

CINÉTICA DE REACCIONES DEL $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ Y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ CON ÁTOMOS DE Cl Y RADICALES OH, MEDIANTE MÉTODOS *AB INITIO*

Verónica E. Encinas, Adriana C. Olleta

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy, Gorriti 237, A4600FDC, San Salvador de Jujuy, Argentina. aolleta@fi.unju.edu.ar

Introducción: A fin de lograr disminuir los daños a la atmósfera por las emisiones de los cloro-fluor-carbonos (CFCs) y sus derivados, se han estudiado y desarrollado nuevas alternativas para reemplazarlos en aplicaciones industriales, tales como agentes de refrigeración, de limpieza y aditivos de combustibles y solventes.¹ Los éteres hidrofluorados (HFES) e hidroclorofluorados (HCFES) han mostrado ser sustitutos potenciales de los CFCs.^{2,3} Estos compuestos pueden ser removidos de la atmósfera mediante numerosos procesos (reacciones con radicales OH, radicales NO_3 , átomos de Cl, moléculas de O_3 y deposición húmeda), dentro de los cuales los más significativos son las reacciones⁴ con radicales OH y átomos de Cl. La degradación iniciada por átomo de Cl es relevante en aéreas costeras y zonas industrializadas, donde las concentraciones de Cl troposféricos son importantes ($> 1 \times 10^4$ átomo cm^{-3}).^{5,6}

Los fluoésteres (FESs) y los ésteres clorofluorados (CFESs) son producidos por la oxidación atmosférica de algunos HFES y HCFES.⁷

Conocer tanto, el camino de degradación, como, la cinética de las reacciones de estos compuestos con los oxidantes atmosféricos surge de la necesidad de estimar la persistencia, el destino y los efectos potencialmente dañinos a la atmósfera.

Las constantes de velocidad para las reacciones con átomo de Cl y radical OH con FESs y CFESs, han sido determinadas mediante diferentes métodos experimentales, tanto relativos como absolutos. Sin embargo, es de nuestro conocimiento que la base de datos disponible sobre estudios de reactividad de los FESs y CFESs frente a los oxidantes troposféricos, aun es escasa.⁸

Detalles computacionales: En tal sentido, en este trabajo se presenta un estudio teórico detallado del mecanismo y cinética de las reacciones de abstracción de átomo de hidrógeno por átomo de Cl y radical OH del trifluoroacetato de etilo ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) y del 2,2,2 trifluoretil trifluoroacetato ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$).

Los cálculos fueron llevados a cabo con el conjunto de programas Gaussian 09. Las geometrías y frecuencias vibracionales de reactantes, productos, intermediarios y estados de transición son optimizadas a nivel de teoría B3LY/6-31G(d).

Conclusiones: El objeto de este estudio fue extender la escasa base de datos para las reacciones de radicales OH y átomos de Cl con haloésteres, respecto al impacto atmosférico de los compuestos orgánicos volátiles, VOCs, como candidatos aceptables para reemplazar los dañinos CFCs y sus derivados, en usos industriales.

La posibilidad de utilizar cálculos de estructura electrónica *ab initio* de nivel de teoría relativamente bajo, conduce a la implementación de herramientas de evaluación semi empíricas de bajo costo que pueden ayudarnos a predecir la cinética de procesos similares.

Los resultados se comparan con los valores experimentales disponibles, observando un buen acuerdo.

Referencias:

1. Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998, Atmospheric Chemistry and Physics. Wiley, New York

2. Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N., 2000, Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press, New York
3. Sekiya, A., Misaki, S., 2000, Journal of Fluorine Chemistry, 101, 215.
4. Chen, L.; Kutsuna, K.; Tokuhashi, K.; Sekiya, A., 2006. J. Phys. Chem. A, 110, 12845.
5. Arsene, C., Bougiatioti, A., Kanakidou, M., Bonsang, B., Mihalopoulos, N., 2007, Atmos. Chem. Phys. Discuss. 7, 6329.
6. Read, K.A., Lewis, A.C., Salmon, R.A., Jones, A., Bauguitte, S., 2007, Tellus B, 59, 22.
7. Blanco, M. B., Bejan I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M., 2010, Environ. Sci. Technol., 44, 2354.
8. Blanco, M. B., Bejan I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M., 2008, Chemical Physics Letters 453, 18.