

# Se calcularon las entalpías de formación estándar de 25 especies halogenadas en fase gaseosa. Los resultados obtenidos concuerdan muy bien con los datos experimentales disponibles.

## Modelado químico-cuántico de halometilciclopropanos de interés ambiental y sus productos de isomerización térmica

Yeljaír Monascal, María Paula Badenes

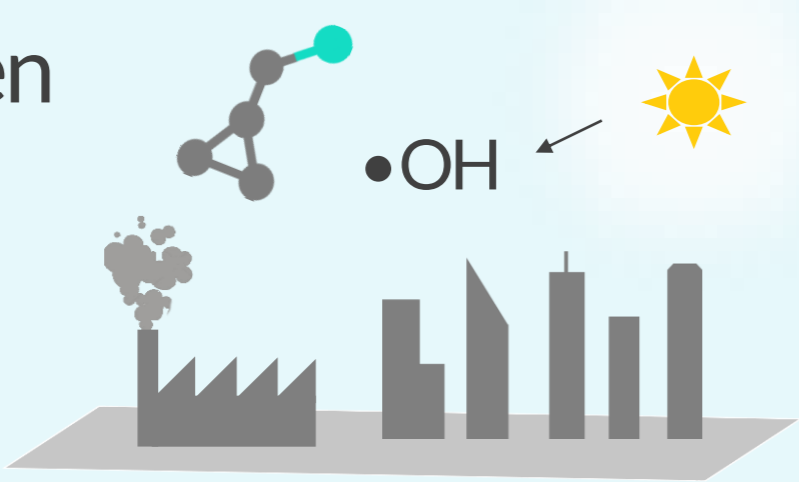
Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina.

Contacto: yemonascal@inifta.unlp.edu.ar, mbadenes@inifta.unlp.edu.ar

### Ciclopropanos sustituidos

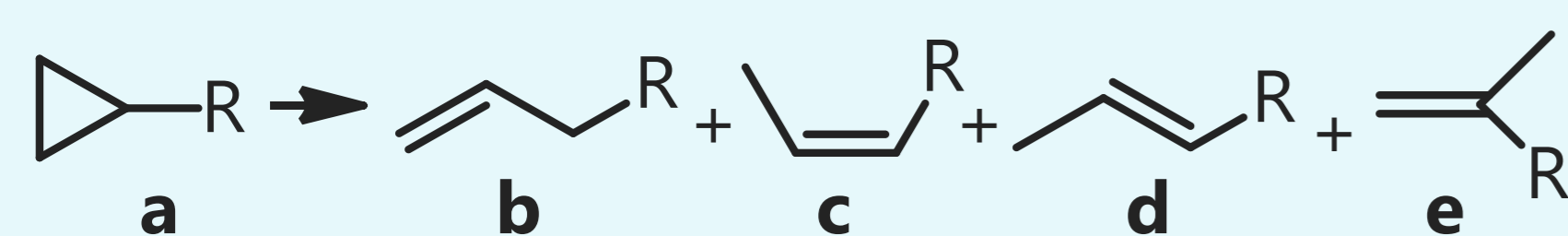
Productos intermedios en

- Síntesis orgánica
- Química medicinal
- Agroquímica



El uso de muchos de estos derivados sustituidos puede resultar en su emisión a la atmósfera. En este sentido, conocer sus propiedades termoquímicas resulta esencial en la evaluación tanto de su estabilidad como de su potencial impacto sobre el medio ambiente.

En este trabajo, presentamos un estudio sobre las estructuras moleculares y las entalpías de formación estándar de una serie de halometilciclopropanos seleccionados y sus productos de isomerización térmica en fase gaseosa (Esquema 1). Estos productos son análogos a los conocidos para la isomerización de trifluorometilciclopropano [1].



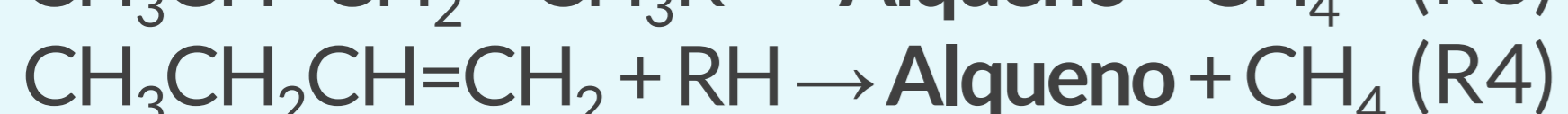
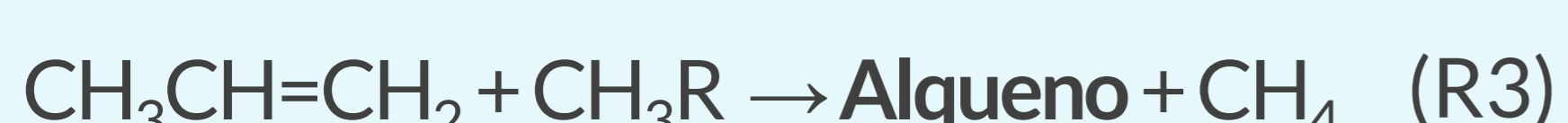
R = CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Br **Esquema 1**

### Metodología

Se realizaron cálculos químico-cuánticos con el software Gaussian 16, revisión C.01.

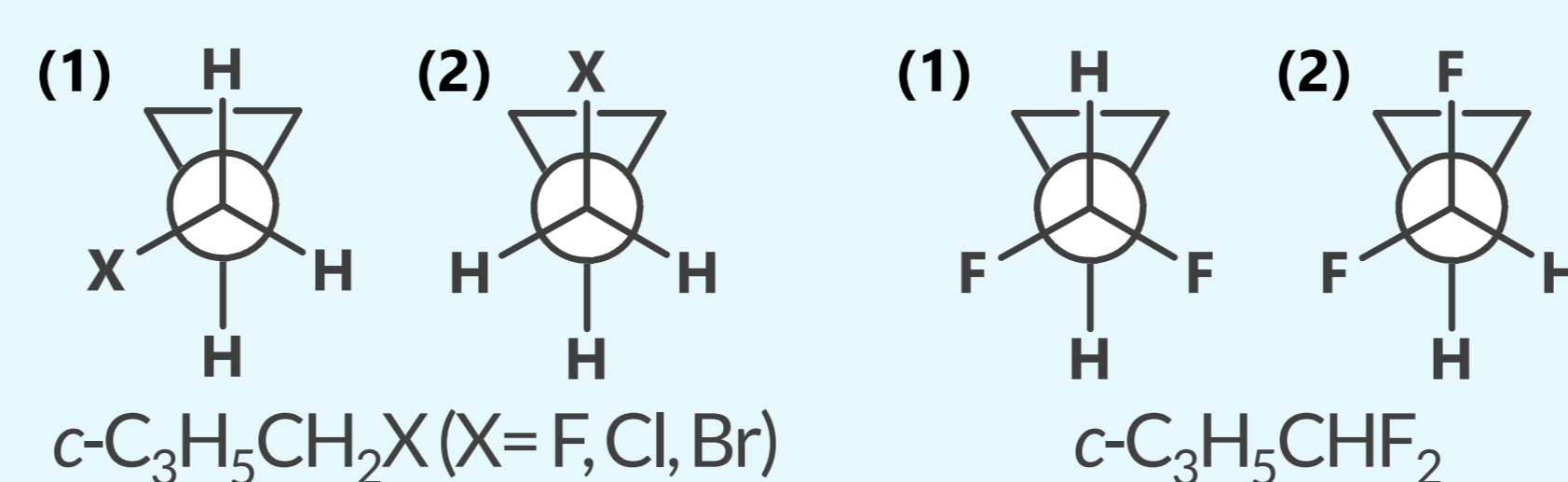
I. Se examinaron las conformaciones de cada una de las especies de interés mediante dos distintas formulaciones de la teoría del funcional de la densidad (DFT): B3LYP y MN15, con el conjunto de base 6-311++G(d,p).

II. Se estimaron las entalpías de formación a 298 K,  $\Delta H_{f,298}$ , para los conformeros de menor energía a partir de esquemas de reacciones isodérmicas (R1-R4) mediante cálculos DFT (con la base extendida 6-311++G(3df,3pd)) y los métodos compuestos de alto nivel G3(MP2) y G4(MP2).



### Resultados

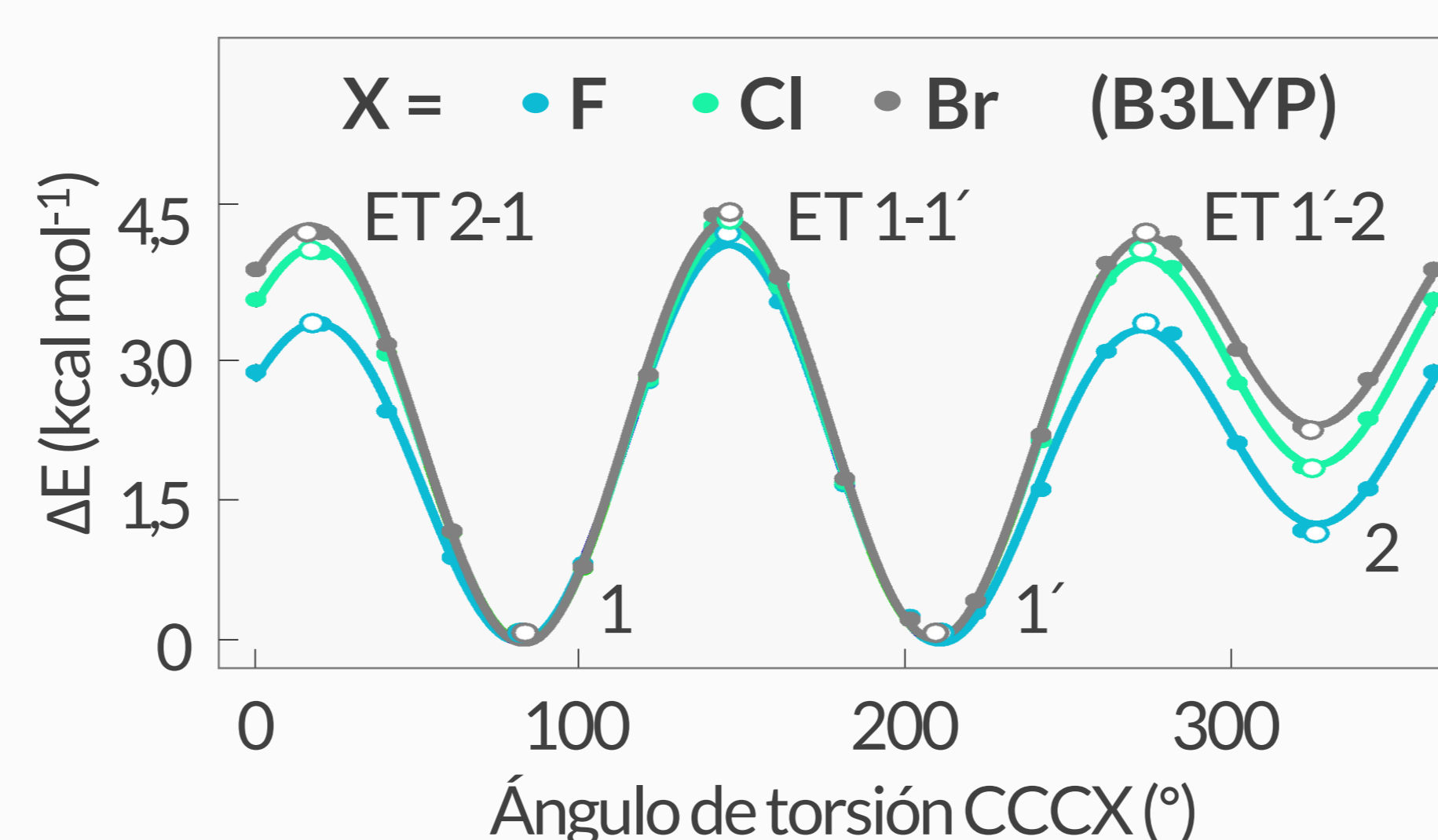
En los ciclopropanos estudiados, la rotación de los sustituyentes CH<sub>2</sub>X y CHF<sub>2</sub> genera dos conformeros anticlinales equivalentes y otro con orientación syn respecto al anillo.



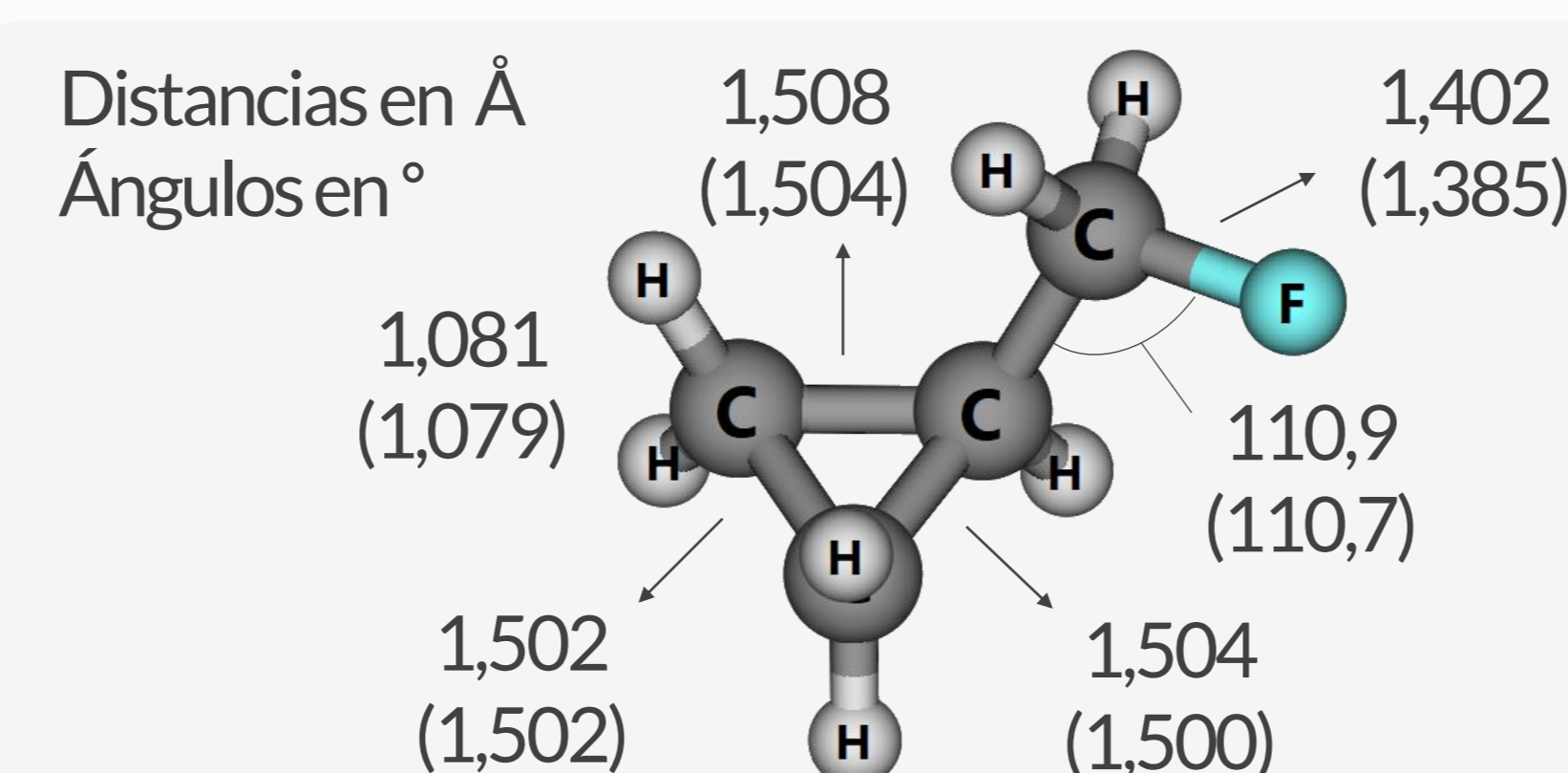
En cada caso, el rotámero 1 es el de menor energía. Este resultado coincide con reportes experimentales y teóricos previos [2]. La Fig. 1 muestra los perfiles de energía obtenidos para las moléculas c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>X. Por otro lado, la rotación del grupo CF<sub>3</sub> da lugar a un perfil simétrico con tres mínimos indistinguibles.

La preferencia conformacional de las otras especies fue analizada de manera similar.

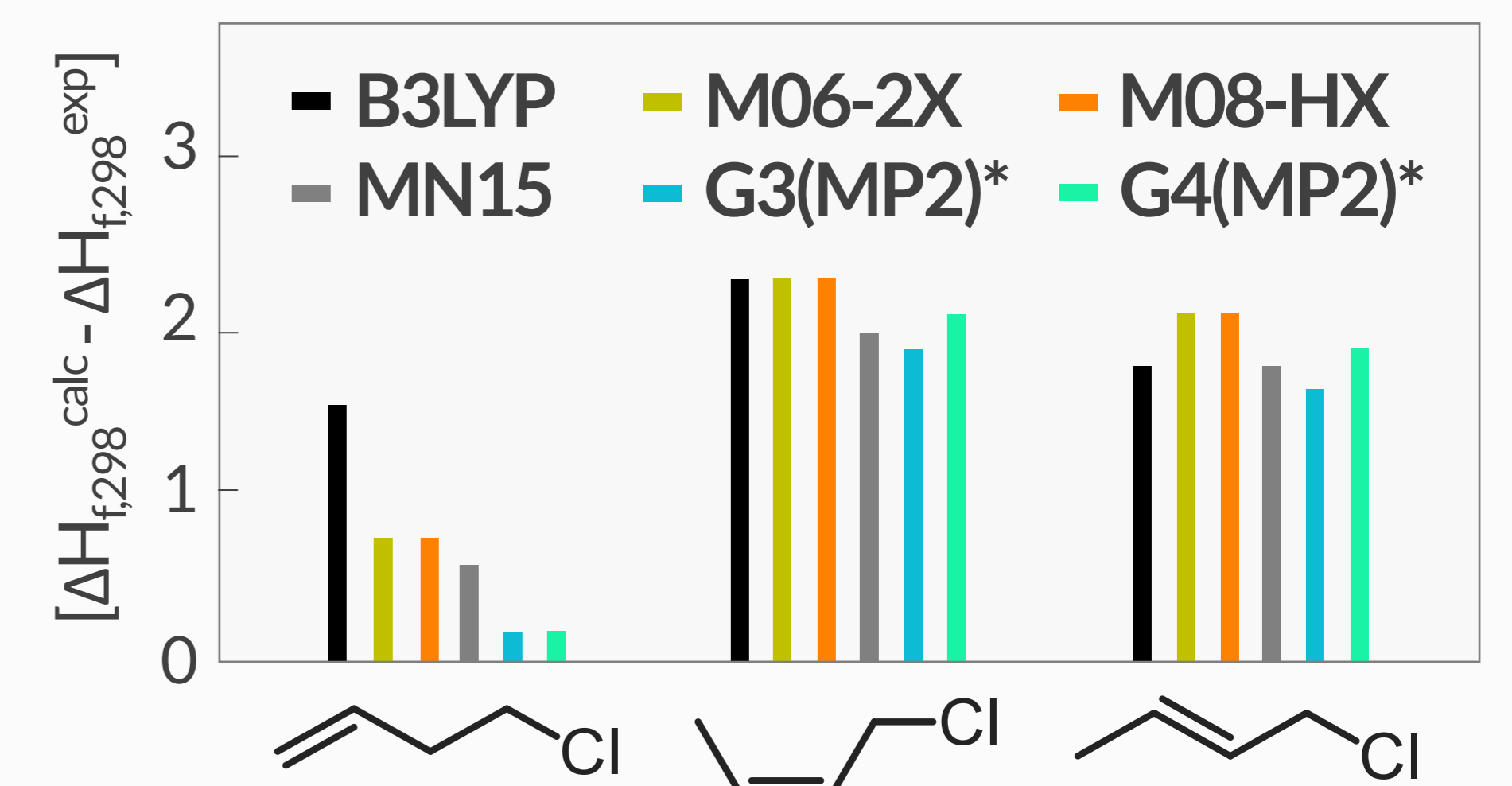
La Fig. 2 evidencia un excelente acuerdo entre los parámetros geométricos obtenidos para c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>F, con los datos teóricos anteriores basados en el método coupled-cluster (desviación media absoluta de 0,003 Å y 0,4 °).



**Fig. 1.** Curva de energía potencial para la rotación del enlace CC-CX en las moléculas c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>X.



**Fig. 2.** Geometría de c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>F optimizada al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Entre paréntesis: valores al nivel CCSD/cc-pVQZ [2].



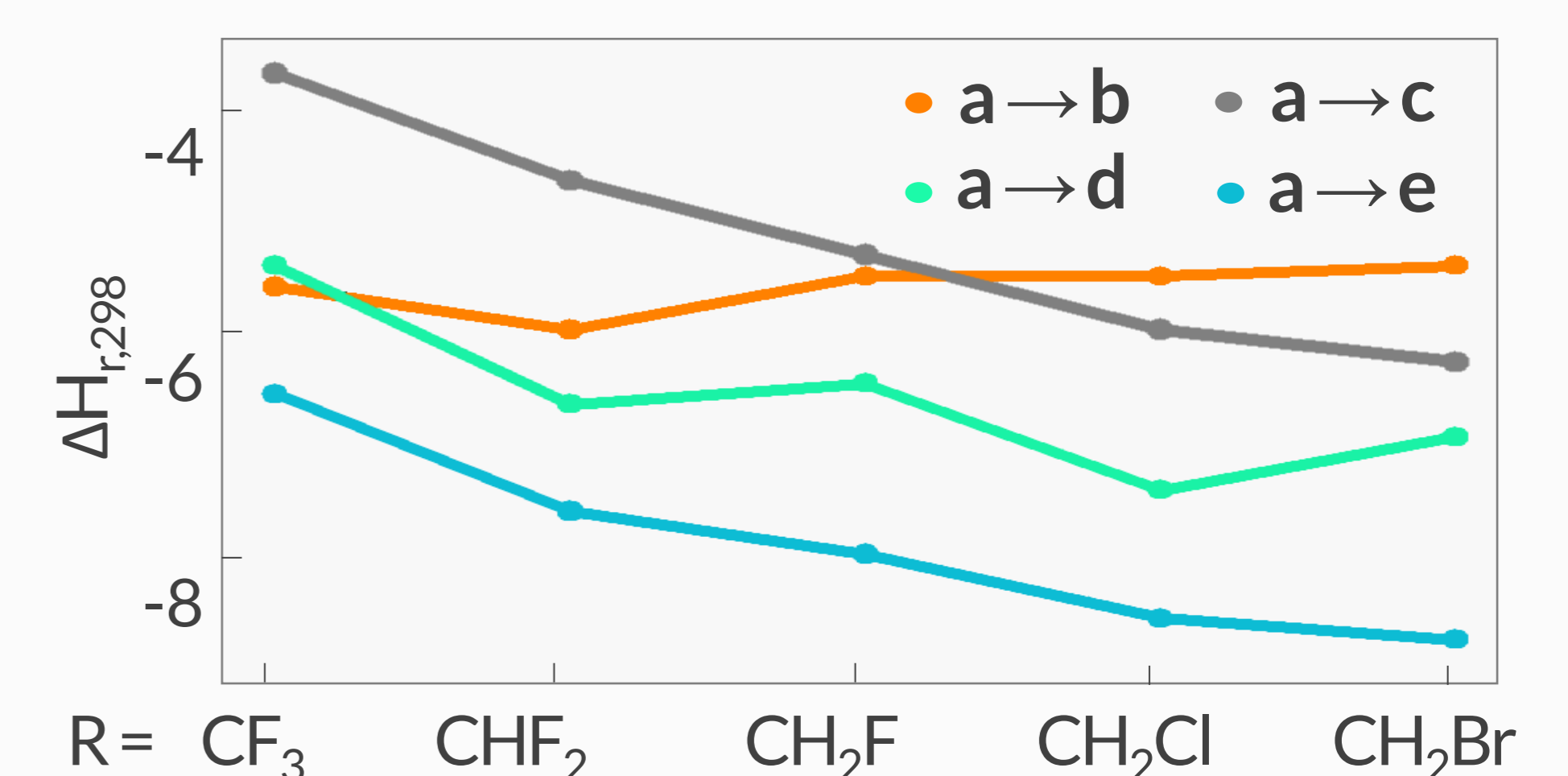
**Fig. 3.** Desviación de  $\Delta H_{f,298}$  (a diferentes niveles de teoría) con los datos de la literatura (en kcal mol<sup>-1</sup>).

\* Geometría y frecuencias al nivel B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

**Tabla 1.**  $\Delta H_{f,298}$  (en kcal mol<sup>-1</sup>) obtenidas al nivel de teoría G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)\*

Especie <sup>†</sup>	R				
	CF <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Br
a	-152,8	-94,0	-39,5	-1,2	10,1
b	-158,4	-100,0	-45,0	-6,7	4,7
c	-156,4	-98,6	-44,8	-7,2	3,8
d	-158,2	-100,7	-46,6	-8,7	2,5
e	-159,1	-101,7	-47,6	-9,9	1,2

\* Con un error de ± 2,0 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>†</sup> Ver Esquema 1.



**Fig. 4.** Entalpías de isomerización,  $\Delta H_{r,298}$ , para los canales del Esquema 1 (en kcal mol<sup>-1</sup>).

Las  $\Delta H_{f,298}$  calculadas para CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, *cis*- y *trans*-CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>Cl concuerdan muy bien con los valores de referencia de la literatura de -6,9, -9,0 y -10,3 kcal mol<sup>-1</sup> [3]. El método G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) produce la menor desviación promedio (1,2 kcal mol<sup>-1</sup>) (Fig. 3). La Tabla 1 presenta los valores de  $\Delta H_{f,298}$  obtenidos para las 25 especies analizadas. Con estos datos, se obtuvieron las  $\Delta H_{r,298}$  (Fig. 4).

Los parámetros termoquímicos derivados a este nivel de teoría también fueron recomendados en nuestro artículo reciente [4] y servirán de base en estudios cinéticos posteriores.

### Referencias

- [1] Plazcek, D.W., Rabinovitch B.S., *J. Phys. Chem.*, **1965**, *69*, 2141-2145.
- [2] Samdal, S., et al., *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*, 2344-2352.
- [3] Levanova, L.V., et al., *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, **1974**, *48*, 1113-1114.
- [4] Monascal, Y., Badenes, M.P., *Mol. Phys.*, **2021**, *119*, 1-15.