

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA TERMOQUÍMICA DE PROPENOS DIHALOGENADOS DE INTERÉS MEDIOAMBIENTAL

Zucchini, Paolo G.^{1,2}, Caballero, Norma² y Tuccheri, María E.¹

¹ 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, La Plata 1900, Argentina

² Facultad Politécnica de la Universidad Nacional de Asunción, Paraguay.

Email: paolozucchini@inifta.unlp.edu.ar

Los alquenos halogenados de bajo peso molecular son volátiles e ingresan a la atmósfera provenientes de las industrias [1].

Una vez en la atmósfera pueden reaccionar con sus componentes.

Para conocer con más detalle los mecanismos de reacción en las que ellos participan, se necesitan datos termoquímicos no disponibles en algunos casos.

Este trabajo presenta un análisis teórico detallado de los dihaloalquenos:

1,3-difluoropropeno

1-cloro-3-fluoropropeno

1,3-dicloropropeno

3-cloro-1-fluoropropeno

Se efectuó una completa caracterización estructural, análisis torsional, determinación de las frecuencias vibracionales armónicas y la estimación de las entalpías de formación estándar.

Metodología

Para la caracterización molecular de las especies se efectuaron cálculos mecano-cuánticos utilizando los funcionales B3LYP y BMK combinados con el conjunto de bases 6-311++G(3df,3pd) y también los métodos ab initio G4 y G3B3 todos implementados en el programa Gaussian 16.

Las entalpías de formación estándar se derivaron mediante el uso de reacciones isodésmicas e isogíricas.

Finalmente, se realizaron comparaciones entre los resultados obtenidos a distintos niveles de teoría y con información experimental disponible.

Resultados

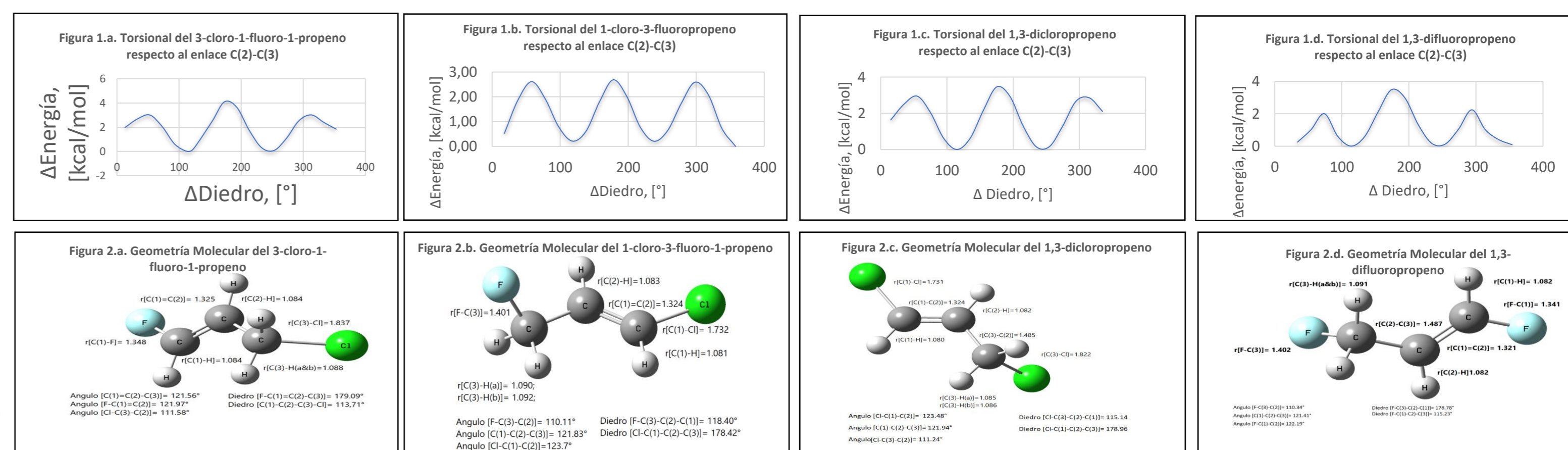
Se estudiaron las rotaciones internas de los 4 dihaloalquenos al nivel B3LYP/6-311G++(d,p) para obtener los potenciales torsionales y determinar la conformación más estable (ver Figura 1). Una vez encontradas la configuraciones buscadas se realizaron calculos con una mejora en la base y variando el método. Para el análisis geométrico fueron usados los métodos B3LYP y BMK ambos con la base 6-311++G(3df,3pd) y al confrontarlos entre sí no se encontraron discrepancias superiores al 5% en los parámetros geométricos (longitud de enlace y ángulos de enlace). Las estructuras moleculares que se presentan en la Figura 2 caracterizan la geometría de los compuestos estudiados. Los datos corresponden al método B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

Debido que no se dispone aun de información experimental de la geometría de las moléculas en estudio, las longitudes de enlace obtenidas con el nivel B3LYP/6-311++G(3df,3pd) se compararon con las distancias que suelen presentar los grupos presentes y para los cuales existen reportes en la literatura [3], los cuales eran concordantes.

Los valores de entalpías de formación obtenidos por el metodo de las reacciones isodésmicas e isogíricas se muestran en la Tabla 1 y presentan una incertidumbre de ± 1.5 kcal/mol. La dispersión de los resultados obtenidos por cada método es tan pequeña que permite calcular la entalpía de formación estándar de la molécula como el promedio de las mismas. Los Metodos utilizados para cada caso se detallan en la misma tabla.

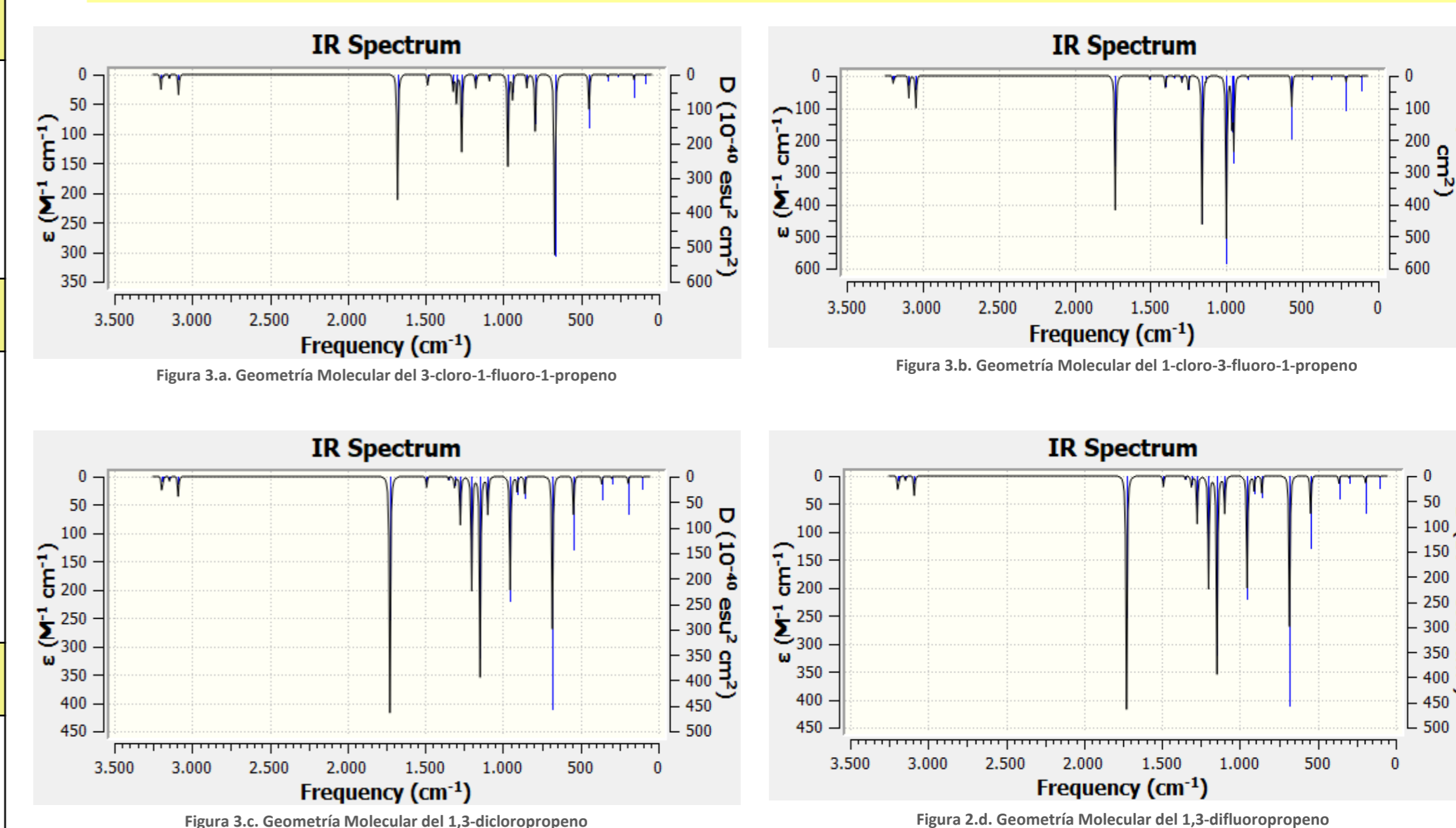
Tabla 1. Entalpías de formación estándar calculadas por medio de reacciones isodésmicas e isogíricas

Reactivo 1	Reactivo 2	Reactivo 3	Producto 1	Producto 2	Producto 3	B3LYP	BMK	G3B3	G4	$\Delta H^\circ_f(298K)$ [kcal/mol]
	Cl-CH=CH ₂	+ CH ₃ CH ₂ Cl	→ Cl-CH=CH-CH ₂ -Cl	+ Metano		-6,41	-6,22	-6,87	-7,01	
Cl-CH=CH ₂	+ CH ₂ =CH-CH ₃	+ CH ₃ Cl	→ Cl-CH=CH-CH ₂ -Cl	+ CH ₂ =CH ₂	+ CH ₄	-6,13	-6,25	-7,26	-7,16	
Cl-CH=CH ₂	+ CH ₂ =CH-CH ₃	+ CH ₃ CH ₂ -Cl	→ Cl-CH=CH-CH ₂ -Cl	+ CH ₂ =CH ₂	+ CH ₃ CH ₃	-6,61	-6,34	-7,02	-7,00	
Cl-CH=CH ₂	+ CH ₂ =CH-CH ₃	+ CHCl ₃	→ Cl-CH=CH-CH ₂ -Cl	+ CH ₂ Cl ₂	+ CH ₂ =CH ₂	-8,49	-8,58	-6,76	-7,02	
Cl-CH=CH ₂	+ CH ₂ =CH-CH ₃	+ Cl ₂ CHCH ₃	→ Cl-CH=CH-CH ₂ -Cl	+ CH ₃ CH ₂ -Cl	+ CH ₂ =CH ₂	-7,52	-7,20	-6,26	-6,43	
					promedio=	-7,03	-6,92	-6,83	-6,92	-6,93
F-CH=CH ₂	+ CH ₂ =CH-CH ₃	+ CHCl ₂ F	→ F-CH=CH-CH ₂ -F	+ CH ₂ =CH ₂	+ CH ₂ Cl ₂	-84,01	-83,95	-83,47	-83,52	
F-CH=CH ₂	+ CH ₂ =CH-CH ₃	+ CH ₃ CH ₂ F	→ F-CH=CH-CH ₂ -F	+ CH ₂ =CH ₂	+ CH ₃ CH ₃	-83,35	-83,16	-83,60	-83,52	
CHClF ₂	+ F-CH=CH ₂	+ CH ₂ =CH-CH ₃	→ F-CH=CH-CH ₂ -F	+ CH ₂ =CH ₂	+ CH ₂ ClF	-84,71	-83,88	-83,78	-83,60	
					promedio=	-84,02	-83,66	-83,62	-83,55	-83,71
Cl-CH=CH ₂	+ CH ₃ CH ₂ F	→ Cl-CH=CH-CH ₂ -F	+ CH ₄			-44,10	-43,98	-44,53	-44,64	
Cl-CH=CH ₂	+ CHCl ₂ F	+ CH ₂ =CH-CH ₃	→ Cl-CH=CH-CH ₂ -F	+ CH ₂ Cl ₂	+ CH ₂ =CH ₂	-44,96	-44,90	-44,54	-44,63	
Cl-CH=CH ₂	+ CH ₂ =CH-CH ₃	+ CH ₃ F	→ Cl-CH=CH-CH ₂ -F	+ CH ₄	+ CH ₂ =CH ₂	-44,14	-43,86	-44,69	-44,53	
Cl-CH=CH ₂	+ CH ₂ =CH-CH ₃	+ CHClF ₂	→ Cl-CH=CH-CH ₂ -F	+ CH ₂ =CH ₂	+ CH ₂ ClF	-45,66	-44,83	-44,85	-44,71	
					promedio=	-44,72	-44,39	-44,65	-44,63	-44,60
F-CH=CH ₂	+ CH ₂ =CH-CH ₃	+ CH ₃ CH ₂ Cl	→ F-CH=CH-CH ₂ -Cl	+ CH ₂ =CH ₂	+ CH ₃ CH ₃	-45,43	-45,20	-45,49	-45,41	
CH ₂ =CH-CH ₃	+ F-CH=CH ₂	+ CH ₃ Cl	→ F-CH=CH-CH ₂ -Cl	+ CH ₂ =CH ₂	+ CH ₄	-44,95	-45,10	-45,74	-45,57	
CH ₂ =CH-CH ₃	+ F-CH=CH ₂	+ CH ₂ Cl ₂	→ F-CH=CH-CH ₂ -Cl	+ CH ₂ =CH ₂	+ CH ₃ Cl	-45,53	-45,87	-45,11	-45,15	
CH ₂ =CH-CH ₃	+ F-CH=CH ₂	+ CHCl ₂ F	→ F-CH=CH-CH ₂ -Cl	+ CH ₂ =CH ₂	+ CH ₂ ClF	-46,28	-46,71	-45,13	-45,33	
					promedio=	-45,55	-45,72	-45,37	-45,37	-45,50



Se calcularon también las frecuencias armónicas con los métodos B3LYP y BMK ambos niveles con la base 6-311++G(3df,3pd) y los resultados fueron similares.

Las regiones espectrales predichas coinciden con características de los grupos funcionales presentes en las moléculas y reportados en la literatura. Los datos graficados en forma de espectro son los obtenidos al nivel B3LYP/6-311++G(3df,3pd).



Referencias Bibliográficas

- [1] Chemistry of Atmospheres. An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and Their Satellites. Tercera Edición. Oxford University Press: Oxford. 2000.
- [2] B. Ruscic and D. H. Bross, Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.122p of the Thermochemical Network (2020); available at ATcT.anl.gov
- [3] Klein, David. Química Orgánica. Primera Edición. Editorial Panamericana: Madrid. 2014

Conclusiones

Los cálculos mecano-cuánticos con funcionales B3LYP y BMK combinados con el conjunto de bases 6-311++G(3df,3pd) predicen satisfactoriamente parámetros geométricos de los dihaloalquenos estudiados.

Las entalpías de formación estándar calculadas para los dihaloalquenos estudiados, en kcal/mol con una precisión de ± 1.5 kcal/mol son:

$\Delta H^\circ_f(1,3\text{-difluoropropeno}) = -83.71$; $\Delta H^\circ_f(1,3\text{-dicloropropeno}) = -6.93$; $\Delta H^\circ_f(1\text{-cloro-3-fluoropropeno}) = -44.60$; y $\Delta H^\circ_f(3\text{-cloro-1-fluoropropeno}) = -45.50$

Los datos termoquímicos son novedosos e importantes para estudios termodinámicos y mecanísticos que se necesitarán al estudiar reacciones específicas que pueden ocurrir en la atmósfera terrestre.