

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 2- Y 3-BROMPROPENO. UN ESTUDIO CINÉTICO COMPARATIVO

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, Universidad Nacional de La
Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata (1900), Argentina. E mail:
mtuccheri@inifta.unlp.edu.ar

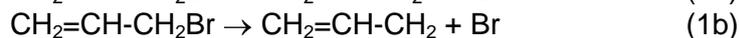
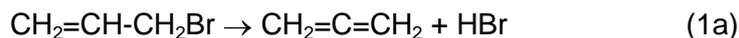
Introducción

Los hidrocarburos halogenados tienen numerosas aplicaciones en la industria química (solventes, pesticidas, plásticos, entre otros). Por tal motivo, y con la intención de conocer y modelar la química asociada a ellos y su impacto ambiental, resulta de gran importancia su estudio. En particular, en el caso de compuestos bromados, se sabe que existen tres procesos a través de los cuales puede ocurrir la pirólisis [1]. Uno es la eliminación de HBr, otro, la ruptura del enlace C-Br (que conduce a la formación de un átomo de Br) y, finalmente, la participación de ese átomo en la propagación de la cadena de reacción. Sin embargo, la información con que se cuenta en la literatura respecto de reacciones de bromuros vinílicos resulta muy limitada [2]. En particular, estudios experimentales de la eliminación de HBr a partir de 2- y 3-bromopropeno arrojan información cinética contradictoria. En el caso de 2-bromopropeno se conocen dos trabajos en los cuales investigan la pirólisis, que presentan una diferencia de aproximadamente 15 kcal mol^{-1} en la energía de activación derivada [3,4]. Esta controversia se resolvió mediante un estudio teórico detallado realizado en nuestro grupo de trabajo [5]. Algo similar ocurre con la descomposición térmica de 3-bromopropeno. En dos estudios de la reacción en sistemas estáticos encuentran energías de activación de $36,7 \pm 1,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ y de $50,04 \text{ kcal mol}^{-1}$ [6,7]. Esta contradicción nos motiva a estudiar la descomposición térmica mencionada en función de la temperatura y la presión, y a realizar una comparación con el sistema analizado previamente.

Resultados

La metodología teórica empleada se basa fundamentalmente en cálculos de orbitales moleculares *ab initio* y la teoría del funcional de la densidad (DFT) según su implementación en el programa Gaussian 09 [8]. Mediante modelos mecano-cuánticos se optimizaron las geometrías moleculares, se determinaron las frecuencias vibracionales armónicas, las constantes rotacionales y se estableció la energética de las especies involucradas. En particular, se empleó el funcional de la densidad especialmente diseñado para cinética, M06-2X acoplado a la base 6-311++G(3df,3pd), así como también los métodos G4 y CBS-QB3.

La reacción de descomposición de 3-bromopropeno puede proceder a través de dos posibles canales de reacción. Por un lado, mediante una reacción de eliminación de HBr involucrando los carbonos 2 y 3 (1a) y, por otro, por ruptura del enlace C-Br (1b). Una tercera posibilidad de reacción sería la eliminación de HBr exclusivamente del carbono 3, originando un birradical. Sin embargo, los cálculos realizados predicen que esta última vía de reacción se encuentra a más de 20 kcal mol^{-1} por encima de cualquiera de los otros dos canales.



Respecto de la reacción (1a), se encontró que la misma presenta, al igual que la de 2-bromopropeno (2a,2b), una barrera electrónica.



El estado de transición de cuatro centros encontrado se localiza a aproximadamente 57 kcal mol^{-1} por encima de 3-bromopropeno. Por lo tanto, se utilizó la formulación canónica de la teoría del estado de transición para estimar las constantes de velocidad en el límite de alta presión, $k_{\infty}(1a)$, a cada uno de los niveles de teoría empleados, y en el rango de temperatura comprendido entre 500 y 1400 K.

Se observó un estricto comportamiento de Arrhenius, $k_{\infty}(1a) = 1,0 \times 10^{14} \exp[-(58,2 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1}$.

En cuanto a la reacción (1b), se trata de una fisión simple cuyos productos se encuentran ligeramente por debajo de la barrera anterior y podría ser la vía predominante a altas temperaturas. Esto se ve apoyado por el hecho de que a mayores conversiones o más altas temperaturas se ha observado como producto la presencia de 1,5-hexadieno, obtenido como recombinación de radicales $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ [6].

Así, los resultados derivados en este trabajo concuerdan razonablemente con los obtenidos por Kim y Choo [7] pero difieren notablemente de los de Nisar y Awan [6]. Por otro lado, a fin de realizar una comparación con los resultados encontrados para la descomposición térmica de 2-bromopropeno [5], se tiene que las constantes de velocidad para los dos canales de reacción posibles son $k_{\infty}(2a) = (6,2 \pm 1,2) \times 10^{14} \exp[-(64,5 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1})/RT]$ y $k_{\infty}(2b) = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{14} \exp[-(63,6 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1}$ en un rango de temperaturas similar.

Los resultados para la descomposición de 3-bromopropeno se extenderán a valores de presiones más bajas a efectos de analizar si las diferencias aún observadas en la energía de activación se deben a que la reacción aún no se encuentra en el límite de alta presión.

Conclusiones

Los resultados derivados en esta investigación de la cinética de la descomposición térmica de 3-bromopropeno condujeron a la conclusión de dos vías competitivas de descomposición del mismo, apoyando los productos observados experimentalmente. A la vez, permiten resolver la discrepancia de más de 10 kcal mol^{-1} encontrada en la literatura para la energía de activación de 2-bromopropeno.

Referencias

- [1] A. Macoll, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 1350.
- [2] NIST Chemical Kinetics Database Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.3 Data Version 2011.06, 2011.
- [3] K. Roy, I. A. Awan, J. A. Manion, W. Tsang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 1806.
- [4] J. Nisar, I. A. Awan, *Int. J. Chem. Kinet.*, 39 (2007) 1.
- [5] L. L. B. Bracco, M. P. Badenes, M. E. Tucceri, C. J. Cobos, *Chem. Phys. Lett.*, 608 (2014) 386.

- [6] J. Nisar, I. A. Awan, *Kinet. and Catal.*, 52 (2011) 487.
- [7] S. H. Kim, K. Y. Choo, K-H. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 10 (1989) 262.
- [8] M.J. Frisch, et al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.