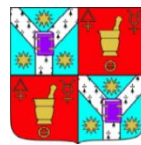




UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE



Studiul consumului chimic al unor compuși
organici volatili în condiții de atmosferă
simulată. Abordări teoretice și practice

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat,

Prof. univ. dr. habil. **Romeo-Iulian OLARIU**

Student doctorand,

Chimist **Ana Maria RUSU** căs. **VASILACHE**

Septembrie 2025

Locația: Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Data și ora:

Mulțumiri

În primul rând, îi sunt profund recunoscătoare domnului Prof. univ. dr. habil. Romeo- Iulian OLARIU, conducătorul științific al acestei lucrări, pentru răbdarea, înțelegerea și profesionalismul cu care m-a ghidat pe întreg parcursul studiilor doctorale. Colaborarea noastră a început încă din perioada studiilor de licență, când am avut onoarea de a fi selectat în grupul de cercetare condus de domnia sa, în cadrul centrului CERNESIM. Ulterior, domnul profesor a acceptat să îmi coordoneze lucrarea de licență, colaborarea continuând și în timpul programului de master. Datorită sprijinului și încurajărilor constante, am ales să urmez studiile doctorale, motiv pentru care îi sunt cu atât mai recunoscătoare pentru observațiile valoroase și susținerea necondiționată care au contribuit esențial la finalizarea acestei teze.

O altă persoană căreia se cuvine să port recunoștință este doamna Prof. univ. dr. habil. Cecilia ARSENE, pentru ochiul ei atent și critic, pentru sugestiile oferite după fiecare întâlnire avută și pentru indicațiile prețioase primite în lungul parcurs al cercetării doctorale.

Doresc să aduc sincere mulțumiri domnului Conf. univ. dr. Iustinian-Gabriel BEJAN, pentru acele momente în care indicațiile și exemplele dumnealui m-au ajutat să găsesc noi perspective pe parcursul cercetării doctorale, cât și pentru colaborarea fructuoasă în redactarea celor două articole publicate.

Exprim recunoștință și membrilor comisiei de îndrumare, domnului Prof. univ. dr. Ionel MANGALAGIU, doamnei Conf. univ. dr. Dorina AMĂRIUCĂIMANTU, din cadrul catedrei de chimie organică, precum și doamnei Prof. univ. dr. ing. Laura BULGARIU, pentru sprijinul și deschiderea de a face parte din comisia de îndrumare și integritate academică.

De asemenea, doresc să îmi exprim profunda recunoștință față de colegul meu deosebit, CS dr. Claudiu ROMAN, al cărui efort remarcabil a făcut posibilă realizarea celor două articole publicate împreună. Îi mulțumesc, totodată, pentru sprijinul moral neîntrerupt, oferit mai ales în acele momente în care încrederea mea era pusă la încercare.

Nu aș putea încheia fără să menționez sprijinul neprețuit al colegilor de la Centrul CERNESIM, care mi-au fost alături în nenumărate feluri – fizic, moral și emoțional – ajutându-mă să depășesc momentele dificile și contribuind la crearea unor amintiri frumoase, presărate cu zâmbete și bucurie. Le sunt

recunoscătoare din suflet: Dr. Giorgia Negru, Dr. Cornelia Amarandei, Dr. Tiberiu Roman, Dr. Laurențiu Șoroagă, Ciprian Măirean și Cristina Iancu.

În încheiere, doresc să adresez mulțumiri din suflet soțului meu, Cezar, și întregii mele familii, pentru sprijinul necondiționat oferit de-a lungul acestor ani. Le sunt profund recunoscătoare pentru dragostea, răbdarea și susținerea constantă, cu atât mai mult după venirea în viața noastră a celor două fiice minunate, Sofia și Adriana, care au adus un sens și mai profund acestui parcurs.

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-P4-ID-PCE-2016-0270 (OLFA-ROA)
- CNFIS-FDI-2018-0102 (CER-CE)
- PN-III-P4-PCE2021-0673 (ATMO-SOS)
- H2020-INFRAIA-2020 - 101008004 (ATMO-ACCESS)
- PN-II-RU-TE-2014-4-2461 (SOS-AROMATIC)
- PN-P.2-2.1-PED-2016-0924 (DEV-TREC)
- Proiect RECENT AIR, MySMIS-127324

Cuprins

INTRODUCERE	1
CAPITOLUL I. STUDIU DE LITERATURĂ	3
I.1 COMPUȘI ORGANICI VOLATILI OXIGENAȚI ÎN ATMOSFERĂ	3
<i>I.1.1 Surse și rolul alcoolilor nesaturați în atmosferă.....</i>	<i>3</i>
<i>I.1.2 Surse și rolul compușilor carbonilici în atmosferă</i>	<i>4</i>
I.2 PRINCIPALII OXIDANȚI TROPOSFERICI.....	5
<i>I.2.1 Radicalii hidroxil (OH)</i>	<i>5</i>
I.2.1.1 Fotoliza ozonului.....	6
I.2.1.2 Fotoliza formaldehidei	6
I.2.1.3 Fotoliza acidului azotos	6
I.2.1.4 Ozonoliza alchenelor.....	6
<i>I.2.2 Ozonul (O₃).....</i>	<i>7</i>
<i>I.2.3 Radicalii nitrat (NO₃).....</i>	<i>8</i>
<i>I.2.4 Atomii de clor (Cl).....</i>	<i>8</i>
I.2.4.1 Clorura de sodiu din aerosolii marini.....	8
I.2.4.2 Descompunerea clorului molecular (Cl ₂).....	8
I.2.4.3 Reacții ale acidului clorhidric (HCl)	9
I.3 CONSTANTELE DE VITEZĂ DE REACȚIE ALE UNOR ALCOOLI NESATURAȚI	9
<i>I.3.1 Constantele de viteză de reacție în fază gazoasă ale unor alcooli nesaturați cu radicalii hidroxil (OH).....</i>	<i>10</i>
<i>I.3.2 Constantele de viteză de reacție în fază gazoasă ale unor alcooli nesaturați cu ozonul (O₃).....</i>	<i>12</i>
I.4 PRODUȘI DE REACȚIE ȘI MECANISME DE OXIDARE ALE UNOR ALCOOLI NESATURAȚI ÎN FAZĂ GAZOASĂ	16
<i>I.4.1 Tehnici analitice utilizate și produși de reacție ai unor alcooli nesaturați în fază gazoasă</i>	<i>16</i>
I.4.1.1 Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR-Fourier-transform infrared spectroscopy).....	16
I.4.1.2 Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC-high performance liquid chromatography)	17
I.4.1.3 Cromatografia de gaze cu spectrometrie de masă (GC-MS gas chromatography-mass spectrometry).....	17
I.4.1.3.1 Cromatografia de gaze cu detecție cu ionizare în flacără (GC-FID gas chromatography with flame ionization detection).....	18
I.4.1.3.2 Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă cu trapă ionică (GC-IT/MS gas chromatography with ion trap mass spectrometry)	18
I.4.1.3.3 Cromatografia de gaze cu detector de fotoionizare (GC-PID gas chromatography with a photoionisation detector) și analizatorul de gaze (TGA trace gas analyzer).....	18
I.4.1.4 Ionizare la presiune atmosferică tandem cu spectrometria de masă (API-MS atmospheric pressure ionization tandem mass spectrometry).....	18

I.4.2 Mecanismele de oxidare atmosferică a unor alcooli nesaturați în fază gazoasă	19
I.4.2.1 Mecanismul de oxidare atmosferică a 2-metil-3-buten-2-ol în fază gazoasă cu radicalii OH	19
I.4.2.2 Mecanismul de oxidare atmosferică a 2-metil-3-buten-2-ol în fază gazoasă cu ozonul	21
I.5 IMPLICAȚII ATMOSFERICE ȘI TIMPUL DE VIAȚĂ ÎN ATMOSFERĂ A UNOR ALCOOLI NESATURAȚI	21
I.6 MODELE BAZATE PE RELAȚIA DINTRE STRUCTURĂ ȘI REACTIVITATE	24
I.6.1 Modele bazate pe relația dintre structură și reactivitate pentru radicalii OH (SAR-OH)	25
I.6.1.1 Modelul Kwok și Atkinson	25
I.6.1.2 Modelul Pfrang	26
I.6.1.3 Modelul Peeters	29
I.6.1.4 Modelul Jenkin	31
I.6.1.5 Programul EPI Suite-AOPWINv1.92	33
I.6.2 Modele bazate pe relația dintre structură și reactivitate pentru ozon (SAR-O ₃)	33
I.6.2.1 Modelul Atkinson și Carter	34
I.6.2.2 Modelul Calvert	35
I.6.2.3 Modelul Pfrang	35
I.6.2.4 Modelul McGillen	36
I.6.2.5 Modelul Jenkin	38
I.7 DIRECȚII DE CERCETARE IDENTIFICATE ȘI SCOPUL TEZEI DE DOCTORAT	40
CAPITOLUL II. CONTRIBUȚII PERSONALE	42
II.1 CAMERA DE REACȚIE ESC-Q-UAIC ȘI INFRASTRUCTURA DE CERCETARE ..	42
II.1.1 Camera de reacție ESC-Q-UAIC	42
II.1.2 Cromatograf de gaze cuplat cu spectrometru de masă cu trapă ionică	43
II.2 SUBSTANȚE UTILIZATE ȘI MODUL DE LUCRU EXPERIMENTAL	45
II.2.1 Substanțe utilizate și modul de lucru experimental în determinările cinetice	45
II.2.1.1 Substanțe utilizate în determinările cinetice	45
II.2.1.2 Mod de lucru experimental în determinările cinetice	45
II.2.1.2.1 Determinarea experimentală a constantelor de viteză de reacție pentru metil-butenoli cu radicalii OH	45
II.2.1.2.2 Determinarea experimentală a constantelor de viteză de reacție pentru metil-butenoli cu ozonul	47
II.2.2 Substanțe utilizate și modul de lucru experimental în determinările compușilor carbonilici	51
II.2.2.1 Derivatizarea compușilor carbonilici	51
II.2.2.2 Substanțe și materiale utilizate în determinările compușilor carbonilici	53
II.2.2.3 Mod de lucru experimental în determinările compușilor carbonilici	54
II.3 STUDII KINETICE ÎN ATMOSFERĂ SIMULATĂ ÎNȚIATE DE PREZENȚA RADICALILOR OH	57
II.3.1 Determinarea constantelor de viteză a reacției de oxidare în fază gazoasă inițiată de radicalii OH pentru seria de metil-butenoli	57
II.3.1.1 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-2-buten-1-ol (MBO321) și radicalii OH	57

II.3.1.2 Reacția în fază gazoasă dintre 2-metil-3-buten-2-ol (MBO232) și radicalii OH.....	58
II.3.1.3 Reacția în fază gazoasă dintre 2-metil-3-buten-1-ol (MBO231) și radicalii OH.....	59
II.3.1.4 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-3-buten-1-ol (MBO331) și radicalii OH.....	60
II.3.1.5 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-3-buten-2-ol (MBO332) și radicalii OH.....	61
II.3.1.6 Controlul calitativ al datelor cinetice experimentale	61
II.3.2 Valorile experimentale ale constantelor cinetice în fază gazoasă.....	62
II.3.3 Reactivitatea metil-butenolilor.....	67
II.3.3.1 Comparare rezultate experimentale vs. rezultate obținute prin metodele SAR	67
II.3.3.2 Influența structurii asupra reactivității alchenolilor	70
II.3.4 Implicații atmosferice și calcul timp de viață în atmosferă	74
II.3.5 Concluzii.....	76
II.4 STUDII KINETICE ÎN ATMOSFERĂ SIMULATĂ ÎNȚIATE DE PREZENȚA OZONULUI	77
II.4.1 Determinarea constantelor de viteză a reacției de oxidare în fază gazoasă inițiată de ozon pentru seria de metil-butenoli.....	77
II.4.1.1 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-2-buten-1-ol (MBO321) și ozon.....	77
II.4.1.2 Reacția în fază gazoasă dintre 2-metil-3-buten-2-ol (MBO232) și ozon.....	77
II.4.1.3 Reacția în fază gazoasă dintre 2-metil-3-buten-1-ol (MBO231) și ozon.....	79
II.4.1.4 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-3-buten-1-ol (MBO331) și ozon.....	80
II.4.1.5 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-3-buten-2-ol (MBO332) și ozon.....	80
II.4.1.6 Controlul calitativ al datelor cinetice experimentale	81
II.4.2 Valorile experimentale ale constantelor cinetice în fază gazoasă.....	83
II.4.3 Reactivitatea metil-butenolilor.....	87
II.4.3.1 Comparare rezultate experimentale vs. rezultate obținute prin metodele SAR	87
II.4.3.2 Influența structurii asupra reactivității alchenolilor	88
II.4.4 Implicații atmosferice și calcul timp de viață în atmosferă	90
II.4.5 Concluzii.....	92
II.5 REZULTATE ȘI DISCUȚII PENTRU DETERMINĂRILE COMPUȘILOR CARBONILICI	93
CONCLUZII GENERALE	100
BIBLIOGRAFIE	103

I. INTRODUCERE

Atmosfera joacă un rol esențial în menținerea vieții pe Pământ, furnizând elementele necesare existenței, dar și poluanți care pot avea efecte nocive asupra sănătății umane și a ecosistemelor. Ca un sistem complex, atmosfera combină, transformă și transportă emisiile naturale și antropice la scară globală. Studiile din domeniul chimiei atmosferei au condus la progrese remarcabile, inclusiv îmbunătățirea calității aerului, caracterizarea formării aerosolilor implicați în ploile acide și investigarea reducerii stratului de ozon (*Report of the National Academies of Sciences, Engineering and Medicine, 2016*).

Compuși organici volatili (VOC – volatile organic compounds) sunt emiși în cantități semnificative atât din surse naturale, cât și antropice. Directiva Europeană 1999/13/CE îi definește ca fiind „orice compuși care conțin cel puțin un atom de carbon și unul sau mai mulți atomi de hidrogen, oxigen, sulf, fosfor, siliciu, azot sau halogeni (clor, fluor, brom), excluzând oxizii de carbon și carbonații anorganici”. De asemenea, un VOC este considerat „orice compus organic cu o presiune a vaporilor de minimum 0,01 kPa la 293,15 K sau cu o volatilitate echivalentă în condiții specifice de utilizare” (*Directiva 1999/13/CE a consiliului din 11 martie 1999*).

VOC-urile pot fi clasificate în două categorii principale:

- compuși organici volatili biogeni (BVOC – *biogenic VOCs*), emiși de biosferă și în urma arderii biomasei,
 - compuși organici volatili antropici (AVOC – *anthropogenic VOCs*), proveniți din activități industriale, transport și alte surse umane,
- și pot ajunge în atmosferă prin:
- evaporarea solvenților oxigenați sau a combustibililor folosiți în industrie, comerț sau produse de consum,
 - arderea incompletă a hidrocarburilor din combustibili sau depozite petroliere,

- emisii din surse biologice, precum compuși biogeni emiși de vegetație,
- oxidarea atmosferică a hidrocarburilor emise în aer ([Mellouki et al., 2015](#)).

Sursele majore de BVOC sunt pădurile (822 TgC/an), arbuștii (194 TgC/an), culturile agricole (120 TgC/an), oceanele (5 TgC/an) și alte surse (solurile, vulcanii, incendiile de biomasă - 9 TgC/an) ([Guenther et al., 1995](#)). BVOC-urile pot fi împărțite în trei clase principale: terpenoide ([Pang, 2022](#)), compuși organici volatili oxigenați, compuși organici volatili fără oxigen.

Studierea și cuantificarea VOCs și a compușilor carbonilici (CC) au devenit esențiale pentru chimia mediului, deoarece aceștia afectează calitatea aerului și sănătatea umană. Ei contribuie la formarea ozonului troposferic și a aerosolilor organici secundari (SOA) ([Chan et al., 2009](#); [Szulejko și Kim, 2015](#)). OVOCs sunt, în general, mai reactivi decât hidrocarburile din care provin, ceea ce i-a transformat într-un subiect intens studiat ([Mellouki et al., 2015](#)).

Recent, atenția cercetătorilor s-a îndreptat spre metil-butenoli (MBOs), alcooli nesaturați cu cinci atomi de carbon, sintetizați în cloroplastele coniferelor pe parcursul zilei ([Lerdau și Gray, 2003](#)). Cel mai studiat dintre aceștia este 2-metil-3-buten-2-ol (MBO232), datorită concentrațiilor sale ridicate în anumite regiuni și similitudinii structurale cu izoprenul ([Goldan et al., 1993](#); [Grosjean et al., 1993c](#)). Pădurile de pin din America de Nord emit MBO232 în cantități de 5-8 ori mai mari decât izoprenul ([Lehnert et al., 2020](#)). Alte surse de MBOs includ pădurile de foioase (ex. mesteacăn, plop), pajiștile și culturile agricole ([Konig et al., 1995](#); [Harley et al., 1998](#); [Zhang et al., 2012](#)). Emisiile cresc în zilele însorite și calde, scăzând semnificativ iarna ([Koppmann, 2007](#)). Prenolul (3-metil-2-buten-1-ol) este un alcool natural și unul dintre cei mai simpli terpenoizi. Este un lichid limpede, incolor, cu miros fructat, utilizat ocazional în parfumerie. Se găsește în mod natural în citrice, merișor, struguri, zmeură, roșii, cafea, ulei de hamei și pâine albă. Un izomer al său, izoprenolul (3-metil-3-buten-1-ol), este de asemenea prezent în natură ([Belsito et al., 2010](#)).

Compușii organici care conțin gruparea funcțională $>C=O$ (carbonil) sunt încadrați în clasa compușilor carbonilici, care se împart în aldehide și cetone și sunt emiși în atmosferă dintr-o varietate de surse antropice și naturale. Sursele naturale includ anumite plante, reacții chimice generate de stresul insectelor, emisiile vulcanice, creșterea animalelor și incendiile forestiere. Pe de altă parte, sursele antropice ale aldehidelor și cetonelor includ rafinarea petrolului, industria materialelor plastice, producția de vopsele și lacuri, mineritul, instalațiile de tratare a apelor uzate și prăjirea boabelor de cafea. De asemenea, arderea lemnului în gospodărie, incinerarea deșeurilor și exploatarea combustibililor fosili pentru producerea de energie, încălzire și transport reprezintă surse semnificative de carbonili în atmosferă (*Carlier et al., 1986*).

Alcoolii nesaturați pot fi oxidați în atmosferă prin reacții cu ozonul, radicalii hidroxil în timpul zilei și radicalii nitrat pe timpul nopții. Aceste reacții duc la formarea de carbonili, acizi carboxilici și, în prezența oxidului de azot, a peroxiacil nitraților (*Grosjean et al., 1993c*). Compușii carbonilici principali rezultați din aceste reacții sunt formaldehida, acetona, acetaldehida, glicolaldehida, 2-hidroxi-2-metilpropanal și diverși nitrați organici.

Compușii carbonilici și oxidarea lor fotochimică joacă un rol esențial în formarea aerosolilor organici secundari. Aerosolii organici secundari (SOA) constituie o fracțiune majoră a particulelor fine din atmosferă și influențează chimia aerului, calitatea acestuia și climatul (*Ortiz et al., 2006; La et al., 2016*).

Motivația alegerii temei ” Studiul consumului chimic al unor compuși organici volatili în condiții de atmosferă simulată. Abordări teoretice și practice” derivă din dorința de a extinde domeniul de cunoaștere în ceea ce privește comportamentul atmosferic al compușilor organici volatili (VOCs), în mod special alcoolii nesaturați de natură biogenă.

Obiectivele tezei de doctorat

Obiectivele tezei de doctorat, intitulată „*Studiul consumului chimic al unor compuși organici volatili în condiții de atmosferă simulată. Abordări teoretice și practice*” au fost:

- Determinarea constantelor de viteză pentru reacțiile dintre o serie de metil-butenoli și radicalii OH și ozon.
- Evaluarea impactului degradării metil-butenolilor asupra atmosferei și estimarea timpului mediu de viață al acestor compuși.
- Compararea constantelor de viteză de reacție obținute experimental (în condiții de atmosferă simulată) cu valorile teoretice prevăzute de modelele SAR.
- Dezvoltarea unei metode rapide și sensibile de derivatizare în fază solidă pentru analiza compușilor carbonilici în fază gazoasă, utilizând diverse tehnici cromatografice.

II. CONTRIBUȚII PERSONALE

II.1 CAMERA DE REACȚIE ESC-Q-UAIC ȘI INFRASTRUCTURA DE CERCETARE

II.1.1 Camera de reacție 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 II.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 parametri fizici în timpul sesiunii experimentale.

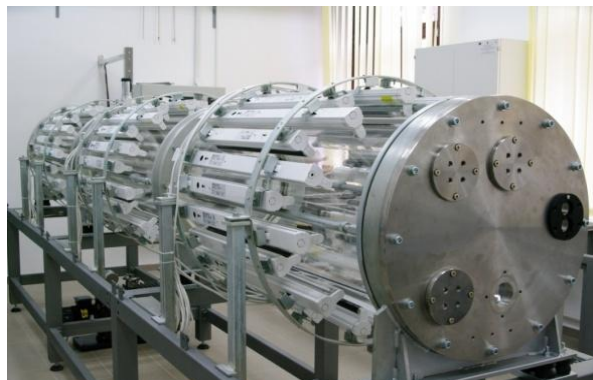


Figura II.1: Ansamblul camerei de reacție ESC-Q-UAIC.

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 (*Roman et al., 2022b, a*).

II.1.2 Cromatograf de gaze cuplat cu spectrometru de masă cu trapă ionică

Tandemul cromatografie de gaze-spectrometrie de masă aduce numeroase avantaje cercetării și dezvoltării de noi metode și indentificarea de noi compuși. Spectrometrul de masă este un instrument important în chimia analitică instrumentală, deoarece furnizează multe informații despre compoziția și structura unei substanțe dintr-o probă și este considerat ca fiind un detector analitic universal pentru tehnica GC. Pentru identificarea și cunoscerea compuşilor carbonilici a fost utilizat un cromatograf de gaze cu detector de tip spectrometru de masă și trapă ionică (*Agilent 7890A GC, 2007; Agilent 240 Ion Trap GC/MS, 2011*) (**Figura II.2**).

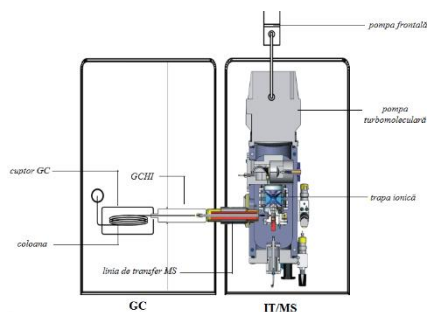


Figura II.2 Cromatograf de gaze Agilent 7890A GC / Agilent 240 Ion Trap GC/MS și principalele componente ale instrumentului (*Agilent 240 Ion Trap GC/MS, 2011*)

Compuși carbonilici din probele analizate au fost în stare lichidă, dizolvați într-un solvent potrivit pentru cromatografia de gaze. Metoda de ionizare utilizată a fost ionizarea internă – analiții eluați din coloană intrând direct în trapa de ioni, aproape de un filament care generează electroni. Analizorul de masă utilizat este trapa de ioni, un ansamblul de trei electrozi separați de inele de cuarț, care formează o cavități pentru ionizare, fragmentare, depozitare și analiză de masă (*Agilent 240 Ion Trap GC/MS, 2011; Nollet și Lambropoulou, 2017*).

II.2 SUBSTANȚE UTILIZATE ȘI MODUL DE LUCRU EXPERIMENTAL

II.2.1 Substanțe utilizate și modul de lucru experimental în determinările cinetice

Doi compuși organici volatili (metil-butenoli și compuși de referință) vor reacționa cu radicalii OH / ozon, conform unei cinetici bimoleculare (de ordin II), apoi utilizând ecuația cinetică este posibilă determinarea valorilor constantelor de viteză de reacție a metil-butenolilor cu radicalii OH / ozon. Toate experimentele au fost efectuate la 1000 mbar și la 298 ± 2 K. După introducerea reactanților în reactor, pe parcursul unei perioade de 10 minute a fost monitorizată pierderea acestora la peretele reactorului cu ajutorul FT-IR-ului. Monitorizarea reacției dintre metil-butenol și radicalii OH / ozon a fost efectuată pe o perioadă de 10-15 min pentru fiecare experiment. Pentru fiecare metil-

butenol, constantele de viteză de reacție au fost determinate utilizând cel puțin doi referenți.

Rezultatele obținute au evidențiat că pierderile la pereții reactorului și pierderile datorate proceselor de fotoliză pentru reactanți și referenți au fost uneori destul de semnificative. Valorile acestor constante de pierdere au fost:

- 3-metil-2-buten-1-ol (MBO321): $k_3 = (1,21 \pm 0,07) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
- 3-metil-3-buten-1-ol (MBO331): $k_3 = (3,75 \pm 0,28) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;
- 1,2-dihidroxibenzen: $k_4 = (1,51 \pm 0,15) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
- mesitilen: $k_4 = (4,22 \pm 0,19) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;
- mesitilen: $k_6(254\text{nm}) = (1,40 \pm 0,05) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Estimarea concentrațiilor inițiale ale reactanților în fază solidă a fost efectuată în baza cantității de compus introdus în reactor, prin cântărirea înainte și după a suportului de sticlă. În cazul gazelor și lichidelor, concentrațiile inițiale au fost determinate din volumul injectat.

Radicalii OH au fost generați în sistemul de reacție prin:

- a) *fotoliza metilnitritului* (CH_3ONO) în prezență de NO la 365 nm;
- b) *fotoliza apei oxigenate* (H_2O_2) la 254 nm.

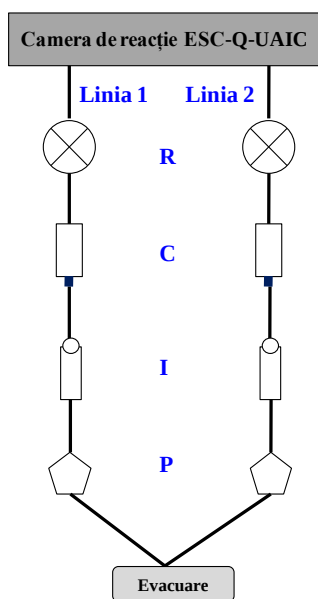
Ozonul a fost generat prin fotoliza oxigenului la $\lambda=184,9 \text{ nm}$, fiind adăugat în reactor la fiecare 2-3 minute. Scavengerul este o substanță adăugată în exces în sistemul de reacție în scopul de a reacționa preponderent cu radicalii OH formați în urma reacției de ozonoliză a olefinelor, dar nu și cu ozonul. Trasorul este o substanță introdusă în sistemul O_3 -olefină care reacționează cu radicalii OH formați în timpul proceselor de degradare a olefinelor.

II.2.2 Substanțe utilizate și modul de lucru experimental în determinările compuşilor carbonilici

Derivatizarea este o tehnică utilizată în chimie care transformă un compus chimic într-un produs cu structură chimică modificată, numit derivat care poate fi analizat prin diferite metode analitice instrumentale. Derivatizarea în analiza

prin cromatografie de gaze sau de lichide poate fi definită ca o tehnică procedurală care modifică în primul rând funcționalitatea unui analit pentru a permite separări cromatografice (Mohd, 2012). Experimentele care au fost realizate în vederea dezvoltării metodei de derivatizare a compușilor carbonilici după trecerea unor volume de aer prin cartușele SPE C₁₈ au avut loc la presiune de 1000 mbar și temperatură de (298±2) K. Prelevarea s-a realizat prin două linii disponibile pe partea laterală a camerei de reacție.

S-au utilizat cartușe C₁₈ pregătite cu câteva ore înainte, astfel încât stratul de adsorbant să fie umed. Au fost testate variantele de conectare în serie a două cartușe, dar și de conectare în serie a unui cartuș conectat cu un impinger. Varianta optimă a fost cea care a implicat utilizarea și a unui impinger deoarece s-a observat o mai bună derivatizare a compușilor carbonilici în soluție. În **Figura II.4** în care sunt prezentate schema și fotografia cu sistemul de prelevare al compușilor carbonilici din camera de reacție ESC-Q-UIAC direct pe cartușe C₁₈ pe care s-a reținut agentul de derivatizare.



R-robinet, C-cartuș, I-impinger, P-pompă de vid

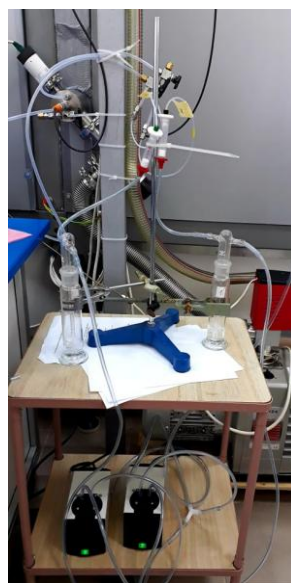


Figura II.3 Sistemul de prelevare utilizat pentru captarea compușilor carbonilici

II.3 STUDII CINETICE ÎN ATMOSFERĂ SIMULATĂ ÎNȚIATE DE PREZENȚA RADICALILOR OH

II.3.1 Determinarea constantelor de viteză a reacției de oxidare în fază gazoasă inițiată de radicalii OH pentru seria de metil-butenoli

O serie de studii cinetice în fază gazoasă au fost realizate utilizând tehnica cinetică relativă (Ec.I.7) și reactorul de ESC-Q-UAIC pentru a simula condițiile atmosferice.

$$\ln \frac{[\text{reactant}]_{t_0}}{[\text{reactant}]_t} - (k_3 + k_5) \times (t - t_0) = \frac{k_1}{k_2} \times \ln \frac{[\text{referința}]_{t_0}}{[\text{referința}]_t} - (k_4 + k_6) \times (t - t_0) \quad \text{Ec.I.7}$$

II.3.1.1 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-2-buten-1-ol (MBO321) și radicalii OH

Pentru evaluarea experimentală a constantei de viteză a reacției în fază gazoasă pentru 3- metil-2-buten-1-ol cu radicalii OH s-au utilizat: i) patru referenți (E-2-butena, mesitilen, propena și 1,2-dihidroxibenzen) pentru experimentele realizate cu metilnitrit, și ii) doi referenți (E-2-butena și mesitilen) pentru experimentele realizate în prezența apei oxigenate. În **Figura II.4** sunt prezentate distribuțiile datelor cinetice aferente reacției studiate utilizând fotoliza metilnitritului ($\lambda = 365$ nm) ca sursă de radicali OH și reacției studiate folosind fotoliza apei oxigenate ($\lambda = 254$ nm) ca sursă de radicali OH ([Rusu \(Vasilache\) et al., 2024a](#)).

II.3.1.2 Reacția în fază gazoasă dintre 2-metil-3-buten-2-ol (MBO232) și radicalii OH

Pentru evaluarea experimentală a constantei de viteză a reacției în fază gazoasă pentru 2-metil-3-buten-2-ol cu radicalii OH s-au utilizat doi referenți (E-2-butena și mesitilen). Pentru generarea radicalilor OH s-a utilizat fotoliza metilnitritului la $\lambda = 365$ nm și fotoliza apei oxigenate la $\lambda = 254$ nm. Datele

obținute au arătat că pentru mesitilen există un proces de fotoliză la aprinderea lămpilor germicide (k₆ (254nm)) și un alt proces unimolecular de pierdere (k₄). E-2-butena și MBO232 (k₃) nu au prezentat pierderi prin adsorbție la pereții reactorului sau fotoliză.

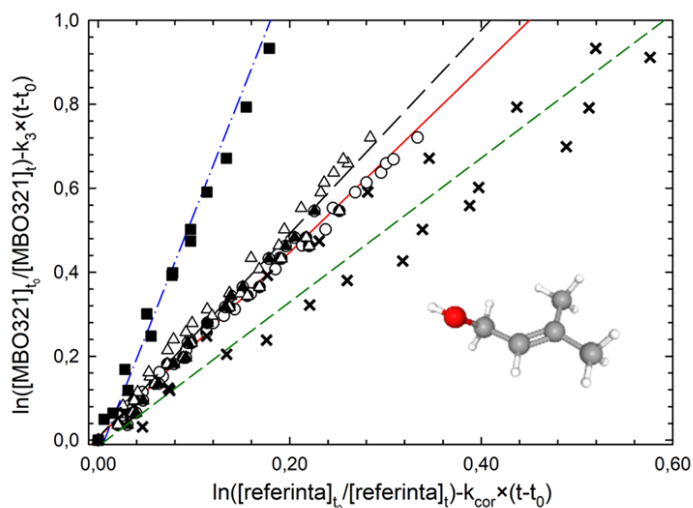


Figura II.4 Distribuția datelor cinetice experimentale corespunzătoare reacției radicalilor OH cu MBO321 față de (●/○) E-2-butenă, (▲/△) mesitilen, (■) propena și (×) 1,2-dihidroxibenzen (simbolurile goale aparțin condițiilor de NO_x scăzute și simbolurile umplute aparțin condițiilor de NO_x ridicate). Liniile de regresie liniară: roșu- MBO321 vs. E-2-butenă, negru- MBO321 vs. mesitilen, verde- MBO321 vs. 1,2-dihidroxibenzen și albastru- MBO321 vs. Propena

În **Figura II.5** sunt prezentate distribuțiile datelor cinetice aferente reacției studiate utilizând fotoliza metilnitritului la $\lambda = 365$ nm ca sursă de radicali OH și aferente reacției studiate folosind fotoliza apei oxigenate la $\lambda = 254$ nm ca sursă de radicali OH (*Rusu (Vasilache) et al., 2024a*).

II.3.1.3 Reacția în fază gazoasă dintre 2-metil-3-buten-1-ol (MBO231) și radicalii OH

Pentru evaluarea experimentală a constantei de viteză a reacției în fază gazoasă pentru 2-metil-3-buten-1-ol cu radicalii OH s-au utilizat trei referenți (E-2-butena, 1,2-dihidroxibenzen și propena) pentru experimentele realizate cu

metilnitrit și doi referenți (*E*-2-butenă și mesitilen) pentru experimentele realizate cu apă oxigenată. Pentru generarea radicalilor OH s-a utilizat fotoliza metilnitritului la $\lambda = 365$ nm și fotoliza apei oxigenate la $\lambda = 254$ nm. Datele obținute au arătat că pentru mesitilen există un proces de fotoliză la aprinderea lămpilor germicide ($k_6(254\text{nm})$). De asemenea, testele efectuate au arătat că 1,2-dihidroxibenzenul (k_4) prezintă pierdere prin adsorbție la pereții reactorului dar nu și fotoliză. *E*-2-butenă, propenă și MBO231 (k_3) nu au prezentat pierderi prin adsorbție la pereții reactorului sau fotoliză.

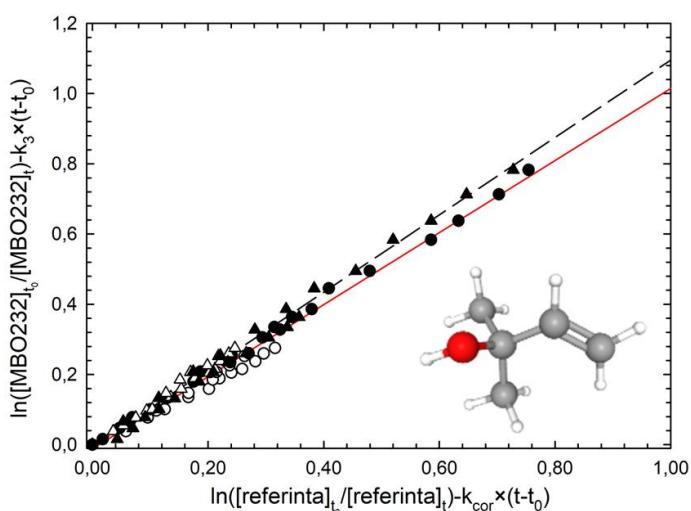


Figura II.5 Distribuția datelor cinetice experimentale corespunzătoare reacției radicalilor OH cu MBO232 față de (●/○) *E*-2-butenă și (▲/△) mesitilen (simbolurile goale aparțin condițiilor de NO_x scăzute și simbolurile umplute aparțin condițiilor de NO_x ridicate). Liniile de regresie liniară: roșu- MBO232 vs. *E*-2-butenă și negru-MBO232 vs. mesitilen

În **Figura II.6** sunt prezentate distribuțiile datelor cinetice aferente reacției studiate utilizând fotoliza metilnitritului la $\lambda = 365$ nm ca sursă de radicali OH și aferente reacției studiate folosind fotoliza apei oxigenate la $\lambda = 254$ nm ca sursă de radicali OH (Rusu (Vasilache) et al., 2024a).

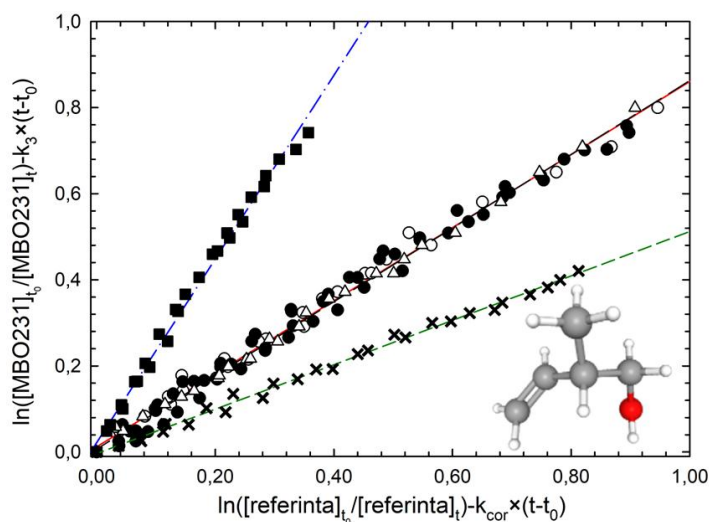


Figura II.6 Distribuția datelor cinetice experimentale corespunzătoare reacției radicalilor OH cu MBO231 față de (●/○) *E*-2-butenă, (Δ) mesitilen, (■) propena și (×) 1,2-dihidroxibenzen (simbolurile goale aparțin condițiilor de NO_x scăzute și simbolurile umplute aparțin condițiilor de NO_x ridicate). Liniile de regresie liniară: roșu- MBO231 vs. *E*-2-butenă, negru- MBO231 vs. mesitilen (se suprapune cu cea roșie), verde- MBO231 vs. 1,2-dihidroxibenzen și albastru- MBO231 vs. propena

II.3.1.4 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-3-buten-1-ol (MBO331) și radicalii OH

Pentru evaluarea experimentală a constantei de viteză a reacției în fază gazoasă pentru 3-metil-3-buten-1-ol cu radicalii OH s-au utilizat doi referenți (*E*-2-butenă și 1,2-dihidroxibenzen) pentru experimentele realizate în prezența metilnitritului și doi referenți (*E*-2-butenă și mesitilen) pentru experimentele în care am introdus apă oxigenată. Pentru generarea radicalilor OH s-a utilizat fotoliza metilnitritului la $\lambda = 365$ nm și fotoliza apei oxigenate la $\lambda = 254$ nm. Datele obținute au arătat că pentru mesitilen există un proces de fotoliză la aprinderea lămpilor germicide ($k_6(254\text{nm})$). De asemenea, testele efectuate au arătat că catecolul (k_4) și MBO331 (k_3) prezintă pierderi prin adsorbție la pereții reactorului dar nu și fotoliză. *E*-2-butenă nu prezintă pierderi prin adsorbție la pereții reactorului sau fotoliză.

În **Figura II.7** sunt prezentate distribuțiile datelor cinetice aferente reacției studiate utilizând fotoliza metilnitritului la $\lambda = 365$ nm ca sursă de radicali OH și aferente reacției studiate folosind fotoliza apei oxigenate la $\lambda = 254$ nm ca sursă de radicali OH (*Rusu (Vasilache) et al., 2024a*).

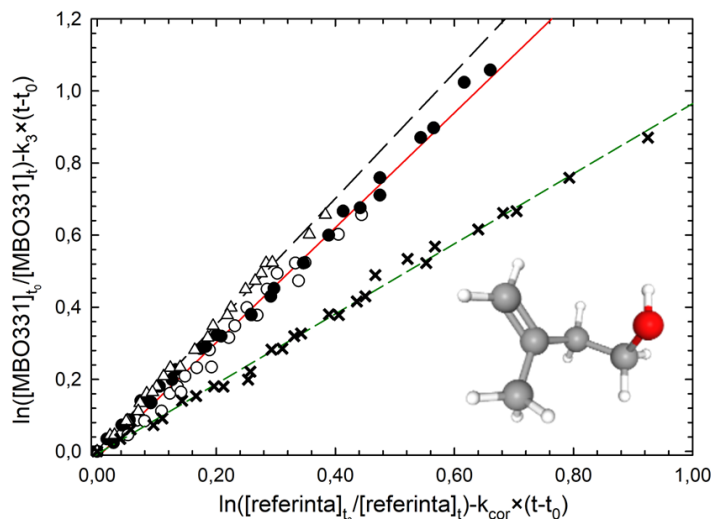


Figura II.7 Distribuția datelor cinetice experimentale corespunzătoare reacției radicalilor OH cu MBO331 față de (●/○) *E*-2-butenă, (Δ) mesitilen și (×) 1,2-dihidroxibenzen (simbolurile goale aparțin condițiilor de NO_x scăzute și simbolurile umplute aparțin condițiilor de NO_x ridicate). Liniile de regresie liniară: roșu- MBO331 vs. *E*-2-butenă, negru- MBO331 vs. mesitilen și verde- MBO331 vs. 1,2-dihidroxibenzen

II.3.1.5 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-3-buten-2-ol (MBO332) și radicalii OH

Pentru evaluarea experimentală a constantei de viteză a reacției în fază gazoasă pentru 3-metil-3-buten-2-ol cu radicalii OH s-au utilizat doi referenți (*E*-2-butenă și 1,2-dihidroxibenzen). Pentru generarea radicalilor OH s-a utilizat fotoliza metilnitritului la $\lambda = 365$. Datele obținute au arătat că pentru catecol există un proces de pierdere (k_4). *E*-2-butenă și MBO332 (k_3) nu au prezentat pierderi prin adsorbție la pereții reactorului sau fotoliză. În **Figura II.8** sunt prezentate distribuțiile datelor cinetice aferente reacției studiate utilizând fotoliza metilnitritului la $\lambda = 365$ nm ca sursă de radicali OH (*Rusu (Vasilache) et al., 2024a*).

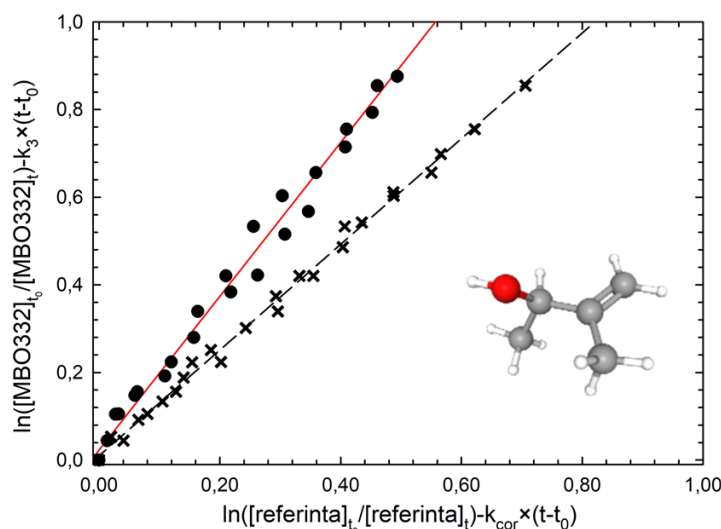


Figura II.8 Distribuția datelor cinetice experimentale corespunzătoare reacției radicalilor OH cu MBO332 față de (●) *E*-2-butenă și (×) 1,2-dihidroxibenzen în condiții de NO_x ridicate. Liniile de regresie liniară: roșu- MBO332 vs. *E*-2-butenă și negru-MBO331 vs. 1,2-dihidroxibenzen

II.3.2 Valorile experimentale ale constantelor cinetice în fază gazoasă

În **Tabelul II.1** sunt prezentate valorile experimentale determinate în studiul curent, pentru constantele cinetice ale reacțiilor în fază gazoasă față de radicalii OH, pentru constantele de viteză de reacție ale metil-butenolilor față de compuși de referință, valorile medii k_1 mediu pentru fiecare din variantele folosite în generarea radicalilor OH și valoarea medie ponderată k_1 total pe care acest studiu o propune pentru fiecare dintre reactanții investigați.

Datele experimentale obținute în prezentul studiu sugerează că nu există o dependență a constantelor de viteză a reacției metil-butenolilor cu radicalii OH funcție de concentrația NO_x. Această concluzie este în concordanță cu datele disponibile în literatura de specialitate pentru condițiile de reacție în prezența sau absența NO_x. S-au publicat pentru prima dată constantele de viteză de reacție în fază gazoasă față de radicalii OH pentru 3-metil-2-buten-1-ol $[(5,31 \pm 0,37) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ și 3-metil-3-buten-2-ol $[(11,71 \pm 1,29) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ (**Tabel II.2**) (*Rusu (Vasilache) et al., 2024a*).

Tabel II.1 Rezultate experimentale obținute pentru o serie de metil-butenoli cu radicali OH prin metoda relativă (*Rusu (Vasilache) et al., 2024a*)

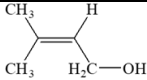
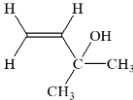
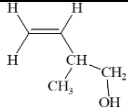
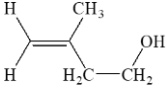
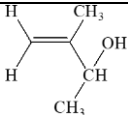
Metil-butenol	Sursa de radicali OH	Referința	k_1 (mediu) $\times 10^{11}$ (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	k_1 (total) $\times 10^{11}$ (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	
MBO321	CH ₃ ONO	propena	14,86±1,17	14,55±0,93	
		1,2-dihidroxibenzen			
		mesitilen			
		E-2-butena			
	H ₂ O ₂	E-2-butena	14,04±1,51		
		mesitilen			
MBO232	CH ₃ ONO	E-2-butena	6,48±0,70	6,32±0,49	
		mesitilen			
	H ₂ O ₂	E-2-butena	6,18±0,68		
		mesitilen			
	MBO231	CH ₃ ONO	E-2-butena	5,46±0,48	5,31±0,37
			1,2-dihidroxibenzen		
propena					
H ₂ O ₂		E-2-butena	5,13±0,56		
		mesitilen			
MBO331	CH ₃ ONO	E-2-butena	10,05±1,10	10,04±0,78	
		1,2-dihidroxibenzen			
	H ₂ O ₂	E-2-butena	10,04±1,10		
		mesitilen			
MBO332	CH ₃ ONO	E-2-butena	11,71±1,29	11,71±1,29	
		1,2-dihidroxibenzen			

II.3.3 Reactivitatea metil-butenolilor

II.3.3.1 Comparare rezultate experimentale vs. rezultate obținute prin metodele SAR

Valorile experimentale medii raportate în această lucrare au fost comparate cu valorile calculate folosind diferitele abordări SAR. În **Tabelul II.3** sunt prezentate rezultatele obținute și valorile raportului $k_{\text{EXP}}/k_{\text{SAR}}$ pentru metil-butenoli. În urma aplicării metodei celor mai mici pătrate pentru constantele de viteză de reacție experimentale (k_{exp}) și estimate (k_{SAR}) pentru cei cinci metil-butenoli, estimările SAR propuse de *Jenkin et al. (2018a)* arată cea mai bună potrivire cu datele experimentale ($\Sigma((k_{\text{EXP}} - k_{\text{SAR}})/k_{\text{EXP}})^2 = 0,124$). De asemenea, metoda propusă de *Pfrang et al. (2008)* are a doua cea mai bună potrivire ($\Sigma((k_{\text{EXP}} - k_{\text{SAR}})/k_{\text{EXP}})^2 = 0,284$), urmată de *Kwok și Atkinson (1995)* ($\Sigma((k_{\text{EXP}} - k_{\text{SAR}})/k_{\text{EXP}})^2 = 0,511$), *Peeters et al. (2007)* ($\Sigma((k_{\text{EXP}} - k_{\text{SAR}})/k_{\text{EXP}})^2 = 0,927$) și *AOPWIN_{v1.92}* ($\Sigma((k_{\text{EXP}} - k_{\text{SAR}})/k_{\text{EXP}})^2 = 1,060$) (*Rusu (Vasilache) et al., 2024a*).

Tabel II.2 Constantele de viteză de reacție corespunzătoare reacțiilor metil-butenolilor cu radicalii OH în aer la temperatura de (298±2) K obținute în această lucrare (*Rusu (Vasilache) et al., 2024a*) comparativ cu datele din literatură

Metil-butenol	$k_{OH} \times 10^{11}$ (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	Metoda utilizată	Referința
 3-metil-2-buten-1-ol	14,55±0,93 15,00±1,00	RR RR	această lucrare (<i>Rusu (Vasilache) et al., 2024a</i>) <i>Imamura et al., 2004</i>
 2-metil-3-buten-2-ol	6,32±0,49 6,40±0,60 3,90±1,20 6,90±1,00 5,67±0,13 6,60±0,50 6,61±0,66 5,60±0,60 6,49±0,82	RR AR RR RR RR RR AR RR RR	această lucrare (<i>Rusu (Vasilache) et al., 2024a</i>) <i>Rudich et al., 1995</i> <i>Fantechi et al., 1998a</i> <i>Ferronato et al., 1998</i> <i>Papagni et al., 2001</i> <i>Imamura et al., 2004</i> <i>Baasandorj și Stevens, 2007</i> <i>Carrasco et al., 2007</i> <i>Takahashi et al., 2010</i>
 2-metil-3-buten-1-ol	5,31±0,37	RR	această lucrare (<i>Rusu (Vasilache) et al., 2024a</i>)
 3-metil-3-buten-1-ol	10,04±0,78 9,70±0,70 9,70±1,80 9,40±0,40	RR RR RR AR	această lucrare (<i>Rusu (Vasilache) et al., 2024a</i>) <i>Imamura et al., 2004</i> <i>Cometto et al., 2008</i> <i>Cometto et al., 2008</i>
 3-metil-3-buten-2-ol	11,71±1,29	RR	această lucrare (<i>Rusu (Vasilache) et al., 2024a</i>)

AR - metoda absolută; RR - metoda relativă

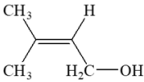
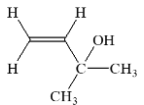
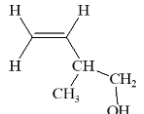
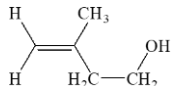
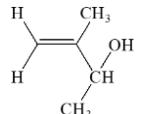
II.3.3.2 Influența structurii asupra reactivității alchenolilor

Ordinea reactivității față de radicalii OH în faza gazoasă a metil-butenolilor este următoarea:

$$k_{(MBO321)} > k_{(MBO332)} > k_{(MBO331)} > k_{(MBO232)} > k_{(MBO231)}$$

Această reactivitate se explică prin stabilitatea intermediarilor MBO-OH formați în urma adărierii la dubla legătură. Pe baza datelor din literatură, **Figura II.9** prezintă posibiii intermediari radicalici formați prin adărierii radicalilor OH la dubla legătură din metil-butenoli (*Rusu (Vasilache) et al., 2024a*).

Tabel II.3 Comparația diferitelor metode SAR aplicate reacțiilor cu radicalii OH și raportul dintre $k_{\text{SAR}}/k_{\text{exp}}$. k_{exp} este media constantelor de viteză de reacție obținute în această lucrare (*Rusu (Vasilache) et al., 2024a*)

Metil-butenol	k_{EXP}	k_{SAR}	$k_{\text{EXP}}/k_{\text{SAR}}$
	($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	
 3-metil-2-buten-1-ol	$14,55 \times 10^{-11}$	$14,27 \times 10^{-11}$ ^a	1,02
		$12,77 \times 10^{-11}$ ^b	1,14
		$8,50 \times 10^{-11}$ ^c	1,71
		$11,78 \times 10^{-11}$ ^d	1,24
		$9,06 \times 10^{-11}$ ^e	1,61
 2-metil-3-buten-2-ol	$6,32 \times 10^{-11}$	$4,26 \times 10^{-11}$ ^a	1,49
		$7,32 \times 10^{-11}$ ^b	0,86
		$3,45 \times 10^{-11}$ ^c	1,83
		$5,24 \times 10^{-11}$ ^d	1,21
		$2,75 \times 10^{-11}$ ^e	2,30
 2-metil-3-buten-1-ol	$5,31 \times 10^{-11}$	$3,30 \times 10^{-11}$ ^a	1,61
		$7,46 \times 10^{-11}$ ^b	0,71
		$3,45 \times 10^{-11}$ ^c	1,54
		$6,56 \times 10^{-11}$ ^d	0,81
		$3,30 \times 10^{-11}$ ^e	1,61
 3-metil-3-buten-1-ol	$10,04 \times 10^{-11}$	$5,69 \times 10^{-11}$ ^a	1,83
		$11,15 \times 10^{-11}$ ^b	0,93
		$5,95 \times 10^{-11}$ ^c	1,75
		$10,63 \times 10^{-11}$ ^d	0,98
		$5,68 \times 10^{-11}$ ^e	1,83
 3-metil-3-buten-2-ol	$11,71 \times 10^{-11}$	$8,95 \times 10^{-11}$ ^a	1,31
		$8,52 \times 10^{-11}$ ^b	1,37
		$5,95 \times 10^{-11}$ ^c	1,97
		$11,11 \times 10^{-11}$ ^d	1,05
		$5,86 \times 10^{-11}$ ^e	2,00

^a Kwok și Atkinson, 1995; ^b Pfrang et al., 2008; ^c Peeters et al., 2007; ^d Jenkin et al., 2018a; ^e AOPWIN_{v1.92}

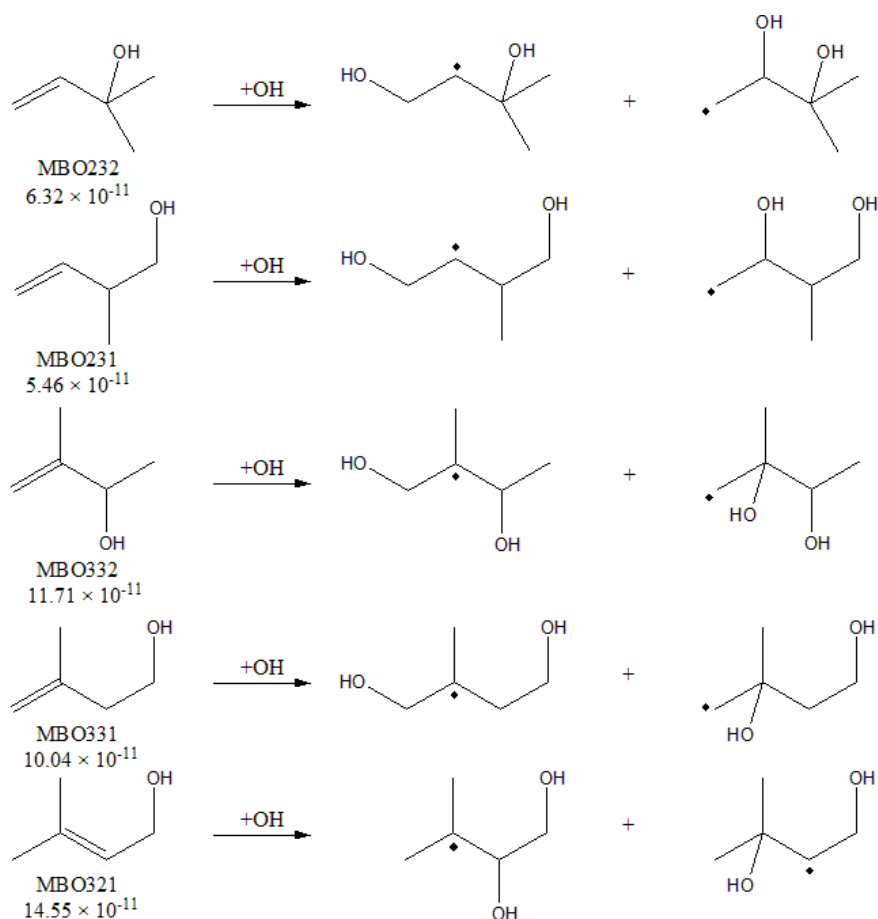


Figura II.9 Posibili aducți formați în urma interacțiunii radicalilor OH cu metil-butenolii de interes

Reactivitatea crescută a 3-metil-2-buten-1-ol se explică prin stabilitatea aducților formați în urma adărierii, astfel se formează un aduct-radical $C_{\text{tert}}(\bullet)$ la primul $C(\text{sp}^2)$ din dubla legătură apropiat de gruparea OH și un aduct-radical $C_{\text{sec}}(\bullet)$ la cel de al $C(\text{sp}^2)$. Ordinea reactivității și stabilității aductului radical este următoarea: $C_{\text{tert}}(\bullet) > C_{\text{sec}}(\bullet) > C_{\text{prim}}(\bullet)$, astfel se explică diferența de reactivitate în cazul izomerilor metil-butenolilor. Reactivitatea alcoolilor nesaturați față de radicalii OH este de aproximativ 2 ori mai mare decât cea a alchenelor simple corespunzătoare, datorită caracterului puternic donor de electroni a grupării hidroxil care crește densitatea de sarcină pe legătura dublă, precum și

polarizabilității electronilor π , conducând la o creștere a constantelor de viteză de reacție (Cometto et al., 2008).

De asemenea, atomul de oxigen polarizează atât legătura C—O, cât și legătura O—H în alcoolii saturați sau nesaturați, însă prezența unei nesaturări în compus duce la creșterea polarizabilității unor legături (Cheptănar, 2019), astfel alchenolii reacționează de 5 până la 18 ori mai rapid cu radicalii OH decât alcoolii saturați.

Tabelul II.4 prezintă raporturile $k_{\text{alcool}}/k_{\text{alchenă}}$ pentru alcoolul nesaturat și alchena corespunzătoare față de radicalii OH. Cel mai mic raport se observă între constanta de viteză de reacție pentru 3-metil-2-buten-1-ol și alchena corespunzătoare, 2-metil-2-butena. Cu cât valoarea raportului este mai aproape de unitate indică faptul că substituentul OH nu provoacă modificări substanțiale asupra vitezei de reacție a compusului nesaturat față de radicalii OH. De asemenea, în **Tabelul II.4** se observă valorile rapoartelor constantelor de viteză de reacție $k_{\text{alcool nesat}}/k_{\text{alcool sat}}$, unde valorile diferă considerabil. Includerea unei legături duble în structura unui alcool terțiar (ex. 2-metil-butan-2-ol) crește reactivitatea acestuia de până la ~ 18 ori. Se mai poate observa creșterea reactivității metil-butenolilor în funcție de poziția grupării hidroxil, poziția dublei legăturii sau poziția ramificării (Rusu (Vasilache) et al., 2024a)

Tabel II.4 Compararea constantelor de viteză de reacție ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) față de radicalii OH ale unor alcooli nesaturați vs. alchene omoloage și ale unor alcooli nesaturați vs. alcooli saturați omologi la temperatura de $298 \pm 4 \text{ K}$ (Rusu (Vasilache) et al., 2024a)

Alcooli nesaturați	$k_{\text{OH}} \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ a}$	Alchene	$k_{\text{OH}} \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ *}$	$k_{\text{alcool}} / k_{\text{alchenă}}$	Alcooli saturați	$k_{\text{OH}} \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ *}$	$k_{\text{alcool nesat}} / k_{\text{alcool sat}}$
MBO321	14,55	2-metil-2-butena	8,69 ^b	1,67	3-metil-butan-1-ol	1,39 ^d	10,47
MBO331	10,04	2-metil-1-butena	6,10 ^c	1,65			7,22
MBO332	11,71			1,92	3-metil-butan-2-ol	1,25 ^d	9,37
MBO232	6,23	3-metil-1-butena	3,18 ^b	1,99	2-metil-butan-2-ol	0,36 ^e	17,56
MBO231	5,31			1,67	2-metil-butan-1-ol	-	-

* $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; ^a Rusu (Vasilache) et al., 2024a; ^b Atkinson, 1986; ^c Atkinson și Arey, 2003; ^d Mellouki et al., 2004; ^e Jiménez et al., 2005

II.3.4 Implicații atmosferice și calcul timp de viață în atmosferă

Influența atmosferică a alcoolilor nesaturați în atmosferă derivă prin timpii medii de viață calculați cu ajutorul constantelor de viteză de reacție. Reactivitatea ridicată a metil-butenolilor se poate observa prin timpii de viață relativ mici față de radicalii OH, NO₃ și atomii de Cl. Reacția dominantă a metil-butenolilor în timpul zilei este reacția cu radicalii OH evidențiată prin duratele medii de viață atmosferice estimate care variază între 1,69 ore (MBO321) și 4,63 ore (MBO231). La nivel global, emisiile MBO reprezintă doar o componentă a emisiilor totale de BVOCs, având o contribuție la nivel regional.

II.4 STUDII CINETICE ÎN ATMOSFERĂ SIMULATĂ ÎNȚIATE DE PREZENȚA OZONULUI

II.4.1 Determinarea constantelor de viteză a reacției de oxidare în fază gazoasă inițiată de ozon pentru seria de metil-butenoli

Experimentele au fost efectuate prin două metode diferite, cu scavenger și trasor pentru radicalii OH. Pentru ozonoliza compușilor în care a fost utilizat un trasor s-a realizat reprezentarea grafică a ecuației cinetice **Ec.II.13** pentru determinarea raportului k_1/k_2 . **Ec.I.7** a fost utilizată în determinarea raportului dintre constante pentru experimentele în care s-a utilizat scavenger.

$$\ln \frac{[\text{reactant}]_{t_0}}{[\text{reactant}]_t} - (k_3 + k_5) \times (t - t_0) = \frac{k_1}{k_2} \times \ln \frac{[\text{referința}]_{t_0}}{[\text{referința}]_t} - (k_4 + k_6) \times (t - t_0) \quad \text{Ec.I.7}$$

$$k_1/k_2 = \ln([MBO]_0/[MBO]_t) - (k'_1 \times [OH] + k_3) \times (t - t_0) / \ln([R]_0/[R]_t) - k'_2 \times [OH] \times (t - t_0) \quad \text{Ec.II.13}$$

II.4.1.1 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-2-buten-1-ol (MBO321) și ozon

Pentru evaluarea experimentală a constantei de viteză a reacției în fază gazoasă pentru 3-metil-2-buten-1-ol (MBO321) cu ozonul s-au utilizat doi

referenți (*E*-2-butenă și ciclohexenă) pentru experimentele realizate în prezența unui compus trasor pentru a evalua concentrația de radicali OH formați în timpul reacțiilor investigate. De asemenea, s-a evaluat constanta de viteză de reacție cu ozonul utilizând trei referenți (*E*-2-butenă, ciclohexenă și 2-metil-2-butenă) în prezența unui compus care să limiteze acumularea de radicali OH formați în timpul reacțiilor investigate (scavenger). În **Figura II.10** sunt prezentate distribuțiile datelor cinetice aferente reacției studiate cu referenții selectați pentru experimentele cu trasor și scavenger (*Rusu (Vasilache) et al., 2024b*).

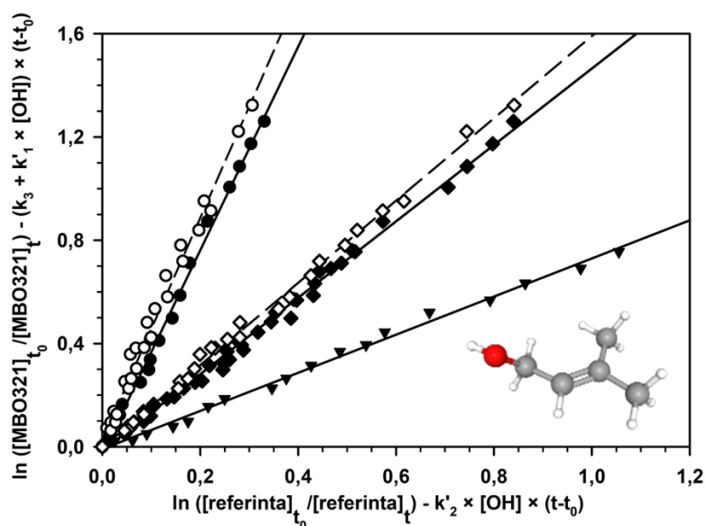


Figura II.10 Distribuția datelor cinetice experimentale corespunzătoare reacției ozonului cu 3-metil-2-buten-1-ol față de (♦/◇) *E*-2-butenă, (●/○) ciclohexenă și (▼) 2-metil-2-butenă (simbolurile pline și linia de regresie continuă sunt datele obținute pentru metoda scavenger; simbolurile goale și linia de regresie întreruptă sunt datele obținute pentru metoda trasor)

II.4.1.2 Reacția în fază gazoasă dintre 2-metil-3-buten-2-ol (MBO232) și ozon

Pentru evaluarea experimentală a constantei de viteză a reacției în fază gazoasă pentru 2-metil-3-buten-2-ol (MBO232) cu ozonul s-au utilizat doi referenți (propenă și 3-metil-1-butenă). S-au efectuat experimente doar în prezența unui compus trasor pentru a evalua concentrația de radicali OH formați în timpul reacțiilor investigate. În **Figura II.11** sunt prezentate distribuțiile

datelor cinetice aferente reacției studiate cu referenții selectați. Constanta de viteză a reacției 2-metil-3-buten-2-ol cu ozonul obținută în acest studiu reprezintă media ponderată a constantelor determinate pentru fiecare referent ([Rusu \(Vasilache\) et al., 2024b](#)).

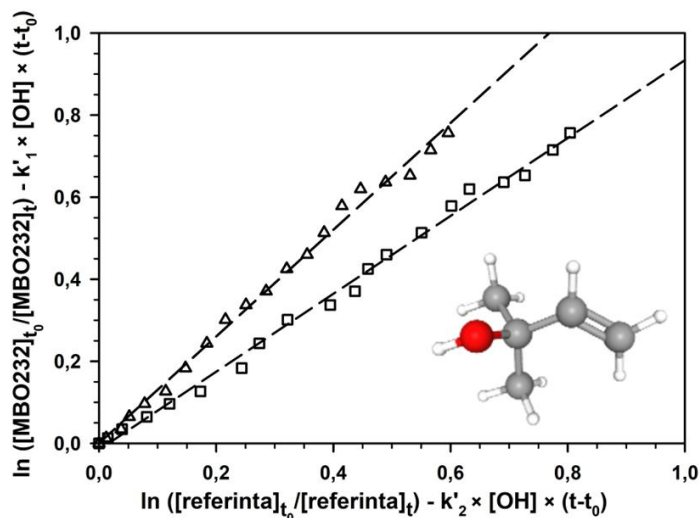


Figura II.11 Distribuția datelor cinetice experimentale corespunzătoare reacției ozonului cu 2-metil-3-buten-2-ol față de (□) propenă și (Δ) 3-metil-1-butenă utilizând mesitilen ca trasor de OH

II.4.1.3 Reacția în fază gazoasă dintre 2-metil-3-buten-1-ol (MBO231) și ozon

Pentru evaluarea experimentală a constantei de viteză a reacției în fază gazoasă pentru 2-metil-2-buten-1-ol (MBO231) cu ozonul s-au utilizat doi referenți (propena și etena) atât pentru experimentele realizate în prezența unui compus trasor pentru a evalua concentrația de radicali OH formați în timpul reacțiilor investigate (trasor), cât și în prezența unui compus care să limiteze acumularea de radicali OH formați în timpul reacțiilor investigate (scavenger). În **Figura II.12** sunt prezentate distribuțiile datelor cinetice aferente reacției studiate cu referenții selectați pentru experimentele cu un compus trasor și scavenger ([Rusu \(Vasilache\) et al., 2024b](#)).

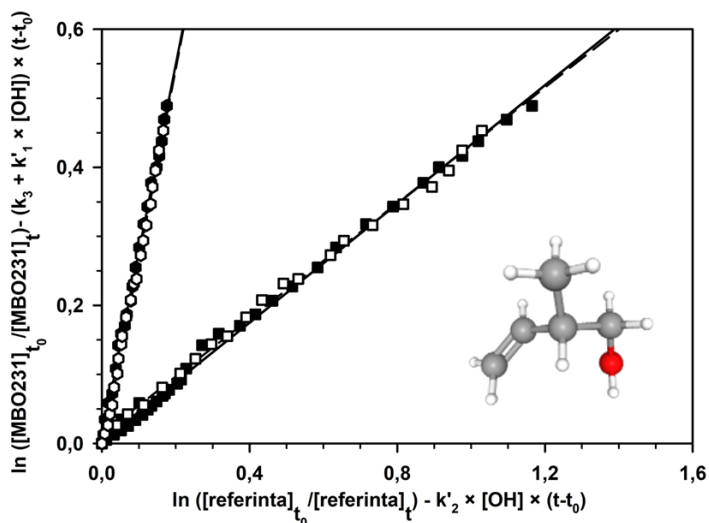


Figura II.12 Distribuția datelor cinetice experimentale corespunzătoare reacției ozonului cu 2-metil-3-buten-1-ol față de (■/□) propena și (●/○) etenă (simbolurile pline și linia de regresie continuă sunt datele obținute pentru metoda scavenger; simbolurile goale și linia de regresie întreruptă sunt datele obținute pentru metoda trasor)

II.4.1.4 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-3-buten-1-ol (MBO331) și ozon

Pentru evaluarea experimentală a constantei de viteză a reacției în fază gazoasă pentru 3-metil-2-buten-1-ol (MBO331) cu ozonul s-au utilizat doi referenți (propena și 3-metil-1-butena) pentru experimentele realizate în prezența unui compus trasor pentru a evalua concentrația de radicali OH formați în timpul reacțiilor investigate (trasor). De asemenea, s-a evaluat constanta de viteză de reacție cu ozonul utilizând trei referenți (propena, 1-butena și 3-metil-1-butena) în prezența unui compus care să limiteze acumularea de radicali OH formați în timpul reacțiilor investigate (scavenger). În **Figura II.13** sunt prezentate distribuțiile datelor cinetice aferente reacției studiate cu referenții selectați pentru experimentele cu un compus trasor și scavenger ([Rusu \(Vasilache\) et al., 2024b](#)).

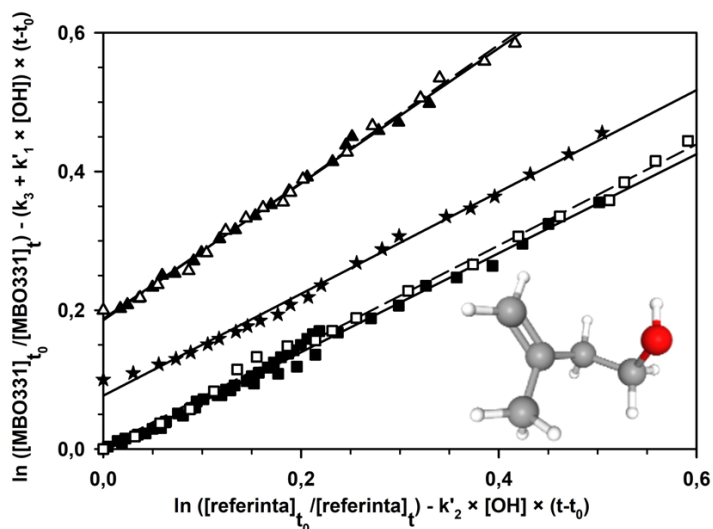


Figura II.13 Distribuția datelor cinetice experimentale corespunzătoare reacției ozonului cu 3-metil-3-buten-1-ol față (■/□) propena, (★) 1-butena și (▲/△) 3-metil-1-butena (simbolurile pline și linia de regresie continuă sunt datele obținute pentru metoda scavenger; simbolurile goale și linia de regresie întreruptă sunt datele obținute pentru metoda trasor)

II.4.1.5 Reacția în fază gazoasă dintre 3-metil-3-buten-2-ol (MBO332) și ozon

Pentru evaluarea experimentală a constantei de viteză a reacției în fază gazoasă pentru 3-metil-3-buten-2-ol (MBO332) cu ozonul s-au utilizat doi referenți (propena și ciclohexena). S-au efectuat experimente doar în prezența unui compus trasor pentru a evalua concentrația de radicali OH formați în timpul reacțiilor investigate (trasor). În **Figura II.14** sunt prezentate distribuțiile datelor cinetice aferente reacției studiate cu referenții selectați ([Rusu \(Vasilache\) et al., 2024b](#)).

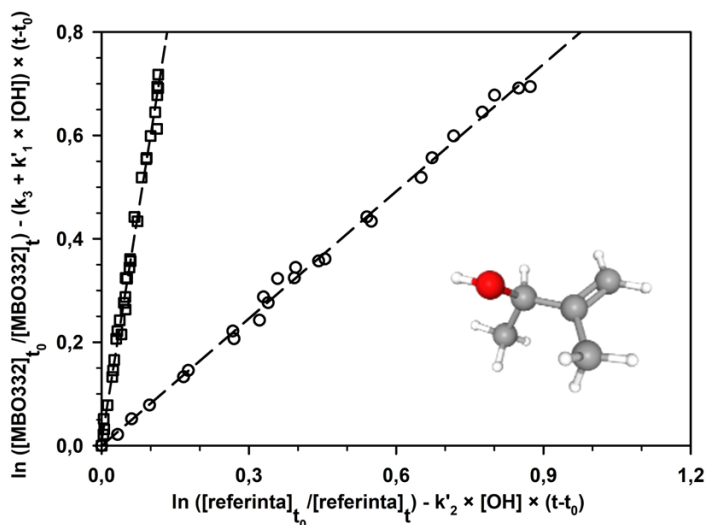


Figura II.14 Distribuția datelor cinetice experimentale corespunzătoare reacției ozonului cu 3-metil-3-buten-2-ol față de (□) propenă și (○) ciclohexenă utilizând mesitilen ca trasor de OH

II.4.2 Valorile experimentale ale constantelor cinetice în fază gazoasă

Tabelele II.5 și **II.6** centralizează datele experimentale obținute pentru cinci metil-butenoli pentru care au fost investigate constantele de viteză de reacție în fază gazoasă față de ozon la temperatura de 298 K și presiune totală de 1000 mbar în aer. Astfel, în **Tabelul II.5** sunt prezente rapoartele de reactivitate determinate aplicând ecuația **Ec.I.7**, substanțele utilizate ca și compuși care să limiteze acumularea de radicali OH formați în timpul reacțiilor și referenții pentru fiecare experiment, dar și constantele medii de viteză de reacție ($k_{1 \text{ mediu}}$) pentru compușii de interes. Valoarea medie a constantei de viteză de reacție, $k_{1 \text{ mediu}}$, reprezintă media ponderată a valorilor determinate pentru fiecare reactant și fiecare compus de referință utilizat (*Rusu (Vasilache) et al., 2024b*).

Tabelul II.6 prezintă valorile experimentale determinate pentru constantele de ozonoliză a cinci alcoolii nesaturați atunci când se utilizează un compus tip trasor pentru a evalua concentrația de radicali OH formați în timpul reacțiilor investigate, de asemenea se regăsesc și valorile $k_{1 \text{ mediu total}}$. Valorile medii $k_{1 \text{ mediu total}}$ au fost calculate ca media ponderată a valorilor determinate

pentru fiecare experiment cu scavenger sau trasor de OH deoarece nu au fost observate diferențe semnificative între valorile medii obținute prin cele două metode (*Rusu (Vasilache) et al., 2024b*). Incertitudinile atribuite valorilor rapoartelor reprezintă dublul deviației standard din analiza de regresie liniară, iar incertitudinile pentru valorile constantelor k_1 însumează și erorile indicate în literatură de 15% la valoarea recomandată.

Tabel II.5 Rezultate experimentale obținute prin metoda relativă pentru ozonoliza unor metil-butenoli utilizând un compus care să limiteze acumularea de radicali OH formați în timpul reacțiilor investigate

Metil-butenol	OH scavenger	Referința	$k_1 \times 10^{18}$	$k_1 \text{ mediu} \times 10^{18}$
			($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
MBO321	CO	E-2-butena	302,05±49,02	302,84±23,54
	TMB	E-2-butena	294,92±44,68	
		ciclohexena	319,33±49,36	
		2-metil-2-butena	297,65±45,76	
MBO231	CO	propena	4,37±0,68	4,26±0,38
	TMB	propena	4,23±0,64	
		etena	4,20±0,64	
MBO331	CO	propena	7,75±1,20	7,29±0,56
	TMB	propena	7,29±1,10	
		3-metil-1-butena	7,12±1,09	
		1-butena	7,07±1,09	

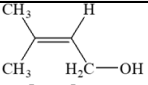
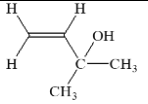
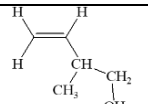
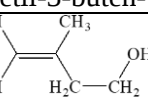
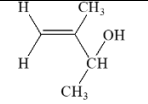
Tabel II.6 Rezultate experimentale obținute prin metoda relativă pentru ozonoliza unor metil-butenoli utilizând un compus trasor pentru a evalua concentrația de radicali OH formați în timpul reacțiilor investigate (*Rusu (Vasilache) et al., 2024b*)

Metil-butenol	OH trasor	Referința	$k_1 \times 10^{18}$	$k_{1\text{mediu}} \times 10^{18}$	$k_{1\text{mediu total}} \times 10^{18}$
			($\text{cm}^3\text{molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	($\text{cm}^3\text{molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	($\text{cm}^3\text{molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
MBO321	TMB	E-2-butena	317,85±48,19	331,10±36,09	311,27±19,72
		ciclohexena	348,05±54,48		
MBO232		propena	9,59±1,47	9,55±1,04	9,55±1,04
		3-metil-1-butena	9,50±1,46		
MBO231		propena	4,22±0,65	4,22±0,46	4,25±0,29
		etena	4,22±0,65		
MBO331		propena	7,49±1,17	7,29±0,83	7,29±0,46
		3-metil-1-butena	7,10±1,16		
MBO332		propena	59,933±9,17	62,87±6,78	62,87±6,78
		ciclohexena	66,44±10,09		

Tabel II.7 compară constantele de viteză de reacție obținute în acest studiu cu datele din literatură, acolo unde sunt disponibile, obținute prin metode absolute sau relative. Rezultatele obținute prin investigațiile realizate pe parcursul stagiului doctoral vor ajuta la extinderea bazei de date cinetice privind

ozonoliza compușilor de natură biogenă. În acest studiu s-a determinat pentru prima dată constanta de viteză de reacție în fază gazoasă față de ozon pentru MBO332 [$(62,87 \pm 6,78) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$] (*Rusu (Vasilache) et al., 2024b*).

Tabel II.7 Constantele de viteză de reacție corespunzătoare reacțiilor metil-butenolilor cu ozonul în aer la temperatura de $(298 \pm 2) \text{ K}$ obținute în această lucrare (*Rusu (Vasilache) et al., 2024b*) comparativ cu datele din literatură

Metil-butenol	$k_{O_3} \times 10^{18}$	Metoda utilizată	Referința
	($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)		
 3-metil-2-buten-1-ol	311,51±19,73	RR	această lucrare
	439,00±37,00	AR	<i>Grosjean și Grosjean, 1999</i>
 2-metil-3-buten-2-ol	9,55±1,04	RR	această lucrare
	10,00±0,30	AR	<i>Grosjean și Grosjean, 1994</i>
	8,60±2,90	RR	<i>Fantechi et al., 1998a</i>
	8,30±1,00	AR	<i>Klawatsch-Carrasco et al., 2004</i>
 2-metil-3-buten-1-ol	4,25±0,29	RR	această lucrare
	3,74±0,62	AR	<i>Gai et al., 2011</i>
 3-metil-3-buten-1-ol	7,29±0,46	RR	această lucrare
	6,80±1,29	AR	<i>Gai et al., 2011</i>
 3-metil-3-buten-2-ol	62,87±6,78	RR	această lucrare

AR - metoda absolută; RR - metoda relativă

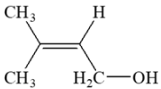
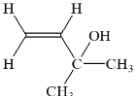
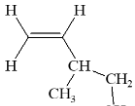
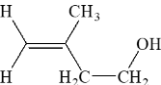
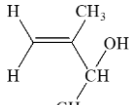
II.4.3 Reactivitatea metil-butenolilor

II.4.3.1 Comparare rezultate experimentale vs. rezultate obținute prin metodele SAR

În **Tabelul II.8**, valorile experimentale pentru reacțiile în fază gazoasă a cinci metil-butenoli cu ozonul (k_{exp}) au fost comparate cu valorile calculate obținute folosind cinci abordări SAR diferite (k_{SAR}) (*Rusu (Vasilache) et al., 2024b*). În urma aplicării metodei celor mai mici pătrate pentru constantele de viteză de reacție experimentale (k_{exp}) și estimate (k_{SAR}) pentru cei cinci metil-butenoli,

estimările SAR propuse de [McGillen et al. \(2011\)](#) arată cea mai bună potrivire cu datele experimentale ($\Sigma((k_{\text{EXP}} - k_{\text{SAR}})/k_{\text{EXP}})^2 = 0,55$). De asemenea, metoda propusă de [Calvert et al. \(2000\)](#) are a doua cea mai bună potrivire ($\Sigma((k_{\text{EXP}} - k_{\text{SAR}})/k_{\text{EXP}})^2 = 0,60$), urmată de [Jenkin et al., \(2020\)](#) ($\Sigma((k_{\text{EXP}} - k_{\text{SAR}})/k_{\text{EXP}})^2 = 0,64$), [Atkinson și Carter \(1984\)](#) ($\Sigma((k_{\text{EXP}} - k_{\text{SAR}})/k_{\text{EXP}})^2 = 0,78$) și [Pfrang et al. \(2008\)](#), ($\Sigma((k_{\text{EXP}} - k_{\text{SAR}})/k_{\text{EXP}})^2 = 0,95$).

Tabel II.8 Comparația diferitelor metode SAR aplicate reacțiilor cu ozonul și raportul dintre $k_{\text{SAR}}/k_{\text{exp}}$. k_{exp} este media constantelor de viteză de reacție obținute în această lucrare ([Rusu \(Vasilache\) et al., 2024b](#))

Metil-butenol	k_{exp} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_{SAR} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{\text{SAR}}/k_{\text{exp}}$
 3-metil-2-buten-1-ol	$311,51 \times 10^{-18}$	$4,30 \times 10^{-16} \text{ a)}$	1,38
		$4,00 \times 10^{-16} \text{ b)}$	1,29
		$3,51 \times 10^{-17} \text{ c)}$	0,11
		$1,54 \times 10^{-16} \text{ d)}$	0,49
		$6,58 \times 10^{-16} \text{ e)}$	2,11
 2-metil-3-buten-2-ol	$9,55 \times 10^{-18}$	$1,20 \times 10^{-17} \text{ a)}$	1,26
		$1,00 \times 10^{-17} \text{ b)}$	1,05
		$6,78 \times 10^{-17} \text{ c)}$	0,71
		$7,82 \times 10^{-18} \text{ d)}$	0,82
		$7,56 \times 10^{-18} \text{ e)}$	0,79
 2-metil-3-buten-1-ol	$4,25 \times 10^{-18}$	$1,20 \times 10^{-17} \text{ a)}$	2,82
		$1,00 \times 10^{-17} \text{ b)}$	2,35
		$6,98 \times 10^{-18} \text{ c)}$	1,64
		$6,25 \times 10^{-18} \text{ d)}$	1,47
		$5,40 \times 10^{-18} \text{ e)}$	1,27
 3-metil-3-buten-1-ol	$7,29 \times 10^{-18}$	$1,20 \times 10^{-17} \text{ a)}$	1,65
		$1,10 \times 10^{-17} \text{ b)}$	1,51
		$2,26 \times 10^{-17} \text{ c)}$	3,09
		$1,35 \times 10^{-17} \text{ d)}$	1,86
		$1,40 \times 10^{-17} \text{ e)}$	1,92
 3-metil-3-buten-2-ol	$62,87 \times 10^{-18}$	$1,20 \times 10^{-17} \text{ a)}$	0,19
		$1,10 \times 10^{-17} \text{ b)}$	0,18
		$1,16 \times 10^{-17} \text{ c)}$	0,18
		$1,58 \times 10^{-17} \text{ d)}$	0,25
		$1,96 \times 10^{-17} \text{ e)}$	0,32

^a [Atkinson și Carter, 1984](#); ^b [Calvert et al., 2000](#); ^c [Pfrang et al., 2008](#); ^d [McGillen et al., 2011](#); ^e [Jenkin et al., 2020](#)

După analiza rezultatelor obținute, se observă că metoda SAR propusă de *McGillen et al. (2011)* estimează constantele de viteză pentru ozonoliza compuşilor organici nesaturați alifatici mult mai aproape de datele experimentale decât celelalte abordări menționate mai sus.

II.4.3.2 Influența structurii asupra reactivității alchenolilor

Reacția ozonului cu compuşii nesaturați în faza gazoasă presupune adățiia electrofilă a ozonului la legătura dublă carbon-carbon urmată de descompunerea unimoleculară a aductului 1,2,3-trioxolan (ozonida primară) în doi compuşii carbonilici și doi intermediari Criegee (**Figura II.15**).

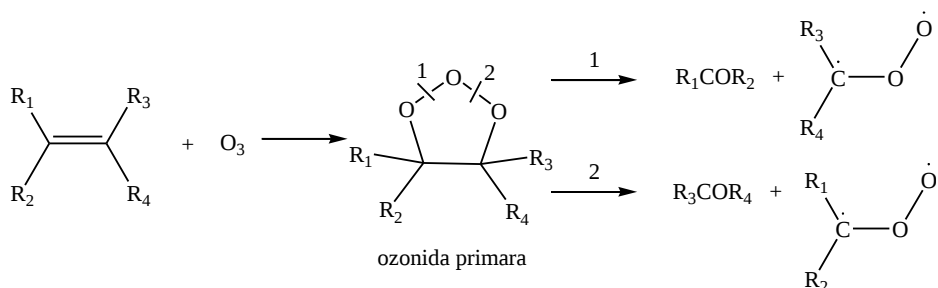


Figura II.15 Reacția compuşilor nesaturați cu ozonul

Ordinea reactivității față de ozon în faza gazoasă a metil-butenolilor este următoarea:

$$k_{(\text{MBO321})} > k_{(\text{MBO332})} > k_{(\text{MBO232})} > k_{(\text{MBO331})} > k_{(\text{MBO231})}$$

Din datele prezentate în **Tabel II.9** se observă faptul că dintre metil-butenolii studiați viteza cea mai mare de reacție cu ozonul o are 3-metil-2-buten-1-ol (alcool trisubstituit), apoi 3-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol și 3-metil-3-buten-1-ol (alcooli disubstituiți), iar cel mai lent reacționează 2-metil-3-buten-1-ol (alcool monosubstituit) în acord cu alte recomandări din literatură (*Kalalian et al., 2020*). De asemenea, în **Tabel II.9** sunt prezentate rapoartele constantelor de viteză de reacție pentru metil-butenol și alchena omoloagă ($k_{\text{MBO}} / k_{\text{alchenă}}$), respectiv metil-butenol și carbonil omolog ($k_{\text{MBO}} / k_{\text{carbonil}}$). Prezența grupării funcționale OH în poziția β față de legătura olefinică i) crește

reactivitatea metil-butenolilor mono- și disubstituiți, așa cum este reactivitatea MBO232 și MBO332 în comparație cu reactivitatea alchenelor omoloage 3-metil-1-butenă, respectiv 2-metil-1-butenă și ii) scade atunci când gruparea funcțională OH este situată în poziția γ , așa cum s-a observat pentru MBO231 și MBO331.

Tabel II.9 Compararea reactivității metil-butenolilor față de ozon cu alchenele omoloage și carbonilii corespunzători (Rusu (Vasilache) et al., 2024b)

Alcoolii nesaturați	$k_{OH} \times 10^{18} \text{ }^{\text{a}}$	Alchene	$k_{OH} \times 10^{18} \text{ }^{\text{a}}$	$k_{MBO} / k_{alchenă}$	Carbonili	$k_{OH} \times 10^{18} \text{ }^{\text{a}}$	$k_{MBO} / k_{carbonil}$
MBO321	311,51	2-metil-2-butena	403,00 ^b	0,77	3-metil-2-butenal	1,82 ^e	171,16
MBO331	7,29	2-metil-1-butena	14,30 ^c	0,51	-	-	-
MBO332	62,87			4,40	3-metil-3-buten-2-ona	11,80 ^f	5,33
MBO231	4,25	3-metil-1-butena	7,30 ^d	0,58	-	-	-
MBO232	9,55			1,30	-	-	-

^a cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^a Rusu (Vasilache) et al., 2024a; ^b Calvert et al., 2015; ^c Avzianova și Ariya, 2002; ^d Shi et al., 2011; ^e Sato et al., 2004; ^f Wang et al., 2015

II.4.4 Implicații atmosferice și calcul timp de viață în atmosferă

Reactivitatea ridicată a metil-butenolilor se poate observa prin timpii de viață relativ mici în raport cu reacțiile în fază gazoasă față de ozon, radicalii OH și/sau NO₃ și atomii de Cl , după cum se poate observa în Tabelul II.10.

Tabel II.10 Timpii medii de viață calculați pentru metil-butenolii din acest studiu pentru reacțiile în fază gazoasă cu radicalii OH, NO₃, cu ozonul și cu atomii de Cl (Rusu (Vasilache) et al., 2024b)

Metil-butenol	Constanta de viteză de reacție (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)				Timp de viață ^a (ore)				
	$k_{OH} \times 10^{11} \text{ }^{\text{a}}$	$k_{O_3} \times 10^{18} \text{ }^{\text{a}}$	$k_{NO_3} \times 10^{13}$	$k_{Cl} \times 10^{10}$	τ_{OH}	τ_{O_3}	τ_{NO_3}	τ_{Cl}	τ_{total}
2-metil-3-buten-2-ol	6,32	9,55	0,11 ^c	2,64 ^d	3,89	41,55	50,51	105,22	3,22
3-metil-2-buten-1-ol	14,55	311,51	10,00 ^c	4,02 ^e	1,69	1,27	0,56	69,10	0,31
3-metil-3-buten-1-ol	10,04	7,29	2,70 ^c	4,13 ^f	2,45	54,43	2,06	67,26	1,08
2-metil-3-buten-1-ol	5,31	4,25	(^g)	3,51 ^f	4,63	93,37	(^g)	79,14	<4,18
3-metil-3-buten-2-ol	11,71	62,87	(^g)	(^g)	2,10	6,31	(^g)	(^g)	<1,58

^a Valori obținute în această lucrare; ^a Valorile medii ale concentrațiilor oxidanților utilizate în calcul timpului de viață: [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., 1996); ^b; ^c Noda et al., 2002; ^d Takahashi et al., 2010; ^e Rodriguez et al., 2008; ^f Gai et al., 2011; (^g) nu se cunosc date experimentale.

Se poate observa că reacțiile inițiate în faza gazoasă de radicalii OH, cât și de ozon au timpii de viață similari pentru 3-metil-2-buten-1-ol și 3-metil-3-buten-

2-ol. Emisiile de metil-butenoli în atmosferă sunt influențate de radiația solară, de aceea concentrațiile acestora în timpul nopții sunt mai scăzute, astfel principala cale de consum rapid ar fi în timpul zilei prin reacția cu radicalii OH (*Rudich et al., 1996*). Cel mai mare timp de viață total este atribuit pentru 2-metil-3-buten-1-ol, deoarece acesta are cea mai mică reactivitate. Așadar compușii studiați au reactivitate ridicată în troposferă și, analizând timpul total de viață estimat, cei mai mulți metil-butenoli vor fi eliminați în faza gazoasă în imediata apropiere a surselor lor de emisie.

II.5 REZULTATE ȘI DISCUȚII PENTRU DETERMINĂRILE COMPUȘILOR CARBONILICI

Obiectivul acestui studiu a fost de a dezvolta mai bine metoda de derivatizare în fază solidă pentru analiza compușilor carbonilici în fază gazoasă prin cromatografie de gaze. Metoda se bazează pe derivatizarea în fază solidă și a fost propusă pentru a identifica diferiți compuși carbonilici formați în procesele de foto-oxidare efectuate într-o cameră de simulare a atmosferei. S-a realizat astfel un amestec de 9 compuși carbonilici: formaldehidă, acetaldehidă, acetona, metilvinilcetonă, valeraldehidă, benzaldehidă, m-tolualdehidă, glioxal și metilglioxal în metanol și 50 μ l (100 ppbv) au fost injectați în camera de reacție ESC-Q-UAIC umplută cu aer sintetic. S-au efectuat prelevări pe două linii de prelevare având conectate în serie: un cartuș cu fază solidă de tip C18 pe care a fost reținut agentul de derivatizare (PFBHA) și un impinger ce conține soluție apoasă a agentului de derivatizare ($c = 0,24$ mg/ml). Probele au fost colectate pe cartușe și impingere timp de 30 minute.

Separarea picurilor cromatografice pentru derivații de carbonil-PFBHA s-a realizat prin utilizarea unui cromatograf de gaze cuplat cu spectrometru de masă cu trapă ionică dar pentru a vizualiza și integra picurile derivaților au fost obținute cromatogramele după ionul selectat (SIC-*selected ion chromatogram*), utilizând ionii $m/z=181\div 181.9$. Ordinea de eluție a compușilor a fost: 1-formaldehida, 2-

acetaldehida, 3-acetona, 4-metilvinilcetona, 5-valeraldehida, 6-benzaldehida, 7-m-tolualdehida, 8-glioxal și 9-metilglioxal (**Figurile II.16 și II.17**), identificându-se toți cei nouă compuși carbonilici introduși în camera de simulare a atmosferei.

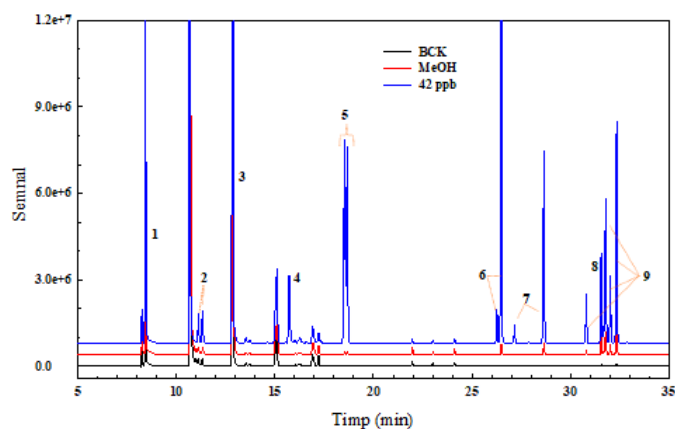


Figura II.16 Cromatograme SIC obținute pentru linia 1 (BCK-cartuș blank-C1, MeOH-cartuș C2, 42 ppb-cartuș C6)

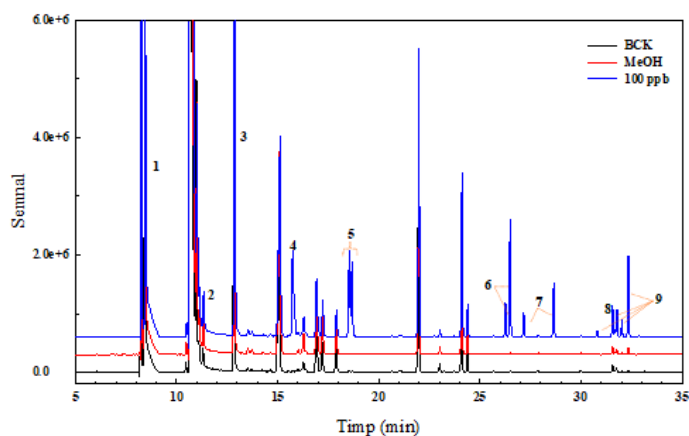


Figura II.17 Cromatogramme SIC obținute pentru linia 2 (BCK-cartuș blank-C1, MeOH-cartuș C2, 100 ppb-cartuș C3)

Cantitatea de compus carbonilic reținut în statul încărcat cu agent de derivatizare depinde de volumul de aer colectat, de debitul de prelevare, de cantitatea de agent de derivatizare reținut. Comparând cromatogramele SIC obținute pentru cartuș și soluția din impinger se poate concluziona că utilizând

cartușe umede se poate observa captarea compușilor carbonilici după 30 minute pe cartușe C₁₈ încărcate cu agent de derivatizare specific, reacția având loc în stratul solid cu randamente ridicate. Pentru a identifica și cuantifica compușii carbonilici trebuie să ținem cont de anumiți factori precum, umiditatea relativă din interiorul camerei, etapele pregătirii cartușelor, volumul de solvent necesar pentru eluție, etc

CONCLUZII GENERALE

Studiile realizate cu ajutorul reactorului ESC-Q-UAIC au adus contribuții notabile la înțelegerea reactivității compușilor organici volatili în atmosferă, deschizând noi perspective în domeniul chimiei atmosferice. Astfel, prin aplicarea tehnicii cinetice relative, au fost determinate constantele de viteză de reacție în fază gazoasă pentru cinci metil-butenoli (3-metil-2-buten-1-ol (MBO321), 2-metil-3-buten-2-ol (MBO232), 2-metil-3-buten-1-ol (MBO231), 3-metil-3-buten-1-ol (MBO331), 3-metil-3-buten-2-ol (MBO332) în reacție cu radicalii OH, precum și valorile aferente reacțiilor cu ozonul pentru compușii selectați. Reproducibilitatea datelor a fost asigurată prin utilizarea a cel puțin doi compuși de referință pentru fiecare reacție studiată, demonstrând astfel soliditatea metodologiei adoptate.

Investigațiile cinetice efectuate în condiții variabile de concentrație NO_x au evidențiat faptul că valorile constantelor de viteză de reacție ale metil-butenolilor rămân practic invariante, indiferent de nivelul scăzut sau ridicat al NO_x. De asemenea, studiile privind procesul de ozonoliză au evidențiat că alegerea diferiților compuși scavenger nu influențează constanta de viteză de reacție, iar utilizarea mesitilenului ca trasor pentru monitorizarea formării radicalilor OH, împreună cu compușii de referință, a permis corectarea precisă a datelor experimentale.

Constantele de reacție în fază gazoasă pentru reacția radicalilor hidroxil (OH) cu compușii MBO231 și MBO332 și determinarea experimentală a constantei de reacție dintre MBO332 și ozon sunt raportate pentru prima dată în cadrul acestui studiu.

Compararea rezultatelor obținute cu valorile raportate în literatura de specialitate a scos la iveală o corelație excelentă, contribuind în același timp la determinarea a trei noi constante de viteză de reacție. În mod special, pentru

prima dată s-au determinat constantele de viteză de reacție în fază gazoasă pentru MBO321 și MBO332 în interacțiunea cu radicalii OH, precum și pentru MBO332 în reacția cu ozonul.

Valorile experimentale au fost, de asemenea, comparate cu cele obținute prin modelele de estimare bazate pe relația dintre structură și reactivitate (SAR), iar diferențele identificate pot fi atribuite modului de evaluare a împiedicărilor sterice, factorilor de identitate și constantelor de grup.

Din punct de vedere atmosferic, metil-butenolii se remarcă prin impactul semnificativ la nivel local și regional, reacțiile cu radicalii hidroxil și ozon reprezentând principalele căi de consum ale acestor compuși. Estimările timpilor medii de viață ai principalilor oxidanți troposferici variază între câteva ore (0,19–14,30 h) și câteva zile (2–4 zile), evidențiind importanța acestor procese în dinamica atmosferică.

Timpul de viață atmosferic calculat pentru reacțiile cu principalii oxidanți atmosferici indică faptul că reacția cu radicalii OH reprezintă principala cale de degradare atmosferică a compușilor MBO și că aceștia sunt eliminați rapid în apropierea surselor lor de emisie.

Un alt obiectiv esențial al tezei a fost captarea compușilor carbonilici formați în urma foto-oxidării metil-butenolilor în prezența radicalilor OH sau O_3 . Dificultățile inerente analizei directe a compușilor polari, precum formaldehida, glioxalul sau metilglioxalul, au fost depășite prin transformarea lor, prin reacția de derivatizare, în forme mai stabile și volatile, adecvate pentru analiza prin cromatografie de gaze. Testele realizate pe cartușe C_{18} au demonstrat că acești compuși pot fi identificați sub formă de oxime, iar condițiile cromatografice optimizate au permis separarea derivaților pentru nouă compuși carbonilici.

Cercetările viitoare se vor axa pe îmbunătățirea metodei de colectare a compușilor carbonilici pe cartușe C_{18} , având în vedere influența factorilor precum umiditatea relativă, etapele de pregătire ale cartușelor, volumul de solvent pentru eluție, timpul de prelevare și debitul de colectare. Următorul pas va consta în

obținerea curbelor de calibrare destinate analizelor în fază gazoasă și în cuantificarea analiților de interes în probe reale.

În concluzie, rezultatele obținute nu numai că validează ipotezele inițiale, dar deschid și noi direcții de cercetare în elucidarea mecanismelor de degradare atmosferică a metil-butenolilor, subliniind importanța studiului interacțiunilor complexe dintre compușii organici volatili și speciile oxidante din atmosferă.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- ✚ Agilent 7890A Gas Chromatograph, *Operating Guide*, Agilent Technologies, **2007**
- ✚ Agilent 240 Ion Trap GC/MS, *Hardware Operation Manual*, Agilent Technologies, **2011**
- ✚ Atkinson, R., Carter, W.P.L., *Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Organic Compounds under Atmospheric Conditions*, Chemical Reviews, 84, 437–470, **1984**
- ✚ Atkinson, R., *Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions*, Chemical Reviews, 86, 69–201, **1986**
- ✚ Atkinson, R., Arey, J., *Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds*, Chemical Reviews, 103, 4605–4638, **2003**
- ✚ Avzianova, E.V., Ariya, P.A., *Temperature-dependent Kinetic Study for Ozonolysis of Selected Tropospheric Alkenes*, International Journal of Chemical Kinetics, 34, 678–684, **2002**
- ✚ Baasandorj, M., Stevens, P.S., *Experimental and theoretical studies of the kinetics of the reactions of OH and OD with 2-methyl-3-buten-2-ol between 300 and 415 K at low pressure*, The Journal of Physical Chemistry A, 111, 640–649, **2007**
- ✚ Belsito, D., Bickers, D., Bruze, M., Calow, P., Greim, H., Hanifin, J.M., Rogers, A.E., Saurat, J.H., Sipes, I.G., Tagami, H., *A safety assessment of non-cyclic alcohols with unsaturated branched chain when used as fragrance ingredients*, Food and Chemical Toxicology, 48, S1–S42, **2010**
- ✚ Calvert, J. G., Atkinson, R., Kerr, J. A., Madronich, S., Moortgat, G. K., Wallington, T. J., Yarwood, G., *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes*, Oxford University Press, **2000**
- ✚ Calvert, J.G., Orlando, J.J., Stockwell, W.R., and Wallington, T.J., *The Mechanisms of Reactions Influencing Atmospheric Ozone*, Oxford University Press, **2015**
- ✚ Carlier, P., Hannachi, H., Mouvier, G., *The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere-a review*, Atmospheric Environment, 20, 2079–2099, **1986**
- ✚ Carrasco, N., Doussin, J.F., O'Connor, M., Wenger, J.C., Picquet-Varrault, B., Durand-Jolibois, R., Carlier, P., *Simulation chamber studies of the atmospheric oxidation of 2-Methyl-3-Buten-2-ol: Reaction with hydroxyl radicals and ozone under a variety of conditions*, Journal of Atmospheric Chemistry, 56, 33–55, **2007**
- ✚ Chan, A.W.H., Galloway, M.M., Kwan, A.J., Chhabra, P.S., Keutsch, F.N., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., *Photooxidation of 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) as a potential source of secondary organic aerosol*, Environmental Science and Technology, 43, 4647–4652, **2009**
- ✚ Cheptănar, C., *Chimie organică*, Chișinău, **2019**
- ✚ Cometto, P.M., Dalmaso, P.R., Taccone, R.A., Lane, S.I., Oussar, F., Daële, V., Mellouki, A., Le Bras, G., *Rate coefficients for the reaction of OH with a series of unsaturated alcohols between 263 and 371*, The Journal of Physical Chemistry A, 112, 4444–4450, **2008**

✚ Directiva 1999/13/CE a consiliului din 11 martie 1999 privind reducerea emisiilor de compuși organici volatili datorate utilizării solvenților organici în anumite activități și instalații, Consiliul Uniunii Europene, **1999**

✚ Fantechi, G., Jensen, N.R., Hjorth, J., Peeters, J., *Determination of the rate constants for the gas-phase reactions of methylbutenol with OH radicals, ozone, NO₃ radicals, and Cl atoms*, International Journal of Chemical Kinetics, 30, 589–594, **1998a**

✚ Ferronato, C., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., *Rate and mechanism of the reactions of OH and Cl with 2-methyl-3-buten-2-ol*, Journal of Geophysical Research, 103, 25579–25586, **1998**

✚ Gai, Y., Ge, M., Wang, W., *Kinetics of the gas-phase reactions of some unsaturated alcohols with Cl atoms and O₃*, Atmospheric Environment, 45, 53–59, **2011**

✚ Goldan, P.D., Williams, C.K., Fehsenfeld, F.C., *The observation of a C₅ alcohol emission in a North American pine forest*, Geophysical Research Letters, 20, 1039–1042, **1993**

✚ Grosjean D., Grosjean E., Williams E. L., *Atmospheric chemistry of unsaturated alcohols*, Environmental Science & Technology, 27, 2478–2405, **1993c**

✚ Grosjean E., Grosjean D., *The reaction of unsaturated aliphatic oxygenates with ozone*, Journal of Atmospheric Chemistry, 32, 205–232, **1999**

✚ Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, A.W., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., *A global model of natural volatile organic compound emissions*, Journal of Geophysical Research, 100, 8873–8892, **1995**

✚ Harley, P., Fridd-Stroud, V., Greenberg, J., Guenther, A., Vasconcellos, P., *Emission of 2-methyl-3-buten-2-ol by pines: A potentially large natural source of reactive carbon to the atmosphere*, Journal of Geophysical Research, 103, 25479–25486, **1998**

✚ Imamura, T., Iida, Y., Obi, K., Nagatani, I., Nakagawa, K., Patroescu-Klotz, I., Hatakeyama, S., *Rate coefficients for the gas-phase reactions of OH radicals with methylbutenols at 298 K*, International Journal of Chemical Kinetics, 36, 379–385, **2004**

✚ 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 aliphatic organic compounds for use in automated mechanism construction*, Atmospheric Chemistry and Physics, 18, 9297–9328, **2018a**

✚ Jenkin, M.E., Valorso, R., Aumont, B., Newland, M.J., Rickard, A.R., *Estimation of rate coefficients for the reactions of O₃ with unsaturated organic compounds for use in automated mechanism construction*, Atmospheric Chemistry and Physics, 20, 12921–12937, **2020**

✚ Jiménez, E., Lanza, B., Garzón, A., Ballesteros, B., Albaladejo, J., *Atmospheric Degradation of 2-Butanol, 2-Methyl-2-Butanol, and 2,3-Dimethyl-2-Butanol: OH Kinetics and UV Absorption Cross Sections*, The Journal of Physical Chemistry A, 109, 10903–10909, **2005**

✚ Kalalian, C., El Dib, G., Singh, H.J., Rao, P.K., Roth, E., Chakir, A., *Temperature dependent kinetic study of the gas phase reaction of ozone with 1-penten-3-ol, cis-2-penten-1-ol and trans-3-hexen-1-ol: Experimental and theoretical data*, Atmospheric Environment, 223, 117306, **2020**

- ✚ Klawatsch-Carrasco, N., Doussin, J.F., Carlier, P., *Absolute rate constants for the gas-phase ozonolysis of isoprene and methylbutenol*, International Journal of Chemical Kinetics, 36, 152–156, **2004**
- ✚ König, G., Brunda, M., Puxbaum, H., Hewitt, C.N., Duckham, S.C., Rudolph, J., *Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-european agricultural and natural plant species*, Atmospheric Environment, 29, 861–874, **1995**
- ✚ Koppmann, R., *Volatile organic compounds in the atmosphere*, Blackwell Publishing, **2007**
- ✚ Kwok, E.S.C., Atkinson, R., *Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update*. Atmospheric Environment, 29, 1685–1695, **1995**
- ✚ La, Y.S., Camredon, M., Ziemann, P.J., Valorso, R., Matsunaga, A., Lannuque, V., Lee-Taylor, J., Hodzic, A., Madronich, S., Aumont, B., *Impact of chamber wall loss of gaseous organic compounds on secondary organic aerosol formation: Explicit modeling of SOA formation from alkane and alkene oxidation*, Atmospheric Chemistry and Physics, 16, 1417–1431, **2016**
- ✚ Lehnert, A.-S., Perreca, E., Gershenzon, J., Pohnert, G., Trumbore, S. E., *Simultaneous Real-Time Measurement of Isoprene and 2-Methyl-3-Buten-2-ol Emissions from Trees Using SIFT-MS*, Frontiers in Plant Science, 11, **2020**
- ✚ Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A., Taraborrelli, D., *Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity*. Atmospheric Chemistry and Physics, 16, 12477–12493, **2016**
- ✚ Lerdau, M., Gray, D., *Ecology and Evolution of Light-dependent and Light-independent Phytogenic Volatile Organic Carbon*, New Phytologist, 157, 199–211, **2003**
- ✚ Logan, J.A., *Tropospheric Ozone ' Seasonal Behavior , Trends , and Anthropogenic Influence*, Journal of Geophysical Research, 90, 463–482, **1985**
- ✚ McGillen, M.R., Archibald, A.T., Carey, T., Leather, K.E., Shallcross, D.E., Wenger, J.C., 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, 13, 2842–2849, **2011**
- ✚ Mellouki, A., Oussar, F., Lun, X., Chakir, A., *Kinetics of the Reactions of the OH Radical with 2-Methyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-Butanol and 3-Methyl-2-Butanol between 241 and 373 K*, Physical Chemistry Chemical Physics, 6, 2951–2955, **2004**
- ✚ Mellouki, A., Wallington, T.J., Chen, J., *Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate*, Chemical Reviews, 115, 3984–4014, **2015**
- ✚ Mohd, M.A., *Advanced gas chromatography –progress in agricultural, biomedical and industrial applications*, IntechOpen, **2012**
- ✚ Noda, J., Nyman, G., Langer, S., *Kinetics of the gas-phase reaction of some unsaturated alcohols with the nitrate radical*, The Journal of Physical Chemistry A, 106, 945–951, **2002**
- ✚ Nollet, M.L., Lambropoulou D.A., *Chromatographic Analysis of the Environment-Mass Spectrometry Based Approaches* (Fourth edition), CRC Press, Nollet, L. M.L., Lambropoulou D. A., *Chromatographic Analysis of the Environment-Mass Spectrometry Based Approaches* (Fourth edition), CRC Press, **2017**

✚ Ortiz, R., Hagino, H., Sekiguchi, K., Wang, Q., Sakamoto, K., *Ambient air measurements of six bifunctional carbonyls in a suburban area*, Atmospheric Research, 82, 709–718, **2006**

✚ Pang, J.Y.S., Novelli, A., Kaminski, M., Acir, I.H., Bohn, B., M. Carlsson, P.T., Cho, C., Dorn, H.P., Hofzumahaus, A., Li, X., Lutz, A., Nehr, S., Reimer, D., Rohrer, F., Tillmann, R., Wegener, R., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A., Fuchs, H., *Investigation of the limonene photooxidation by OH at different NO concentrations in the atmospheric simulation chamber SAPHIR*, Atmospheric Chemistry and Physics, 22, 8497–8527, **2022**

✚ Papagni, C., Arey, J., Atkinson, R., *Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of unsaturated alcohols*, International Journal of Chemical Kinetics, 33, 142–147, **2001**

✚ Peeters, J., Boullart, W., Pultau, V., Vandenberg, S., Vereecken, L., *Structure-activity relationship for the addition of OH to (poly)alkenes: Site-specific and total rate constants*, The Journal of Physical Chemistry A, 111, 1618–1631, **2007**

✚ Pfrang, C., King, M.D., Braeckvelt, M., Canosa-Mas, C.E., Wayne, R.P., *Gas-phase rate coefficients for reactions of NO₃, OH, O₃ and O(³P) with unsaturated alcohols and ethers: Correlations and structure-activity relations (SARs)*, Atmospheric Environment, 42, 3018–3034, **2008**

✚ Report of the National Academies of Sciences, Engineering and Medicine, *The Future of Atmospheric Chemistry Research: Remembering Yesterday, Understanding Today, Anticipating Tomorrow*, The National Academies Press, **2016**

✚ Rodriguez, D., Rodriguez, A., Soto, A., Aranda, A., Diaz-De-Mera, Y., Notario, A., *Kinetics of the Reactions of Cl Atoms with 2-Buten-1-ol, 2-Methyl-2-Propen-1-ol, and 3-Methyl-2-Buten-1-ol as a Function of Temperature*, Journal of Atmospheric Chemistry, 59, 187–197, **2008**

✚ Roman, C., Roman, T., Arsene, C., Bejan, I. G., and Olariu, R. I., *Gas-phase IR crosssections and single crystal structures data for atmospheric relevant nitrocatechols*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 265, 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*, Atmospheric Chemistry and Physics, 22, 2203–2219, **2022b**

✚ Rudich, Y., Talukdar, R., Burkholder, J.B., Ravishankara, A.R., *Reaction of methylbutenol with the OH radical: mechanism and atmospheric implications*, The Journal of Physical Chemistry, 99, 12188–12194, **1995**

✚ Rudich, Y., Talukdar, R.K., Fox, R.W., Ravishankara, A.R., *Rate coefficients for reactions of NO₃ with a few olefins and oxygenated olefins*, The Journal of Physical Chemistry, 100, 5374–5381, **1996**

✚ Rusu (Vasilache) A.-M.; Roman C.; Bejan I.G.; Arsene C.; Olariu R.I., *Gas-Phase Kinetic Investigation of the OH-Initiated Oxidation of a Series of Methyl-Butenols under Simulated Atmospheric Conditions*, Journal of Physical Chemistry A, 128, 24, 4838–4849, **2024a**

✚ Rusu (Vasilache) A.-M.; Roman C.; Bejan I.G.; Arsene C.; Olariu R.I., *Gas-Phase Reaction Kinetic Study of a Series of Methyl-Butenols with Ozone under*

Atmospherically Relevant Conditions, *Journal of Physical Chemistry A*, 128, 32, 6745-6756, **2024b**

✚ Sato, K., Klotz, B., Taketsugu, T., Takayanagi, T., *Kinetic Measurements for the Reactions of Ozone with Crotonaldehyde and Its Methyl Derivatives and Calculations of Transition-State Theory* Electronic Supplementary Information (ESI) Available: The Stationary-Point Geometries Optimized at B3LYP/6-31G(d,p) F, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 3969, **2004**

✚ Shi, Y., Xu, Y., Jia, L., *Arrhenius Parameters for the Gas-Phase Reactions of O₃ with Two Butenes and Two Methyl-Substituted Butenes over the Temperature Range of 295–351 K*, *International Journal of Chemical Kinetics*, 43, 238–246, **2011**

✚ Shu, Y., Atkinson, R., *Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes*, *Geophysical Research Letters*, 100, 7275–7281, **1995**

✚ Szulejko, J. E. and Kim, K. H., *Derivatization techniques for determination of carbonyls in air*, *Trends in Analytical Chemistry*, 64, 29–41, **2015**

✚ Takahashi, K., Hurley, M.D., Wallington, T. J., *Kinetics and mechanisms of OH-initiated oxidation of small unsaturated alcohols*, *International Journal of Chemical Kinetics*, 42, 151-158, **2010**

✚ US EPA, *Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows*, v 4.11 <https://www.epa.gov/> (accessed **2022 -04 -06**)

✚ Wang, J., Zhou, L., Wang, W., Ge, M., *Gas-Phase Reaction of Two Unsaturated Ketones with Atomic Cl and O₃ : Kinetics and Products*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 12000–12012, **2015**

✚ Wingenter, W., Kubo, K., Blake, J., Smith, T.W., Blake, D.R., Rowland, F.S., *Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights*, *Geophysical Research Letters*, 101, 4331–4340, **1996**

✚ Zhang, Q.H., Schlyter, F., Birgersson, G., *2-methyl-3-buten-2-ol: A pheromone component of conifer bark beetles found in the bark of nonhost deciduous trees*, *Psyche*, 2012, 7 pages, **2012**

Lista contribuțiilor personale din teză

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

1. Rusu (Vasilache), A.-M., Roman, C., Bejan, I.G., Arsene, C., Olariu, R.I., Gas-Phase Reaction Kinetic Study of a Series of Methyl-Butenols with Ozone under Atmospherically Relevant Conditions, *Journal of Physical Chemistry A*, 128, 6745-6756, 2024.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c03653>

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

2. Rusu (Vasilache), A.-M., Roman, C., Bejan, I.G., Arsene, C., Olariu, R.I., Gas-Phase Kinetic Investigation of the OH-Initiated Oxidation of a Series of Methyl-Butenols under Simulated Atmospheric Conditions, *Journal of Physical Chemistry A*, 128, 4838-4849, 2024.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c02287>

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

Participări la conferințe și manifestări științifice

Comunicări orale

1. Rusu-Vasilache, A.M., Roman, C., Arsene, C., Bejan, G.I., Olariu, R.I., OH radicals and ozone kinetic studies with some methyl-butenols undesimulated atmospheric conditions / Cinetica în fază gazoasă cu radicali OH și ozon a unei serii de metilbutenoli în condiții de atmosferă simulate, Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students, XIIth Edition, 11-12 November 2021 Iasi, Romania,
2. Rusu (Vasilache), A. M., Roman, C., Arsene, C., Bejan, I. G., Olariu, R. I.: OH-tracer versus OH-scavenger use in the gas-phase kinetic study of the methyl-butenols ozone-initiated reactions, Scientific Communication Session for Undergraduate, Master and PhD Students (SCSSMD) XIII ed., pp. 14, 28 October 2022, Iași, Romania.

Postere

1. Rusu (Vasilache), A. M., Roman, C., Bejan, I. G., Arsene, C., Olariu, R. I.: Ozonolysis of selected methyl-butenols under atmospheric relevant simulated conditions, CNChim2022 XXXVI ed., pp. 86, 04-07 October 2022, Călimănești-Căciulata, Romania.