



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

**ESTUDIO CINÉTICO TEÓRICO DETALLADO DE REACCIONES DE CICLOPROPANOS Y
CICLOBUTANOS SUSTITUIDOS DE INTERÉS AMBIENTAL**

Monascal, Yeljair

Badenes, María Paula (Dir.)

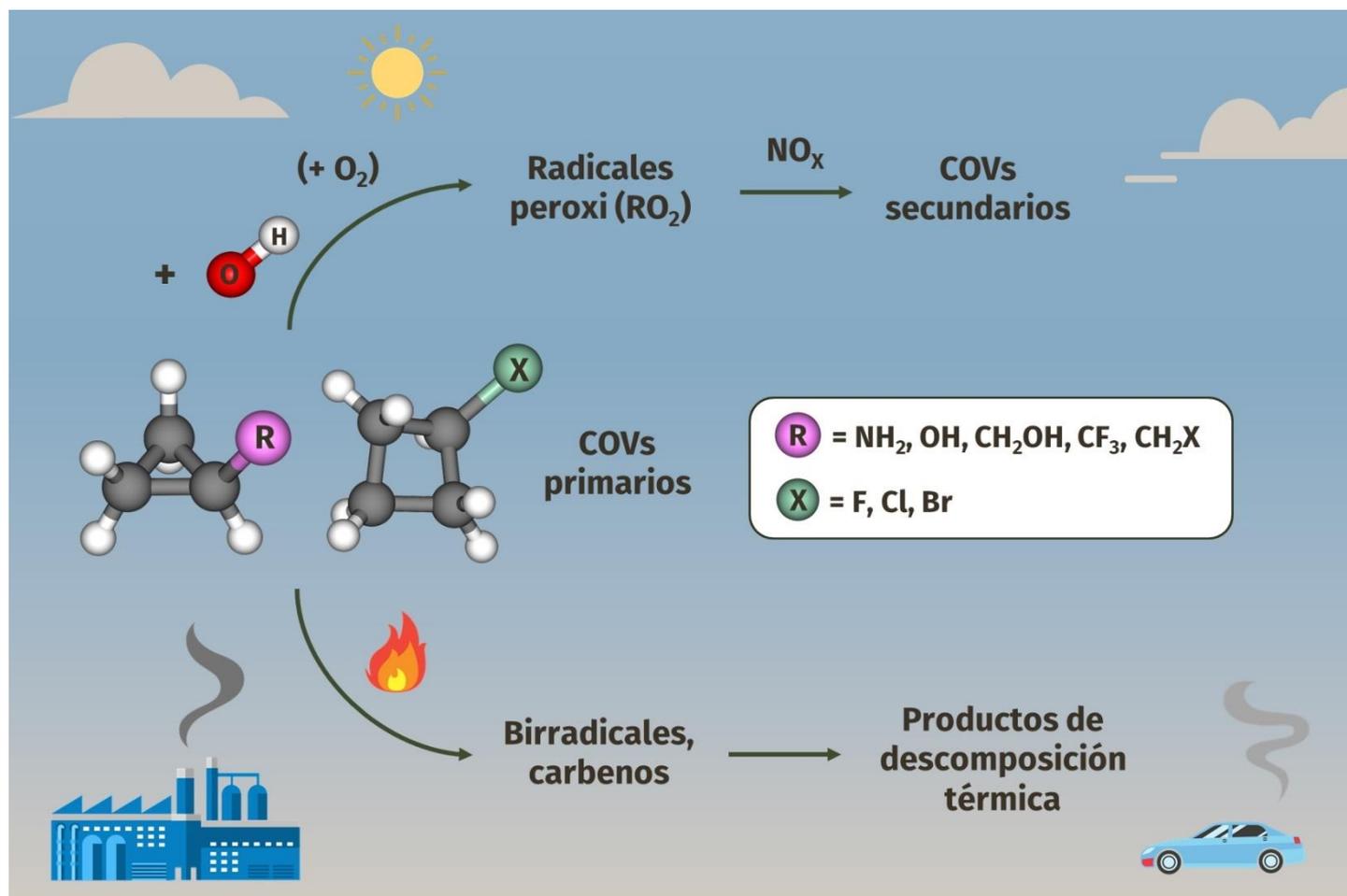
Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)
yemonascal@inifta.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: ab initio y DFT, cicloalcanos, cinética química

DETAILED THEORETICAL KINETIC STUDY OF REACTIONS OF SUBSTITUTED CYCLOPROPANES AND CYCLOBUTANES OF ENVIRONMENTAL INTEREST

KEYWORDS: ab initio and DFT, cycloalkanes, chemical kinetics

Resumen gráfico



Resumen

"Muchas de las reacciones que tienen lugar en la atmósfera terrestre involucran especies que contaminan el ambiente. En este sentido, los hidrocarburos cíclicos representan una clase importante de compuestos que suelen estar presentes en los combustibles de origen fósil. Durante procesos de combustión y pirólisis, los cicloalcanos pueden sufrir sucesivas deshidrogenaciones, generando compuestos tóxicos como el benceno, así como la ruptura o expansión del anillo. De este modo, el modelado de las reacciones en las que participan resulta de gran interés en el entendimiento del destino atmosférico de los productos originados como en la formulación de combustibles nuevos y menos contaminantes. Sin embargo, el desarrollo de estos modelos sigue siendo complicado ya que no siempre se dispone de los datos cinéticos y termoquímicos necesarios de algunas reacciones y de especies relevantes tales como radicales, birradicales y carbenos.

El objetivo fundamental de este plan de trabajo doctoral es realizar una investigación teórica detallada de diversos procesos individuales y mecanismos de isomerización y descomposición térmica de ciclopropanos y ciclobutanos sustituidos, así como de las reacciones de varios ciclopropanos con el radical OH, de importancia en la química de la atmósfera y de las combustiones. La metodología empleada se basa en cálculos químico cuánticos ab initio de alto nivel y de la teoría del funcional de la densidad, relativos a las geometrías moleculares,

frecuencias vibracionales y energías de especies estables, así como de los posibles intermediarios y estados de transición involucrados.

En la primera parte del trabajo, las tareas de investigación estuvieron orientadas al estudio de la isomerización térmica de ciclopropilamina y trifluorometilciclopropano en fase gaseosa. Estos sustratos resultaron de particular interés debido a la posibilidad de contrastar los resultados teóricos obtenidos con los datos experimentales disponibles. Luego, el análisis se extendió a otros ciclopropanos unidos a grupos carboxigenados y halocarbonados de relevancia ambiental. Los cálculos permitieron, por un lado, derivar parámetros termoquímicos y cinéticos para cada uno de estos procesos y, por el otro, discutir diferentes aspectos relacionados con sus mecanismos de reacción y el efecto de los sustituyentes sobre los mismos. Más recientemente, se comenzó a evaluar la reactividad de algunos ciclopropanos con el radical OH. Así mismo, se planea comenzar un análisis teórico similar para la descomposición térmica de los compuestos $c-C_4H_7X$ ($X = F, Cl, Br$).

Adicionalmente, como primera aproximación al estudio de reacciones de interés en entornos astroquímicos, se realizó una revisión sobre los aportes de la química computacional respecto de posibles mecanismos de formación de aminoácidos en análogos de hielo interestelar. En el futuro, se proyecta explorar las superficies de energía potencial para reacciones de hidrocarburos cíclicos en este tipo de ambientes."