

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

**AVANCES EN EL ESTUDIO CINÉTICO TEÓRICO DE LAS REACCIONES DE INTERMEDIARIOS DE CRIEGEE DERIVADOS DE LA OZONÓLISIS DE ALQUENOS CON DISTINTAS ESPECIES**

**ATMOSFÉRICAS**

Villarreal, Valentin

Tucceri, María Eugenia (Dir.), Bracco, Larisa Laura Beatriz (Codir.)

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

vvillarreal@inifta.unlp.edu.ar

**PALABRAS CLAVE:** cinética química, química computacional, química de la atmosfera

**ADVANCES IN THE THEORETICAL KINETIC STUDY OF CRIEGEE INTERMEDIATES REACTION'S DERIVED FROM ALKENES OZONOLYSIS WITH ATMOSPHERIC SPECIES**

**KEYWORDS:** chemical kinetics, computational chemistry, atmospheric chemistry

Resumen gráfico





## Resumen

Los alquenos representan aproximadamente el 50 % de los COV (compuestos orgánicos volátiles) que se emiten a la atmósfera tanto de fuentes biogénicas como antropogénicas. Una de sus principales vías de degradación es la reacción con el ozono troposférico, conocida como ozonólisis, que se describe según el mecanismo de Criegee y da lugar a la formación de especies intermediarias muy reactivas conocidas como Intermediarios de Criegee (IC). Estudios recientes han sugerido que en ciertas condiciones, estos compuestos pueden estabilizarse colisionalmente y reaccionar con especies atmosféricas como H<sub>2</sub>O, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, etc. para dar lugar a la formación de productos de baja volatilidad que pueden servir como agentes de nucleación de aerosoles en la atmósfera. Teniendo en cuenta el interés ambiental y la limitación experimental asociada a la detección y seguimiento de estas especies muy reactivas, el estudio cinético teórico de estas reacciones puede ser útil para predecir y detallar los mecanismos involucrados en estos procesos. En nuestro estudio, la metodología teórica se basa fundamentalmente en cálculos de orbitales moleculares ab initio y de la teoría del funcional de la densidad (DFT), accesibles en los programas Gaussian 16 y ORCA. Mediante modelos mecano-cuánticos se determinan los puntos estacionarios de la superficie de energía potencial (SEP) del sistema de

interés, caracterizando las especies reaccionantes, los productos y los estados de transición e intermediarios involucrados. La información molecular obtenida se emplea en estudios cinéticos para determinar coeficientes de velocidad de reacciones mediante teorías cinéticas apropiadas y los rendimientos de reacción en cada caso particular. Hasta el momento, se estudió la ozonólisis de los alquenos: 2,3-Dihidrofurano, 2,5-Dihidrofurano e Isopreno. Primero, se caracterizaron los puntos estacionarios correspondientes a las SEP para cada reacción y se evaluaron los distintos intermediarios de Criegee resultantes. Luego, se continuó con el estudio de la reacción de todos estos intermediarios con H<sub>2</sub>O. Empleando la versión canónica de la Teoría del Estado de Transición (TET), se determinaron las constantes de velocidad teórica a 298 K para aquellas reacciones cuyas barreras electrónicas son positivas. Además, para el caso de los IC derivados del Isopreno, se estudiaron las reacciones unimoleculares de isomerización que dan lugar a la formación de Dioxirano e Hidroperóxido, (fuente de radical OH en la atmósfera), y las reacciones bimoleculares con (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, la cual es importante ya que puede generar SO<sub>3</sub> que es una importante fuente de ácido sulfúrico y aerosoles en la atmósfera.