

EVALUACIÓN CINÉTICA TEÓRICA GLOBAL DE LA PIRÓLISIS DE 1-BROMO-3-CLOROPROPANO EN FASE GASEOSA

Badenes, M. Paula, Bracco, Larisa L. B., Tucceri, M. Eugenia y Cobos, Carlos J.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata (1900), Argentina.
 mbadenes@inifta.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La pirólisis de hidrocarburos halogenados puede ocurrir a través distintos procesos [1]:

- 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.

Resulta interesante investigar la descomposición térmica de dihalocompuestos, que presentan dos átomos de halógeno distintos en diferentes posiciones, como lo es la pirólisis de 1-bromo-3-cloropropano (1B3CP).

¿QUÉ SABÍAMOS?

En investigaciones previas, encontramos que los canales de reacción más accesibles corresponden a la eliminación de los haluros de hidrógeno correspondientes y que proceden a través de estados de transición de cuatro centros. Además, realizamos un estudio de las reacciones de descomposición de los productos generados [2,3].

NUEVO APORTE

En esta oportunidad estudiamos el efecto de la presión total, el rendimiento de ambos canales, su conexión con las descomposiciones térmicas de 3-bromopropeno y 3-cloropropeno, y comparamos nuestros resultados con la información experimental disponible [4].

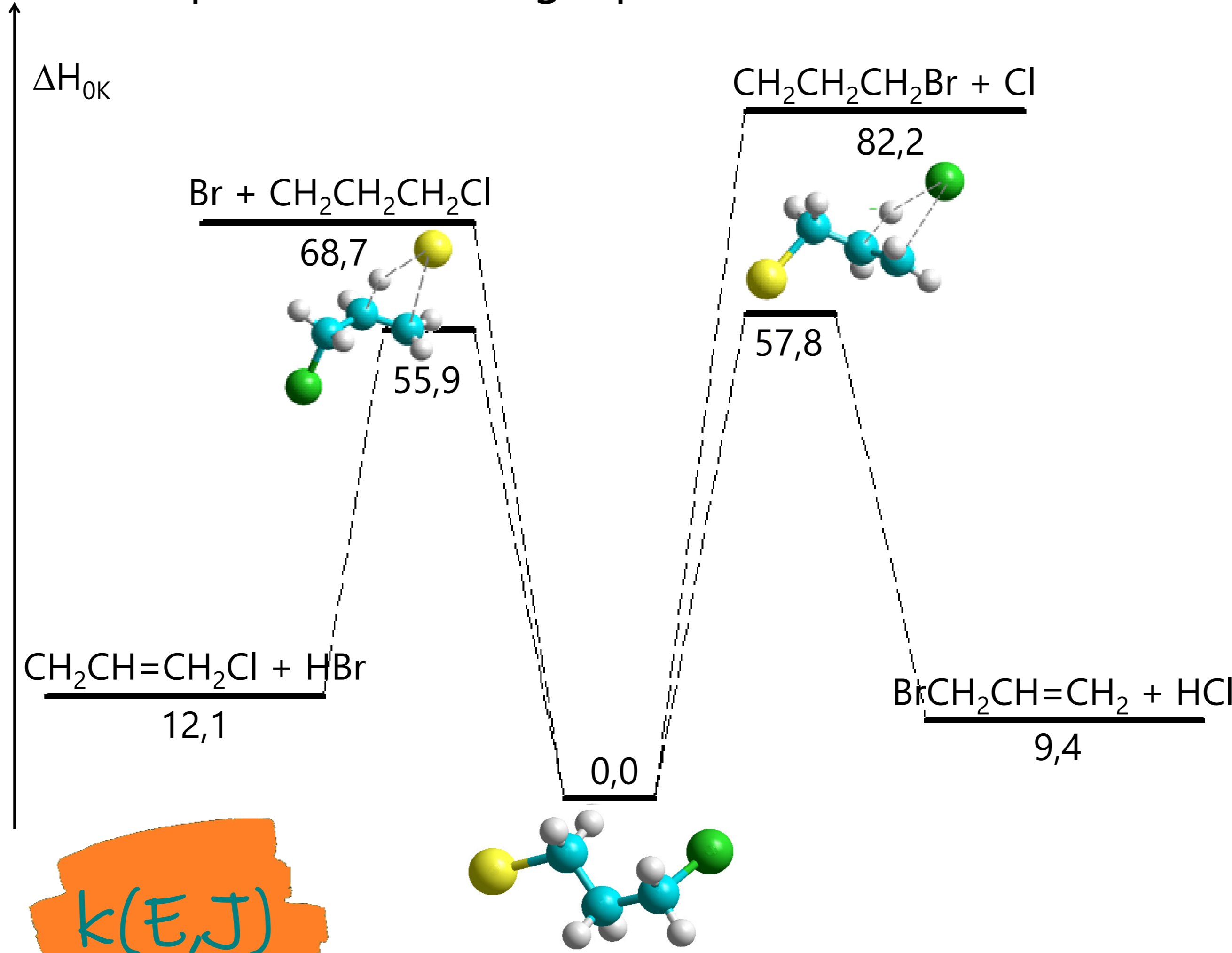
Termoquímica

Para estimar la energética de las reacciones involucradas, se calculó la entalpía de formación de 1B3CP por medio de reacciones isodésmicas e isogíricas (en kcal mol⁻¹):

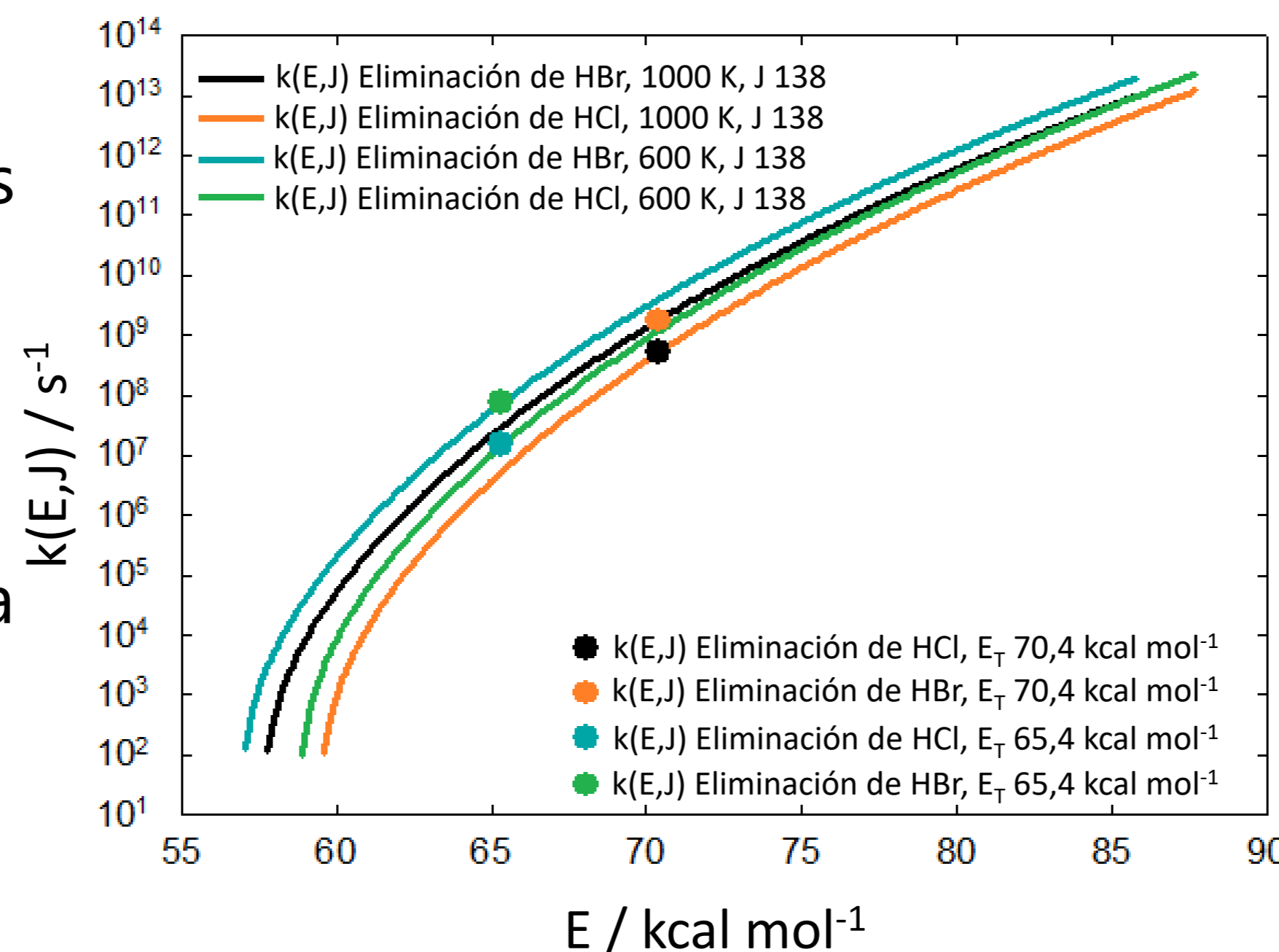
Reacción	MN15/b		G4	
	ΔH_f	ΔH_{298}	ΔH_f	ΔH_{298}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow 1\text{B3CP} + \text{CH}_3$	-1,9	-25,7	-2,5	-26,
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow 1\text{B3CP} + 2 \text{CH}_4$	-9,4	-26,1	-9,1	-26
Promedio		-25,9		-26

b: 6-311++G(3df,3pd)

A continuación se muestra un diagrama esquemático de la superficie de energía potencial:

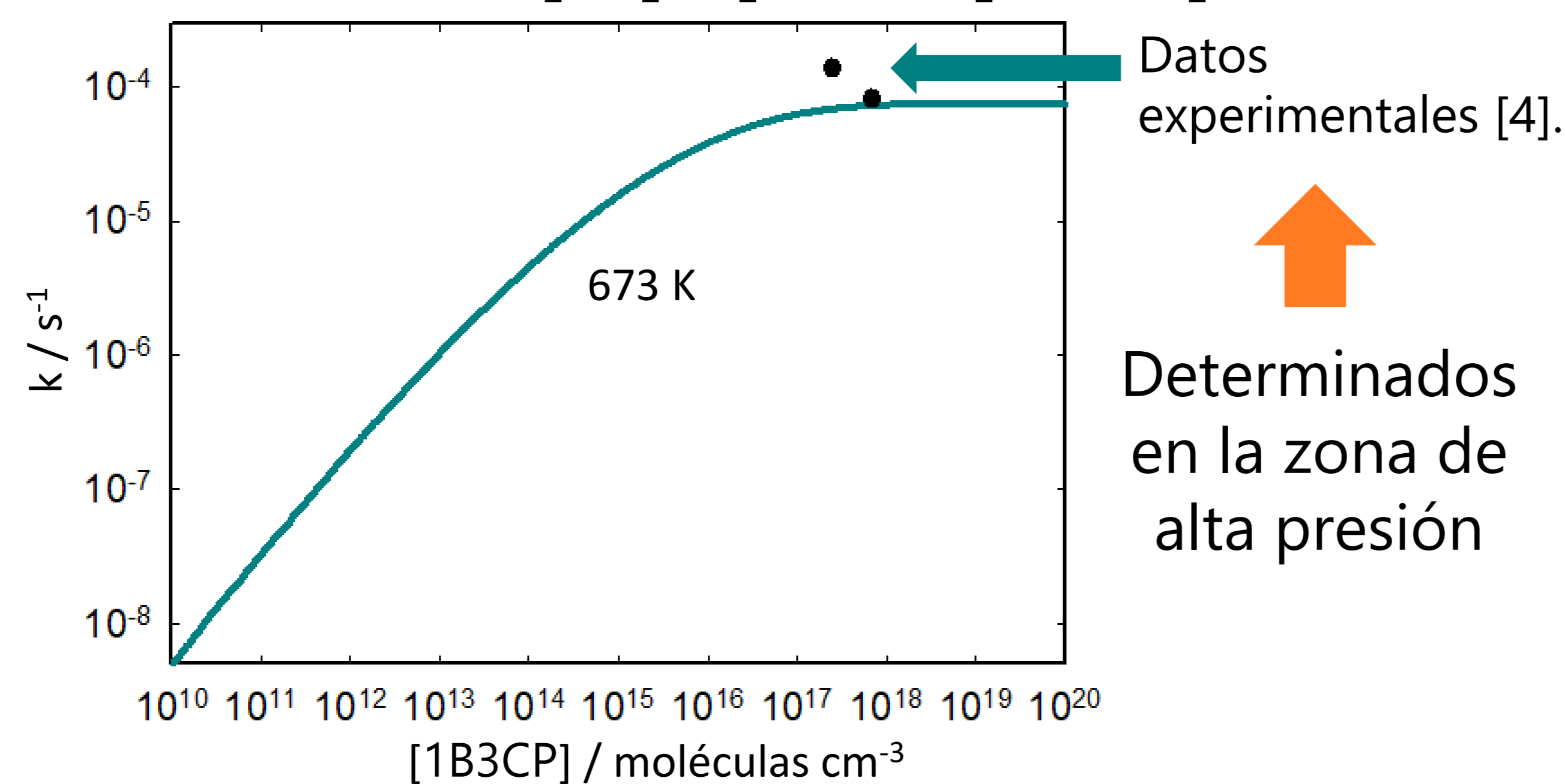


Para evaluar la relación entre ambos canales de reacción, se calculó la constante específica de velocidad en función de la energía total, E, y el número cuántico del momento angular, J.



Falloff

Calculada mediante el formalismo de las curvas reducidas de falloff para el canal: $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HBr}$



CONCLUSIONES

Las investigaciones realizadas nos permitieron estimar los parámetros cinéticos y rendimientos de los canales de eliminación de $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ y presentar una global y detallada evaluación de la pirólisis del mismo.

- Los resultados indican que el canal dominante de la reacción corresponde a la eliminación de HBr y que ocurre con un rendimiento superior al 70% entre 600 y 1000 K.
- Calculamos las constantes de velocidad del canal predominante en un amplio rango de presiones y la comparación con datos experimentales muestra que los últimos se encuentran cerca del límite de alta presión.



[1] Macoll, A. *J. Chem. Phys.*, **1949**, 17, 1350-1351.

[2] Tucceri, M.E.; Badenes, M.P.; Bracco, L.L.B.; Cobos, C.J., *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120, 2285-2294.

[3] Villarreal, V; Estudio teórico de la descomposición térmica del 3-Cloropropeno de interés ambiental, Tesina de grado para la Lic. en Cs. Químicas UNLP, **2019**.

[4] Kim, S. H.; Choo, K. Y.; Jung, K-H. *Bull. Korean Chem.*, **1989**, 10, 262-269.

[5] Troe, J., *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 114-126.