

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

AVANCES EN EL ESTUDIO TEÓRICO DE LA ENERGÉTICA Y DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA DE ALQUENOS HALOGENADOS DE INTERÉS MEDIOAMBIENTAL.

Zucchini Cuevas, Paolo Giovanni

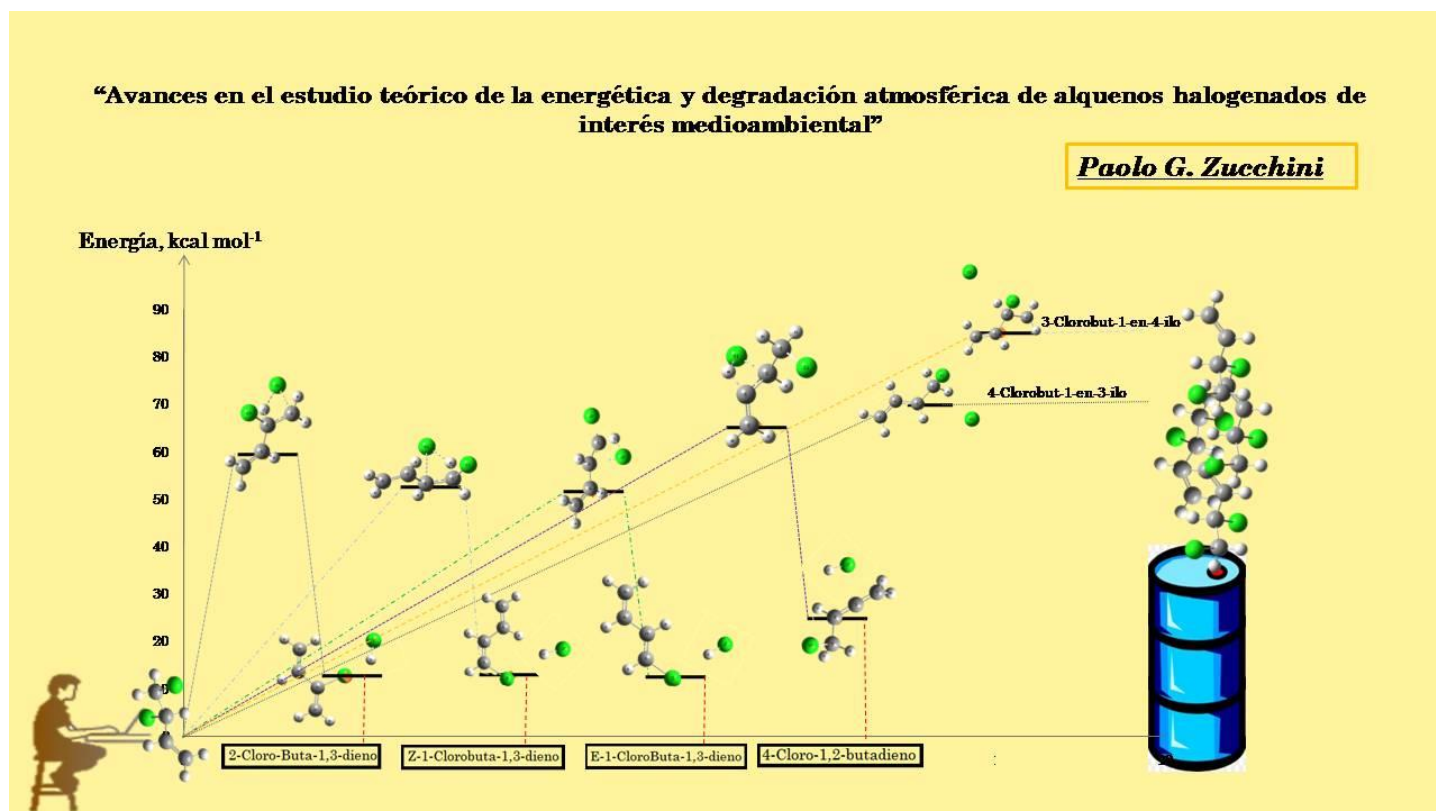
Tucceri, María Eugenia (Dir.), Caballero, Norma B. (Codir.)

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

paolozucchini@inifta.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: descomposición térmica, cinética, alquenos halogenados, energética, termoquímica**ADVANCES IN THE STUDY OF ATMOSPHERIC DEGRADATION AND ENERGETIC OF HALOGENATED ALKENES: A THEORETICAL STUDY OF THEIR ENVIRONMENTAL IMPACT**KEYWORDS: thermal decomposition, kinetic chemistry, halogenated alkenes, energetic, thermochemistry

Resumen gráfico





Resumen

En la industria química se emplean a menudo hidrocarburos halogenados como precursores para la producción de diversos productos, los cuales durante su utilización en las plantas industriales escapan a la atmósfera debido a su alta presión de vapor.

Se vuelve esencial conocer las propiedades termodinámicas para entender y modelar la energética y la cinética de los procesos de degradación por los que pueden pasar, para luego hacer predicciones y tomar decisiones para mitigarlos. Para ello es fundamental conocer la entalpía de formación estándar de las especies intervinientes, las constantes de velocidad y los productos formados en un gran número de reacciones químicas elementales que involucran estas especies halogenadas, puesto que en muchos casos, estos parámetros son fundamentales para el éxito de los modelados de estos sistemas.

En particular, los alquenos alifáticos dihalogenados de cadena corta son especies presentes en la atmósfera y para las cuales se cuenta con escasa información conformacional, termoquímica y cinética, por lo que en este trabajo se avanzó con la determinación teórica de las geometrías moleculares, frecuencias vibracionales y el análisis de potenciales torsionales de las siguientes moléculas: 1,3-dicloropropeno; 2,3-dicloropropeno; 1,2-dicloropropeno; 1,3-difluoropropeno; 1-cloro-3-fluoropropeno; 3-cloro-1-fluoropropeno; 1,4-diclorobuta-1,3-dieno; 1,4-

diclorobuta-1,3-dieno y 3,4-diclorobuteno. Para ello se realizaron cálculos mecano cuánticos de alto nivel como la Teoría del Funcional de la Densidad (B3LYP; BMK; M06-2X; M08-HX; MN-15, todos acoplados al conjunto de bases 6-311++G(3df,3pd)) y métodos ab initio (CBS-QB3; G3B3; G4).

Además, se estimaron las entalpías estándares de formación de cada especie, haciendo uso de reacciones isodésmicas e isogíricas. Por otro lado, se comenzó a investigar la descomposición térmica del 3,4-diclorobuteno, se analizó en detalle la energética de los posibles canales de reacción, se determinaron por primera vez las entalpías de formación estándar de algunas especies involucradas y se comenzaron a determinar las correspondientes constantes de velocidad, mediante teorías cinéticas apropiadas, en el rango de temperaturas entre 400 y 1000 K.

Hasta el momento se encontraron seis posibles canales de reacción, de los cuales cuatro presentan barrera de energía entre reactivo y productos, mientras que los dos restantes transcurren sin barrera, pero son energéticamente menos favorables. En particular se encontró que en el límite de alta presión las vías predominantes en la descomposición térmica del 3,4-diclorobuteno son los que desprenden cloruro de hidrógeno y 1-cloro-1,3-butadieno (en sus conformaciones E y Z), y se continuará explorando el efecto de la presión sobre esta reacción.