

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

**ESTUDIO TEÓRICO SOBRE LA TERMOQUÍMICA Y CINÉTICA DE HIDROHALOÉTERES Y
ALCOHOLES PARCIALMENTE HALOGENADOS**

Caballero Lawrence, Amanda

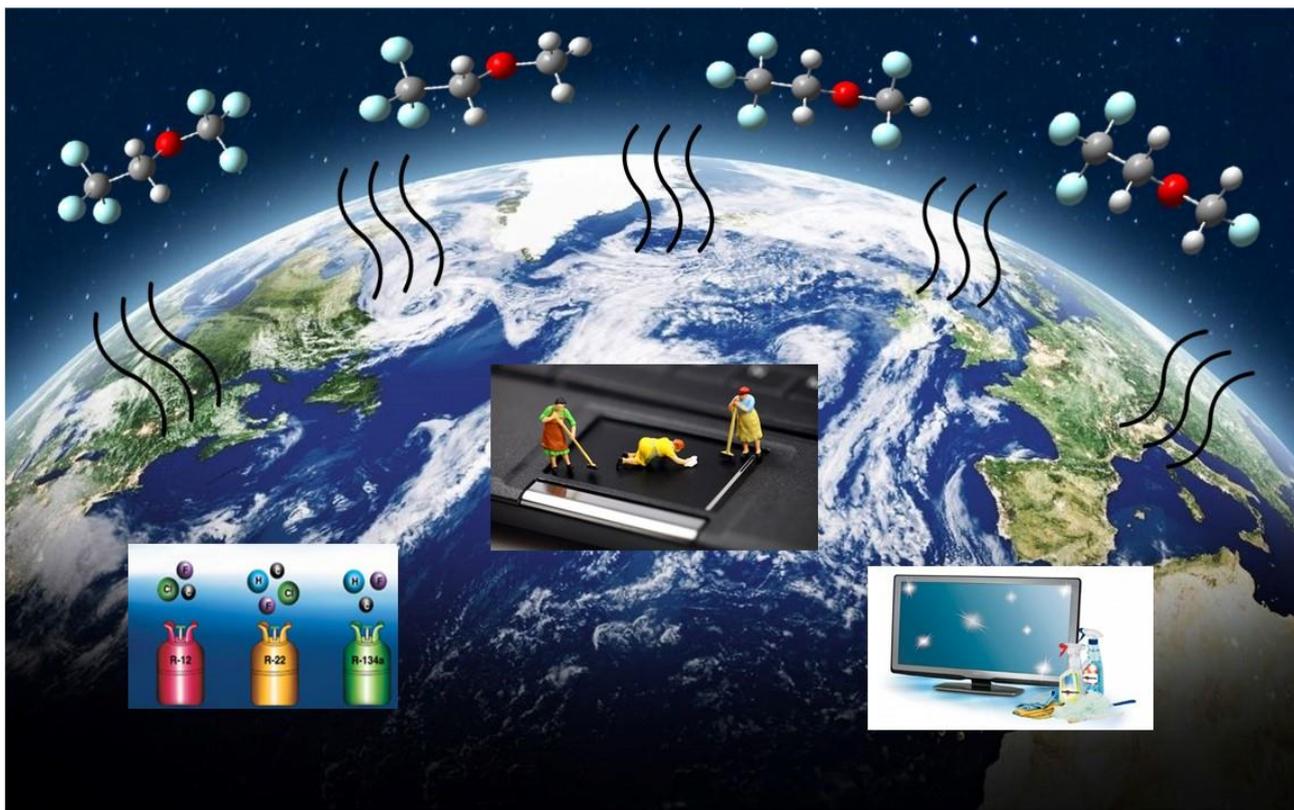
Badenes, María Paula (Dir.)

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

aclawrence@inifta.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: hidrofluoroéteres, entalpías de formación, cálculos computacionales.**THEORETICAL STUDY ON THE THERMOCHEMISTRY AND KINETICS OF HYDROHALOETHERS AND PARTIALLY
HALOGENATED ALCOHOLS**KEYWORDS: hydrofluoroethers, enthalpy of formation, computational calculations

Resumen gráfico





Resumen

Los clorofluorocarbonos se fueron eliminando gradualmente debido a su contribución en el agotamiento del ozono atmosférico. Otros productos que se utilizan para las mismas aplicaciones pero con menores preocupaciones ambientales son los hidrofluoréteres y los alcoholes parcialmente halogenados, los cuales se utilizan como agentes refrigerantes o de transferencia de calor, agentes de limpieza, entre otras. En esta primera etapa del trabajo doctoral se comenzó con el estudio de algunos hidrofluoréteres: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_3$. Estos compuestos presentan una vida útil atmosférica corta debido a la alta reactividad proveniente del enlace $-\text{O}-$. Sin embargo, también poseen un importante número de enlaces $\text{C}-\text{F}$ que podrían generar productos de degradación con vida más larga. Por lo tanto, es de suma importancia realizar una investigación de las reacciones de estas especies con los principales agentes atmosféricos con los que puedan interactuar, como el radical OH o los átomos de cloro. De ahí que la determinación de las entalpías de formación de las diferentes especies que participan en las reacciones mencionadas y las entalpías de disociación de los distintos enlaces, resulta esencial para ayudar a evaluar los canales accesibles para su degradación atmosférica. A la vez, es de suma importancia la determinación y caracterización de los estados de transición que pudieran estar involucrados en las mismas.

Se comenzó por caracterizar las especies a estudiar tanto desde un punto

de vista molecular y espectroscópico como termoquímico. En particular, se determinaron las conformaciones más estables de los cuatro éteres anteriores mediante un análisis detallado de los potenciales torsionales correspondientes a todas las rotaciones internas que presentan. Luego, se derivaron los parámetros geométricos de las mismas como también sus frecuencias vibracionales armónicas. Para eso, se emplearon diferentes formulaciones de la teoría del funcional de la densidad, B3LYP, M06-2X, M08-HX y MN15, acopladas a la base extendida 6-311++G (3pd,3df). Posteriormente, se estimaron las entalpías de formación estándar de los reactivos y productos involucrados en las reacciones mediante dos enfoques diferentes. Por un lado, se emplearon reacciones isodésimicas e isográficas (reacciones reales o hipotéticas que mantienen el mismo número de pares de electrones, y número y tipo de enlace entre las especies reaccionantes y los productos formados) y, por otro, las estimaciones se realizaron mediante cálculos de la energía de atomización total. Respecto de las reacciones con el radical OH , se examinarán todos los posibles canales de reacción energéticamente accesibles, localizando los posibles sitios de abstracción de átomos de hidrógeno, formando los radicales correspondientes de cada hidrofluoréter y una molécula de agua. Al momento ya se cuenta con resultados preliminares para la reacción entre $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_3$ y radicales OH .