

# REACTIVIDAD DEL 3-CLORO-2-METIL PROPENO FRENTE A LA ADICION ELECTROFILICA DE RADICALES OH Y ATOMOS DE CI EN CONDICIONES ATMOSFERICAS.

Cynthia B. Rivela<sup>b</sup>, Rodrigo G. Gibilisco<sup>a</sup> y Mariano A. Teruel<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay.

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

## Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) halogenados son utilizados como solventes, aditivos de combustibles o combustibles sustitutos. Cantidades sustanciales de estos compuestos, de origen bio o antropogénico, pueden entrar a la atmósfera donde sufren transformaciones químicas. La principal vía de oxidación de estos compuestos en la tropósfera la constituye la reacción con el radical OH, Cl, o la fotólisis solar <sup>1</sup>. Los átomos de cloro juegan un papel importante en la química de la atmósfera por su reactividad con los COVs especialmente en las costas marinas<sup>2</sup>.

El 3-Cloro-2-metilpropeno es utilizado como intermediario de síntesis de compuestos orgánicos y pesticidas o como aditivo en las industrias de perfumería y textil, y en algunos países el 3-cloro-2-metilpropeno es utilizado como un fumigante insecticida para granos, tabaco, y suelo. <sup>(4)</sup>

Una vez en la atmósfera, estos COVs insaturados sufren la fotooxidación iniciada por radicales OH, NO<sub>3</sub>, o átomos de Cl. Debido a esto se hace necesario determinar los mecanismos y la cinética de degradación de estas reacciones para así poder evaluar el impacto de los mismos sobre la calidad del aire a escala global, regional y urbana o rural <sup>5-6</sup>.

## Objetivos

- Determinar la constante de velocidad de las reacciones de 3-Cloro-2-metilpropeno con radicales OH y átomos de cloro a 298 K y presión atmosférica.
- Evaluar el impacto atmosférico de las reacciones en estudio calculando los tiempos de vida atmosféricos.

## Resultados

Los experimentos se realizaron en una cámara de simulación atmosférica, de teflón con una capacidad de 80 L asistido por un retículo de vidrio para el cargado de los COVs con diferentes balones de vidrio. Las condiciones de trabajo fueron de 298 K y presión atmosférica. Para la detección de los compuestos se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B con detección de ionización de llama (FID) y una columna empacutada Porapak Q. La toma de muestras gaseosas se realizó con una jeringa de gases "Hamilton gas tight" de 5 mL.

Se determinaron las siguientes constantes de velocidad relativa:



Las constantes fueron obtenidas utilizando metacrilato de metilo y acrilato de butilo como compuestos de referencia.

Los valores de los coeficientes de velocidad de las reacciones 1 y 2 que se obtuvieron son los siguientes:

$$k_1 = (3.2 \pm 0.4) \times 10^{-11} \quad (\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$k_2 = (2.1 \pm 0.8) \times 10^{-10} \quad (\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

Las constantes de velocidad determinadas en este trabajo constituyen las primeras determinaciones cinéticas de las reacciones mencionadas. Sin embargo estas constantes de velocidad pueden compararse con otros COVs insaturados.

En la comparación de la constante de velocidad del 3-Cloro-2-metilpropeno con  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  se observó que la presencia de grupos atradores de electrones del doble enlace por efecto inductivo negativo como los X (halogenados) en este caso el Cl podría disminuir la constante de velocidad hacia la adición electrofílica del oxidante (OH o Cl) debido a que la densidad electrónica en el doble enlace es menor para la adición electrofílica.

Se complementó el estudio cinético con la determinación de los productos de reacción, utilizando un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas. Pudo encontrarse que el principal producto de reacción fue la cloroacetona, indicando que el canal mayoritario de reacción lo constituye la adición al doble enlace y posterior oxidación y ruptura del radical hidroxialcoxilo formado.

Con las constantes de velocidad obtenidas pueden obtenerse los tiempos de persistencia en la atmósfera de este alqueno halogenado.

$$\tau_{\text{OH}} = 9 \text{ horas}$$

$$\tau_{\text{Cl}} = 5 \text{ días}$$

## Conclusiones

Se realizaron determinaciones de la constante de velocidad del 3-Cloro-2-metilpropeno por medio de técnicas relativas a 298 K y presión atmosférica, estas mediciones constituyen las primeras relacionadas a este compuesto.

Los estudios de productos demostraron que la principal vía de reacción lo representa la adición del radical OH al doble enlace en la posición del carbono terminal, seguido por un mecanismo de ruptura del radical hidroxialcoxilo formado.

Además se obtuvieron los tiempos de residencia de este compuesto con los oxidantes OH y Cl, observándose una mayor reactividad del compuesto con el radical OH siendo la vía más favorable de remoción química de este alqueno.

## Bibliografía

- 1- Moortgat G. Ed, "Chemical, Physical and Biogenic Processes in the Atmosphere" COACH International Research School, Obernai, France, (2001).
- 2- Blanco B., Bejan I., Barnes I., Weisen P., Teruel M., Temperature-dependent rate coefficients for the reactions of Cl atoms with methyl methacrylate, methyl acrylate and butyl methacrylate at atmospheric pressure,(2009).
- 3- Finlayson- Pitts B. and Pitts J. Jr, Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere-Theory, Experiments and Applications, ACADEMIC Press, (2000).
- 4- . U.S. Department of Health and Human Services Secretary Kathleen Sebelius released the 12th Report on Carcinogens on June 10, 2011. Available a partir de: <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/roc12.pdf>
- 5- Faraday Discussions on Atmospheric Chemistry, The Royal Society of Chemistry (UK) vol 130 (2005).
- 6- Figueruelo y Dávila, Química Física del ambiente y de los procesos medioambientales, Ed., Reverté, (2004).