

XX Congreso Argentino
FISICOQUÍMICA Y
QUÍMICA INORGÁNICA
Carlos Paz, Córdoba
16 al 19 de Mayo de 2017

INIFTA
CONICET
UNLP
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ EN FASE GASEOSA. UN ESTUDIO TEÓRICO

María P. Badenes; Larisa L. B. Bracco; Carlos J. Cobos y María E. Tuccheri

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata, Argentina.
E-mail: lbracco@inifta.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

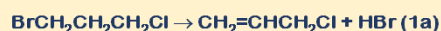
Desde hace varias décadas, la descomposición térmica de hidrocarburos halogenados ha sido un tema de gran interés. Se sabe que la pirólisis de esos compuestos puede proceder a través de tres tipos de procesos¹:

- ✓ La eliminación unimolecular del haluro de hidrógeno.
- ✓ La ruptura del enlace carbono-halógeno (que conduce a la formación de un átomo de halógeno). Y
- ✓ La participación de ese átomo en la propagación de la cadena de reacción.

En particular, en nuestro grupo de investigación, hemos realizado estudios cinéticos detallados de las descomposiciones térmicas de 2-cloropropeno, y 2- y 3-bromopropeno²⁻⁴, que permitieron resolver las controversias que presentaba la literatura para los mismos. Sin embargo, también resulta interesante investigar la descomposición térmica de dihalocompuestos, que presentan dos átomos de halógeno distintos en diferentes posiciones. En particular, en esta comunicación presentamos la cinética de los dos posibles procesos de eliminación unimolecular de 1-bromo-3-cloropropano. Para ello, empleamos la formulación canónica de la teoría del estado de transición, acoplada a cálculos de orbitales moleculares al nivel de teoría G4.

RESULTADOS

El $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ presenta dos posibles reacciones de eliminación de haluro de hidrógeno, por un lado puede eliminar HBr (1a) y por otro HCl (1b).



Dichas reacciones de eliminación proceden a través de estados de transición de cuatro centros.

En el caso de la reacción (1a) el estado de transición se localiza a aproximadamente 56 kcal mol^{-1} por encima de $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Por otra parte, se encuentra una barrera ligeramente más alta, de 58 kcal mol^{-1} , cuando se analiza la eliminación mediante la reacción (1b).

En la figura 1 puede observarse un esquema energético que además de mostrar las diferencias mencionadas para las reacciones 1a y 1b, muestra la diferencia energética de la eliminación de los átomos de Br y Cl con respecto al $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

Previo al análisis cinético, se realizó un estudio estructural y termoquímico que permitió derivar el valor de $-26,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la entalpía de formación a 298 K del conformero más estable de $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (figura 2).

Las constantes de velocidad en el límite de alta presión de ambos canales de reacción, $k_{\infty}(1a)$ y $k_{\infty}(1b)$, estimados mediante la teoría del estado de transición, muestran un estricto comportamiento de Arrhenius entre 600 y 1000 K, representado por las expresiones

$$k_{\infty}(1a) = 6,7 \times 10^{13} \exp[-(57,5 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1} \text{ y}$$

$$k_{\infty}(1b) = 4,5 \times 10^{13} \exp[-(59,4 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1}.$$

FIGURA 1

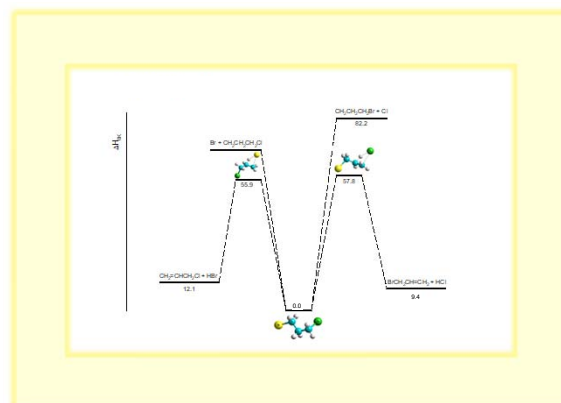


FIGURA 2



CONCLUSIONES

Las investigaciones realizadas permitieron estimar los parámetros cinéticos de los dos posibles canales de eliminación de $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Estos resultados difieren de los obtenidos en el único trabajo experimental disponible sobre estas reacciones⁵.

REFERENCIAS

- 1) Macoll, A. *J. Chem. Phys.*, **1949**, 17, 1350-1351.
- 2) Tuccheri, M. E.; Badenes, M. P. and Cobos, C. J. *Journal of physical chemistry A*. 2013., 117 p. 10218 - 10227
- 3) Bracco, L. B.; Badenes, M. P.; Tuccheri, M. E. and Cobos, C. J. *Chemical Physics Letters*; **2014**, 608 p. 386 - 392
- 4) Bracco, L.B.; Badenes, M. P.; Tuccheri M. E. and Cobos, C. J. *Journal of physical chemistry A*, **2016**, 120 p. 2285 - 2294
- 5) Kim, S. H.; Choo, K. Y.; Jung, K-H. *Bull. Korean Chem.*, **1989**, 10, 262-269.