

CINÉTICA DE LAS REACCIONES $HX/HOX + CHO \rightarrow H/HO + XCHO$ ($X=Cl, Br$)

Miranda, Matias O.^{1,2} - Duarte, Darío J.R.^{1,2}

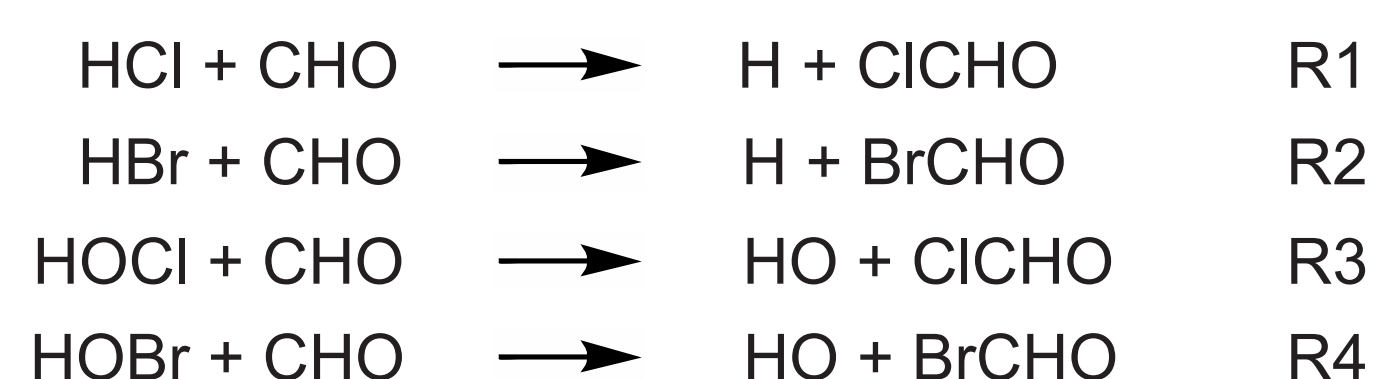
1- Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Dpto. De Química Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste (UNNE), Avenida Libertad 5460 (3400) Corrientes, Argentina.
2- Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino - IQUIBA-NEA (UNNE-CONICET), Avenida Libertad 5460 (3400) Corrientes, Argentina.
Contacto: djr_duarte@hotmail.com

Introducción

El radical formilo (CHO) es un intermediario reactivo de importancia atmosférica. Se forma en la atmósfera por fotólisis del formaldehído y también por la reacción de este último con el OH.¹ Una vez formado, el CHO reacciona rápidamente con el O₂ u otras especies reactivas presentes en la atmósfera, tales como compuestos halogenados.² La química de los halógenos juega un papel importante en la composición troposférica y en la destrucción del ozono estratosférico,³ por lo que es de gran interés el estudio de los mecanismos de formación y de destrucción de estas especies. Particularmente la reactividad entre el CHO y muchos de los compuestos halogenados presentes en la atmósfera ha sido poco explorada. Con el objeto de investigar la reactividad del CHO frente a algunos reservorios de halógeno, se realizó un estudio teórico de las reacciones $RX + CHO \rightarrow R + XCHO$ ($X=Cl, Br$; $R= -H, -OH$). Se analizaron propiedades termoquímicas y cinéticas de las reacciones.

Metodología

Las estructuras fueron optimizadas bajo la metodología DFT m06-2x y la base aug-cc-pVTZ. Se calcularon los caminos de reacción de las reacciones R1, R2, R3 y R4 por el método de la Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC), a partir de los cuales se hallaron los complejos pre-reactivos (CP).



Las propiedades energéticas fueron calculadas a QCISD/aug-cc-pVTZ. Se calcularon las entalpías de reacción (ΔH_r), las energías de interacción de los CP (E_{int}) y las energías de activación (E_a) de las reacciones.

Las constantes cinéticas (k) fueron obtenidas usando la teoría clásica del estado de transición (TST).⁴ Se emplearon las funciones de partición obtenidas a m06-2x/aug-cc-pVTZ para calcular las constantes cinéticas a distintas temperaturas, que van de 200 a 400 K cada 25 K. Luego se procedió a calcular el factor pre-exponencial (A) y la energía de activación global (E_{aG}) de cada reacción. Finalmente, con estos resultados, se calcularon las constantes cinéticas a 298.15 K.

Resultados y Discusiones

En cada reacción se forma un CP antes de alcanzar el TS. Estos CPs son estabilizados por un enlace de halógeno (EX) establecido entre el C del radical formilo y el átomo de halógeno del compuesto halogenado (ver figura 1). La distancia $C \cdots X$ en los complejos $HOX \cdots CHO$ son menores que en los complejos $HX \cdots CHO$ ($X=Cl, Br$). Esta tendencia es debido a que a medida que el sustituyente unido al átomo de halógeno es más electronegativo, deforma la nube electrónica del halógeno acrecentando el agujero sigma. Esto favorece la formación del EX y disminuyendo la distancia $C \cdots X$, como ya se ha descrito en otros sistemas.⁵

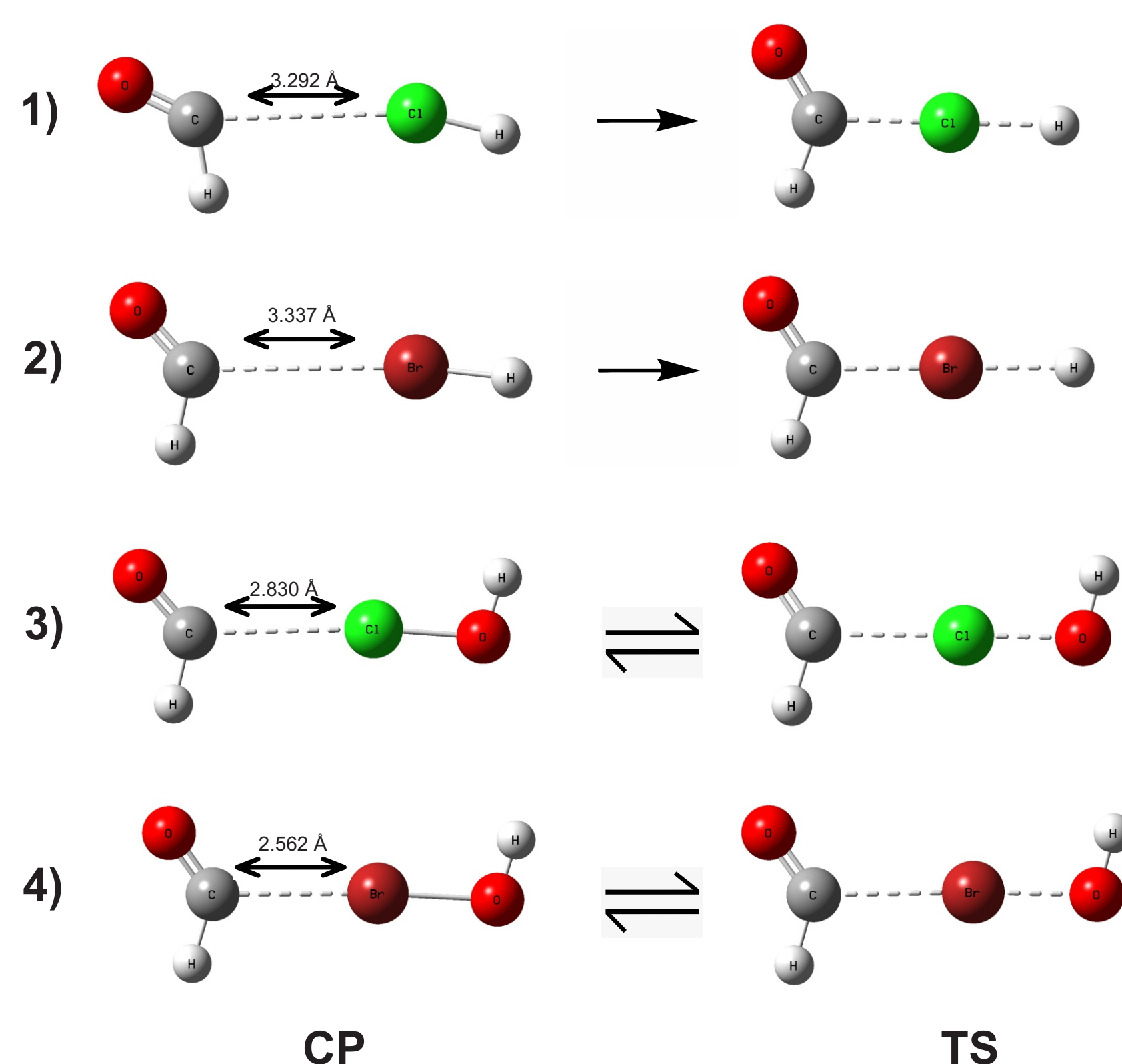


Figura 1. Estructuras químicas de los complejos pre-reactivos (CP) y estados de transición (TS) de las reacciones R1 (1), R2 (2), R3 (3) y R4 (4).

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración del CONICET, por otorgar una beca de posgrado al egresado M.M.O., gracias a la cual se pudo llevar a cabo este trabajo como parte de la Tesis de Doctorado en Química de la UNNE. También se agradece a la Dra. Néida Peruchena por haber ofrecido un lugar de trabajo en el LEMyP (IQUIBA-NEA). D.J.R.S. es investigador CONICET de la UNNE, fue el director de este trabajo y de la Tesis Doctoral de M.M.O.

Por otro lado, el Br es más polarizable que el Cl, por lo que es mejor candidato para formar EX (una mayor anisotropía en la distribución electrónica conlleva un agujero sigma de mayor potencial). Sin embargo, entre los complejos $HCl \cdots CHO$ y $HBr \cdots CHO$ no existe una diferencia significativa en la distancia $C \cdots X$ (0.035 Å). Se sabe que la anisotropía del átomo de halógeno está influenciada por su proximidad a la base de Lewis (CHO). Considerando que las distancias $C \cdots X$ en los complejos $HX \cdots CHO$ son relativamente grandes (3,3 Å), y con todo lo anteriormente comentado, se puede afirmar que para estos complejos la sustitución del Cl por el Br no influye significativamente sobre la fortaleza de la interacción. Esto puede verificarse al observar los resultados de las E_{int} de las reacciones R1 y R2, resumidos en la tabla I, donde no ambas energías son similares en magnitud. También se puede apreciar que se cumplen las tendencias esperadas de la E_{int} en función del átomo de halógeno y del sustituyente unido a este, si tomamos a la E_{int} como un parámetro de la fortaleza de la interacción (donde la fortaleza sigue el orden $HCl \cdots CHO < HBr \cdots CHO < HOCl \cdots CHO < HOBr \cdots CHO$).

R1 y R2 son endotérmicas con similares ΔH_r (88 kJ/mol), indicando que las reacciones inversas ($H + XCHO \rightarrow HX + CHO$) son más favorables energéticamente. Además, estas reacciones presentan una E_a de 121.5 kJ/mol para R1 y de 149.7 kJ/mol para R2. Con estos resultados podemos inferir que ambas reacciones no sólo son poco probables, sino también de baja velocidad. Por el contrario, las reacciones R3 y R4 son exotérmicas y con energías de activación más bajas, por lo que son más factibles de producirse y con una mayor velocidad que R1 y R2 bajo las mismas condiciones.

Así como existe una tendencia de la E_{int} respecto a la composición química del reactivo halogenado, existe un orden decreciente de la E_a a medida que la E_{int} es menor (ver tabla I). En otras palabras, a medida que la interacción $C \cdots X$ es más fuerte, el TS es menos energético respecto a los reactivos. La R4 particularmente muestra una $E_a < 0$, debido a que el TS es un máximo local menos energético que la energía de los reactivos aislados. Este fenómeno poco común ya se ha visto en otras reacciones radical+molécula estudiados por diversos autores.^{6,7,8}

Aplicando la TST se calcularon los valores de k a distintas temperaturas (figura 2). Los valores de $\ln(k)$ de las reacciones R1 y R2 (figura 2a) corresponden a velocidades del orden de 10^{-37} y 10^{-33} $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ a 300K, respectivamente. Por otro lado los valores de k en R3 y R4 a la misma temperatura son del orden de 10^{-14} y 10^{-12} $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente (figura 2b).

Todas las reacciones fueron presentadas con un comportamiento aproximadamente lineal. Sin embargo, en la reacción R4 se observa una disminución de k en función de T (pendiente positiva en el gráfico) debido a que posee una E_a negativa. Este comportamiento se ha observado en resultados experimentales de ciertas reacciones en fase gaseosa.^{9,10} Mediante un ajuste lineal se obtuvieron el factor pre-exponencial (A) y la energía de activación global (E_{aG}) de cada reacción. Estos resultados han sido resumidos en la tabla II, junto con los valores de k calculados a 298.15 K.

Reacción	A ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)	E_{aG} (kJ/mol)	k ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)
R1	4.66×10^{-12}	146.2	1.15×10^{-37}
R2	5.18×10^{-12}	119.0	7.24×10^{-33}
R3	2.04×10^{-12}	10.8	2.62×10^{-14}
R4	2.65×10^{-12}	-3.0	8.98×10^{-12}

Tabla II. Valores del pre-exponencial (A) y energía de activación global (E_{aG}) de cada reacción, obtenidos por análisis gráfico (figura 2). Las constantes de velocidad fueron calculadas a 298.15 K a partir de los resultados anteriores.

Referencias

- M. C. Cooke; S. R. Utembe; P. Gorroategui Carbajo. Impacts of formaldehyde photolysis rates on tropospheric chemistry. *Atmospheric Science Letters*, 2010, 11(1), 33-38.
- R. S. Timonen; E. Ratajczak; D. Gutman. Kinetics of the Reactions of the Formyl Radical with Oxygen, Nitrogen Dioxide, Chlorine, and Bromine. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 651-655.
- W. R. Simpson; R. von Glasow; K. Riedel. Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion. *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, 7, 4375-4418.
- P. Baron. Transition State Theory/Reaction Rate Theory and Rare Events. 2017, 1, 227-271.
- J. R. Duarte; E. L. Angelina; N. M. Peruchena. On the strength of the halogen bonds: Mutual penetration, atomic quadrupole moment and Laplacian distribution of the charge density analyses. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 998, 164-172.
- J. R. Idaboy; N. M. Diez; A. V. Bunge. A Quantum Chemical and Classical Transition State Theory Explanation of Negative Activation Energies in OH Addition To Substituted Ethenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 3715-3720.
- F. X. Xiao; X. H. Sun; Z. R. Li. Theoretical Study of Radical-Molecule Reactions with Negative Activation Energies in Combustion: Hydroxyl Radical Addition to Alkenes. *ACS Omega*, 2020, 5, 22, 12777-12788.
- J. R. Idaboy; N. M. Diez; R. J. Boyd. On the Importance of Prereactive Complexes in Molecule-Radical Reactions: Hydrogen Abstraction from Aldehydes by OH. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 2018-2024.
- I. R. Sims; J. L. Quaffie; A. DeFranco. Ultra-low temperature kinetics of neutral-neutral reactions: The reaction $CN + O_2$ down to 26 K. *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 11, 8798-8800.
- I. R. Sims; I. W. Smith. Pulsed Laser Photolysis-Laser-Induced Fluorescence Measurements on the Kinetics of CN ($v=0$) and CN ($v=1$) with O_2 , NH_3 , and NO between 294 and 761 K. *J. Chem. Soc.*, 1988, 84(5), 527-539.

Reacción	E_{int}	ΔH_r	E_a
R1	-2.7	88.5	149.7
R2	-2.9	88.8	121.5
R3	-6.5	-125.2	5.2
R4	-10.2	-79.6	-9.0

Tabla I. Valores de E_{int} , ΔH_r y E_a para cada reacción. Los resultados están dados en kJ/mol.

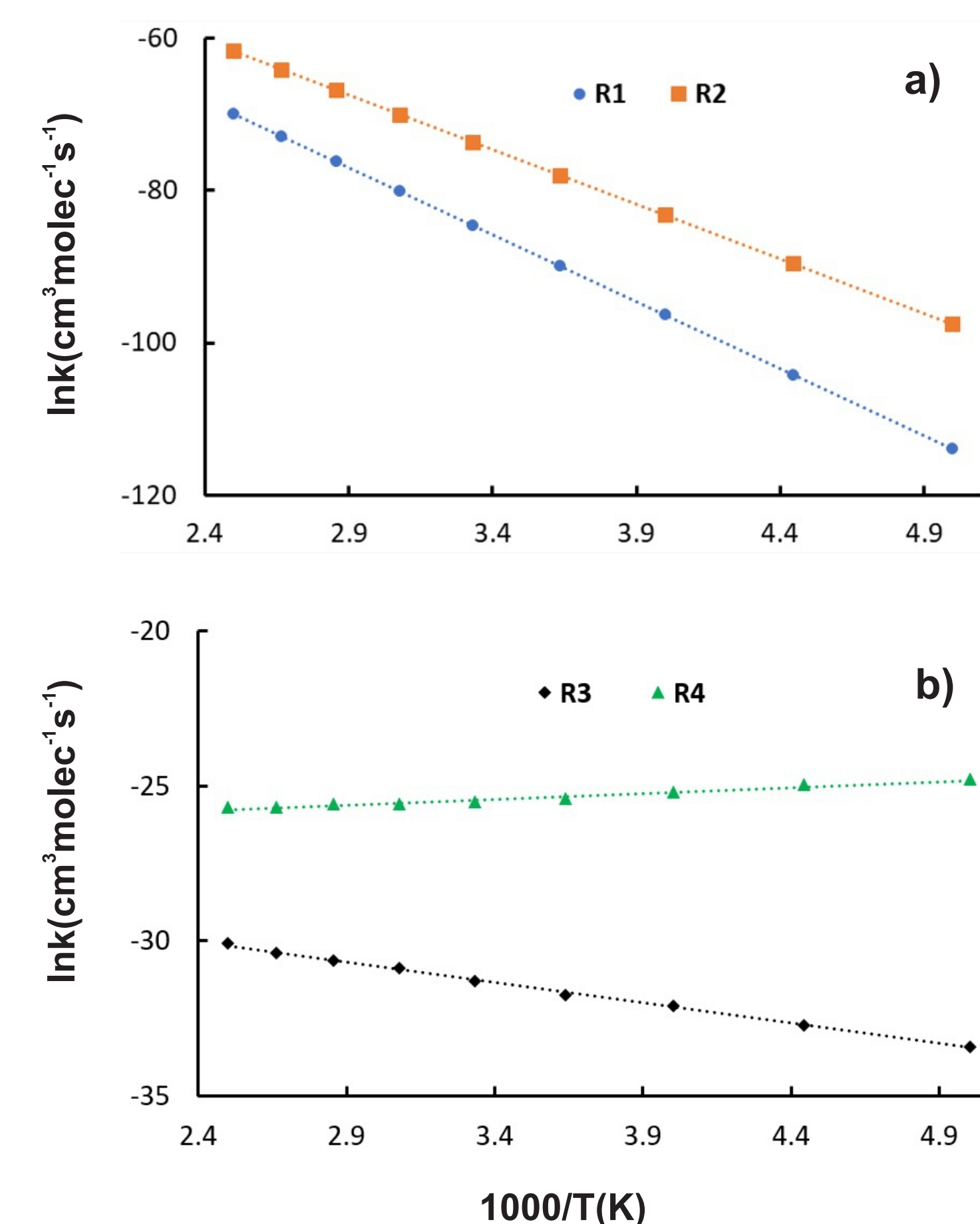


Figura 2. Gráficos de las constantes de velocidad (k) en función de la temperatura (T), para las reacciones R1 y R2 en (a), y R3 y R4 en (b).

Conclusiones

Se realizó un estudio teórico de la reactividad entre el radical CHO y los reservorios de halógeno HCl, HBr, HOCl y HOBr. Los mecanismos propuestos implican la formación de un complejo pre-reactivo antes de alcanzar el estado de transición. La energía de interacción de cada complejo y la energía del estado de transición a alcanzar, parecen indicar que a mayor estabilidad del complejo menor es la barrera energética que deben superar los reactivos.

Las entalpías de reacción y los valores de las constantes cinéticas obtenidas revelan que las reacciones $HX + CHO \rightarrow H + XCHO$ son endotérmicas y muy lentas ($k \approx 10^{-37}$ - 10^{-33} $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$). Por otro lado, las reacciones $HOX + CHO \rightarrow HO + XCHO$ son exotérmicas y considerablemente más rápidas ($k \approx 10^{-14}$ - 10^{-12} $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$), por lo que estas últimas son más factibles de llevarse a cabo. Estudios experimentales futuros permitirán evaluar el éxito de los modelos cinéticos propuestos.