

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

**Studiul degradării atmosferice a unor esteri
nesaturați**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

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

Student doctorand,
Chimist **Ciprian-Paul MĂIREAN**

Septembrie 2025

Mulțumiri

Prin aceste rânduri doresc să îmi exprim, cu sinceritate și recunoștință, profunda apreciere față de cei care mi-au fost alături în parcursul meu doctoral, un drum care a însemnat atât căutare, cât și creștere, atât cercetare științifică, cât și transformare personală.

Îi sunt recunoscător domnului Prof. univ. dr. habil. Romeo-Iulian Olariu, coordonatorul lucrării mele de doctorat, pentru oportunitatea de a face parte din grupul său de cercetare, dar mai ales pentru încrederea, susținerea și îndrumarea oferite cu generozitate de-a lungul anilor. Îmi amintesc cu claritate prima noastră întâlnire, când m-a întrebat sincer dacă sunt pregătit să fac acest pas, avertizându-mă că drumul nu va fi ușor. Și așa a fost, însă datorită îndrumării și sprijinului său constant, am reușit să depășim provocările întâmpinate și să parcurgem această cale dificilă, ajungând la final cu fruntea sus. Sper că rezultatele colaborării noastre reflectă eforturile și dedicarea noastră comună. Sunt profund recunoscător pentru tot ce am învățat de la dumnealui, pentru răbdare, pentru provocările constructive și pentru exemplul de rigoare și integritate pe care mi l-a oferit.

Adresez mulțumiri deosebite membrilor comisiei de îndrumare și integritate academică: doamnei Prof. univ. dr. habil. Cecilia Arsene, domnului Conf. univ. dr. Iustinian-Gabriel Bejan și domnului Prof. univ. dr. habil. Cezar Florin Catrinescu. Le mulțumesc pentru sfaturile valoroase, pentru sprijinul oferit, pentru exigența binevoitoare și pentru timpul acordat în vederea formării mele.

Îi mulțumesc în mod special domnului dr. Roman Claudiu, coleg și îndrumător apropiat, pentru sprijinul și ajutorul constant, pentru discuțiile aplicative și pentru exemplul personal de implicare și profesionalism care m-a însoțit în fiecare etapă a cercetării mele.

Doresc să îi adresez mulțumiri domnului Conf. univ. dr. Adrian Florin Șpac, cel care a avut un rol esențial în începutul acestui parcurs. Într-un moment de incertitudine și ezitare, domnia sa a fost cel care, printr-un simplu gest, o întrebare pusă la momentul potrivit, a reușit să-mi schimbe parcursul profesional.

Apreciez în mod sincer colegialitatea și frumoasa colaborare din cadrul *Centrului Integrat de Studii în Știința Mediului pentru Regiunea de Dezvoltare Nord-Est (CERNESIM)*. Le mulțumesc tuturor celor care au făcut parte din această experiență, pentru sprijinul acordat, pentru momentele împărtășite și

pentru atmosfera de echipă care a dat sens muncii noastre: dr. Tiberiu Roman, dr. Giorgia Negru, dr. Laurențiu Șoroagă, dr. Cornelia Niță (Amarandei), drd. Ana-Maria Rusu (Vasilache) și drd. Cristina Iancu.

Îi sunt profund recunoscător lui Dr. Andrei Ciucă, pentru prietenia, înțelegerea, sfaturile și sprijinul pe care mi le-a oferit, în special la începutul acestor studii.

Mulțumirile mele cele mai calde se îndreaptă către familia mea. Îi sunt profund recunoscător soției mele, Cornelia, pentru răbdarea, susținerea și înțelegerea de care a dat dovadă necondiționat în toți acești ani. Prezența ei a fost sprijin și echilibru în momentele de îndoială și sursă de bucurie în clipele de reușită. Emilia și Ștefan, dragii mei copii, deși poate prea mici pentru a înțelege pe deplin acest drum, mi-ați fost lumină și motivație. Zâmbetele voastre, îmbrățișările voastre și bucuria sinceră pe care o aduceți în viața mea m-au învățat cel mai important lucru: că orice realizare capătă sens atunci când este împărtășită cu cei dragi.

Le mulțumesc din suflet mamei și tatălui meu pentru credința pe care au avut-o în mine încă dinainte ca eu să o am pe deplin. De asemenea, le mulțumesc fraților mei pentru susținere, încurajare și pentru că mi-au fost mereu aproape, fiecare în felul lui, nu v-ați oprit niciodată din a-mi fi sprijin.

Lor le datorez începutul acestui drum și puterea de a-l duce la bun sfârșit. Vă mulțumesc tuturor!

Recunoașterea suportului financiar

Activitățile practice aferente prezentei lucrări au fost desfășurate utilizând infrastructura disponibilă în cadrul Centrului CERNESIM al Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași.



Proiect RECENT AIR, MySMIS-127324

Autorul aduce mulțumiri companiei Merck România pentru furnizarea gratuită a compușilor Z3HH, Z3H3MeB, Z3HBz și Z3HZ3H.

Lista proiectelor de cercetare care au susținut financiar partea experimentală a acestei lucrări:

PNIII-P2-2.1-PED2021-4119 (SOA-REACTOR)

PN-III-P4-PCE2021-0673 (ATMO-SOS)

H2020-INFRAIA-2020 - 101008004 (ATMO-ACCESS)

CUPRINS

INTRODUCERE.....	1
CAPITOLUL I. STUDIU DE LITERATURĂ.....	9
I.1. Esterii nesaturați în atmosferă	9
I.2. Esterii <i>cis</i> -3-hexenilici.....	11
I.2.1. Formiat de <i>cis</i> -3-hexenil	15
I.2.2. Acetat de <i>cis</i> -3-hexenil	17
I.2.3. Izobutirat de <i>cis</i> -3-hexenil	19
I.2.4. 3-metil-butanoat de <i>cis</i> -3-hexenil	20
I.2.5. Hexanoat de <i>cis</i> -3-hexenil	21
I.2.6. Benzoat de <i>cis</i> -3-hexenil.....	22
I.2.7. <i>cis</i> -3-hexenoat de <i>cis</i> -3-hexenil	23
I.3. Degradarea atmosferică a esterilor nesaturați.....	24
I.3.1. Reactivitatea față de radicalii OH.....	26
I.3.2. Reactivitatea față de radicalii NO ₃	27
I.3.3. Reactivitatea față de ozon (ozonul troposferic)	28
I.3.4. Reactivitatea față de atomii de Cl.....	29
I.4. Modele de estimare a reactivității în fază gazoasă cu radicalii OH bazate pe relația dintre structură și reactivitate.....	30
I.4.1. Modelul lui Kwok și Atkinson.....	31
I.4.2. Modelul lui Jenkin	31
I.4.3. Canalul de eliminare a atomilor de hidrogen (H-eliminare).....	32
I.4.4. Adăția radicalilor OH în viziunea metodologiilor SAR discutate	34
I.5. Modele de estimare a reactivității în fază gazoasă cu ozonul bazate pe relația dintre structură și reactivitate.....	37
I.5.1. Modelul Atkinson și Carter.....	38
I.5.2. Modelul McGillen	38
I.5.3. Modelul lui Calvert.....	41
I.5.4. Modelul lui Jenkin	41
I.6. Metode computerizate de calcul a reactivității în fază gazoasă.....	41
I.6.1. EPI Suite-AOPWIN software	41
I.7. Metode experimentale și instrumentale utilizate în studiile de degradare atmosferică.....	42
I.7.1. Camerele de reacție și instrumente analitice utilizate în studiul chimiei atmosferei.....	44
I.7.1.1. Reactorul ESC-Q-UAIC	45
I.7.1.2. Spectroscopie FT-IR. Spectrometrul IR cu drum optic mărit	48
I.7.1.3. Analiza particulelor. Discriminatorul și numărătorul de particule.....	49
I.8. Direcții de cercetare identificate și obiectivele tezei de doctorat	50
CAPITOLUL II. CONTRIBUȚII PERSONALE	53
II.1. Studiile cinetice în fază gazoasă în atmosferă simulată utilizând camera de reacție ESC-Q-UAIC	53
II.2. Determinarea constantei de viteză de reacție în fază gazoasă a acetatului de n-butil cu radicalii OH	53

II.2.1. Monitorizarea reacției de degradare a acetatului de n-butil cu ajutorul sistemului PTR-MS.....	59
II.3. Determinarea constantelor de fotoliză și a constantelor de viteză de reacție față de radicalii OH în fază gazoasă pentru o serie de esteri <i>cis</i> -3-hexenilici.....	62
II.3.1. Evaluarea frecvențelor de fotoliză a esterilor <i>cis</i> -3-hexenilici	63
II.4. Evaluarea constantelor de reacție în fază gazoasă a esterilor <i>cis</i> -3-hexenilici cu radicalii OH.....	65
II.4.1. Variația reactivității cu radicalii OH în seria esterilor <i>cis</i> -3-hexenilici .	76
II.4.2. Estimarea reactivității esterilor <i>cis</i> -3-hexenilici cu radicalii OH pe baza relației dintre structură și reactivitate conform modelelor SAR	81
II.4.3. Evaluarea gradului de formare a aerosolilor organici secundari în urma oxidării esterilor nesaturați de către radicalii OH în condiții de atmosferă simulată.....	87
II.4.3.1. Acetat de <i>cis</i> -3-hexenil + OH (Low NO _x)	87
II.4.3.2. Acetat de <i>cis</i> -3-hexenil + OH (High NO _x).....	93
II.4.3.3. Discuții privind formarea aerosolilor organici secundari în urma reacție acetatului de <i>cis</i> -3-hexenil în diferite concentrații de NO _x	94
II.4.4. Implicații atmosferice.....	96
II.4.5. Concluzii	98
II.5. Studii cinetice pentru evaluarea constantelor de viteză a reacției de ozonoliză în fază gazoasă a esterilor <i>cis</i> -3-hexenilici.....	99
II.5.1. Determinarea constantelor cinetice de viteză pentru reacțiile esterilor <i>cis</i> -3-hexenilici cu ozonul în fază gazoasă.....	101
II.5.2. Variația reactivității în fază gazoasă pentru reacțiile ozonului cu esterii <i>cis</i> -3-hexenilici.....	113
II.5.3. Estimarea reactivității esterilor <i>cis</i> -3-hexenilici cu ozonul conform modelelor SAR.....	115
II.5.4. Implicații atmosferice ale reacțiilor în fază gazoasă a ozonului cu esterii <i>cis</i> -3-hexenilici.....	118
II.5.5. Potențialul de creare fotochimică a ozonului (POCP – Photochemical Ozone Creation Potential).....	121
II.5.6. Concluzii	121
III. CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE CERCETARE	123
BIBLIOGRAFIE.....	127

INTRODUCERE

În atmosfera Pământului ajung numeroși compuși organici volatili care nu fac parte din compoziția sa naturală (Graedel et al., 1986; Hobbs, 2000). Aceștia suferă procese de oxidare fie aproape de sursa de emisie, fie în straturile superioare. Atmosfera acționează ca un mediu oxidant, eliminând acești compuși prin reacții cu radicalii troposferici și sub influența radiației solare (Burkholder et al., 2015). Reacțiile atmosferice sunt complexe și depind de structura chimică a compușilor, condițiile meteorologice, prezența aerosolilor și capacitatea radiativă (IPCC, 2013). Deși există reacții nocturne inițiate de radicalii NO_3 , fotochimia este o forță majoră în procesele atmosferice (Kiendler-Scharr et al., 2023). Radiația solară, în funcție de lungimea de undă, generează radicali care declanșează reacții de oxidare și influențează compoziția atmosferei.

Majoritatea activităților din viața de zi cu zi au ca rezultat eliberarea de specii organice în atmosferă. Deplasările cu mașina, întreținerea gospodăriilor, pregătirea hranei zilnice, petrecerea timpului cu prietenii la un grătar, întreținerea peluzei/gazonului, cultivarea nutrețurilor vegetale pentru animale și chiar procesele simple esențiale vieții au ca efect emisii semnificative de compuși organici în atmosferă (COV) (Fraser et al., 1998; Fortmann et al., 1998; Kirstine et al., 1998; Fall et al., 1999; Andreae și Merlet, 2001; Barker et al., 2006). Vegetația eliberează la rândul ei cantități mari de COV, mai ales în procesele de evoluție și degradare (Finlayson-Pitts și Pitts, 2000). Emisiile de compuși organici volatili biogeni depășesc cu un ordin de mărime pe cele ale compușilor organici volatili datorate activităților umane (Guenther et al., 2012).

Studiile în fază gazoasă necesită infrastructură adecvată. Camerele de simulare atmosferică sunt esențiale pentru cercetarea reacțiilor chimice și

fizice în atmosferă. Acestea permit controlul compușilor și al parametrilor oxidativi, facilitând analiza formării și evoluției poluanților ([Kiendler-Scharr et al., 2023](#)). Ele permit studierea interacțiunii dintre COV, radiația solară și condițiile meteorologice, contribuind la identificarea surselor de emisii și la elaborarea de scenarii și prognoze.

OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Teza de doctorat cu tema „*Studiul degradării atmosferice a unor esteri nesaturați*”, are la bază obiectivele:

- i) investigarea unei serii de șapte esteri ai *cis*-3-hexenilului: formiat, acetat, izobutirat, 3-metil butanoat, hexanoat, *cis*-3-hexenoat respectiv benzoat;
- ii) determinarea coeficienților de viteză pentru reacțiile esterilor de *cis*-3-hexenil cu radicalii OH, respectiv ozonul;
- iii) evaluarea impactului degradării atmosferice a esterilor de *cis*-3-hexenil lor asupra atmosferei;
- iv) estimarea timpilor medii de viață atmosferică ai acestor esteri;
- v) evaluarea potențialului lor de a contribui la formarea ozonului troposferic;
- vi) aplicarea și evaluarea metodelor SAR (Structure–Activity Relationship) pentru estimarea constantelor de viteză, prin comparație cu datele experimentale;
- vii) extinderea cunoștințele existente privind comportamentul atmosferic al acestor compuși.

Teza de doctorat are conținutul distribuit în 165 pagini și include 57 figuri și 28 tabele. Rezultatele prezentate constituie subiectul a două articole științifice publicate în calitate de autor principal în jurnale cu factor de impact

(2,7 și 2,7), situate în cvartila Q2 (galben) în baza de date Web of Science (Măirean et al., 2024; 2025). Parte dintre rezultate au fost diseminate în cadrul unor conferințe organizate la nivel național (4).

PARTEA A II-A: CONTRIBUȚII PERSONALE

II.1 PARTE EXPERIMENTALĂ

I.7.1.1. Reactorul ESC-Q-UAIC

Camera de simulare atmosferică ESC-Q-UAIC are o capacitate cilindrică de 760 ± 2 litri și este compusă din trei tuburi de cuarț unite prin două flanșe interne, cu un diametru de 0,488 metri și o lungime totală de 4,2 metri. (**Figura I.17.**). Reactorul este închis la capete cu alte două flanșe din aluminiu. Flanșa principală (de admisie) este echipată cu un manometru pentru monitorizarea presiunii și un termocuplu pentru măsurarea temperaturii din interiorul camerei. Pe flanșele exterioare sunt montate oglinzile care formează sistemul de multireflexie de tip White, având un drum optic maxim de $492 \pm 0,2$ metri în domeniul IR.



Figura I.17. Camera de reacție ESC-Q-UAIC și flanșa de admisie a camerei de reacție

Având în vedere că instrumentul analitic central este un spectrometru IR, nivelul vaporilor de apă din camera trebuie să fie extrem de scăzut. Trecerea fascicului de radiație IR în camera de reacție se realizează prin

două fante echipate cu o fereastră de KBr transparentă pentru radiația din domeniul infraroșu. Ferestrele prin care radiația IR pătrunde în reactor sunt confecționate din KBr. Evacuarea și curățarea camerei se efectuează prin intermediul unei pompe de vid care asigură o presiune minimă de 1×10^{-3} mbar și un debit de 55 m³/h. Aerul uscat (punct de rouă $\sim -70^{\circ}\text{C}$) introdus în incinta camerei de reacție provine fie de la o butelie cu aer comprimat, fie este generat cu ajutorul unui compresor.

Energia necesară desfășurării reacțiilor fotolitice este asigurată de un ansamblu de 64 de lămpi distribuite uniform în jurul tuburilor de cuarț: 32 de lămpi superactinice de tip Philips TL-DK 36W, utilizate pentru fotoliza în domeniul vizibil ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$), și 32 de lămpi germicide de tip Philips UV-C TUV 30W/G30 T8, destinate fotolizei în domeniul UV ($\lambda_{\text{max}} = 253,7 \text{ nm}$). Pentru asigurarea omogenizării amestecului gazos de reacție, sunt utilizate două ventilatoare cu palete din teflon, montate în interiorul camerei de reacție: unul poziționat pe flanșa externă principală și celălalt pe una dintre cele două flanșe interioare.

I.7.1.2. Spectroscopie FT-IR. Spectrometrul IR cu drum optic mărit

Spectrofotometrul FT-IR de înaltă rezoluție Bruker, model Vertex 80 (**Figura I.20.**), este utilizat pentru studiile de atmosferă simulată. Acesta este conectat la reactorul ESC-UAIC printr-un sistem optic de oglinzi, care direcționează radiația infraroșie în interiorul camerei reactorului, facilitând monitorizarea în timp real a analiților în fază gazoasă. Spectrofotometrul FT-IR utilizează radiația din domeniul infraroșu pentru identificarea și cuantificarea reactanților organici prezenți în faza gazoasă, prin aplicarea legii de absorbție Lambert-Beer. Această tehnică permite o discriminare precisă a compușilor analizați, contribuind la o înțelegere detaliată a proceselor chimice care au loc în atmosferă.



Figura I.20. Spectrofotometrul FT-IR de rezoluție înaltă Bruker, model Vertex 80

Radiația infraroșie este generată de un filament din carbură de siliciu, provenind fie de la o sursă internă MIR, fie de la o sursă externă Globar. Divizorul de fascicul este realizat dintr-o fereastră transparentă pentru radiația IR, confecționată din bromură de potasiu. Lângă spectrofotometru este amplasată o cutie de cuplare cu reactorul ESC-Q-UAIC, care conține detectorul extern MCT (Mercur-Cadmium-Telur), funcțional la temperatura azotului lichid, precum și un sistem optic de oglinzi ce direcționează fasciculul IR în camera de reacție.

Spectrele IR obținute în general prin compunerea a 114 interferograme sunt înregistrate cu o rezoluție spectrală de 1 cm^{-1} , la o frecvență de achiziție de 60 kHz, în domeniul $700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. În această configurație, timpul necesar pentru achiziția unui spectru IR este de 60 de secunde. La începutul fiecărui experiment, se înregistrează spectrul de referință (*background*), compus din 524 de interferograme, precum și un spectru de control, utilizat pentru a evalua prezența compușilor organici volatili în reactor.

I.7.1.3. Analiza particulelor. Discriminatorul și numărătorul de particule

Scanning Mobility Particle Sizer - Condensation Particle Counter (**Figura I.21.**), cunoscut sub denumirea de SMPS, este un contor de particule cuplat cu un clasificator de masă, care ajută la identificarea distribuției numerice a aerosolilor formați, ținând cont de masa acestora (utilizând o sursă închisă de ionizare). Instrumentul este esențial în monitorizarea fazelor de formare a aerosolilor organici secundari.

Discriminatorul de particule este echipat cu un analizor TSI, capabil să separe aerosoli cu diametre cuprinse între 1 și 982 nm. În interiorul acestui sistem se află o tijă metalică prin care circulă un curent electric, iar variațiile de tensiune din conductor facilitează separarea particulelor încărcate electrostatic din proba de gaz. Procesul de separare utilizează o sursă radioactivă bazată pe izotopi de ^{85}Kr , având o activitate inițială de 370 MBq.

După separare, contorul de particule TSI, model 3787, oferă informații privind numărul de particule din sistemul gazos, utilizând o sursă de lumină și un detector optic. Contorul poate funcționa în două configurații, la un debit de prelevare de 0,6 L/min și 1,5 L/min. Domeniul de diametre detectabile depinde de setările instrumentului și de limitările acestuia.



Figura I.21. Discriminatorul și numărătorul de particule SMPS-CPC (producător TSI, SUA)

Distribuțiile particulelor formate în reactorul ESC-Q-UAIC sunt înregistrate online la un debit de prelevare de 0,6 L/min și un debit de diluție

de 2,7 L/min, la fiecare 110 secunde, cu o pauză de 10 secunde între probe. Această setare permite evaluarea aerosolilor cu diametre cuprinse între 16,3 nm și 710,5 nm, pentru o gamă de concentrații de $0,2\text{--}15,0 \times 10^{13}$ molecule cm^{-3} . Pe baza distribuțiilor de particule în funcție de diametru și a concentrațiilor numerice asociate, se poate determina volumul total și, implicit, masa totală a aerosolilor formați în condițiile experimentale stabilite pentru reactorul ESC-Q-UAIC.

II.1. Studiile cinetice în fază gazoasă în atmosferă simulată utilizând camera de reacție ESC-Q-UAIC

Procedura pentru un experiment tipic a implicat următoarele etape:

- 1) Introducerea compușilor în reactor;
- 2) Omogenizarea amestecului gazos;
- 3) Determinarea pierderii la perete;
- 4) Determinarea constantei de fotoliză;
- 5) Inițierea reacției în fază gazoasă.

II.2. Determinarea constantei de viteză de reacție în fază gazoasă a acetatului de *n*-butil cu radicalii OH

Primul studiu desfășurat în condiții de atmosferă controlată a vizat determinarea experimentală a constantei de viteză pentru reacția acetatului de *n*-butil (*n*-BuAc) cu radicalii OH (Măirean et al., 2020). Acest studiu a vizat validarea protocolului experimental pentru degradarea esterilor în condiții de atmosferă controlată.

Acetatul de *n*-butil a fost ales ca model datorită abundenței studiilor existente realizate de diverse grupuri de cercetare, care dispun de infrastructuri complementare pentru analiza reactivității compușilor organici volatili în fază

gazoasă (Hartmann et al., 1986; Wallington et al., 1988; Williams et al., 1993; Ferrari et al., 1996; Picquet et al., 1998).

Din punct de vedere metodologic, s-a utilizat metoda cinetică relativă pentru determinarea constantei de viteză a reacției dintre *n*-BuAc și radicalii OH în fază gazoasă. Experimentele au fost efectuate în camera ESC-Q-UAIC, la o temperatură de (298 ± 2) K și o presiune de (1000 ± 5) mbar, utilizând aer sintetic. Compușii de referință selectați pentru acest studiu au fost acroleina, *p*-xilenul, benzenul și di-metil eterul (DME).

Dependențele cinetice ale reacției în fază gazoasă a radicalilor OH cu *n*-BuAc față de compușii de referință utilizați în acest studiu obținute experimental prin analiza spectrală FT-IR, sunt prezentate în **Figura II.3**. Studiul comparativ al datelor obținute (Tabelul II.1) în prezentul studiu cu datele din literatură (Tabelul II.2.) evidențiază faptul că valorile constantelor de viteză pentru reacția acetatului de *n*-butil cu radicalii OH sunt în bună concordanță cu valorile raportate anterior.

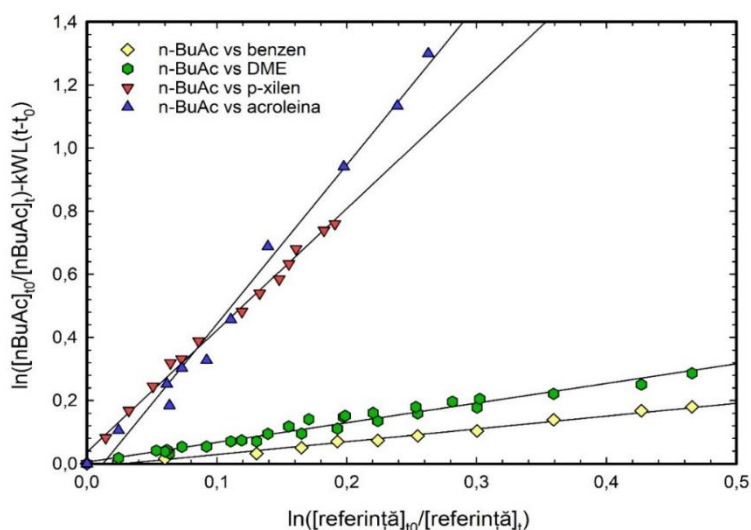


Figura II.3. Dependențele cinetice corespunzătoare reacției *n*-BuAc cu radicalii OH determinate relativ la referenții utilizați în studiul actual: ($\blacktriangledown$) *p*-xilen, ($\blacklozenge$) benzen, ($\blacktriangle$) acroleină și ($\bullet$) DME.

Tabel II.1: Constantele de viteză a reacției acetatului de *n*-butil cu radicalii OH determinate în condițiile camerei de reacție ESC-Q-UAIC (Măirean et al., 2022a).

Compus	Referință	$k_1 \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{1(\text{mediu})} \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
n-BuAc	dimetil eter	$4,51 \pm 0,28$	$4,03 \pm 0,33$
	<i>p</i> -xilen	$3,92 \pm 0,18$	
	benzen	$3,96 \pm 0,21$	
	acroleină	$3,84 \pm 0,27$	

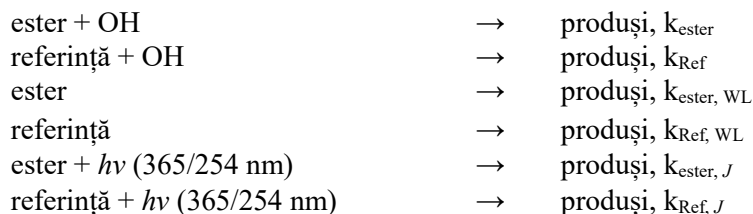
II.4. Evaluarea constantelor de reacție în fază gazoasă a esterilor *cis*-3-hexenilici cu radicalii OH

Evaluarea constantelor de reacție ale acestor compuși cu radicalii OH în fază gazoasă este esențială pentru înțelegerea mecanismelor de degradare atmosferică, a persistenței lor în mediu și pentru evaluarea impactului asupra calității aerului și sănătății umane. Studiul cinetic al reacțiilor dintre radicalii OH și esterii *cis*-3-hexenilici poate oferi informații valoroase privind reactivitatea, produșii intermediari formați și căile predominante de reacție, contribuind astfel la dezvoltarea unor modele atmosferice predictive.

Din punct de vedere analitic, reacțiile dintre radicalii OH și esterii *cis*-3-hexenilici în fază gazoasă au fost monitorizate cu ajutorul tehnicii FT-IR și investigate folosind metoda cinetică relativă. Această metodă presupune folosirea unui compus de referință cinetică, a cărui constantă de reacție este foarte bine cunoscută în literatură.

Radicalii OH au fost generați *in situ* prin fotoliza la 365 nm a nitritului de metil (CH_3ONO) sau a nitritului de izopropil ($(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}$). În plus, condițiile scăzute în NO_x au fost obținute prin fotoliza peroxidului de hidrogen (H_2O_2) la 254 nm. Cel mai utilizat precursor a fost nitritul de metil deoarece fotoliza acestuia a fost studiată intens (Taylor et al. 1980; Atkinson et al. 1981).

Secvența următoare de reacții prezintă reacțiile care au loc în fază gazoasă, în camera de reacție, în timpul reacțiilor dintre esterii *cis*-3-hexenilici și radicalii OH (Măirean et al., 2024):



Ecuția II.5., derivată din integrarea ecuațiilor cinetice, evaluează raportul constantelor de viteză de reacție pentru esterii investigați în comparație cu compușii de referință:

$$\ln \left(\frac{[ester]_{t_0}}{[ester]_t} \right) - k_{ester, WL/J}(t - t_0) = \frac{k_{ester}}{k_{Ref}} \left(\ln \frac{[referință]_{t_0}}{[referință]_t} - k_{Ref, WL/J}(t - t_0) \right) \quad \text{Ec. II.5.}$$

Reprezentarea grafică individuală a $\ln([ester]_{t_0}/[ester]_t) - k_{ester, WL/J}(t - t_0)$ în funcție de $\ln([referință]_{t_0}/[referință]_t)$ pentru fiecare ester *cis*-3-hexenilic și compusul de referință ar trebui să ofere o linie dreaptă cu o pantă egală cu k_{ester}/k_{Ref} . Constanta de viteză a reacției, k_{ester} , poate fi calculată folosind constanta de viteză cunoscută pentru compusul de referință, k_{Ref} .

Pentru fiecare ester nesaturat s-au efectuat minimum trei experimente, folosind cel puțin doi compuși de referință pentru determinarea constantei de viteză. Pierderea pe pereții reactorului, exprimată prin constanta de pierdere la perete, k_{WL} , a fost calculată și introdusă în calcule pentru corectarea consumului total al compușilor investigați.

Pentru determinarea constantelor de viteză ale reacțiilor dintre radicalii OH și esterii *cis*-3-hexenil, au fost utilizați următorii compuși de referință: izopren, *E*-2-butena, ciclohexena și 1,3,5-trimetilbenzenul și propena.

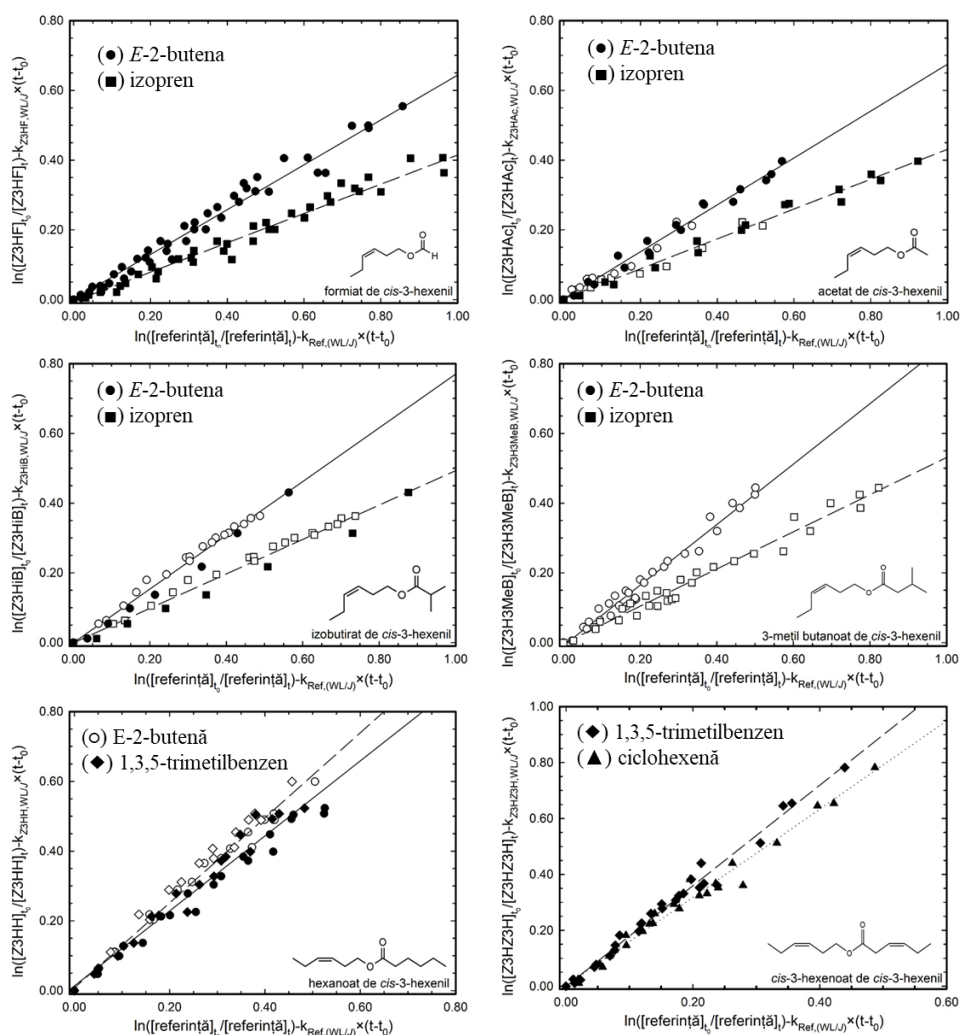
Datele experimentale indică faptul că expunerea unică în fază gazoasă a esterilor de *cis*-3-hexenil și a compușilor de referință la radiația luminoasă de 365 nm nu produce un consum suplimentar notabil. În schimb, fotoliza sub radiația de 254 nm a determinat un consum suplimentar pentru anumiți compuși. În acest caz, s-a observat o scădere de $(11,76 \pm 1,07) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pentru 1,3,5-trimetilbenzen și de $(21,48 \pm 1,95) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pentru benzoatul de *cis*-3-hexenil. Pentru ceilalți compuși de referință, datele cinetice obținute nu au evidențiat un consum suplimentar datorat fotolizei, rezultate consistente cu datele existente în bazele de date spectrale UV-Vis (Keller-Rudek et al., 2013).

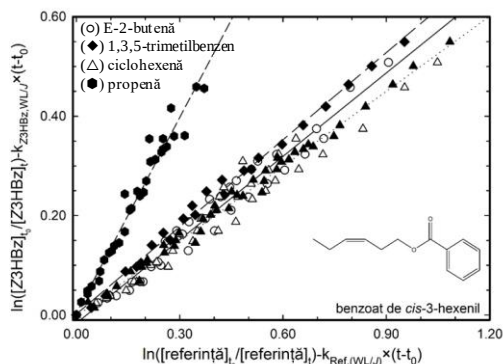
Datele cinetice obținute în urma investigațiilor efectuate asupra reacțiilor radicalilor OH cu esterii *cis*-3-hexenilici, reprezentate grafic conform ecuației II.5., sunt prezentate în Figurile II.7.(1-7). Tabelul II.7. prezintă valorile constantelor de reacție, obținute experimentale obținute în cadrul prezentului studiu. A fost realizată o analiză de regresie liniară pentru a determina raportul constantelor de viteză $k_{\text{ester}}/k_{\text{Ref}}$ și incertitudinile asociate acestuia, exprimate ca intervale de încredere la nivelul 2σ . Valorile absolute ale coeficienților de viteză ai reacției esterilor ($k_{\text{ester},i}$) au fost calculate prin multiplicarea raportului determinat experimental cu constanta de viteză cunoscută a reacției compusului de referință cu radicalii OH ($k_{\text{Ref},i}$). Incertitudinile constantei de viteză $k_{\text{ester},i}$ au fost calculate utilizând Ecuația II.6., prin metoda propagării erorilor, luând în considerare valoarea 2σ obținută din analiza regresiei liniare și incertitudinea asociată constantei de viteză a compusului de referință (i).

Valorile finale ale constantelor de viteză $k_{\text{ester}+\text{OH}}$, corespunzătoare reacțiilor esterilor nesaturați cu radicalii OH, determinate în condiții experimentale de NO_x ridicat sau NO_x scăzut, au fost calculate utilizând o metodă a mediilor ponderate, conform Ecuației II.7., incluzând propagarea incertitudinilor asociate valorilor k_{Ref} . Valoarea pentru $k_{\text{ester},i}$ a fost evaluată

conform Ecuției II.8., în raport cu fiecare compus de referință. Incertitudinile pentru valorile $k_{(\text{ester}+\text{OH})}$ au fost estimate folosind Ecuția II.9.

Valorile experimentale determinate pentru constantele vitezei de reacție dintre radicalii OH și esterii cis-3-hexenici investigați în prezentul studiu sunt comparabile cu constanta vitezei de reacție a *cis*-3-hexenei, care este de $(6,27 \pm 0,66) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Această similitudine sugerează faptul că mecanismul dominant al reacției dintre esterii nesaturați și radicalii OH este adiția la legătura dublă.





Figurile II.7. (1-7). Reprezentarea grafică a cineticii relative a esterilor de *cis*-3-hexenil referințe (simbolurile goale corespund condițiilor scăzute de NOx iar simbolurile pline condițiilor ridicate de NOx).

Valorile experimentale obținute au permis stabilirea următoarei tendințe de reactivitate redată și în **Figura II.10** (Măirean et al., 2024): benzoat de *cis*-3-hexenil < formiat de *cis*-3-hexenil ≈ acetat de *cis*-3-hexenil < izobutirat de *cis*-3-hexenil < 3-metil butanoat de *cis*-3-hexenil < hexanoat de *cis*-3-hexenil << *cis*-3-hexenoat de *cis*-3-hexenil.

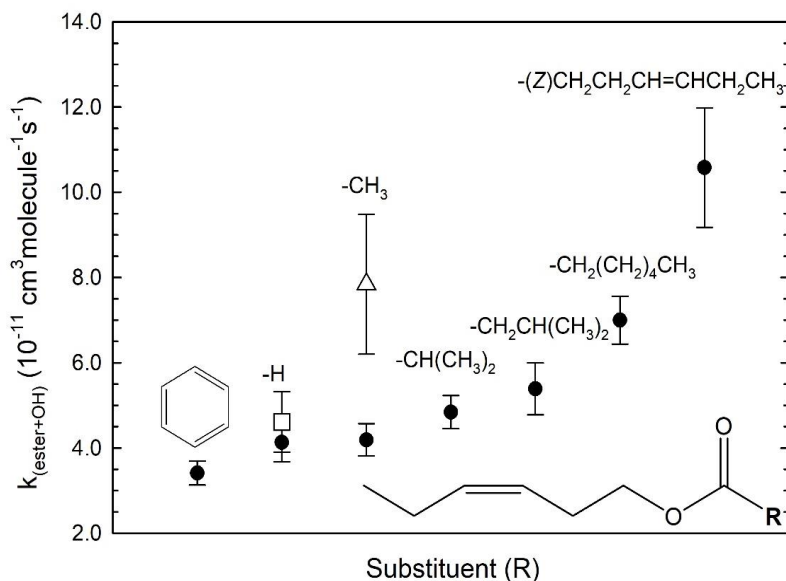


Figura II.10. Reprezentarea grafică a tendinței reactivității esterilor *cis*-3-hexenilici nesaturați față de radicalii OH în fază gazoasă, la temperatura de 298 K și presiune atmosferică. Datele experimentale prezentate în acest studiu sunt marcate cu simbolul (●). Notă: pentru scopuri comparative în figură sunt incluse date din literatura de specialitate, respectiv din studiile lui Atkinson et al., 1995 (△) și Rodríguez et al., 2015 (□).

Tabel II.7: Rezultatele studiului cinetic în fază gazoasă al reacțiilor radicalilor OH cu esterii *cis*-3-hexenilici investigați, utilizând diferiți compuși de referință.

Compus	Condiții	Compus referință	de	k _{ester} /k _{ref}	k _{ester,i} ×10 ¹¹	k _(ester+OH) ×10 ¹¹	k _{(ester+OH)(avg)} ×10 ¹¹
					(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		
formiat de <i>cis</i> -3-hexenil (Z3HF)	NO _x ridicat	izopren		0,42 ± 0,01	4,20 ± 0,65	4,13 ± 0,45	4,13 ± 0,45
		<i>E</i> -2-butenă		0,64 ± 0,03	4,06 ± 0,63		
acetat de <i>cis</i> -3-hexenil (Z3HAc)	NO _x ridicat	izopren		0,43 ± 0,03	4,32 ± 0,70	4,30 ± 0,49	4,19 ± 0,38
		<i>E</i> -2-butenă		0,68 ± 0,04	4,28 ± 0,69		
	NO _x scăzut	izopren		0,41 ± 0,05	4,11 ± 0,81	4,04 ± 0,58	
		<i>E</i> -2-butenă		0,63 ± 0,09	3,96 ± 0,84		
izobutirat de <i>cis</i> -3-hexenil (Z3HiB)	NO _x ridicat	izopren		0,48 ± 0,04	4,78 ± 0,82	4,79 ± 0,57	4,84 ± 0,39
		<i>E</i> -2-butenă		0,76 ± 0,05	4,81 ± 0,79		
	NO _x scăzut	izopren		0,50 ± 0,45	4,96 ± 0,77	4,88 ± 0,53	
		<i>E</i> -2-butenă		0,76 ± 0,03	4,81 ± 0,75		
3-metil butanoat de <i>cis</i> -3-hexenil (Z3H3MeB)	NO _x scăzut	izopren		0,53 ± 0,03	5,31 ± 0,84	5,39 ± 0,61	5,39 ± 0,61
		<i>E</i> -2-butenă		0,87 ± 0,05	5,47 ± 0,87		
hexanoat de <i>cis</i> -3-hexenil (Z3HH)	NO _x ridicat	1,3,5-trimetil benzen		1,17 ± 0,08	6,84 ± 1,12	6,60 ± 0,76	7,00 ± 0,56
		<i>E</i> -2-butenă		1,02 ± 0,05	6,41 ± 1,02		
	NO _x scăzut	1,3,5-trimetil benzen		1,29 ± 0,06	7,54 ± 1,19	7,48 ± 0,84	
		<i>E</i> -2-butenă		1,17 ± 0,06	7,41 ± 1,17		
<i>cis</i> -3-hexenoat de <i>cis</i> -3-hexenil (Z3HZ3H)	NO _x ridicat	1,3,5-trimetil benzen		1,80 ± 0,07	10,54 ± 1,64	10,58 ± 1,40	10,58 ± 1,40
		ciclohexenă		1,58 ± 0,07	10,68 ± 2,72		
benzoat de <i>cis</i> -3-hexenil (Z3HBz)	NO _x ridicat	1,3,5-trimetil benzen		0,58 ± 0,02	3,43 ± 0,52	3,33 ± 0,34	3,41 ± 0,28
		ciclohexenă		0,51 ± 0,01	3,43 ± 0,86		
		propenă		1,31 ± 0,08	3,20 ± 0,52		
	NO _x scăzut	ciclohexenă		0,49 ± 0,03	3,33 ± 0,85	3,57 ± 0,47	
		<i>E</i> -2-butenă		0,58 ± 0,02	3,67 ± 0,57		

Variația reactivității OH pentru esterii saturați este influențată în cadrul acestei serii de creșterea catenei de carbon, rezultând multiple centre de eliminare a atomilor de hidrogen din molecule. Reactivitatea scăzută a benzoatului de *cis*-3-hexenil în această serie, poate fi explicată prin efectul electromer atrăgător de electroni exercitat de gruparea esterică asupra nucleului aromatic. Acest fenomen, specific substituenților aromatici de tip II, reduce puternic reactivitatea față de radicalii OH, similar altor compuși aromatici dezactivați (de exemplu, nitrofenolii sau nitrocatecolii, conform [Bejan et al., 2007](#); [Roman et al., 2022](#)). În acest context, reactivitatea benzoatului față de OH devine comparabilă cu cea a nitrobenzenului ($(1,40 \pm 0,49) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ([Witte et al., 1986](#); [Calvert et al., 2002](#)), indicând o contribuție neglijabilă la reactivitatea globală observată. Doar efectul inductiv, singur, nu ar putea explica în mod adecvat diferențele de reactivitate față de radicalii OH între acești compuși, deoarece aceasta scade exponențial în intensitate cu fiecare atom de carbon care se îndepărtează de gruparea funcțională.

Comparând izobutiratul și 3-metil butanoatul de *cis*-3-hexenil, s-a observat o creștere a constantei de viteză de reacție cu aproximativ $0,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pentru fiecare atom secundar de carbon ($-\text{CH}_2-$) adăugat. Prin urmare, având în vedere reactivitatea acetatului de *cis*-3-hexenil, de $(4,2 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, putem estima că constanta de viteză de reacție a hexanoatului de *cis*-3-hexenil ar trebui să fie în jur de $6,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valoare apropiată celei determinate experimental.

Adăugarea unui atom de carbon terțiar ($>\text{CH}-$) în cazul izobutiratului față de acetatul de *cis*-3-hexenil a contribuit la o creștere a reactivității cu aproximativ $0,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nu se observă un efect semnificativ pentru gruparea $-\text{CH}_3$ atunci când se compară reactivitatea formiatului de *cis*-3-hexenil cu cea a acetatului de *cis*-3-hexenil. Analiza

diferenței dintre hexanoatul și cis-3-hexenoatul de cis-3-hexenil permite estimarea contribuției celei de-a doua duble legături la reactivitatea totală, evaluată la aproximativ $3,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. În conformitate cu ipotezele derivate din valorile experimentale ale coeficienților de viteză de reacție, pentru pentanoatul de cis-3-hexenil și metil-pentanoatul de cis-3-hexenil, constantele de viteză de reacție estimate în fază gazoasă cu radicalii OH pot fi de aproximativ $5,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectiv $5,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Compararea rezultatelor prezente cu date din literatura de specialitate (Ren et al., 2019; Sun et al., 2016) evidențiază tendințe similare în reactivitatea față de radicalii OH a metacrilatilor și esterilor cis-3-hexenilici.

O diferență medie de aproximativ $0,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a fost observată în studiile comparative pentru esterii cu catene carbonice succesive, subliniind consistența acestei tendințe în serii similare. Diferența semnificativă între cis-3-hexenol și hexanol (aproximativ $9,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) reflectă contribuția majoră a adității radicalilor OH la dubla legătură, cu formarea radicalilor β -hidroxi, mecanism confirmat și de studiile teoretice (Sun et al., 2016).

II.4.2. Estimarea reactivității esterilor cis-3-hexenilici cu radicalii OH pe baza relației dintre structură și reactivitate conform modelelor SAR

În acest studiu, constantele de viteză pentru reacțiile în fază gazoasă ale esterilor cis-3-hexenilici cu radicalii OH au fost estimate folosind patru abordări bazate pe metodele SAR (*Structure-Activity Relationship*): modelul propus de Kwok și Atkinson (1995), programul EPI Suite AOPWIN dezvoltat de către Agenția de Protecție a Mediului din Statele Unite ale Americii, program care are la bază algoritmul și factorii propuși de către Kwok și Atkinson (1995), modelul poli-alchenelor propus de Peeters et al. (2007) și

modelul propus de [Jenkin et al. \(2018a\)](#) completat ulterior de [Jenkin et al. \(2018b\)](#).

Tabelul II.9. prezintă valorile constantelor calculate conform metodelor SAR menționate anterior pentru seria de esteri nesaturați considerate în acest studiu. Tabelele II.10-II.13. detaliază procedura de calculare a k_{SAR} pentru fiecare ester cis-3-hexenilic utilizând metodologiile menționate. S-a adăugat această contribuție la valoarea totală estimată a ramurii alifactice, conform metodologiei SAR corespunzătoare. Contribuția este minoră, reprezentând mai puțin de 2% din coeficientul total al constantei de viteză de reacție la 298 K ([Măirean et al. 2024](#)).

Analiza contribuției canalului de reacție prin eliminarea atomului de hidrogen de către radicalii OH, conform metodelor SAR utilizate, relevă că aceasta reprezintă aproximativ 21% din reactivitatea globală conform metodologiei lui [Jenkin et al. \(2018a; 2018b\)](#) și aproximativ 9% potrivit metodei [Kwok și Atkinson \(1995\)](#). În general, metoda Jenkin et al. oferă estimări mai precise în cazul esterilor cu catene mai lungi de carbon, deoarece ia în considerare în mod explicit efectul substituenților asupra reactivității globale a compușilor. O comparație a estimărilor arată faptul că în cazul moleculelor cu catene mai lungi de carbon metodologia SAR propusă de [Jenkin et al. \(2018a; 2018b\)](#) este mai exactă decât metoda propusă de [Kwok și Atkinson \(1995\)](#).

O reprezentare vizuală a corelației dintre valorile estimate SAR și cele obținute în cadrul studiului de față este oferită în **Figura II.11**.

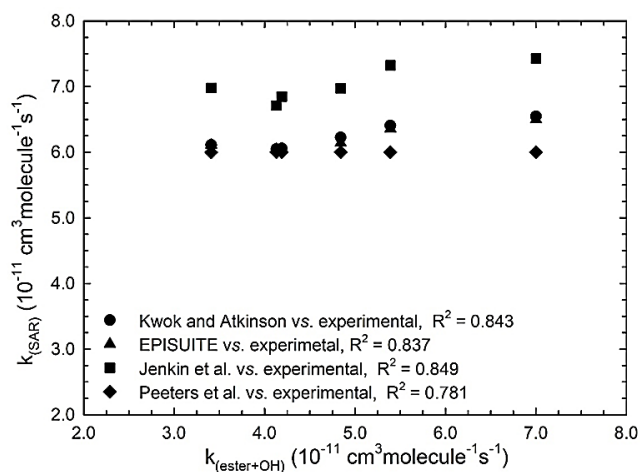


Figura II.11. Corelația dintre estimările SAR și coeficienții de viteză de reacție inițiați de radicalii OH în fază gazoasă determinați experimental ai Z3HF, Z3HAc, Z3HiB, Z3H3MeB, Z3HH și Z3HBz investigați.

Tabel II.9: Coeficienții de viteză de reacție experimentali și estimați prin SAR pentru esterii cis-3-hexenilici cu radicalii OH. Raporturile dintre valorile estimate și datele experimentale ($k_{\text{SAR}}/k_{\text{exp}}$) sunt date în paranteze.

Compus	$k_{(\text{ester}+\text{OH})} \times 10^{11} (\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$					
	Măirean et al., 2024	Literatură	k_{SAR}			
			EPI Suite-AOPWIN ^a	Kwok și Atkinson (1995)	Jenkin et al. (2018a,b)	Peeters et al. (2007)
Z3HF	4,13 ± 0,45	4,61 ± 0,71 ^b	6,05 (1,46)	6,05 (1,46)	6,71 (1,63)	6,00 (1,45)
Z3HAc	4,19 ± 0,38	7,74 ± 1,50 ^c	6,05 (1,44)	6,05 (1,45)	6,85 (1,63)	6,00 (1,43)
Z3HiB	4,84 ± 0,39		6,14 (1,27)	6,23 (1,29)	6,97 (1,44)	6,00 (1,24)
Z3H3MeB	5,39 ± 0,61		6,36 (1,18)	6,41 (1,19)	7,32 (1,36)	6,00 (1,11)
Z3HH	7,00 ± 0,56		6,50 (0,93)	6,55 (0,94)	7,43 (1,06)	6,00 (0,86)
Z3HZ3H	10,58 ± 1,40		11,83 (1,12)	11,87 (1,12)	13,01 (1,23)	12,00 (1,13)
Z3HBz	3,41 ± 0,28		6,11 (1,79)	6,11 (1,79)	6,98 (2,05)	6,00 (1,76)

^a US EPA; ^b Rodriguez et al., (2015); ^c Calvert et al., (2015).

II.4.3. Evaluarea gradului de formare a aerosolilor organici secundari în urma oxidării esterilor nesaturați de către radicalii OH în condiții de atmosferă simulată

În acest studiu a fost investigată formarea aerosolilor organici secundari în urma fotooxidării în fază gazoasă a esterilor *cis*-3-hexenilici de către radicalii OH, în condiții atmosferice simulate. S-au realizat experimente în condiții de concentrație scăzută de NO_x (*low NO_x*) și în condiții de concentrație ridicată de NO_x (*high NO_x*).

Reacțiile au fost efectuate utilizând concentrații inițiale de aproximativ 5×10^{13} molecule cm⁻³ pentru esterii studiați. Nu a fost utilizat un scavenger pentru radicalii OH, iar umiditatea relativă a fost de aproximativ 2%. Consumul esterilor nesaturați în timpul experimentelor a fost monitorizat prin spectroscopie FT-IR, iar formarea și evoluția aerosolilor organici secundari au fost măsurate utilizând un sistem în tandem, compus dintr-un contor de particule cuplat la un clasificator de particule după număr și volum.

Pentru experimentul cu NO_x scăzut, radicalii OH au fost generați prin fotoliza H₂O₂ la 254 nm în camera de simulare atmosferică. În cazul experimentelor realizate în condiții de concentrație ridicată de NO_x, radicalii OH au fost generați prin fotoliza nitritului de izopropil la 365 nm.

II.4.3.1. Acetat de *cis*-3-hexenil + OH (Low NO_x)

Aerosolii organici secundari au fost generați prin fotooxidarea acetatului de *cis*-3-hexenil în fază gazoasă, utilizând cele 32 de lămpi germicide ($\lambda_{\text{max}} = 254$ nm) din camera ESC-Q-UAIC. H₂O₂ a fost introdus în reactor într-un volum măsurat. Testele preliminare efectuate au indicat că acetatul de *cis*-3-hexenil nu prezintă fotoliză în condițiile camerei ESC-Q-UAIC, iar consumul observat în timpul expunerii la radiație de 254 nm a fost atribuit exclusiv pierderilor prin depunere pe pereții reactorului. Această

pierdere fizică a fost cuantificată experimental și inclusă în corecțiile aplicate ulterior determinărilor cinetice.

După introducerea și monitorizarea compușilor timp de câteva minute, lămpile germicide ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) au fost aprinse, generând radicalii OH prin fotoliza precursorului introdus anterior (H_2O_2). Concentrațiile esterului nesaturat și formarea aerosolilor organici secundari au fost monitorizate continuu, utilizând tehnica spectroscopică FT-IR (Bruker Vertex 80) și un sistem analitic tandem compus dintr-un clasificator diferențial de mobilitate și un contor de particule (TSI SMPS-CPC).

Figura II.13. prezintă distribuția concentrației de masă a particulelor de aerosoli, în funcție de diametru, în timpul reacției de fotooxidare a acetatului de *cis*-3-hexenil de către radicalii OH în condiții de NO_x scăzut. Din distribuția concentrației masice se observă formarea aerosolilor cu diametre mici în timpul fotolizei la 254 nm, însă concentrația masică a acestor particule este nesemnificativă.

Figura II.14. prezintă procesul de oxidare a acetatului de *cis*-3-hexenil ca urmare a reacției cu radicalii OH în condiții scăzute de NO_x . Odată ce lămpile sunt aprinse iar radicalii OH sunt generați, acetatul de *cis*-3-hexenil este rapid consumat (zona marcată de pe grafic evidențiază durata reacției), urmat de formarea de particule noi și nucleația instantanee. Concentrația masică și numărul particulelor crește corespunzător. Aceasta este tipică pentru procesele de oxidare în atmosferă, unde poluanții primari sunt transformați în particule secundare care contribuie la poluarea aerului și pot avea efecte asupra sănătății și climatului. Concentrația numărului de SOA a atins un maxim de particule în decurs de 10 minute și apoi a scăzut semnificativ. Cel mai probabil din cauza partiționării acestor particule mici cu/sau în producții fazei gazoase.

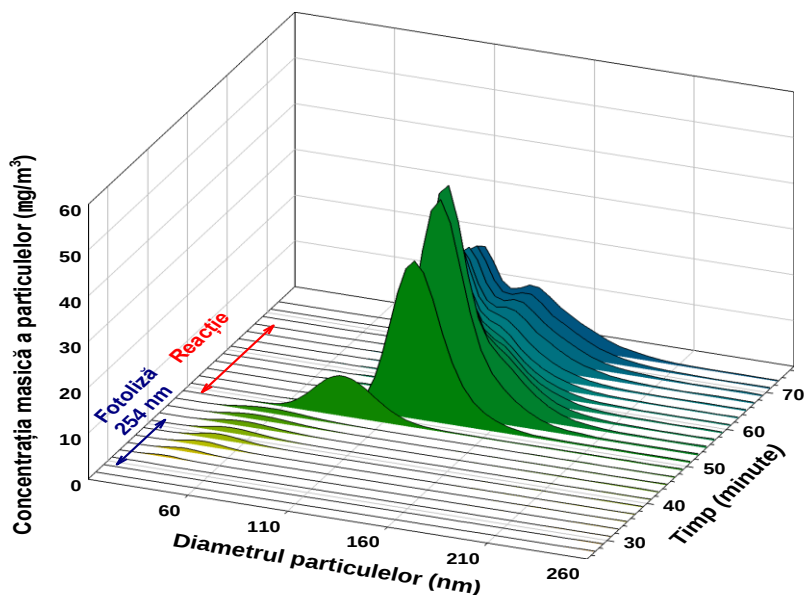


Figura II.13. Distribuția masică a aerosolilor organici secundari formați în urma reacției acetatului de *cis*-3 hexenil cu radicalii OH în condițiile camerei ESC-Q-UAIC, la 298 K, 1000 mbar aer și NO_x scăzut (Low NO_x).

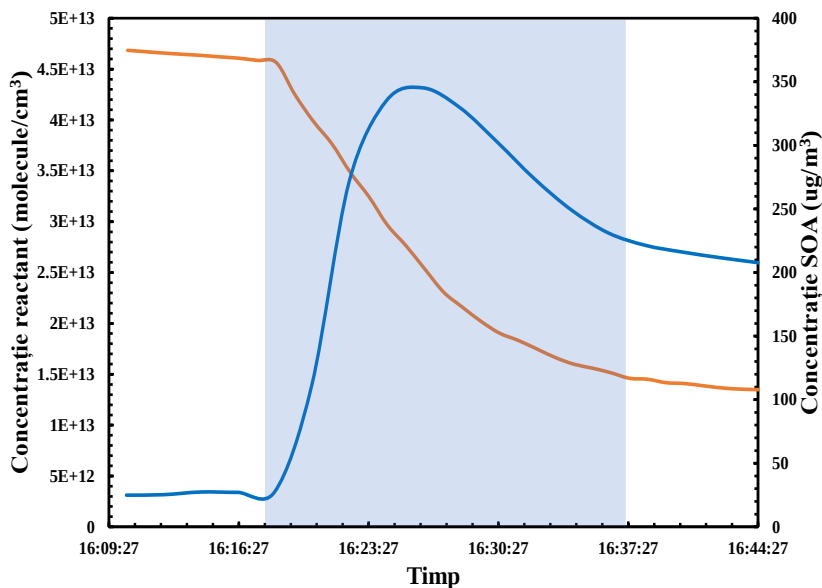


Figura II.14. Formarea aerosolilor organici secundari în urma fotooxidării acetatului de *cis*-3-hexenil de către radicalii OH în condițiile camerei ESC-Q-UAIC, la 298 K și 1000 mbar aer și în condiții scăzute de NO_x.

Distribuția dimensională și numerică a aerosolilor indică o corelație clară între procesele chimice (oxidare și nucleație) și procesele fizice (creștere și coagulare) în formarea aerosolilor organici secundari. Condițiile scăzute de NO_x favorizează formarea SOA prin mecanisme radicalice care implică oxidarea directă a esterului, cu impact semnificativ asupra mărimii și numărului particulelor.

II.4.3.2. Acetat de *cis*-3-hexenil + OH (High NO_x)

Distribuția semnalului înregistrat în urma reacției acetatului de *cis*-3-hexenil cu radicalii OH în condițiile camerei de reacție și NO_x ridicat (*High NO_x*) este prezentată în **Figura II.19**. Nu s-a observat și măsurat formarea de aerosoli organici secundari ca urmare a acestei reacții.

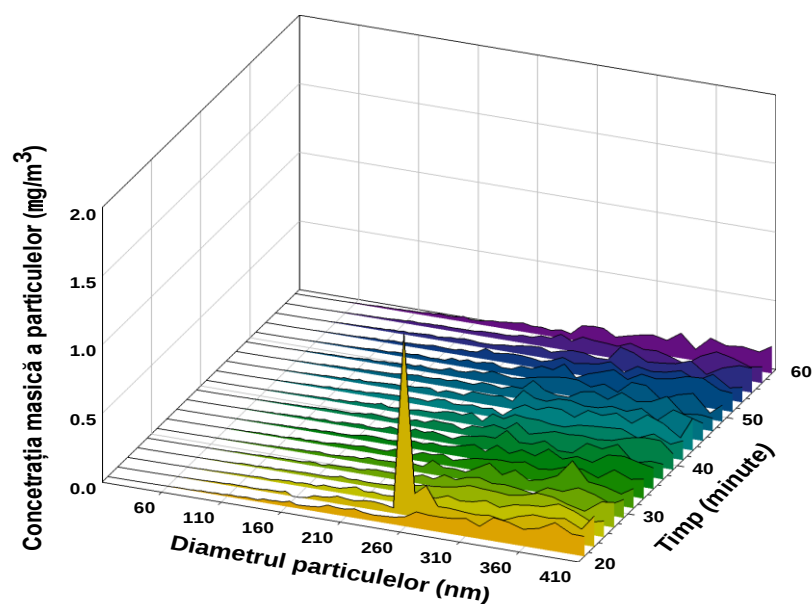


Figura II.19. Distribuția semnalului înregistrat în urma reacției acetatului de *cis*-3 hexenil cu radicalii OH în condițiile camerei ESC-Q-UAIC, la 298 K, 1000 mbar aer și NO_x ridicat (*High NO_x*).

În condiții de NO_x ridicat, în urma reacției dintre acetatul de *cis*-3-hexenil și radicalii OH, nu se formează aerosoli organici secundari. Cel mai

probabil, procesul de formare este împiedicat de condițiile experimentale de NO_x ridicat ce suprimă formarea radicalilor intermediari responsabili de generarea precursorilor de aerosoli.

II.5. Studii cinetice pentru evaluarea constantelor de viteză a reacției de ozonoliză în fază gazoasă a esterilor *cis*-3-hexenilici

Cu toate că reacțiile cu radicalii OH sunt considerate principalul mod de eliminare a esterilor *cis*-3-hexenilici din atmosferă, reacțiile cu ozonul pot avea o importanță crescută în special pentru zonele urbane cu nivel crescut de NO_x . În aceste zone, nivelurile ridicate de NO_x pot suprima formarea radicalilor OH prin reacția cu aceștia formând acid azotic (HNO_3). Această reducere a concentrației de radicali OH crește importanța relativă a căii de reacție a ozonului pentru compușii organici volatili ([Mollner et al., 2010](#)).

II.5.1. Determinarea constantelor cinetice de viteză pentru reacțiile esterilor *cis*-3-hexenilici cu ozonul în fază gazoasă

Acest studiu prezintă rezultatele experimentale privind ozonoliza în fază gazoasă a unei serii de șapte esteri nesaturați *cis*-3-hexenilici și oferă date cinetice noi, care extind bazele de date existente și metodologiile SAR aplicate reacțiilor de ozonoliză. În prezent nu există măsurători cinetice raportate pentru reacțiile ozonului cu izobutiratul de *cis*-3-hexenil, 3-metil butanoatul de *cis*-3-hexenil, hexanoatul de *cis*-3-hexenil, *cis*-3-hexenoatul de *cis*-3-hexenil sau benzoatul de *cis*-3-hexenil.

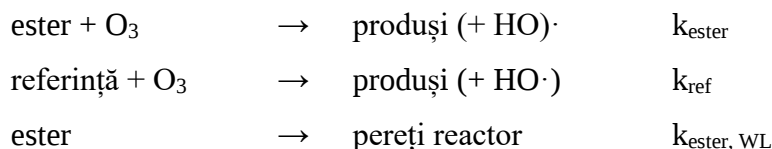
Pentru a evalua coeficienții de viteză de reacție pentru ozonoliza în fază gazoasă a unei serii de esteri *cis*-3-hexenil, o serie de investigații au fost realizate la o temperatură de 298 K și o presiune a aerului de 1 atm. Experimentele au fost efectuate utilizând camera de simulare a atmosferei de la Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași (ESC-Q-UAIC), România.

Metoda cinetică relativă a fost utilizată pentru determinarea experimentală a coeficienților de viteză ai reacției de ozonoliză în fază gazoasă a unor esteri *cis*-3-hexenil selectați. Constantele de viteză pentru reacțiile ozonului cu esterii *cis*-3-hexenilici au fost determinate prin compararea ratelor de consum cu cele pentru următorii compuși de referință: ciclohexenă, *E*-2-butenă și propenă.

Condițiile experimentale pentru reacțiile de ozonoliză

Ozonul a fost generat prin trecerea unui flux constant de oxigen peste o lampă de mercur care emite la lungimea de undă de 184,9 nm și direcționat ulterior în reactor pentru inițierea oxidării. Cantități cântărite de 1,3,5-trimetilbenzen (TMB) au fost adăugate în reactor în fiecare experiment ca specie de urmărire, permițând evaluarea concentrației radicalilor OH produși. Monitorizarea continuă a TMB în reactor a permis realizarea corecțiilor pentru degradarea esterilor *cis*-3-hexenil și a compușilor de referință, datorată interferențelor reacțiilor secundare inițiate de radicalii OH generați în timpul ozonolizei compușilor volatili nesaturați. Pentru fiecare compus, pierderea prin adsorbție pe pereții reactorului (exprimată prin constanta de pierdere la perete, k_{WL}) a fost evaluată, iar acolo unde a fost necesar, s-au aplicat corecțiile corespunzătoare în ecuația cinetică finală.

Secvența următoare de reacții prezintă procesele care au loc în timpul interacțiunilor în fază gazoasă ale esterilor *cis*-3-hexenilici cu O_3 la (298 ± 2) K și o presiune totală a aerului de (1000 ± 10) mbar:



Ecuația Ec. II.11., derivată din integrarea ecuațiilor cinetice, permite evaluarea raportului constantelor de viteză ale reacției pentru esterii investigați în raport cu compușii de referință:

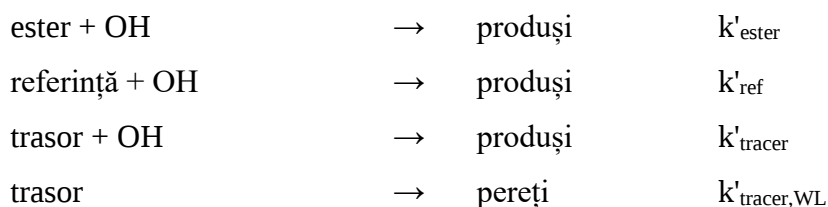
$$\ln \left(\frac{[ester]_{t_0}}{[ester]_t} \right) - k_{ester, WL} \times (t - t_0) = \frac{k_{ester}}{k_{ref}} \left(\ln \left(\frac{[referință]_{t_0}}{[referință]_t} \right) \right) \quad \text{Ec. II.11.}$$

unde: $[ester]_{t_0}$ și $[referință]_{t_0}$ reprezintă concentrațiile inițiale ale esterilor *cis*-3-hexenilici și ale compușilor de referință la momentul inițial t_0 ; $[ester]_t$ și $[referință]_t$ sunt concentrațiile esterilor *cis*-3-hexenilici și ale compușilor de referință la un moment t în timpul reacției.

Reprezentarea grafică individuală a relației $\ln([ester]_{t_0}/[ester]_t) - k_{ester, WL} (t-t_0)$ în funcție de $\ln([referință]_{t_0}/[referință]_t)$ pentru fiecare ester *cis*-3-hexenilic și compus de referință ar trebui să conducă la o linie dreaptă cu o pantă egală cu k_{ester} / k_{ref} . Constanta de viteză a reacției, k_{ester} , poate fi determinată utilizând constanta de viteză de reacție cunoscută a compusului de referință, k_{ref} .

Utilizarea unui compus trasor (tracer) în locul unui de captură (scavenger) pentru radicalii OH, permite corectarea conversiei suplimentare a analiților cauzată de reacțiile inițiate de radicalii OH în timpul ozonolizei. În acest studiu, 1,3,5-trimetilbenzenul a fost utilizat ca și compus trasor, deoarece nu interacționează cu moleculele de ozon, reacționează exclusiv cu radicalii OH, (Paulson et al., 1999; Rickard et al., 1999) și prezintă caracteristici spectrale IR distincte, facilitând analiza spectrală.

Pe lângă reacțiile inițiale în amestecul gazos apar și următoarele reacții atunci când se utilizează un compus trasor:



Urmând mecanismul de consum al compusului trasor, concentrația radicalilor OH ($[OH]$) poate fi determinată conform ecuației Ec. II.12. Aceasta permite cuantificarea impactului radicalilor OH asupra cineticii reacțiilor din

amestecul gazos și corectarea pierderilor adiționale ale esterilor *cis*-3-hexenil și ale compușilor de referință, asigurând o analiză riguroasă a proceselor de ozonoliză atmosferică.

$$[OH] = \left(\ln \left(\frac{[T]_{t_0}}{[T]_t} \right) - k'_{\text{trasor,WL}} \times (t - t_0) \right) \times \frac{1}{k'_{\text{trasor}} \times (t - t_0)} \quad \text{Ec. II.12.}$$

unde:

- ✓ $[T]_{t_0}$ și $[T]_t$ reprezintă concentrațiile compusului trasor la momentele t_0 și respectiv t ;
- ✓ $k'_{\text{tracer,WL}}$ este constanta de pierdere la perete a compusului trasor în reactor;
- ✓ k'_{tracer} este constanta de viteză de reacție în fază gazoasă a radicalilor OH cu compusul trasor, determinată la condițiile experimentale de temperatură și presiune.

Ecuția Ec. II.13. ia în considerare reacțiile chimice secundare inițiate de radicalii OH în amestecul gazos și este derivată din ecuația Ec. II.11. Aceasta permite corectarea pierderilor adiționale ale esterilor *cis*-3-hexenil și ale compușilor de referință, oferind o evaluare mai precisă a cineticii ozonolizei în condiții atmosferice simulate.

$$\ln \left(\frac{[\text{ester}]_{t_0}}{[\text{ester}]_t} \right) - (k_{\text{ester,WL}} + k'_{\text{ester}} \times [OH]) \times (t - t_0) = \frac{k_{\text{ester}}}{k_{\text{referinta}}} \left(\ln \left(\frac{[\text{referinta}]_{t_0}}{[\text{referinta}]_t} \right) - k'_{\text{reference}} \times [OH] \times (t - t_0) \right) \quad \text{Ec. II.13.}$$

Această abordare permite o determinare a coeficienților de viteză de reacție pentru ozonoliza esterilor *cis*-3-hexenil, corectând pierderile cauzate

de reacțiile secundare inițiate de radicalii OH. Valoarea pantei în reprezentarea grafică menționată mai sus oferă raportul coeficienților de reacție pentru ozonoliza compușilor studiați în comparație cu compușii de referință.

Tabel II.15: Valorile constantelor de reacție în fază gazoasă a O₃ cu esterii *cis*-3-hexenilici investigați, utilizând diferiți compuși de referință.

Compus	Referință	$k_{\text{ester}}/k_{\text{ref}}$	$k_{\text{ester},i} \times 10^{17}$	$k_{(\text{ester}+\text{O}_3)}(\text{avg}) \times 10^1$
			(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	
formiat de <i>cis</i> -3-hexenil	propenă	4,09 ± 0,19	4,21 ± 0,19	4,53 ± 0,50
	ciclohexenă	0,60 ± 0,02	4,94 ± 0,13	
acetat de <i>cis</i> -3-hexenil	propenă	4,77 ± 0,16	4,91 ± 0,16	5,51 ± 0,60
	ciclohexenă	0,80 ± 0,01	6,54 ± 0,11	
izobutirat de <i>cis</i> -3-hexenil	propenă	7,26 ± 0,23	7,48 ± 0,24	7,89 ± 0,85
	ciclohexenă	1,04 ± 0,03	8,40 ± 0,25	
3-metil butanoat de <i>cis</i> -3-hexenil	<i>E</i> -2-Butenă	0,57 ± 0,02	11,50 ± 0,40	11,94 ± 1,30
	ciclohexenă	1,54 ± 0,05	12,50 ± 0,40	
hexanoat de <i>cis</i> -3-hexenil	<i>E</i> -2-Butenă	0,76 ± 0,04	15,20 ± 0,83	15,34 ± 1,74
	ciclohexenă	1,91 ± 0,11	15,50 ± 0,90	
<i>cis</i> -3-hexenoat de <i>cis</i> -3-hexenil	<i>E</i> -2-Butenă	1,02 ± 0,04	20,40 ± 0,88	22,45 ± 2,53
	ciclohexenă	3,21 ± 0,18	26,00 ± 1,48	
benzoat de <i>cis</i> -3-hexenil	<i>E</i> -2-Butenă	1,40 ± 0,03	28,00 ± 0,68	29,11 ± 3,20

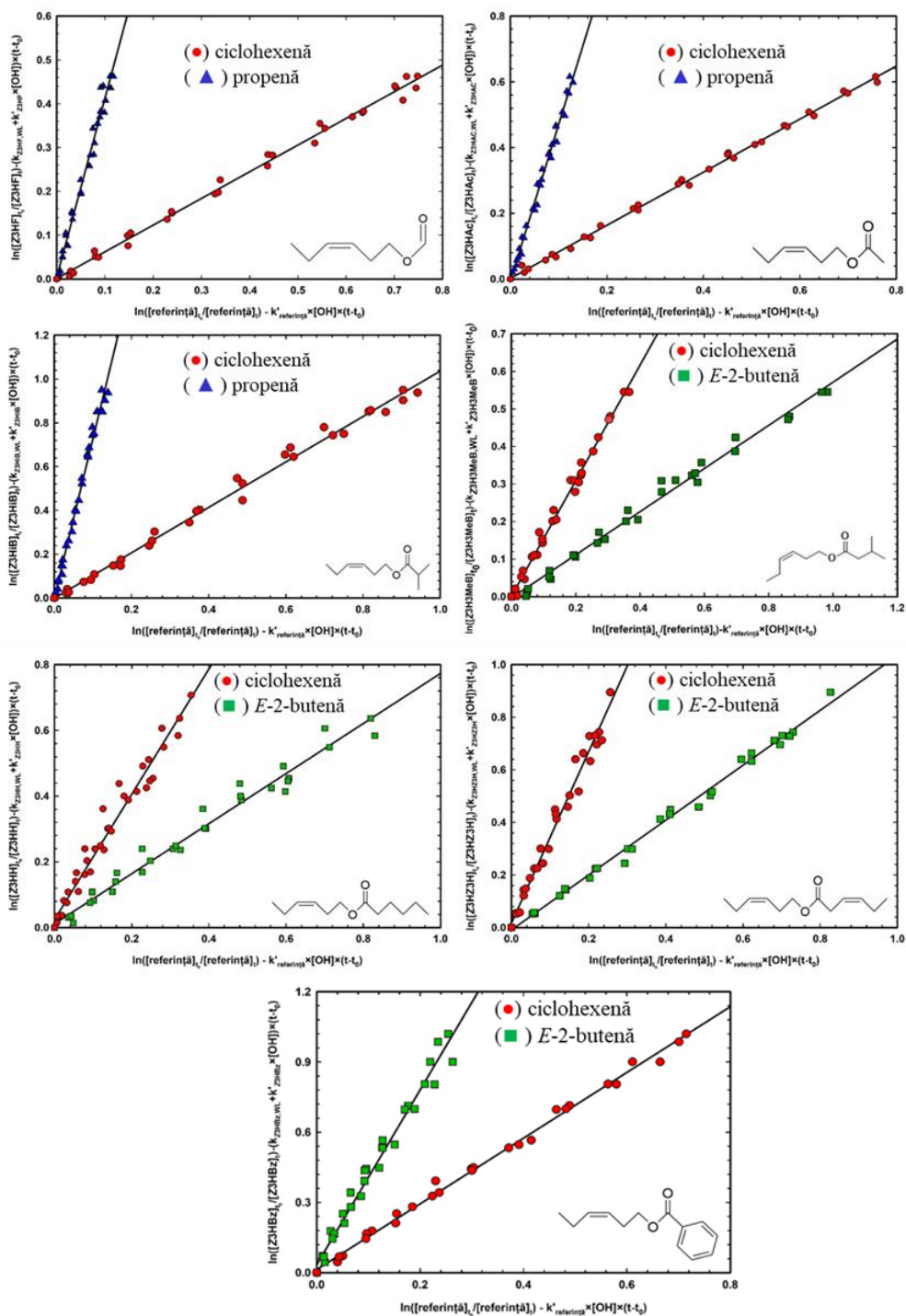


Figura II.20.1-7. Reprezentarea grafică a cineticii relative a esterilor de *cis*-3-hexenil versus referințe (Măirean et al., 2025)

Pentru a evalua contribuția fiecărui mecanism de reacție (cu ozonul, radicalii OH și pierderile la perete) la conversia esterilor *cis*-3-hexenilici și a compușilor de referință, în **Figura II.22.** sunt prezentate fracțiile relative consumate prin aceste procese în timpul experimentelor cinetice realizate. Toate valorile conversiei analiților (exprimate în % față de semnalul obținut înainte de inițierea ozonolizei), inclusiv pentru compușii de referință și de urmărire, influențate de pierderile la perete, precum și de reacțiile inițiate de ozon și OH, sunt prezentate în **Figura II.22**, respectiv **Tabelul II.16** (Măirean et al., 2025).

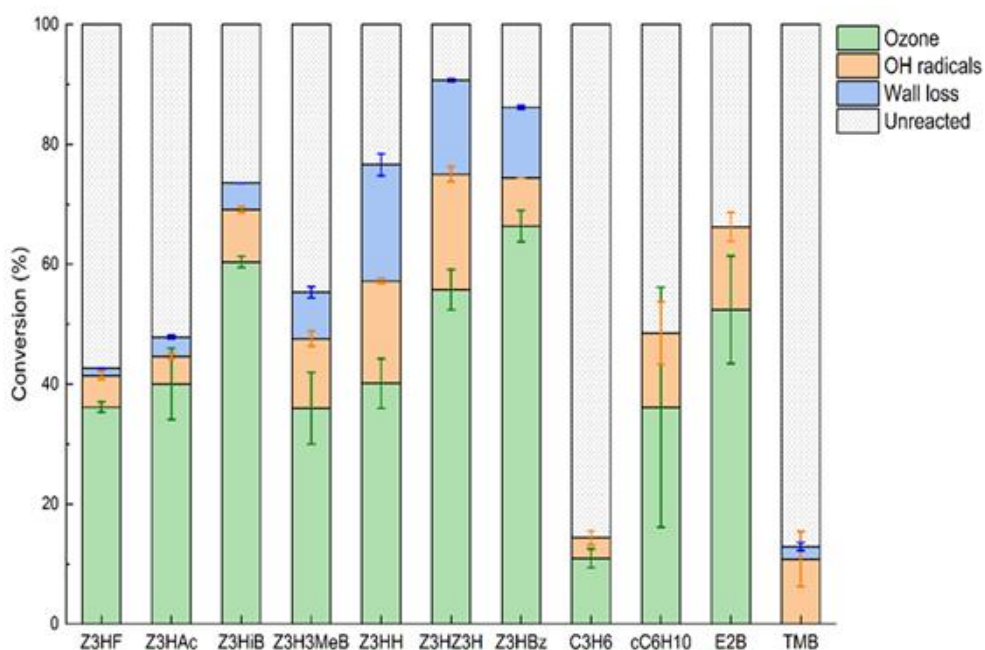


Figura II.22. Reprezentarea grafică a conversiei tuturor esterilor *cis*-3-hexenilici, a compușilor de referință (propenă, C₃H₆; ciclohexenă, *c*-C₆H₁₀; și *E*-2-butenă, E2B) și a compusului de urmărire în timpul ozonolizei esterilor nesaturați, evidențiind contribuția fiecărui proces individual (ozonoliza, reacția cu radicalii OH și pierderile prin adsorbție pe pereții reactorului).

II.5.2. Variația reactivității în fază gazoasă pentru reacțiile ozonului cu esterii *cis*-3-hexenilici

Rezultatele experimentale prezentate sugerează că reactivitatea față de ozon este influențată atât de mărimea grupului acil, cât și de gradul de nesaturare al compusului. Variația coeficienților de viteză a reacției pentru esterii nesaturați urmează o tendință clară, după cum este indicată de seria:



Modul de ierarhizare sugerează faptul că, pe măsură ce grupul acil devine mai mare sau mai nesaturat, reactivitatea față de ozon crește, probabil din cauza densității electronice sporite și a factorilor structurali asociați cu aceste modificări. Această tendință poate fi, de asemenea, atribuită creșterii gradului de conjugare al sistemelor electronice din cadrul esterilor nesaturați, ceea ce le sporește susceptibilitatea la adiția ozonului, așa cum se observă în derivații cu un grad mai mare de nesaturare și care conțin grupuri acil mai voluminoase, precum Z3HBz.

Figura II.23. oferă o reprezentare vizuală a acestei tendințe și permite o analiză comparativă cu literatura existentă, incluzând compuși precum Z3HF, Z3HAc, *cis*-3-hexenă, *cis*-3-hexen-1-ol și *cis*-3-hexenal. Inserția prezintă distribuția liniară a valorilor logaritmizate ponderate ale coeficienților de viteză ai ozonolizei esterilor *cis*-3-hexenil cu fragmente acil saturate în funcție de numărul atomilor de carbon, evidențiind importanța efectului electronic inductiv al grupului R asupra efectului inductiv general al grupului funcțional ester în raport cu dubla legătură. Comparațiile realizate contribuie la contextualizarea tiparelor observate de reactivitate în raport cu datele existente în literatură, oferind astfel o înțelegere mai amplă asupra modului în care structura moleculară influențează reactivitatea față de ozon a esterilor nesaturați.

Datele experimentale indică faptul că coeficienții vitezei de reacție în fază gazoasă ai esterilor *cis*-3-hexenilici (formiat, acetat și izobutirat) cu moleculele de ozon sunt mai mici comparativ cu cel al *cis*-3-hexenei, care prezintă un coeficient de reacție de $(1,44 \pm 0,43) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Calvert et al., 2015). În schimb, coeficienții de viteză de reacție pentru *cis*-3-hexenoatul și benzoatul de *cis*-3-hexenil sunt mai mari, iar cei ai 3-metil butanoatului și hexanoatului de *cis*-3-hexenil sunt similari cu valoarea de referință (Măirean et al., 2025).

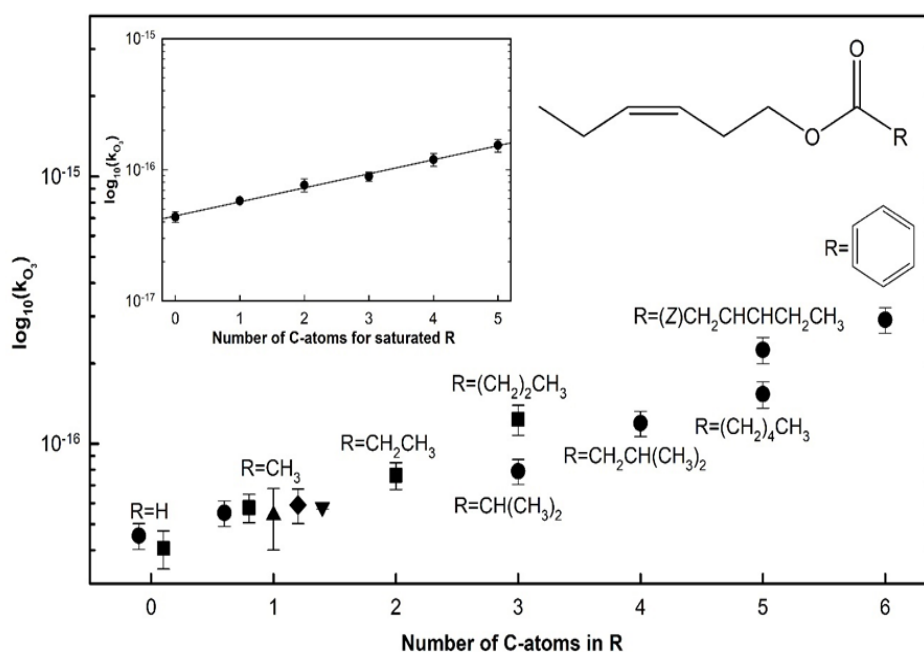


Figura II.23. Reprezentare grafică a tendinței de reactivitate în fază gazoasă pentru ozonoliza esterilor *cis*-3-hexenilici la o temperatură de $(298 \pm 2) \text{ K}$ și presiune atmosferică. Datele provin din (●) prezentul studiu, (■) Zhang et al. (2018), (▲) Atkinson et al. (1995), (◆) Grosjean și Grosjean (1998) și (▼) Harvey et al. (2015).

Coeficienții vitezei de ozonoliză ai esterilor *cis*-3-hexenilici sunt cel puțin egali sau mai mari decât cei ai *cis*-3-hexenolului $((4,13 \pm 0,34) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Grira et al., 2022) și ai *cis*-3-hexenalului $((3,50 \pm 0,20) \times$

$10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; [Xing et al., 2012](#)). Această observație se explică prin diminuarea efectului inductiv de retragere de electroni exercitat de gruparea esterică, datorită efectului inductiv donator exercitat de grupurile acil, susținând ipoteza formulată de Zhang et al. (2018). Studiile cinetice realizate asupra unor metacriilați au demonstrat influența structurii grupurilor acil și alcoxil asupra reactivității față de ozon ([Ren et al., 2019](#)).

Analiza datelor prezentate în **Tabelul II.17**. indică o corelație pozitivă între valorile coeficientului de viteză de reacție (k) și lungimea grupării alcoxilice, așa cum a fost raportat anterior pentru seria eterilor vinilici ([Al Mulla et al., 2010](#); [Zhou et al., 2012](#); [Colmenar et al., 2015](#)). În cazul benzoatului de *cis*-3-hexenil, nucleul aromatic acționează ca un donator electronic prin efect conjugativ, compensând efectul inductiv de atragere de electroni exercitat de gruparea esterică, așa cum este ilustrat în **Figura II.24**.

În privința reactivității față de radicalii OH, prezența nucleului aromatic nu influențează semnificativ reactivitatea, deoarece siturile aromatice sunt neglijabile ([Măirean et al., 2024](#)). Existența conformației *cis/trans*, sugerată de [Zhang et al. \(2018\)](#), relevă că forma *trans* este mai stabilă energetic, iar geometria planară aromatică poate diminua efectele sterice comparativ cu esteri alifatici similari.

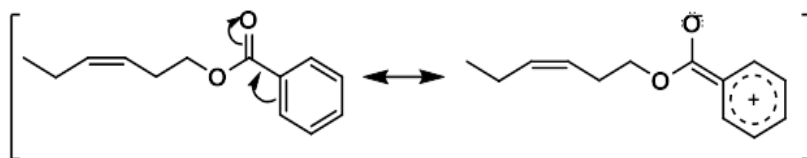


Figura II.24. Efectul electromeric care are loc în molecula de benzoat de *cis*-3-hexenil, conducând la o creștere semnificativă a reactivității față de ozon prin anularea efectului de retragere a electronilor al grupe funcționale esterice.

II.5.3. Estimarea reactivității esterilor *cis*-3-hexenilici cu ozonul conform modelelor SAR

În lipsa unor măsurători experimentale directe, metodele de estimare a reactivității pe baza relației dintre structură și activitate (SAR) reprezintă un instrument valoros pentru estimarea constantelor de viteză de reacție ale acestor reacții și pentru caracterizarea mecanismelor implicate (Măirean et al., 2025).

În studiul curent s-au utilizat patru metode SAR (Atkinson și Carter, 1984; McGillen et al., 2008, 2011; Calvert et al., 2002 respectiv Jenkin et al., 2020) pentru a estima valorile constantelor vitezei de reacție în fază gazoasă, pentru o serie de esteri *cis*-3-hexenilici cu O₃. Aceste metode au fost dezvoltate pe baza unor seturi extinse de date experimentale și pot oferi o estimare rezonabilă a reactivității compușilor nesaturați față de ozon.

Valorile constantelor de viteză pentru ozonoliza esterilor *cis*-3-hexenilici, obținute experimental, au fost comparate cu valorile constantelor calculate cu ajutorul diferitelor abordări SAR. Analiza comparativă între datele experimentale și estimările SAR evidențiază limitările actualelor metodologii în estimarea corectă a coeficienților de viteză ai reacției dintre ozon și esterii *cis*-3-hexenil.

Tabel : Coeficienții de viteză de reacție experimentali și estimați prin SAR pentru esterii de *cis*-3-hexenil cu ozonul. Raporturile dintre valorile estimate și datele experimentale ($k_{\text{SAR}}/k_{\text{exp}}$) sunt date în paranteze.

Compus	$k_{(\text{ester}+\text{O}_3)} \times 10^{17} (\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$					
	Măirean et al., 2025	Zhang et al., 2018	SAR ($k_{\text{SAR}}/k_{\text{exp}}$)			
			Atkinson și Carter, 1984	Calvert et al., 2000	McGillen et al., 2011	Jenkin et al., 2020
formiat de <i>cis</i> -3-hexenil	4,53 ± 0,50	4,06 ± 0,66	13 (2,89)	12 (2,67)	3,6 (0,79)	12 (2,67)
acetat de <i>cis</i> -3-hexenil	5,51 ± 0,60	5,77 ± 0,70	13 (2,36)	12 (2,18)	3,6 (0,64)	12 (2,18)
izobutirat de <i>cis</i> -3-hexenil	7,89 ± 0,85	-	13 (1,65)	12 (1,52)	3,6 (0,30)	12 (1,52)
3-metil butanoat de <i>cis</i> -3-hexenil	11,94 ± 1,30	-	13 (1,09)	12 (1,01)	3,6 (0,30)	12 (1,01)
hexanoat de <i>cis</i> -3-hexenil	15,34 ± 1,74	-	26 (1,16)	12 (0,78)	3,6 (0,23)	12 (0,78)
<i>cis</i> -3-hexenoat de <i>cis</i> -3-hexenil	22,45 ± 2,53	-	26 (1,16)	24 (1,07)	21,2 (0,94)	24 (1,07)
benzoat de <i>cis</i> -3-hexenil	29,11 ± 3,20	-	13 (0,45)	12 (0,41)	3,6 (0,12)	12 (0,41)

Implicații atmosferice ale reacțiilor în fază gazoasă a esterilor *cis*-3-hexenilici

Concentrația de oxidanți atmosferici, cum ar fi radicalii hidroxil, ozonul și radicalii nitrați joacă un rol crucial în determinarea duratei de viață a compușilor organici volatili emiși de vegetație. Emisiile biogene de esteri *cis*-3-hexenilici contribuie semnificativ la bugetul global de oxidanți fotochimici și aerosoli organici secundari. Degradarea atmosferică a esterilor *cis*-3-hexenilici poate duce la formarea de compuși carbonilici și acizi, sub formă de propanal și acid propanoic, precum și la esteri saturați funcționalizați. Cunoașterea coeficienților de viteză a reacțiilor esterilor *cis*-3-hexenil cu ozonul este esențială pentru înțelegerea mecanismului atmosferic și a implicațiilor aferente (Măirean et al., 2025).

Timpul de viață atmosferic (τ) a fost calculat pentru fiecare ester *cis*-3-hexenil investigat în aceste studii, pe baza datelor cinetice obținute și a concentrațiilor medii de radicali OH și O₃ din timpul zilei. Ecuația Ec. II.10 și Ec. II.14 au fost utilizate pentru a calcula timpul de viață atmosferic al esterilor *cis*-3-hexenilici datorat reacțiilor cu radicalii OH respectiv ozonul, în timp ce timpul de viață atmosferic mediu total (τ_{total}) a fost estimat utilizând ecuația Ec. II.15:

$$\tau_{\text{OH}} = 1/k_{(\text{ester} + \text{OH})} \times [\text{OH}] \quad \text{Ec. II.10}$$

$$\tau_{\text{O}_3} = 1/k_{(\text{ester} + \text{O}_3)} \times [\text{O}_3] \quad \text{Ec. II.14}$$

$$\tau_{\text{total}} = 1/\Sigma(k_{(\text{ester} + \text{ox})} \times [\text{ox}]) \quad \text{Ec. II.15}$$

unde $k_{(\text{ester} + \text{ox})}$ reprezintă constanta vitezei de reacție a esterului respectiv cu specia oxidantă, [ox], concentrația medie a speciei oxidante pe timp de zi (conform studiilor), $k_{(\text{ester} + \text{ox})}$ reprezintă coeficientul de viteză al reacției dintre ester și un oxidant (de exemplu, OH, NO₃, Cl sau O₃), iar [ox] este concentrația atmosferică medie a oxidantului.

Timpul de viață atmosferic al reacțiilor inițiate de OH în fază gazoasă pentru esterii *cis*-3-hexenil studiați sunt estimați a fi între 2,3 și 7,2 ore, conform datelor prezentate în **Tabelul II.14**.

Timpul de viață troposferic calculat pentru reacțiile inițiate de O₃ în fază gazoasă cu esterii *cis*-3-hexenil variază între 1,4 și 8,8 ore, așa cum este prezentat în **Tabelul II.18**.

Tabel II.18: Timpul de viață troposferic, τ (în ore), pentru esterii *cis*-3-hexenil studiați în prezența speciilor oxidante gazoase O₃, OH, NO₃ și Cl^(a).

Compus	Coeficientul vitezei de reacție (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)				Timpul de viață troposferic (ore)				
	k _{O3} × 10 ¹⁷ Măirean et al., 2025	k _{OH} × 10 ¹¹ Măirean et al., 2024	k _{NO3} × 10 ¹³	k _{Cl} × 10 ¹⁰	τ_{O3}	τ_{OH}	τ_{NO3}	τ_{Cl}	τ_{total}
formiat de <i>cis</i> -3-hexenil	4,53 ± 0,50	4,13 ± 0,45	-	2,45 ± 0,30 ^(c)	8,8 ± 1,0	6,0 ± 0,7	-	113,4 ± 13,9	< 3,4 ± 0,7
acetat de <i>cis</i> -3-hexenil	5,51 ± 0,60	4,19 ± 0,38	2,46 ± 0,73 ^(b)	-	7,2 ± 0,8	5,9 ± 0,5	2,3 ± 0,7	-	< 1,3 ± 0,2
izobutirat de <i>cis</i> -3-hexenil	7,89 ± 0,85	4,84 ± 0,39	-	-	5,0 ± 0,5	5,1 ± 0,4	-	-	< 2,5 ± 0,3
3-metil butanoat de <i>cis</i> -3-hexenil	11,94 ± 1,30	5,39 ± 0,61	-	-	3,3 ± 0,4	4,6 ± 0,5	-	-	< 1,9 ± 0,3
hexanoat de <i>cis</i> -3-hexenil	15,34 ± 1,74	7,00 ± 0,56	-	-	2,6 ± 0,3	3,5 ± 0,3	-	-	< 1,5 ± 0,2
<i>cis</i> -3-hexenoat de <i>cis</i> -3-hexenil	22,45 ± 2,53	10,58 ± 1,40	-	-	1,8 ± 0,2	2,3 ± 0,3	-	-	< 1,0 ± 0,2
benzoat de <i>cis</i> -3-hexenil	29,11 ± 3,20	3,41 ± 0,28	-	-	1,4 ± 0,2	7,2 ± 0,6	-	-	< 1,2 ± 0,2

^(a) Concentrațiile medii troposferice folosite pentru calcularea timpilor de viață ale esterilor *cis*-3-hexenil: [OH] = 1,13×10⁶ radicali cm⁻³ (Lelieveld et al., 2016); [O₃] = 7×10¹¹ molecule cm⁻³ (Logan, 1985); [NO₃] = 5×10⁸ radicali cm⁻³ (Shu și Atkinson, 1995); [Cl] = 10⁴ atomi cm⁻³ (Wingenter et al., 1999); ^(b) Atkinson et al., 1995; ^(c) Rodríguez et al., 2015; (-) Nu sunt date disponibile.

III. CONCLUZII GENERALE

În cadrul acestei teze au fost determinați experimental coeficienții de viteză pentru reacțiile în fază gazoasă ale șapte esteri ai *cis*-3-hexenilului cu radicalii OH și cu ozonul, utilizând metoda cineticii relative. Experimentele au fost realizate la temperatura standard de (298 ± 2) K și la o presiune atmosferică de (1000 ± 10) mbar. Obiectivele principale au inclus determinarea gradului de fotoliză, evaluarea reactivității față de radicalii OH și ozon, estimarea timpilor medii de viață și evaluarea impactului atmosferic ale acestor esteri nesaturați.

Studiile prezentate în această teză au determinat experimental în premieră coeficienții de viteză pentru reacțiile a cinci esteri de *cis*-3-hexenil cu radicalii OH și ozonul; dezvoltarea și validarea metodei cineticii relative în camera ESC-Q-UAIC;. Aceste rezultate au extins considerabil baza de date cinetice internațională și pot fundamenta îmbunătățirea modelelor predictive utilizate în chimia atmosferică.

Metoda cineticii relative aplicată s-a dovedit a fi eficientă și robustă, conducând la rezultate reproductibile și precise, în concordanță cu valorile din literatura de specialitate pentru compuși similari, fapt ce validează metodologiile experimentale utilizate. Condițiile experimentale au fost riguros controlate și verificate printr-un studiu cinetic preliminar asupra reacției dintre acetatul de *n*-butil și radicalii OH, care a confirmat validitatea setup-ului experimental.

Implementarea metodei „tracerului” pentru estimarea radicalului OH *in situ*, s-a dovedit comparabilă ca eficiență cu abordările tradiționale bazate pe utilizarea compușilor de tip „scavenger”.

Durata medie de viață troposferică estimată pentru acești esteri, în urma reacțiilor cu radicalii OH și ozon, este sub 8 ore, ceea ce indică o degradare rapidă în apropierea surselor biogene de emisie și o probabilitate

redușă de transport pe distanțe lungi. Astfel, acești compuși influențează în principal procesele fotochimice locale și regionale, având un impact direct asupra bugetului fotooxidanților și a formării SOA.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Al Mulla, I., Viera, L., Morris, R., Sidebottom, H., Treacy, J., and Mellouki, A.: Kinetics and Mechanisms for the Reactions of Ozone with Unsaturated Oxygenated Compounds. *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 18, pp. 4069–78, <https://doi.org/10.1002/cphc.201000404>, 2010.
- Andreae, M. O., & Merlet, P.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(4), 955–966, doi:10.1029/2000gb001382, 2001.
- Atkinson, Roger, Carter, W. P. L., Winer, A. M., and Pitts, J. N.: An Experimental Protocol for the Determination of Oh Radical Rate Constants with Organics Using Methyl Nitrite Photolysis as an Oh Radical Source. *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 31, no. 10, pp. 1090–92, <https://doi.org/10.1080/00022470.1981.10465331>, 1981.
- Atkinson, R., and Carter, W. P. L.: Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Chemical Reviews*, vol. 84, no. 5, pp. 437–70, <https://doi.org/10.1021/cr00063a002>, 1984.
- Atkinson, Roger, Arey, J., Aschmann, S. M., Corchnoy, S. B., and Shu, Y.: Rate Constants for the Gas-phase Reactions of Cis-3-Hexen-1-ol, Cis-3-Hexenylacetate, Trans-2-Hexenal, and Linalool with OH and NO₃ Radicals and O₃ at 296 ± 2 K, and OH Radical Formation Yields from the O₃ Reactions. *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 27, no. 10, pp. 941–55, <https://doi.org/10.1002/kin.550271002>, 1995.
- Barker, M., Hengst, M., Schmid, J., Buers, H. J., Mittermaier, B., Klemp, D., and Koppmann, R.: Volatile Organic Compounds in the Exhaled Breath of Young Patients with Cystic Fibrosis. *European Respiratory Journal*, vol. 27, no. 5, pp. 929–36, <https://doi.org/10.1183/09031936.06.00085105>, 2006.
- 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. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 42, pp. 5686–92, <https://doi.org/10.1039/b709464g>, 2007.
- Burkholder, J. B., Cox, R. A., and Ravishankara, A. R.: Atmospheric Degradation of Ozone Depleting Substances, Their Substitutes, and

- Related Species. *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 10, pp. 3704–59, <https://doi.org/10.1021/cr5006759>, 2015.
- Calvert, Jack G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., and Yarwood, G.: The Mechanisms Of Atmospheric Oxidation Of Aromatic Hydrocarbons. *The Mechanisms Of Atmospheric Oxidation Of Aromatic Hydrocarbons*, <https://doi.org/10.1093/oso/9780195146288.001.0001>, 2002.
- Calvert, Jack G., Orlando, J. J., Stockwell, W. R., and Wallington, T. J.: The Mechanisms of Reactions Influencing Atmospheric Ozone. *The Mechanisms of Reactions Influencing Atmospheric Ozone*, <https://doi.org/10.1093/oso/9780190233020.001.0001>, 2015.
- Colmenar, I., Martín, P., Cabañas, B., Salgado, S., Tapia, A., and Martínez, E.: Reaction Products and Mechanisms for the Reaction of N-Butyl Vinyl Ether with the Oxidants OH and Cl: Atmospheric Implications. *Atmospheric Environment*, vol. 122, pp. 282–90, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.057>, 2015.
- Fall R.: Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. In *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*, p. 41-96. Ed. N. Hewitt, London, UK: Academic Press, 1999.
- Ferrari, C., Roche, A., Jacob, V., Foster, P., & Baussand, P.: Kinetics of the reaction of OH radicals with a series of esters under simulated conditions at 295 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(8), 609–614, doi:10.1002/(sici)1097-4601(1996)28:8<609::aid-kin6>3.0.co;2-z, 1996.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N.: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-257060-5.x5000-x>, 2000.
- Fortmann, R., Roache, N., Chang, J. C. S., and Guo, Z.: Characterization of Emissions of Volatile Organic Compounds from Interior Alkyd Paint. *Journal of the Air and Waste Management Association*, vol. 48, no. 10, pp. 931–40, <https://doi.org/10.1080/10473289.1998.10463741>, 1998.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., Rasmussen, R.A.: Air quality model evaluation data for organics. 5 C6–C22 non-polar and semi-polar aromatic compounds. *Environmental Science and Technology*, 32, 1760–1770, <https://doi.org/10.1021/es970349v>, 1998.
- Graedel, T. E., Hawkins, D. T., Claxton, L. D.: Atmospheric chemical compounds. Sources, occurrence and bioassay, Academic Press Inc., Orlando, 1986.
- 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, *The Journal of Physical Chemistry A*, 126(27), 4413–

- 4423, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c02805>, 2022.
- Grosjean, E., & Grosjean, D.: Rate Constants for the Gas Phase Reaction of Ozone with Unsaturated Oxygenates. *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 30, no. 1, pp. 21–29, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1998\)30:1<21::AID-KIN3>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1998)30:1<21::AID-KIN3>3.0.CO;2-W), 1998.
- Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K., and Wang, X.: The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature Version 2.1 (MEGAN2.1): An Extended and Updated Framework for Modeling Biogenic Emissions. *Geoscientific Model Development*, vol. 5, no. 6, pp. 1471–92, <https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012>, 2012.
- Hartmann, D., Gedra, A., Rhäsa, D., & Zellner, R.: Rate constants for reaction of OH radicals with acetates and glycols in the gas phase. In *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants: Proceedings of the Fourth European Symposium held in Stresa, Italy, 23–25 September 1986* (pp. 225–235). Dordrecht: Springer Netherlands, https://doi.org/10.1007/978-94-009-3841-0_25, 1986.
- Harvey, R. M., and Petrucci, G. A.: Control of Ozonolysis Kinetics and Aerosol Yield by Nuances in the Molecular Structure of Volatile Organic Compounds. *Atmospheric Environment*, vol. 122, pp. 188–95, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.038>, 2015.
- Hobbs, P. V.: Earth’s Atmosphere: Introduction to Atmospheric Chemistry. *Chemistry in Britain*, vol. 37, no. 3, p. 50, 2000.
- IPCC2013: CLIMATE CHANGE 2013 Climate Change 2013. *Researchgate.Net*, https://www.researchgate.net/profile/Abha_Chhabra2/publication/271702872_Carbon_and_Other_Biogeochemical_Cycles/links/54cf9ce80cf24601c094a45e/Carbon-and-Other-Biogeochemical-Cycles.pdf, 2013.
- 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. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 13, <https://doi.org/10.5194/acp-18-9297-2018>, 2018a.
- Jenkin, M. E., Valorso, R., Aumont, B., Rickard, A. R., & 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. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 13, pp. 9329–49, <https://doi.org/10.5194/acp-18-9329-2018>, 2018b.
- Jenkin, M. E., Valorso, R., Aumont, B., Newland, M. J., and Rickard, A. R.: Estimation of Rate Coefficients for the Reactions of with Unsaturated

- Organic Compounds for Use in Automated Mechanism Construction. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 20, no. 21, pp. 12921–37, <https://doi.org/10.5194/acp-20-12921-2020>, 2020.
- Keller-Rudek, H., Moortgat, G. K., Sander, R., and Sørensen, R.: The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest. *Earth System Science Data*, vol. 5, no. 2, pp. 365–73, <https://doi.org/10.5194/essd-5-365-2013>, 2013.
- Kiendler-Scharr, A., Becker, K. H., Doussin, J. F., Fuchs, H., Seakins, P., Wenger, J., and Wiesen, P.: Introduction to Atmospheric Simulation Chambers and Their Applications. In: Doussin, JF., Fuchs, H., Kiendler-Scharr, A., Seakins, P., Wenger, J. (eds) A Practical Guide to Atmospheric Simulation Chambers. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-22277-1_1, 2023.
- Kirstine, W., Galbally, I., Ye, Y., and Hooper, M.: Emissions of Volatile Organic Compounds (Primarily Oxygenated Species) from Pasture. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 103, no. 3339, pp. 10605–19, <https://doi.org/10.1029/97jd03753>, 1998.
- Kwok, E. S. C., and Atkinson, R.: Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds Using a Structure-Reactivity Relationship: An Update. *Atmospheric Environment*, vol. 29, no. 14, pp. 1685–95, [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00069-B](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00069-B), 1995.
- Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A., and Taraborrelli, D.: Global Tropospheric Hydroxyl Distribution, Budget and Reactivity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 19, pp. 12477–93, <https://doi.org/10.5194/acp-16-12477-2016>, 2016.
- Logan, J. A.: Tropospheric Ozone: Seasonal Behavior, Trends, and Anthropogenic Influence. *Journal of Geophysical Research*, vol. 90, no. D6, pp. 10463–82, <https://doi.org/10.1029/JD090iD06p10463>, 1985.
- Măirean, C.P., Roman, C., Bejan, I.G., Arsene, C., Olariu, R.I., Gas-phase kinetic study of n-butyl acetate with the OH radicals using the ESC-Q-UAIC facilities chamber, Scientific Communication Session for Undergraduate, Master and PhD Students (SCSSMD) XIth, Iași, Romania, 29-30 October 2020.
- Măirean, C. P., Roman, C., Bejan, I. G., Arsene, C., Olariu, R. I.: Gas-phase kinetic study of the OH radicals with some selected cis- 3-hexenyl esters under simulated atmospheric conditions, CNChim2022 XXXVI ed., pp. 214, Călimănești-Căciulata, Romania, 04-07 October 2022a.
- Măirean, C. P., Roman, C., Arsene, C., Bejan, I. G., and Olariu, R. I.: Gas-Phase Kinetics of a Series of Cis-3-Hexenyl Esters with OH Radicals under Simulated Atmospheric Conditions. *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 128, no. 30, pp. 6274–85,

- <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c03069>, 2024.
- Măirean, C. P., Roman, C., Arsene, C., Bejan, I. G., and Olariu, R. I.: Gas-Phase Ozone Reaction Kinetics of a Series of *cis*-3-Hexenyl Esters under Simulated Atmospheric Conditions. *J. Phys. Chem. A* 2025, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5c01004>, 2025.
- McGillen, M. R., Carey, T. J., Archibald, A. T., Wenger, J. C., Shallcross, D. E., and Percival, C. J.: Structure-Activity Relationship (SAR) for the Gas-Phase Ozonolysis of Aliphatic Alkenes and Dialkenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 13, pp. 1757–68, <https://doi.org/10.1039/b715394e>, 2008.
- McGillen, M. R., Archibald, A. T., Carey, T., Leather, K. E., Shallcross, D. E., Wenger, J. C., and Percival, C. J.: Structure-Activity Relationship (SAR) for the Prediction of Gas-Phase Ozonolysis Rate Coefficients: An Extension towards Heteroatomic Unsaturated Species. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 7, pp. 2842–49, <https://doi.org/10.1039/c0cp01732a>, 2011.
- Mollner, A. K., Valluvadasan, S., Feng, L., Sprague, M. K., Okumura, M., Milligan, D. B., Bloss, W. J., Sander, S. P., Martien, P. T., Harley, R. A., McCoy, A. B., and Carter, W. P. L.: Rate of Gas Phase Association Nitrogen Dioxide. *Science*, vol. 646, no. 2010, pp. 646–49, 2010.
- Paulson, S. E., Fenske, J. D., Sen, A. D., and Callahan, T. W.: A Novel Small-Ratio Relative-Rate Technique for Measuring OH Formation Yields from the Reactions of O₃ with Alkenes in the Gas Phase, and Its Application to the Reactions of Ethene and Propene. *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, no. 13, pp. 2050–59, <https://doi.org/10.1021/jp984140v>, 1999.
- Peeters, J., Boullart, W., Pultau, V., Vandenberg, S., and Vereecken, L.: Structure-Activity Relationship for the Addition of OH to (Poly)Alkenes: Site-Specific and Total Rate Constants. *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 9, pp. 1618–31, <https://doi.org/10.1021/jp066973o>, 2007.
- Picquet-Varrault, B., Heroux, S., Chebbi, A., Doussin, J. F., Durand-Jolibois, R., Monod, A., Loirat, H., and Carlier, P.: Kinetics of the Reactions of OH Radicals with Some Oxygenated Volatile Organic Compounds under Simulated Atmospheric Conditions. *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 30, no. 11, pp. 839–47, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1998\)30:11<839::AID-KIN6>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1998)30:11<839::AID-KIN6>3.0.CO;2-W), 1998.
- Ren, Y., Cai, M., Daële, V., and Mellouki, A.: Rate Coefficients for the Reactions of OH Radical and Ozone with a Series of Unsaturated Esters. *Atmospheric Environment*, vol. 200, pp. 243–53, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.017>, 2019.
- Rickard, A. R., Johnson, D., McGill, C. D., and Marslon, G.: OH Yields in the Gas-Phase Reactions of Ozone with Alkenes. *Journal of Physical*

- Chemistry A*, vol. 103, no. 38, pp. 7656–64, <https://doi.org/10.1021/jp9916992>, 1999.
- Rodríguez, D., Rodríguez, A., Bravo, I., Garzón, A., Aranda, A., Diaz-de-Mera, Y., and Notario, A.: Kinetic Study of the Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals and Chlorine Atoms with Cis-3-Hexenylformate. *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 12, no. 9, pp. 2881–90, <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0686-9>, 2015.
- 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. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 22, no. 4, pp. 2203–19, <https://doi.org/10.5194/acp-22-2203-2022>, 2022.
- Shu, Y., and Atkinson, R.: Atmospheric Lifetimes and Fates of a Series of Sesquiterpenes. *Journal of Geophysical Research*, vol. 100, no. D4, pp. 7275–81, <https://doi.org/10.1029/95JD00368>, 1995.
- Sun, S., Cheng, S., and Zhang, H.: Mechanism and Kinetic Study on the Degradation of Unsaturated Esters Initiated by OH Radical. *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 135, no. 6, pp. 1–12, <https://doi.org/10.1007/s00214-016-1908-7>, 2016.
- Taylor, W. D., Allston, T. D., Moscato, M. J., Fazekas, G. B., Kozlowski, R., and Takacs, G. A.: Atmospheric Photodissociation Lifetimes for Nitromethane, Methyl Nitrite, and Methyl Nitrate. *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 12, no. 4, pp. 231–40, <https://doi.org/10.1002/kin.550120404>, 1980.
- Wallington, T. J., Dagaut, P., Liu, R., and Kurylo, M. J.: The Gas Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with a Series of Esters over the Temperature Range 240–440 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 20, no. 2, pp. 177–86, <https://doi.org/10.1002/kin.550200210>, 1988.
- Wingenter, O. W., Blake, D. R., Blake, N. J., Sive, B. C., Rowland, F. S., Atlas, E., and Flocke, F.: Tropospheric Hydroxyl and Atomic Chlorine Concentrations, and Mixing Timescales Determined from Hydrocarbon and Halocarbon Measurements Made over the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, vol. 104, no. D17, pp. 21819–28, <https://doi.org/10.1029/1999JD900203>, 1999.
- Witte, F., Urbanik, E., and Zetzsch, C.: Temperature Dependence of the Rate Constants for the Addition of OH to Benzene and to Some Monosubstituted Aromatics (Aniline, Bromobenzene, and Nitrobenzene) and the Unimolecular Decay of the Adducts. Kinetics into a Quasi-Equilibrium. 2. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 14, pp. 3251–59, <https://doi.org/10.1021/j100405a040>, 1986.
- Xing, J. H., Ono, M., Kuroda, A., Obi, K., Sato, K., and Imamura, T.: Kinetic

- Study of the Daytime Atmospheric Fate of (Z)-3hexenal. *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 33, pp. 8523–29, <https://doi.org/10.1021/jp303202h>, 2012.
- Zhang, Qilei, Lin, X., Gai, Y., Ma, Q., Zhao, W., Fang, B., Long, B., and Zhang, W.: Kinetic and Mechanistic Study on Gas Phase Reactions of Ozone with a Series of: Cis -3-Hexenyl Esters. *RSC Advances*, vol. 8, no. 8, pp. 4230–38, <https://doi.org/10.1039/c7ra13369c>, 2018.
- Zhou, S., Barnes, I., Zhu, T., and Benter, T.: Kinetic Study of Gas-Phase Reactions of OH and NO₃ Radicals and O₃ with Iso-Butyl and Tert-Butyl Vinyl Ethers. *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 35, pp. 8885–92, <https://doi.org/10.1021/jp305992a>, 2012.

LISTA CONTRIBUȚIILOR PERSONALE DIN TEZĂ

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

1. **Măirean C.-P.**; Roman C.; Arsene C.; Bejan I.-G.; Olariu R.-I., Gas-Phase Kinetics of a Series of cis-3-Hexenyl Esters with OH Radicals under Simulated Atmospheric Conditions, *Journal of Physical Chemistry A*, 128, 30, 6274-6285, **2024**.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c03069>

Factor de impact: **2,70** – cvartila Q2 (zona galbenă).

2. **Măirean C.-P.**; Roman C.; Arsene C.; Bejan I.-G.; Olariu R.-I., Gas-phase ozone reaction kinetics of a series of cis-3-hexenyl esters under simulated atmospheric conditions, *Journal of Physical Chemistry A*, **2025**.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5c01004>

Factor de impact: **2,70** – cvartila Q2 (zona galbenă).

Participări la conferințe și manifestări științifice Comunicări orale

1. **Măirean, C.-P.**, Roman, C., Bejan, I.-G., Arsene, C., Olariu, R.-I., Gas-phase kinetic study of n-butyl acetate with the OH radicals using the ESC-Q-UAIC facilities chamber, Scientific Communication Session for Undergraduate, Master and PhD Students (SCSSMD) XIth, 29-30 October 2020, Iași, Romania.
2. **Măirean, C. -P.**, Roman, C., Bejan, I.-G., Arsene, C., Olariu, R.-I., Gas-phase kinetic study of some selected cis-3-hexenyl esters with the OH radicals / Studiul cinetic privind reactivitatea unor esteri cis-3-hexenilici cu radicalii OH în fază gazoasă, Scientific Communication Session for Undergraduate, Master and PhD Students (SCSSMD) XIIth Edition, 11-12 November 2021 Iași, Romania,
3. **Măirean, C. -P.**, Roman, C., Bejan, I. -G., Arsene, C., Olariu, R. -I.: Gas-phase ozonolysis of three cis-3-hexenyls esters under simulated atmospheric conditions, Scientific Communication Session for Undergraduate, Master and PhD Students (SCSSMD) XIIIth ed., pp. 26, 28 October 2022, Iași, Romania.

Poster

1. [Măirean, C. P.](#), Roman, C., Bejan, I. -G., Arsene, C., Olariu, R. -I.: Gas-phase kinetic study of the OH radicals with some selected cis-3-hexenyl esters under simulated atmospheric conditions, CNChim2022 XXXVI ed., pp. 214, 04-07 October 2022, Călimănești-Căciulata, Romania.