaluat impactul pe care interacțiunile intramoleculare îl manifestă asupra reactivității nitrocatecolilor și nitrofenolilor.
- În urma aplicării reviziilor discutate s-a observat că a crescut aportul canalului de eliminare a atomului de H la constanta globală de reacție a nitrofenolilor și nitrocatecolilor. Noile estimări prezintă un factor de corelație mai bun comparativ cu estimările inițiale, valorile obținute fiind mai apropiate de constantele de viteză determinate experimental.

Bibliografie selectivă

Acerboni, G., Beukes, J. A., Jensen, N. R., Hjorth, J., Myhre, G., Nielsen, C. J., and Sundet, J. K.: Atmospheric degradation and global warming potentials of three perfluoroalkenes, *Atmos. Environ.*, 35, 4113–4123, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00209-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00209-6), 2001.

Alfarra, M. R., Paulsen, D., Gysel, M., Garforth, A. A., Dommen, J., Prévôt, A. S. H., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., and Coe, H.: A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5279–5293, <https://doi.org/10.5194/acp-6-5279-2006>, 2006.

Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds (Monograph 1), <https://doi.org/10.1021/cr00071a004>, 1989.

Atkinson, R., Aschmann, S. M., and Arey, J.: Reactions of hydroxyl and nitrogen trioxide radicals with phenol, cresols, and 2-nitrophenol at $296 \pm 2\text{K}$, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1397–1403, <https://doi.org/10.1021/es00031a018>, 1992.

Bejan, I., Barnes, I., Olariu, R., Zhou, S., Wiesen, P., and Benter, T.: Investigations on the gas-phase photolysis and OH radical kinetics of methyl-2-nitrophenols, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 5686, <https://doi.org/10.1039/b709464g>, 2007.

Berndt, T. and Boge, O.: Gas-phase reaction of OH radicals with benzene: products and mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 4946–4956, <https://doi.org/10.1039/b106667f>, 2001.

Brown, H. and Okamoto, Y.: Electrophilic substituent constants, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4979–4987, 1958.

Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., and Yarwood, G.: The mechanisms of atmospheric oxidation of the aromatic hydrocarbons, Oxford University Press, 566 pp., 2002.

Chen, C.-L., Li, L., Tang, P., and Cocker, D. R.: SOA formation from photooxidation of naphthalene and methylnaphthalenes with m-xylene and surrogate mixtures, *Atmos. Environ.*, 180, 256–264, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.051>, 2018.

Coeur-Tourneur, C., Cassez, A., and Wenger, J. C.: Rate coefficients for the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with 2-methoxyphenol (guaiacol) and related compounds, *J. Phys. Chem. A*, 114, 11645–11650, <https://doi.org/10.1021/jp1071023>, 2010.

Etzkorn, T., Klotz, B., Sørensen, S., Patroescu, I. V., Barnes, I., Becker, K. H., and Platt, U.: Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges, *Atmos. Environ.*, 33, 525–540, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00289-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00289-1), 1999.

Finewax, Z., De Gouw, J. A., and Ziemann, P. J.: Identification and quantification of 4-nitrocatechol formed from OH and NO₃ radical-initiated reactions of catechol in air in the presence of NO_x: implications for secondary organic aerosol formation from biomass burning, *Environ. Sci. Technol.*, 52, 1981–1989, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05864>, 2018.

Frka, S., Šala, M., Brodnik, H., Štefane, B., Kroflič, A., and Grgić, I.: Seasonal variability of nitroaromatic compounds in ambient aerosols: Mass size distribution, possible sources and contribution to water-soluble brown carbon light absorption,

Chemosphere, 299, 134381, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134381>, 2022.

Grira, A., Amarandei, C., Roman, C., Bejaoui, O., Aloui, N., El Dib, G., Arsene, C., Bejan, I. G., Olariu, R. I., Canosa, A., and Tomas, A.: Gas-phase ozone reaction kinetics of C5 –C8 unsaturated alcohols of biogenic interest, *J. Phys. Chem. A*, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c02805>, 2022.

Harrison, M. A. J., Barra, S., Borghesi, D., Vione, D., Arsene, C., and Olariu, R. I.: Nitrated phenols in the atmosphere: A review, *Atmos. Environ.*, 39, 231–248, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.044>, 2005.

Iinuma, Y., Böge, O., and Herrmann, H.: Methyl-nitrocatechols: Atmospheric tracer compounds for biomass burning secondary organic aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 8453–8459, <https://doi.org/10.1021/es102938a>, 2010.

Jenkin, M. E., Valorso, R., Aumont, B., Rickard, A. R., and Wallington, T. J.: Estimation of rate coefficients and branching ratios for gas-phase reactions of OH with aliphatic organic compounds for use in automated mechanism construction, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 9297–9328, <https://doi.org/10.5194/acp-18-9297-2018>, 2018a.

Jenkin, M. E., Valorso, R., Aumont, B., Rickard, A. R., and Wallington, T. J.: Estimation of rate coefficients and branching ratios for gas-phase reactions of OH with aromatic organic compounds for use in automated mechanism construction, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 9329–9349, <https://doi.org/10.5194/acp-18-9329-2018>, 2018b.

Klotz, B., Barnes, I., Becker, K. H., and Golding, B. T.: Atmospheric chemistry of benzene oxide/oxepin, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, 93, 1507–1516, <https://doi.org/10.1039/a606152d>, 1997.

Klotz, B., Sørensen, S., Barnes, I., Becker, K. H., Etkorn, T., Volkamer, R., Platt, U., Wirtz, K., and Martin-Reviejo, M.: Atmospheric oxidation of toluene in a large-volume outdoor photoreactor: In situ determination of ring-retaining product yields, *J. Phys. Chem. A*, 102, 10289–10299, <https://doi.org/10.1021/jp982719n>, 1998.

Klotz, B., Volkamer, R., Hurley, M. D., Andersen, M. P. S., Nielsen, O. J., Barnes, I., Imamura, T., Wirtz, K., Becker, K. H., Platt, U., Wallington, T. J., and Washida, N.: OH-initiated oxidation of benzene part II. Influence of elevated NO_x concentrations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 4399–4411, <https://doi.org/10.1039/b204398j>, 2002.

Kwok, E. and Atkinson, R.: Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update, *Atmos. Environ.*, 29, 1685–1695, [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00069-B](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00069-B), 1995.

Lanzafame, G. M., Srivastava, D., Favez, O., Bandowe, B. A. M., Shahpoury, P., Lammel, G., Bonnaire, N., Alleman, L. Y., Couvidat, F., Bessagnet, B., and Albinet, A.: One-year measurements of secondary organic aerosol (SOA) markers in the Paris region (France): Concentrations, gas/particle partitioning and SOA source apportionment, *Sci. Total Environ.*, 757, 143921, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143921>, 2021.

Lauraguais, A., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., and Coeur, C.: Rate coefficients for the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with a series of methoxylated aromatic compounds, *J. Phys. Chem. A*, 119, 6179–6187, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b03232>, 2015.

Li, X., Hu, M., Wang, Y., Xu, N., Fan, H., Zong, T., Wu, Z., Guo, S., Zhu, W., Chen, S., Dong, H., Zeng, L., Yu, X., and Tang, X.: Links between the optical properties and chemical compositions of brown carbon chromophores in different environments: Contributions and formation of functionalized aromatic compounds, *Sci. Total Environ.*,

786, 147418, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147418>, 2021.

Lin, P., Aiona, P. K., Li, Y., Shiraiwa, M., Laskin, J., Nizkorodov, S. A., and Laskin, A.: Molecular characterization of brown carbon in biomass burning aerosol particles, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 11815–11824, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03024>, 2016.

Malloy, Q. G. J., Nakao, S., Qi, L., Austin, R., Stothers, C., Hagino, H., and Cocker, D. R.: Real-time aerosol density determination utilizing a modified scanning mobility particle sizer aerosol particle mass analyzer system, *Aerosol Sci. Technol.*, 43, 673–678, <https://doi.org/10.1080/02786820902832960>, 2009.

Mapelli, C., Schleicher, J. V., Hawtin, A., Rankine, C. D., Whiting, F. C., Mcelroy, C. R., Roman, C., Arsene, C., Olariu, R. I., Bejan, I. G., and Dillon, T. J.: Atmospheric breakdown chemistry of the new green solvent 2,2,5,5-tetramethylololane via gas-phase reactions with OH and Cl radicals, 1–28, <https://doi.org/https://doi.org/10.5194/acp-2022-446>, 2022.

Mayorga, R. J., Zhao, Z., and Zhang, H.: Formation of secondary organic aerosol from nitrate radical oxidation of phenolic VOCs: Implications for nitration mechanisms and brown carbon formation, *Atmos. Environ.*, 244, 117910, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117910>, 2021.

McGillen, M. R., Carter, W. P. L., Mellouki, A., Orlando, J. J., Picquet-Varrault, B., and Wallington, T. J.: Database for the kinetics of the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 1203–1216, <https://doi.org/10.5194/essd-12-1203-2020>, 2020.

Nozière, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., D'Anna, B., Decesari, S., Finessi, E., Glasius, M., Grgić, I., Hamilton, J. F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C. J., Kourtschev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J. D., Szidat, S., Szmigielski, R., and Wisthaler, A.: The molecular identification of organic compounds in the atmosphere: State of the art and challenges, *Chem. Rev.*, 115, 3919–3983, <https://doi.org/10.1021/cr5003485>, 2015.

Olariu, R. I., Klotz, B., Barnes, I., Becker, K. H., and Mocanu, R.: FT-IR study of the ring-retaining products from the reaction of OH radicals with phenol, o-, m-, and p-cresol, *Atmos. Environ.*, 36, 3685–3697, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00202-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00202-9), 2002.

Olariu, R. I., Barnes, I., Bejan, I., Arsene, C., Vione, D., Klotz, B., and Becker, K. H.: FT-IR product study of the reactions of NO₃ radicals with ortho -, meta -, and para-cresol, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 7729–7738, <https://doi.org/10.1021/es401096w>, 2013.

Piccot, S. D., Watson, J. J., and Jones, J. W.: A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources, *J. Geophys. Res.*, 97, 9897–9912, <https://doi.org/10.1029/92JD00682>, 1992.

Rinke, M. and Zetzsch, C.: Rate constants for the reactions of OH radicals with aromatics: benzene, phenol, aniline, and 1,2,4-trichlorobenzene, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, 88, 55–62, <https://doi.org/10.1002/bbpc.19840880114>, 1984.

Roman, C., Bejan, I., Arsene, C., and Olariu, R. I.: Gas phase infrared absorption cross sections for a series of aromatic compounds in the ESC-Q-UAIC Chamber, in: “Alexandru Ioan Cuza” University Days, Faculty of Chemistry Conference, 27, 2016.

Roman, C., Bejan, I., Arsene, C., and Olariu, R. I.: Gas-phase FT-IR kinetic study of the OH radicals with phenol, in: The 8th Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students (SCSSMD): Abstract in *Acta Chemica Iași*, 25 (1), 103, 2017.

Roman, C., Arsene, C., and Olariu, R. I.: Camera de reacție ESC-Q-UAIC, un instrument analitic adecvat pentru studiul chimiei atmosferei, in: Conferința Națională a Școlilor Doctorale din Consorțiul Universitaria, 2018a.

Roman, C., Arsene, C., Bejan, I., and Olariu, R. I.: Rate coefficient of the gas-phase atmospheric OH radical initiated oxidation of 2-methoxyphenol, in: The 35th National Chemistry Conference, 16, 2018b.

Roman, C., Arsene, C., Bejan, I., and Olariu, R. I.: Temperature dependence kinetic studies by using the newly thermostated ESC-Q-UAIC chamber, in: The 25th International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena, 167, 2018c.

Roman, C., Bejan, I., Arsene, C., and Olariu, R. I.: FTIR and PTR-ToF-MS investigations of gas-phase major ring-retaining products from OH radical initiated reactions with alkylated phenols, in: Scientific communication session of undergraduate, master and PhD students (SCSSMD), 2019.

Roman, C., Roman, T., Bejan, I., Arsene, C., and Olariu, R. I.: Nitrocatecols: Synthesis, characterization and gas phase kinetic results towards reaction with OH radicals, in: The 11th Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students (SCSSMD), XX, 2020a.

Roman, C., Arsene, C., Bejan, I. G., and Olariu, R. I.: Investigations on the gas-phase photolysis and OH radical kinetics of nitrocatechols, in: Scientific communication session of undergraduate, master and PhD students (SCSSMD, Ediția a XII-a), 2021a.

Roman, C., Arsene, C., Bejan, I., and Olariu, R. I.: Revisited SAR parameters derived from newly determinations rate coefficients for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of nitrocatechols, in: Scientific communication session of undergraduate, master and PhD students (SCSSMD, Ediția a XII-a), 2021b.

Roman, C., Roman, T., Arsene, C., Bejan, I. G., and Olariu, R. I.: Gas-phase IR cross-sections and single crystal structures data for atmospheric relevant nitrocatechols, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 265, 120379, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120379>, 2022a.

Roman, C., Arsene, C., Bejan, I. G., and Olariu, R. I.: Investigations into the gas-phase photolysis and OH radical kinetics of nitrocatechols: implications of intramolecular interactions on their atmospheric behaviour, *Atmos. Chem. Phys.*, 22, 2203–2219, <https://doi.org/10.5194/acp-22-2203-2022>, 2022b.

Roman, T., Roman, C., and Ghercă, D.: Crystal structure of 3-nitro and 4-nitrocatechol: Solid-state analysis of semi-volatile compounds, in: The 11th Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students (SCSSMD), XX, 2020b.

Schwantes, R. H., Schilling, K. A., McVay, R. C., Lignell, H., Coggon, M. M., Zhang, X., Wennberg, P. O., and Seinfeld, J. H.: Formation of highly oxygenated low-volatility products from cresol oxidation, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 3453–3474, <https://doi.org/10.5194/acp-17-3453-2017>, 2017.

Smith, D. F., McIver, C. D., and Kleindienst, T. E.: Primary product distribution from the reaction of hydroxyl radicals with toluene at ppb NO_x mixing ratios, *J. Atmos. Chem.*, 30, 209–228, <https://doi.org/10.1023/A:1005980301720>, 1998.

Smith, D. F., Kleindienst, T., and McIver, C.: Primary product distribution from the

reaction of OH with m-, p-xylene, 1,2,4- and 1,3,5-trimethylbenzene, *J. Atm. Chem.*, 34, 339–364, 1999.

Sørensen, M., Hurley, M. D., Wallington, T. J., Dibble, T. S., and Nielsen, O. J.: Do aerosols act as catalysts in the OH radical initiated atmospheric oxidation of volatile organic compounds?, *Atmos. Environ.*, 36, 5947–5952, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00766-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00766-5), 2002.

Srivastava, D., Vu, T. V., Tong, S., Shi, Z., and Harrison, R. M.: Formation of secondary organic aerosols from anthropogenic precursors in laboratory studies, *Clim. Atmos. Sci.*, 5, 22, <https://doi.org/10.1038/s41612-022-00238-6>, 2022.

Zaytsev, A., Koss, A. R., Breitenlechner, M., Krechmer, J. E., Nihill, K. J., Lim, C. Y., Rowe, J. C., Cox, J. L., Moss, J., Roscioli, J. R., Canagaratna, M. R., Worsnop, D. R., Kroll, J. H., and Keutsch, F. N.: Mechanistic study of the formation of ring-retaining and ring-opening products from the oxidation of aromatic compounds under urban atmospheric conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 15117–15129, <https://doi.org/10.5194/acp-19-15117-2019>, 2019.

Zetzsch, C.: Predicting the rate of OH-addition to aromatics using σ^+ -electrophilic substituents constants for mono- and polysubstituted benzene, in: XIth Informal Conference on Photochemistry, Stanford, California, 27. 6. - 1. 7, 1982.

Lista contribuțiilor personale din teză

Articole științifice publicate *in extenso* în reviste cotate Web of Science cu factor de impact

1. [Roman, C.](#), Roman, T., Arsene, C., Bejan, I. G., and Olariu, R. I.: Gas-phase IR cross-sections and single crystal structures data for atmospheric relevant nitrocatechols, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 265, 120379, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120379>
Factor de impact: **4,831** – zona roșie.
2. [Roman, C.](#), Arsene, C., Bejan, I. G., and Olariu, R. I.: Investigations into the gas-phase photolysis and OH radical kinetics of nitrocatechols: implications of intramolecular interactions on their atmospheric behaviour, *Atmos. Chem. Phys.*, 22, 2203–2219, **2022**.
<https://doi.org/10.5194/acp-22-2203-2022>
Factor de impact: **7,197** – zona roșie.
3. Grira, A., Amarandei, C., [Roman, C.](#), Bejaoui, O., Aloui, N., El Dib, G., Arsene, C., Bejan, I. G., Olariu, R. I., Canosa, A., and Tomas, A.: Gas-phase ozone reaction kinetics of C5–C8 unsaturated alcohols of biogenic interest, *J. Phys. Chem. A*, **2022**.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c02805>
Factor de impact: **2,994** – zona galbenă.

Articole științifice publicate în versiunea de *preprint* neindexate Web of Science, fără factor de impact

1. Mapelli, C., Schleicher, J. V., Hawtin, A., Rankine, C. D., Whiting, F. C., Mcelroy, C. R., [Roman, C.](#), Arsene, C., Olariu, R. I., Bejan, I. G., and Dillon, T. J.: Atmospheric breakdown chemistry of the new green solvent 2,2,5,5-tetramethyloxolane via gas-phase reactions with OH and Cl radicals, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* [preprint], 1–28, **2022**.
<https://doi.org/https://doi.org/10.5194/acp-2022-446>

Participări la conferințe și manifestări științifice

Comunicări orale

1. Olariu, R. I., [Roman, C.](#), Bejan, I., and Arsene, C.: ESC-Q-UAIC chamber, a proper analytical tool for the estimation of infrared absorption cross sections for selected volatile organic compounds in the gas phase, in: 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE 2017), **2017**.
2. [Roman, C.](#), Arsene, C., and Olariu, R. I.: Camera de reacție ESC-Q-UAIC, un instrument analitic adecvat pentru studiul chimiei atmosferei, in: Conferința Națională a Școlilor Doctorale din Consorțiul Universitaria, **2018**.
3. [Roman, C.](#), Bejan, I., Arsene, C., and Olariu, R. I.: FTIR and PTR-ToF-MS investigations of gas-phase major ring-retaining products from OH radical initiated

reactions with alkylated phenols, in: Scientific communication session of undergraduate, master and PhD students (SCSSMD, Ediția a X-a), **2019**.

4. [Roman, C.](#), Arsene, C., and Olariu, R. I.: Studiul formării aerosolilor organici secundari de la foto-oxidarea atmosferică a 1,2-dihidroxi(alchil)benzenilor inițiată de radicalii OH în condiții controlate de NO_x, in: Conferința Școlilor Doctorale din Consorțiul Universitaria, Ed. a-II-a, 23, **2019**.
5. [Roman, C.](#), Roman, T., Bejan, I., Arsene, C., and Olariu, R. I.: Nitrocatecols: Synthesis, characterization and gas phase kinetic results towards reaction with OH radicals, in: Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students (SCSSMD, Ediția a XI-a), **2020**.
6. [Roman, C.](#), Arsene, C., Bejan, I., and Olariu, R. I.: Revisited SAR parameters derived from newly determinations rate coefficients for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of nitrocatechols, in: Scientific communication session of undergraduate, master and PhD students (SCSSMD, Ediția a XII-a), **2021**.

Postere

1. [Roman, C.](#), Bejan, I., Arsene, C., and Olariu, R. I.: Gas phase infrared absorption cross sections for a series of aromatic compounds in the ESC-Q-UAIC Chamber, in: “Alexandru Ioan Cuza” University Days, Faculty of Chemistry Conference, 27, **2016**.
2. [Roman, C.](#), Bejan, I., Arsene, C., and Olariu, R. I.: Gas-phase FT-IR kinetic study of the OH radicals with phenol, in: Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students (SCSSMD, Ediția a VIII-a):Abstract in Acta Chemica Iași, 25 (1), 103, **2017**.
3. [Roman, C.](#), Arsene, C., Bejan, I., and Olariu, R. I.: Rate coefficient of the gas-phase atmospheric OH radical initiated oxidation of 2-methoxyphenol, in: The 35th National Chemistry Conference, 16, **2018**.
4. [Roman, C.](#), Arsene, C., Bejan, I., and Olariu, R. I.: Temperature dependence kinetic studies by using the newly thermostated ESC-Q-UAIC chamber, in: The 25th International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena, 167, **2018**.
5. [Roman, C.](#), Bejan, I., Arsene, C., and Olariu, R. I.: PTR-ToF-MS data interpretation for gas phase VOCs measurements using the ESC-Q-UAIC atmospheric simulation chamber facility, in: Scientific communication session of undergraduate, master and PhD students (SCSSMD, Ediția a X-a), **2019**.
6. Roman, T., [Roman, C.](#), and Ghercă, D.: Crystal structure of 3-nitro and 4-nitrocatechol: Solid-state analysis of semi-volatile compounds, in: Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students (SCSSMD, Ediția a X-a), **2020**.
7. [Roman, C.](#), Arsene, C., Bejan, I. G., and Olariu, R. I.: Investigations on the gas-phase photolysis and OH radical kinetics of nitrocatechols, in: Scientific communication session of undergraduate, master and PhD students (SCSSMD, Ediția a XII-a), **2021**.