



UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química

Maestría en Físicoquímica

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL
DE LA ENERGÉTICA Y REACTIVIDAD
DE ALGUNAS ESPECIES QUE CONTIENEN
BROMO DE INTERÉS AMBIENTAL**

LOURDES TERESA ARECO SÁNCHEZ

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad Nacional de Asunción, como requisito para la obtención
del Grado de Máster en Físicoquímica con énfasis en Físicoquímica Ambiental

SAN LORENZO – PARAGUAY

JUNIO – 2013



UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química
Maestría en Físicoquímica

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL
DE LA ENERGÉTICA Y REACTIVIDAD
DE ALGUNAS ESPECIES QUE CONTIENEN
BROMO DE INTERÉS AMBIENTAL**

LOURDES TERESA ARECO SÁNCHEZ

Orientadora: **Prof. Dra. MARÍA EUGENIA TUCCERI**
Co-orientadora: **Prof. Dra. NORMA BEATRIZ CABALLERO**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad Nacional de Asunción, como requisito para la obtención
del Grado de Máster en Físicoquímica con énfasis en Físicoquímica Ambiental

SAN LORENZO – PARAGUAY
JUNIO – 2013

Datos Internacionales de Catalogación en la Publicación (CIP)
DE LA BIBLIOTECA E INTERNET DE LA FACEN – UNA

Areco Sánchez, Lourdes Teresa

Estudio teórico y experimental de la energética y reactividad de algunas especies que contienen Bromo de interés ambiental / Lourdes Teresa Areco Sánchez.-- San Lorenzo: FACEN, 2013.

i-xii, 123 h.; 30 cm.

Incluye bibliografía

Tesis (Máster en Fisicoquímica con énfasis en Fisicoquímica Ambiental).
-- UNA. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2013.

1. Química 2. Espectroscopía Infrarroja 3. Termoquímica 4. Moléculas
5. Atmósfera 6. Bromo 7. Tesis y disertaciones académicas I. Título.

540/Ar678e

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LA ENERGÉTICA
Y REACTIVIDAD DE ALGUNAS ESPECIES
QUE CONTIENEN BROMO DE INTERÉS AMBIENTAL**

LOURDES TERESA ARECO SÁNCHEZ

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, como requisito para la obtención del Grado de Máster en Fisicoquímica con énfasis en Fisicoquímica Ambiental.

Fecha de aprobación: 27 de junio de 2013

MESA EXAMINADORA

MIEMBROS:

Prof. Dra. María Eugenia Tucceri

Universidad Nacional de La Plata, Argentina

Prof. Dr. Luis Alfredo Kieffer

Universidad Nacional del Litoral, Argentina

Prof. Dr. Javier Alcides Galeano Sánchez

Universidad Nacional de Asunción, Paraguay

Prof. MSc. Héctor Agustín Corrales Campagnucci

Universidad Nacional de Asunción, Paraguay

MSc. David Armando Bernis Urbietta

Universidad Nacional de Asunción, Paraguay

Aprobado y catalogado por la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, en fecha 13 de setiembre de 2013.

Prof. Dr. Javier Alcides Galeano Sánchez

Director de Postgrado, FACEN – UNA

A Dios
A mis padres y hermano/as

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis presentada, ha sido posible gracias a la cooperación de todas aquellas personas que me han acompañado en todo el proceso y expreso mi agradecimiento especialmente:

A Dios, por todo lo que me da.

A la Dra. María Eugenia Tucceri, por haber dirigido este trabajo de Tesis, con toda su experiencia profesional y por todo su apoyo incondicional e inmensa paciencia.

A la Dra. Norma Caballero, co-directora de este trabajo de Tesis, por sus destacados aportes, críticas, acompañamiento incondicional, comprensión y paciencia durante todo el proceso.

A mi familia, por brindarme permanentemente su apoyo y la fortaleza necesaria para seguir adelante.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción, por propiciar el desarrollo de esta Maestría.

A las autoridades del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), por permitir el desarrollo de mis actividades en esta institución.

A los integrantes del grupo, Cinética Química y Fotoquímica del INIFTA, a través del Coordinador Dr. Carlos Cobos, por la predisposición de ayuda y generosidad brindada durante mi estadía en Argentina.

A los profesores de la Maestría en Fisicoquímica Ambiental, por sus relevantes aportes y por compartir sus conocimientos de forma generosa.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca de postgrado otorgada para el desarrollo de la Maestría.

Al MSc. Danilo Fernández Ríos, por su constante colaboración y apoyo incondicional durante todo el proceso de esta maestría.

A mis compañeros, por todo el tiempo compartido y el afecto recibido.

ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LA ENERGÉTICA Y REACTIVIDAD DE ALGUNAS ESPECIES QUE CONTIENEN BROMO DE INTERÉS AMBIENTAL

Autor: LOURDES TERESA ARECO SÁNCHEZ
Orientadora: Prof. Dra. MARÍA EUGENIA TUCCERI

RESUMEN

Se llevó a cabo un estudio teórico y experimental de especies de interés ambiental, que contienen bromo en su estructura. Las estructuras moleculares, frecuencias vibracionales armónicas y termoquímica de los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 y los radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr fueron estudiadas mediante métodos *ab initio* y de la teoría funcional de la densidad. Además, se determinaron experimentalmente los espectros IR de los tres halones de interés para compararlos con los resultados calculados. Las entalpías de formación estándar a 298 K de CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr , derivadas a partir de entalpías de reacciones isodésmicas como promedio de los resultados a los niveles de teoría G3B3, G3MP2B3, G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y G4MP2 son, -10,5; -12,2; 0,9; 28,2; 22,2 y 34,7 kcal mol⁻¹, respectivamente. A partir de estos valores, se estimaron que las entalpías de disociación del enlace C-Br en los tres halones era de entre 61 - 66 kcal mol⁻¹, lo cual confirma la gran estabilidad ambiental de estas especies.

Palabras claves: halones, estructura molecular, frecuencias, espectro IR, entalpía de formación.

**THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE
ENERGETIC AND REACTIVITY OF SOME SPECIES
CONTAINING BROMINE OF ENVIRONMENTAL INTEREST**

Author: LOURDES TERESA ARECO SÁNCHEZ
Advisor: Prof. Dra. MARÍA EUGENIA TUCCERI

SUMMARY

A theoretical and experimental study of atmospheric bromine containing species was done. Molecular structures, harmonic vibrational frequencies and thermochemistry of CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 halons and CH_2Cl , CHCl_2 and CHClBr radicals were studied by *ab initio* and density functional theory methods. Also, IR spectra of the three halons were measured to be compared with the calculated vibrational frequencies. Average standard enthalpies of formation at 298 K derived for CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CH_2Cl , CHCl_2 and CHClBr from isodesmic reactions energies calculated at the G3B3, G3MP2B3, G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) and G4MP2 levels of theory are predicted to be -10,5; -12,2; 0,9; 28,2; 22,2 and 34,7 kcal mol⁻¹, respectively. From these values, C-Br bond dissociation enthalpies for the three halons of 61 – 66 kcal mol⁻¹ were estimated, in concordance to the atmospheric stability of these species.

Keywords: halons, molecular structures, vibrational frequencies, IR spectra, enthalpies of formation.

INDICE

	Página
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Justificación.....	3
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo General	4
1.3.2 Objetivos Específicos	4
2 MARCO TEÓRICO	6
2.1 Química Computacional	6
2.1.1 Mecánica Molecular (MM).....	7
2.1.2 Métodos de Estructura Electrónica (MEE).....	7
2.1.2.1. Métodos <i>ab initio</i>	11
2.1.2.2. Métodos semiempíricos	16
2.1.2.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	17
2.1.3 Conjuntos de bases	27
2.1.3.1. Funciones de bases.....	27
2.1.3.2. Conjuntos de bases mínimas	27
2.1.3.3. Conjuntos de bases de valencia desdoblada.....	28
2.1.3.4. Conjuntos de bases polarizadas	28
2.1.3.5. Funciones difusas.....	28
2.2 Espectroscopia Infrarroja (IR).....	35
3 METODOLOGÍA	37
3.1 Materiales	37
3.1.1 Parte Teórica	37
3.1.2 Parte Experimental: Espectroscopia Infrarroja	37
3.2 Métodos.....	38
3.2.1 Parte Teórica	38
3.2.1.1 Geometrías Moleculares.....	39
3.2.1.2 Frecuencias vibracionales armónicas.....	40
3.2.1.3 Termoquímica.....	41
3.2.1.4 Estimación del tiempo de vida de las especies	46
3.2.2 Parte Experimental: Espectroscopia Infrarroja	47
3.2.2.1 Procedimiento Experimental	47
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
4.1 Geometrías Moleculares	50
4.2 Frecuencias vibracionales armónicas	65

4.2.1	Frecuencias vibracionales armónicas de CH ₂ ClBr	65
4.2.2	Frecuencias vibracionales armónicas de CHCl ₂ Br	70
4.2.3	Frecuencias vibracionales armónicas de CHClBr ₂	74
4.2.4	Frecuencias vibracionales armónicas de los radicales CH ₂ Cl, CHCl ₂ y CHClBr.....	79
4.3	Termoquímica	85
4.3.1	Entalpías de Formación determinadas a partir del cálculo de Energías de Atomización totales	85
4.3.2	Entalpías de formación determinadas a partir de reacciones isodésmicas	91
4.3.3	Estimación de las entalpías de disociación del enlace C-Br de los halones	108
4.4	Estimación del tiempo de vida de las especies e implicancias atmosféricas.....	111
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	112
5.1	Conclusiones	112
5.2	Recomendaciones	114
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

LISTA DE FIGURAS

1.	Fotografía del Espectrofotómetro FTIR Thermo Scientific - Nicolet 8700, con accesorio ATR.....	38
2.	Geometrías optimizadas de los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 y de sus radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr , obtenidos al nivel de teoría O3LYP/6-311++G(3df,3p).....	50
3.	Espectro IR experimental del CH_2ClBr líquido puro medido en este trabajo de tesis.....	68
4.	Espectro IR experimental del CH_2ClBr tomado de NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry).	68
5.	Espectro IR experimental del CHCl_2Br líquido puro medido en este trabajo de tesis.....	73
6.	Espectro IR experimental del CHCl_2Br tomado de NIST Chemistry WebBook.....	73
7.	Espectro IR experimental del CHClBr_2 líquido puro medido en este trabajo de tesis.....	78
8.	Espectro IR experimental del CHClBr_2 tomado de NIST Chemistry WebBook.....	78

LISTA DE TABLAS

1.	Parámetros geométricos de la molécula CH_2ClBr	51
2.	Parámetros geométricos de la molécula CHCl_2Br	55
3.	Parámetros geométricos de la molécula CHClBr_2	58
4.	Parámetros geométricos del radical CH_2Cl	61
5.	Parámetros geométricos del radical CHCl_2	62
6.	Parámetros geométricos del radical CHClBr	64
7.	Frecuencias vibracionales armónicas de CH_2ClBr calculadas a distintos niveles	66
8.	Frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd), intensidades IR y las asignaciones aproximadas de los modos para CH_2ClBr	67
9.	Frecuencias vibracionales armónicas de CHCl_2Br calculadas a distintos niveles.	70
10.	Frecuencias vibracionales y asignaciones de los modos normales característicos de varias especies relacionadas con las sustancias de estudio...71	
11.	Frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd), intensidades IR y las asignaciones aproximadas de los modos para CHCl_2Br	72
12.	Frecuencias vibracionales armónicas de CHClBr_2 calculadas a distintos niveles	75
13.	Frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd), intensidades IR y las asignaciones aproximadas de los modos para CHClBr_2	76
14.	Frecuencias vibracionales armónicas del radical CH_2Cl calculadas a distintos niveles	79
15.	Frecuencias vibracionales armónicas del radical CHCl_2 calculadas a distintos niveles	80
16.	Frecuencias vibracionales armónicas del radical CHClBr calculadas a distintos niveles	81
17.	Frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd), intensidades IR y las asignaciones aproximadas de los modos para el radical CH_2Cl	82
18.	Frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd), intensidades IR y las asignaciones aproximadas de los modos para el radical CHCl_2	83
19.	Frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd), intensidades IR y las asignaciones aproximadas de los modos para el radical CHClBr	84

20.	Entalpías de formación a 0 K y correcciones térmicas para átomos	86
21.	Entalpías de formación calculadas a 298 K para los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 , a partir de energías de atomización totales	86
22.	Entalpías de formación calculadas a 298 K para los radicales CH_2Cl , CHCl_2 , CHClBr , a partir de energías de atomización totales.....	89
23.	Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a 298 K de la especie CH_2ClBr	92
24.	Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a 298 K de la especie CHCl_2Br	93
25.	Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a 298 K de la especie CHClBr_2	95
26.	Valores promedio de las entalpías de formación calculadas a 298 K para CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 , a partir de esquemas de reacciones isodésmicas.....	98
27.	Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a 298 K del radical CH_2Cl	100
28.	Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a 298 K del radical CHCl_2	101
29.	Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a 298 K del radical CHClBr	103
30.	Valores promedio de las entalpías de formación a 298 K calculadas a partir de esquemas de reacciones isodésmicas para los radicales CH_2Cl , CHCl_2 , CHClBr	105
31.	Entalpías de formación promedio recomendadas de los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2	107
32.	Entalpías de formación promedio recomendadas de los radicales CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr	108
33.	Entalpías de disociación de enlace C-Br a 298 K derivadas a partir del método directo y con entalpías de formación determinadas por reacciones isodésmicas.....	109

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Å	Angstrom, unidad de medida de longitud
ATR	Accesorio de reflectancia total atenuada
CC	Cluster acoplados
CI	Interacción de configuración
DFA	Aproximación del funcional de la densidad
DFT	Teoría del funcional de la densidad
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
GTO	Orbitales tipo gaussianas
HF	Hartree Fock
HLC	Corrección de alto nivel
K	Kelvin
LDA	Aproximación de densidad local
MC	Mecánica cuántica
MEE	Métodos de estructura electrónica
Meta-GGA	Aproximación de gradiente meta generalizado
MM	Mecánica molecular
MP	Cálculos de Møller Plesset
RHF	Hartree Fock restringido
SEP	Superficie de energía potencial
UHF	Hartree Fock no-restringido
ZPE	Energía del punto cero

1 INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que el bromo estratosférico es un destructor de ozono (Wayne, 2002). Si bien su concentración en la estratósfera no es muy elevada, tiene un alto potencial de destrucción del ozono estratosférico, aproximadamente sesenta veces más activo que el cloro, mediante su participación en ciclos catalíticos (Wayne, 2002).

Mediante el Protocolo de Montreal y sus distintas enmiendas, se busca limitar la producción e importación internacional de los clorofluorocarbonos (CFCs) y de los halones (Figueruelo y Dávila, 2004). Son varios los compuestos conteniendo bromo en su estructura que aportan bromo reactivo en la estratósfera, tanto de origen natural como antropogénico. Se considera que el bromuro de metilo, CH_3Br , principalmente de origen biogénico, es uno de los mayores contribuyentes de bromo reactivo a la estratósfera (Quack *et al.*, 2003; Warwick *et al.*, 2006). Sin embargo, existen otros compuestos que también son partícipes del aporte de bromo estratosférico.

En los últimos años se han hechos varios estudios sobre estos compuestos, a fin de poder discriminar la importancia de los mismos en la concentración de bromo reactivo (Carpenter *et al.*, 2000; 2003). Principalmente, el papel que juegan los compuestos que tienen tiempos de vida corto estratosférico como CH_2Br_2 , CH_2BrCl , CHBrCl_2 y CHBr_2Cl , cuyo aporte en forma individual es escaso pero en forma combinada proporcionan cantidades apreciables de bromo reactivo (Hossaini *et al.*, 2012).

Si bien hay varios trabajos dedicados a estos compuestos, siendo el CH_2ClBr el más estudiado, todavía hacen falta más investigaciones al respecto.

En este trabajo se planea estudiar los halones bromoclorometano (CH_2BrCl), bromodiclorometano (CHBrCl_2) y dibromoclorometano (CHBr_2Cl), así como también sus radicales relacionados clorometilo (CH_2Cl), diclorometilo (CHCl_2) y bromoclorometilo (CHBrCl).

En particular, se pretende lograr su caracterización de forma estructural y espectroscópica, como también obtener parámetros termoquímicos de los mismos, mediante cálculos de mecánica cuántica disponibles en el programa computacional Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009). Para ello, se utilizan distintos niveles de teoría, a fin de poder encontrar un método apropiado para describir estos sistemas. Es importante la caracterización de estas especies, a fin de poder analizar su reactividad, y por consiguiente evaluar su impacto ambiental.

1.1 Planteamiento del problema

Las sustancias halogenadas conteniendo bromo en su estructura contribuyen a los niveles de bromo reactivo en la estratósfera y su efecto en el ozono estratosférico (Law *et al.*, 2007). Las implicancias atmosféricas de los haloalcanos dependen fuertemente de su tiempo de vida troposférico. Los halones de vida corta (como CH_2Br_2 , CH_2BrCl , CHBr_2Cl , CHBrCl_2) principalmente de origen natural, aportan una cantidad adicional de bromo estratosférico (Hossaini *et al.*, 2012).

Los principales sumideros de los haloalcanos son la reacción con el radical OH y la fotólisis, pero la reacción con átomos de cloro también ha sido estudiada como un contribuyente a la degradación troposférica de algunos de estos compuestos (Webbles *et al.*, 1998; Kerkweg *et al.*, 2008; Laine *et al.*, 2011). Dado el interés ambiental de los mismos, se encuentran numerosos trabajos enfocados en ellos. En particular, el halon de tiempo de vida corta, CH_2BrCl , ha sido objeto de diferentes estudios debido a su aparente simplicidad (Bilde *et al.*, 1997; Rozgonyi y González, 2002; Imrik *et al.*, 2006).

Se encuentran también varias investigaciones sobre las dinámicas de fotodisociación de CH_2BrCl (McGivern *et al.*, 1999; Zou *et al.*, 2000; Rozgonyi y

González, 2008b). Además, existen estudios experimentales y teóricos en los cuales se caracterizan a los complejos reactivos que son productos de reacciones entre átomos de halógenos y halones simples de interés ambiental (George *et al.*, 2011).

Existe en la literatura información sobre las entalpías de formación estándar de varios halones y sus radicales relacionados, las cuales han sido derivadas tanto de estudios experimentales como también de investigaciones netamente teóricas (Seetula, 1996; Espinosa-García *et al.*, 1999; Seetula, 2003; Lago *et al.*, 2005; Imrik *et al.*, 2006; Shuman *et al.*, 2008). Debido a la discrepancia que existe entre algunos de estos valores, se hace necesario el aporte de nuevos datos que ayuden a mejorar las aproximaciones existentes. Además, debido a que los datos termoquímicos de radicales libres poliatómicos conteniendo átomos de halógeno son escasos en la literatura, es necesario ampliar las investigaciones que permitan caracterizar tanto a los halones como a sus radicales relacionados. Estos resultados serán de utilidad en futuros estudios cinéticos de las reacciones elementales en las que estas especies participan y así contribuir a la comprensión de los procesos atmosféricos y su impacto ambiental.

1.2 Justificación

Desde hace mucho tiempo se sabe que los compuestos que contienen bromo juegan un papel importante en la reducción del ozono estratosférico y su consecuente impacto en la salud humana (WMO, 1998; Norval *et al.*, 2011). Diversos estudios respaldan que los átomos de bromo liberados a la atmósfera, son aproximadamente sesenta veces más eficiente en la destrucción de ozono, comparados con los átomos de cloro, mediante su participación en ciclos catalíticos, tanto en la estratósfera como en la tropósfera (Wayne, 2002).

Los procesos de descomposición de los bromocarbonos más importantes para la liberación de bromo reactivo son la fotólisis y la reacción con OH (Kerkweg *et al.*, 2008). Las principales fuentes de átomos de bromo son: los compuestos de vida larga como el CH₃Br, de origen natural y antropogénico (Yvon-Lewis *et al.*, 2009), halones sintéticos utilizados principalmente como agentes extintores de fuego

como CF_2Br_2 , CF_2ClBr , CF_3Br , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, y otros halones de vida corta emitidos naturalmente por los océanos como CH_2Br_2 , CHBr_3 , CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 (Carpenter *et al.*, 2000; Jordan *et al.*, 2000; Carpenter *et al.*, 2003). El CHBr_3 de origen oceánico, es una fuente importante de bromo orgánico en la atmósfera, y por lo tanto, un contribuyente del bromo reactivo a la tropósfera superior y la estratósfera inferior. Pero, además, hay evidencias de que otros compuestos bromados, caracterizados con tiempos de vida cortos, principalmente de origen natural y cuyas contribuciones individuales son moderadas, contribuyen significativamente en forma conjunta a la incorporación de bromo estratosférico (Quack *et al.*, 2004; Salawitch *et al.*, 2005; Yvon-Lewis *et al.*, 2009).

Es de interés una valoración precisa del presupuesto atmosférico del bromo reactivo, por lo que es necesario, una buena caracterización de estas especies, conocer su energética y dilucidar los mecanismos de reacción en las que intervienen. En este contexto, se pretende realizar investigaciones que involucran a los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 , y sus radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr , mediante la utilización de diferentes métodos teóricos para estimar algunas de sus propiedades, muy útiles especialmente cuando no se dispone de las técnicas experimentales apropiadas para determinarlas, o cuando estas son muy complicadas o de difícil acceso e incluso, cuando resultan riesgosas.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Caracterizar las moléculas CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 y los radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr utilizando métodos mecano-cuánticos y espectroscopia infrarroja.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Caracterizar de forma estructural y espectroscópica los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 , y los radicales relacionados CH_2Cl ,

CHCl_2 y CHClBr utilizando cálculos *ab initio* de alto nivel y la teoría funcional de la densidad.

- b) Determinar experimentalmente el espectro infrarrojo de los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 y compararlos con los valores de frecuencias vibracionales armónicas obtenidas de los cálculos.
- c) Estimar datos termoquímicos de los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 y los radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr .
- d) Analizar cuáles de los métodos de la teoría del funcional de la densidad y *ab initio* permiten una mejor caracterización de los halones y radicales en estudio, para luego poder emplearlos en la estimación de algunas propiedades de interés.
- e) Estimar de forma teórica la entalpía de disociación del enlace C-Br para los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 .

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Química Computacional

La química teórica se puede definir como la descripción matemática de la química. La química computacional simula estructuras y reacciones químicas, de forma numérica, basándose de forma parcial o total en los fundamentos de las leyes de la física. Son diversas las aplicaciones de la química computacional. Una de ellas es la posibilidad de modelar un sistema molecular antes de ser sintetizado en el laboratorio, a fin de verificar si es adecuado para su uso previsto.

Algunos modelos se pueden utilizar tanto para moléculas estables como también para intermediarios inestables de vida corta y estados de transición; por lo que, ellos pueden proporcionar información de las moléculas y reacciones que son difíciles de obtener a través de la observación, permitiendo la comprensión de un problema de forma más completa. La química computacional, permite calcular una serie de propiedades moleculares, como la energía de una estructura molecular específica, la distribución geométrica de los átomos considerados que proporcionen la energía más baja (Optimización de geometría) y otras propiedades moleculares como: distribución de cargas, frecuencias vibracionales y momento dipolar.

Se pueden obtener datos computacionales de difícil acceso por cualquier método experimental, como la comprensión de forma más profunda del fenómeno, resultando la química computacional una herramienta de mucha utilidad como complemento de los estudios químicos experimentales (Young, 2001a).

La química computacional está compuesta por dos grandes áreas, dedicadas a las estructuras de las moléculas y a su reactividad, fundamentándose en dos

principios físicos diferentes (Foresman y Frisch, 1996). Una de ellas es la mecánica molecular (MM) que se fundamenta en la mecánica clásica (ley de Coulomb, resortes, etc.) y por otro lado, los métodos de estructura electrónica (MEE) que se fundamentan en la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas atómicos y moleculares.

2.1.1 Mecánica Molecular (MM)

En los métodos de la MM, se considera cada átomo como una entidad única y las fuerzas entre ellos son modeladas por funciones basadas en física clásica. No hay ninguna descripción de las interacciones a escala sub-atómica. Además de las posiciones atómicas iniciales, también se deben proporcionar una serie de parámetros adecuados para las funciones del potencial de interacción, denominados campos de fuerza. Los parámetros para los campos de fuerza se derivan de datos experimentales. Existen varios métodos de MM, cada uno de ellos caracterizado por un campo de fuerza, es decir, por las ecuaciones que describen como varía la energía potencial de una molécula con la geometría, el tipo de átomos que conforman la molécula y por la serie de parámetros que ajustan las ecuaciones. La MM no considera explícitamente a los electrones, sino que sus efectos están incluidos en los campos de fuerza, mediante la parametrización, por lo que estos métodos permiten estudiar sistemas con varios átomos a un costo computacional bajo.

2.1.2 Métodos de Estructura Electrónica (MEE)

Los MEE basados en la mecánica cuántica, plantean y tratan de resolver, de forma aproximada la ecuación fundamental de la mecánica cuántica, la ecuación de Schrödinger, con el fin de modelar las interacciones entre los electrones y los núcleos de un sistema de átomos, considerándolos como partículas puntuales con carga y de masas fijas e invariables, que interactúan según la ley de Coulomb. La desventaja principal de los cálculos de estructura electrónica es el costo computacional, que hasta la actualidad limita el estudio a sistemas de pocos átomos. Los MEE se dividen en tres grupos: *ab initio*, teoría del funcional de la densidad y semiempíricos. Los dos

primeros, utilizan únicamente las constantes atómicas fundamentales, mientras que los semiempíricos emplean datos experimentales para parametrizar parte de los cálculos.

- **Mecánica Cuántica (MC)**

La Mecánica Cuántica es la descripción matemática del comportamiento de las partículas microscópicas, electrones y además de su química. En teoría, la MC puede predecir algunas propiedades de un átomo individual o molécula con gran exactitud. En la práctica, las ecuaciones de MC sólo han sido resueltas exactamente para sistemas de un electrón, mientras que para los demás sistemas la solución es aproximada. La ecuación de Schrödinger (2.1) es la base de muchos métodos de química computacional.

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

donde:

H es el operador hamiltoniano,

ψ es la función de onda (auto función), y

E es la energía (autovalor).

La función de onda ψ , es la descripción de un electrón como onda, es función de las posiciones del electrón y el núcleo. Al ser una descripción probabilística del comportamiento del electrón, puede describir la probabilidad de encontrar al electrón en cierta localización, pero no puede predecir exactamente donde está localizado el electrón. El cuadrado de la función de onda da esa probabilidad. A fin de obtener una solución de trascendencia física de la ecuación de Schrödinger, la función de onda debe ser continua, tener valor único, normalizable y antisimétrica con respecto al intercambio de electrones.

Para un sistema de N - partículas el operador Hamiltoniano H tiene la forma,

$$H = T + V = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N V_{ij} \quad (2.2)$$

donde:

T representa la energía cinética, y

V es la energía potencial de todas las partículas.

El operador de la energía potencial está dado por el potencial de Coulomb,

$$V_{ij} = V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

donde:

q_i, q_j son las cargas de las partículas, y

r_{ij} es la distancia de separación entre las mismas.

Debido a la gran diferencia de masa, y por lo tanto de movimiento, entre el núcleo y el electrón (pues los núcleos son mucho más pesados y se mueven mucho más lentamente), se podría considerar que los núcleos están fijos mientras los electrones llevan a cabo su movimiento. Esto se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer. Aplicando esta aproximación, el problema puede ser simplificado, mediante la separación de los movimientos del núcleo y de los electrones. Se considera que, de forma aproximada, la función de onda total del sistema puede expresarse como un producto de una función de onda electrónica (que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares) y una nuclear que describe el movimiento de los núcleos bajo el potencial creado por los electrones. Así,

$$\psi_{i,j}^{total}(r, R) = \psi_i^{elec}(r; R) \chi_j^{nuc}(R) \quad (2.4)$$

donde:

r denota las coordenadas de los electrones, y

R las coordenadas nucleares.

$$H^{total}\psi^{total}(r, R) = E^{total}\psi^{total}(r, R) \quad (2.5)$$

El hamiltoniano electrónico depende de las coordenadas nucleares. Si estas cambian, se tendrán hamiltonianos distintos, con funciones electrónicas distintas.

$$H^{elec}(r, R)\psi_i^{elec}(r, R) = U_i(R)\psi_i^{elec}(r, R) \quad (2.6)$$

donde:

$U_i(R)$ corresponde a la solución para el estado electrónico i-ésimo del hamiltoniano electrónico para cada configuración nuclear.

Así, el movimiento de los núcleos ocurre a través de la Superficie de Energía Potencial (SEP), la cual es una función que da la energía de un sistema molecular en función de las coordenadas nucleares. Esta puede ser utilizada para resolver la parte nuclear de la ecuación de Schrödinger.

La ecuación correspondiente al movimiento nuclear es,

$$H^{nuc}(r, R)\chi_j^{nuc}(r, R) = E_{i,j}^{total}\chi_j^{nuc}(r, R) \quad (2.7)$$

$$E_{i,j}^{total} = U_i(R) + E_j^{nuc} \quad (2.8)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear muestra que la energía molecular es, aproximadamente, la suma de las energías translacional, rotacional, vibracional y electrónica.

A pesar de realizar la aproximación de núcleos fijos, la solución de la parte electrónica como la nuclear se realiza de manera aproximada. Sólo una molécula monoeléctronica admite solución exacta.

Como se mencionó anteriormente los métodos que buscan resolver la ecuación de Schrödinger de forma aproximada se denominan Métodos de Estructura Electrónica.

2.1.2.1 Métodos *ab initio*

Los métodos *ab initio*, que significa "desde el principio", son cálculos derivados directamente de principios teóricos que no incluyen parámetros experimentales, sino solamente constantes físicas fundamentales. Este es un cálculo que se basa en las leyes de la mecánica cuántica. Utilizan una serie de aproximaciones matemáticas a la ecuación de Schrödinger. Dan resultados precisos de alta calidad y cuantitativos pero a un costo computacional superior al de otros métodos.

- **Aproximación Hartree-Fock (HF)**

El método Hartree-Fock es el cálculo *ab initio* más simple, el cual considera que los electrones se mueven en el campo potencial promedio creado por los electrones restantes. Esto es una aproximación, pues el movimiento de los electrones depende de la posición instantánea de los otros electrones, es decir que, su movimiento está correlacionado. Este es un cálculo variacional, es decir, busca generar orbitales de spin de modo tal de minimizar la energía. Calcula las energías aproximadas que son iguales o mayores que la energía exacta. Una de las ventajas del método es que divide la ecuación de Schrödinger polielectrónica en varias ecuaciones más simples de un electrón. Cada ecuación de un electrón se resuelve para dar una función de onda de un sólo electrón, llamado orbital, y una energía, llamada energía orbital. El orbital describe el comportamiento de un electrón bajo la influencia de todos los otros electrones (Bertran *et al.*, 2002).

Otra aproximación en los cálculos de HF es que la función de onda debe ser descrita por una función matemática. Las funciones utilizadas, por lo general, son combinaciones lineales de orbitales tipo gaussianas (GTO). La función de onda se

construye por combinaciones lineales de orbitales atómicos, es decir, por combinaciones lineales de funciones de base. El principio variacional permite obtener el conjunto de coeficientes que da la función de onda de menor energía. El mejor conjunto de coeficientes es aquel para el cual la energía es un mínimo, para una forma funcional de la función de onda y un conjunto de bases dado.

Una de las limitaciones de los cálculos de HF es que no incluye un tratamiento completo de los efectos de correlación electrónica. Esto significa que HF considera el efecto promedio de la repulsión de electrones, pero no la interacción explícita electrón-electrón (Bertran *et al.*, 2002).

- **Método de Hartree-Fock Restringido y no Restringido**

- **Hartree-Fock Restringido – RHF (Restricted Hartree-Fock)**

Cuando dos electrones de espines apareados ocupan un mismo orbital espacial. Es decir, cada orbital espacial está ocupado por dos electrones. Utiliza un mismo orbital molecular para describir dos electrones con funciones de espín distintas, estableciendo una restricción (Bertran *et al.*, 2002).

- **Hartree-Fock no Restringido – UHF (Un restricted Hartree-Fock)**

Las funciones espaciales son diferentes para los espines diferentes, suprimiendo la restricción anterior. En el método UHF se calcula un conjunto de funciones para los electrones de espín hacia arriba y otra diferente para los electrones con espín hacia abajo (Bertran *et al.*, 2002).

Para sistemas de capa cerrada suele utilizarse RHF y para los de capa abierta UHF. En general, para los sistemas singuletes, ambos métodos suelen dar resultados idénticos, aunque RHF con un menor costo computacional. Mientras que, los demás sistemas están mejor representados por los UHF (Young, 2001c).

- **Interacción de Configuración (CI)**

Una función de onda de interacción de configuración es una función de onda de determinante múltiple. Este es construido a partir de la función de onda de HF y haciendo nuevos determinantes mediante la promoción de electrones desde orbitales ocupados a no ocupados. Los cálculos de interacción de configuración pueden ser muy precisos, pero el costo en tiempo computacional es muy alto (Young, 2001c).

Los cálculos de interacción de configuración son clasificados por el número de excitaciones utilizado para hacer cada determinante. Si sólo un electrón se ha movido para hacer cada determinante, el cálculo se llama interacción de configuración de excitación simple (CIS). Los cálculos CIS dan una aproximación al estado excitado de la molécula pero no realiza cambios en la energía del estado fundamental. Los cálculos de excitación simple y doble (CISD) dan una energía del estado fundamental que ha sido corregido por correlación. Los cálculos de excitación triple (CISDT) y excitaciones cuádruples (CISDTQ) se hacen sólo cuando se desea resultados de alta precisión.

El cálculo de interacción de configuración con todas las excitaciones posibles es llamado full CI. El cálculo de Full CI utilizando un conjunto de bases infinitamente grande daría un resultado exacto de la mecánica cuántica. Sin embargo, los cálculos completos de CI muy raras veces se realizan debido al elevado costo computacional que requieren.

La correlación es importante por muchas razones. Incluyendo la correlación generalmente mejora la precisión de las energías y las geometrías moleculares calculadas (Young, 2001c).

- **Teoría Perturbación de Møller Plesset**

Møller y Plesset propusieron un tratamiento de perturbaciones de átomos y moléculas (Levine, 2001). La correlación es añadida como una perturbación, a partir

de la función de onda de Hartree-Fock sin perturbar. En la representación de una formulación de la teoría de perturbación, la función de onda HF es una perturbación de primer orden. En el cálculo MP2 (Møller-Plesset de segundo orden) se incluye la corrección de energía hasta el segundo orden. Los cálculos de tercer orden (MP3) y de cuarto orden (MP4) son también comunes. Los cálculos MP3 proporcionan poca mejora respecto a los MP2. La precisión de un cálculo MP4 es casi equivalente a la precisión de un cálculo CISD, y junto con los MP2 son los más utilizados. Los cálculos MP5 y órdenes superiores son raras veces realizados debido al alto costo computacional (Young, 2001c).

Los cálculos de Møller-Plesset han demostrado ser consistentes con el tamaño. Esta es una característica deseable en un modelo químico, y se basa en que, el error en cualquier método debería aumentar aproximadamente en proporción al tamaño de la molécula. Sin embargo, como no son variacionales, pueden producir una energía por debajo de la verdadera. Para algunos sistemas MP2 tendrá una energía más baja que la energía exacta, MP3 sería más alta, MP4 sería más baja y así sucesivamente.

Una limitación de los cálculos MP es que, a pesar de que trabajan bien cerca de la geometría de equilibrio, no dan buenos resultados con geometrías lejos del equilibrio. Además, por lo general no son aplicables a estados electrónicos excitados. Sin embargo, dada su eficiencia computacional y buenos resultados para propiedades moleculares, el método MP2 es uno de los métodos más utilizados para incluir los efectos de correlación electrónica en las propiedades de equilibrio del estado fundamental molecular (Levine, 2001).

- **Cluster Acoplados –CC (Coupled Cluster)**

Los cálculos Cluster Acoplados son similares a los cálculos de interacción de configuraciones (Young, 2001c). La función de onda es una combinación lineal de determinantes. Sin embargo, los medios para la elección de los determinantes en un cálculo de Cluster Acoplados es más complejo que en un método CI. Existen

varios órdenes de expansión CC, los llamados CCSD considera únicamente los operadores de las excitaciones simples y dobles. En los cálculos en los cuales las excitaciones triples se estiman en forma de perturbaciones se denominado CCSD(T). Este es uno de los métodos actuales más precisos para incluir la correlación electrónica.

Los cálculos Cluster Acoplados dan energía variacional siempre que incluyan las excitaciones de forma sucesiva. Frecuentemente, los resultados CC tienen precisión un poco mayor que los resultados de los cálculos de interacción de configuración de tamaño equivalente. Cuando todas las configuraciones posibles están incluidas, un cálculo CC full tiene precisión equivalente a un cálculo full CI (Young, 2001c).

Los cálculos de interacción de configuraciones cuadrática (QCI) utilizan un algoritmo que es una combinación de los algoritmos de CI y CC. Por lo que, un cálculo QCISD es una aproximación a un cálculo CCSD. Estos cálculos son muy utilizados ya que, por lo general, dan una cantidad óptima de correlación electrónica para cálculos de alta precisión en moléculas orgánicas utilizando menos tiempo de cómputo que los cálculos CC (Young, 2001c).

El más popular es el QCISD, que considera excitación simple y doble. Cuando son incluidas las excitaciones triples, se tiene QCISD(T) (Young, 2001c).

En general, los cálculos *ab initio* dan resultados cuantitativos muy buenos y precisos principalmente cuando las moléculas en cuestión son pequeñas. Comúnmente, la precisión relativa de los resultados es (Young, 2001c),

HF << MP2 < CISD aprox.= MP4 aprox.= CCSD < CCSD(...T) < CCSDT < Full CI

Sin embargo, hay veces que el cálculo menos sofisticado da resultado muy preciso para una propiedad dada.

Según Young (2001c), las fuentes de error en los cálculos *ab initio* son:

a- La aproximación de Born-Oppenheimer,

b- El uso de un conjunto de bases incompleto,

c- Correlación electrónica incompleta,

d- La omisión de los efectos relativistas.

- **Desventajas de los métodos *ab initio***

La desventaja de los métodos *ab initio* es que son computacionalmente costosos. Estos métodos suelen requerir mucho tiempo de cómputo, memoria y espacio en el disco. En la práctica solo se obtienen resultados con muy buena precisión cuando la molécula contiene una docena o menos de electrones. Sin embargo, para moléculas orgánicas de tamaño moderado se pueden obtener resultados con precisión similar a la de muchas técnicas experimentales. Los métodos correlacionados, tales como MP2, se utilizan frecuentemente cuando es importante la correlación para la descripción de las moléculas grandes (Young, 2001c).

2.1.2.2 Métodos semiempíricos

Los cálculos semiempíricos están estructurados de tal forma que, tienen un hamiltoniano y una función de onda, pero algunos datos se aproximan o se omiten completamente (Young, 2001). Por lo general, en el cálculo sólo se incluyen los electrones de valencia y se utiliza un conjunto de base mínimo. Además, también se omiten algunas de las integrales de dos electrones. Con el propósito de corregir los errores introducidos al hacer estas omisiones en el cálculo, se introducen parámetros. Estos son derivados de datos experimentales o cálculos *ab initio*, para simplificar el cálculo de la ecuación de Schrödinger. Estos parámetros dependen del sistema químico investigado.

La ventaja de los cálculos semiempíricos es que son de bajo costo computacional, y dan una buena descripción cualitativa y resultados cuantitativos aceptables para sistemas bien parametrizados. Se pueden obtener muy buenos

resultados si la molécula calculada es similar a las moléculas de la base de datos utilizada para parametrizar el método. Son útiles para sistemas grandes donde otros métodos no son aplicables. La desventaja de los cálculos semiempíricos es que pueden dar resultados erróneos y pocas propiedades se pueden predecir de manera fiable. No son adecuados para cualquier estructura. Si la molécula a ser calculada es significativamente diferente de cualquiera en el conjunto de parametrización, las predicciones pueden ser muy pobres.

Los métodos semiempíricos son parametrizados para reproducir diversos resultados. Frecuentemente, se utilizan geometría y energía (normalmente el calor de formación). En algunos casos esto se ha extendido mediante la inclusión de momentos dipolares, calores de reacción y los potenciales de ionización en el conjunto de parametrización. Algunos métodos han sido parametrizados para reproducir una propiedad específica, tales como espectros electrónicos o desplazamientos químicos de resonancia magnética nuclear (RMN) (Young 2001).

Los siguientes son algunos de los métodos semiempíricos comunmente utilizados: ZDO (*Zero-Differential-Overlap*) (Fischer-Hjalmars, 1965), CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap Approximation*) (Pople y Segal, 1966), INDO (*Intermediate of Differential Overlap Approximation*) (Pople *et al.*, 1967), NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap Approximation*) (Pople *et al.*, 1965), MINDO/3 (Tercera versión de INDO modificado) (Bingham *et al.*, 1975), MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*) (Dewar y Thiel, 1977; Dewar y Healy, 1983), AM1 (*Austin Model 1*) (Dewar *et al.*, 1985), PM3 (Método Paramétrico 3) (Stewart, 1989).

2.1.2.3 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad se fundamenta en el teorema de Hohenberg-Kohn, el cual asegura que la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede ser determinada a partir de la densidad electrónica en lugar de una función de onda (Levine, 2001). Es decir, la energía es un funcional de la densidad y se expresa de la siguiente forma (Bertran *et al.*, 2002):

$$E(\rho) = E_T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (2.9)$$

donde:

$E_T(\rho)$ representa la energía cinética,

$E_{en}(\rho)$ es la energía de interacción electrón-núcleo, y

$E_{ee}(\rho)$ es la energía de interacción electrón-electrón.

Un funcional es una función de una función, en este caso, la densidad electrónica. Los mejores funcionales dan resultados con una precisión similar al de un cálculo MP2 (Young, 2001b). Una aplicación práctica de esta teoría fue desarrollada por Kohn y Sham (Levine, 2001). En esta formulación, la densidad electrónica se expresa como una combinación lineal de funciones de bases similares en forma matemática a los orbitales HF. Luego se forma un determinante a partir de estas funciones, llamados orbitales Kohn-Sham. La densidad electrónica de estos determinantes de orbitales es utilizada para calcular la energía.

La teoría del funcional de la densidad es un método de estructura electrónica que reemplaza la función de onda de N electrones, que contiene 4N coordenadas (una dependencia espacial 3N y 1N de spin) por una función más simple, que es la densidad electrónica, que solo depende de 3 coordenadas independientemente del número de electrones. Es decir, por más que la complejidad de una función de onda aumenta al incrementar el número de electrones, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables.

Los actuales métodos DFT particionan la energía electrónica en varios términos de acuerdo a la ecuación de Kohn-Sham, y la ecuación (2.9) puede reescribirse como (Bertran *et al.*, 2002):

$$E = E_T(\rho) + E_V(\rho) + E_J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (2.10)$$

donde:

E_T es el término de energía cinética,

E_V es el término de la energía potencial que considera interacciones núcleo-electrón y núcleo-núcleo,

E_J establece la atracción electrón-electrón, y

E_{XC} tiene en cuenta la correlación electrónica.

Los primeros tres términos de la ecuación representan la energía clásica de la distribución electrónica, mientras que el último representa la energía de intercambio mecano-cuántico, que implica el espín electrónico y la energía de correlación dinámica.

Se han desarrollado distintos tipos de funcionales, los cuales pueden clasificarse de acuerdo a las aproximaciones que realizan para estimar $E_{XC}(\rho)$, en tres tipos:

a) Aproximación de densidad local (LDA)

En el cual se asume que el funcional depende únicamente de la densidad, considerada como la de un gas de electrones uniforme, es decir, que la densidad es una función que varía lentamente. Hohenber y Kohn, demostraron que si ρ es una función que varía muy lentamente con la posición, $E_{XC}(\rho)$ está dada con precisión por (Levine, 2001),

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (2.11)$$

donde:

$\varepsilon_{XC}(\rho)$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones uniforme con densidad electrónica ρ .

Separa el término de Energía de intercambio y correlación $E_{XC}(\rho)$, en dos contribuciones que corresponden a la energía de intercambio $E_X(\rho)$ y a la energía de correlación $E_C(\rho)$.

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \quad (2.12)$$

La energía de intercambio de un gas de electrones uniforme está dada por la fórmula de Dirac (Bertran *et al.*, 2002):

$$E_X^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.13)$$

La expresión de la energía de correlación $E_C(\rho)$ de un gas de electrones uniforme se obtuvo por Vosko, Wilk y Nusair (VWN), basándose en cálculos Monte Carlo. Para sistemas de alto espín, este es llamado aproximación de densidad de espín local (LSDA) (Vosko *et al.*, 1980).

b) Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

Realiza una mejora para corregir las deficiencias de la aproximación local de densidad, haciendo que las energías de correlación e intercambio dependan de densidad ρ , como también del módulo del gradiente de la densidad $|\nabla\rho|$. Un funcional de intercambio destacado es propuesto por Becke en el año 1988 (B) (Becke, 1988). Como funcional de correlación se encuentra el desarrollado por Perdew y Wang en el año 1991 (PW91) (Perdew *et al.*, 1992) y otro funcional conocido desarrollado por Lee, Yang y Parr (LYP) (Lee *et al.*, 1988).

c) Funcionales híbridos

Estos incorporan una parte de la energía de intercambio exacto de Hartree-Fock (E_X^{HF}) en el funcional de intercambio.

En general, los cálculos de gradiente correlacionado o híbridos dan resultados de precisión similar al obtenido con métodos post-Hartree Fock, a un menor costo computacional.

▪ **Los métodos DFT utilizados en este trabajo de tesis son:**

• **B3LYP**

Este es un funcional híbrido, de intercambio y correlación semiempírico que contiene densidad de espín local, gradiente y términos de intercambio exactos (Becke, 1993). Contiene 20% de intercambio de Hartree-Fock exacto. La expresión de la energía de intercambio mecano-cuántica tiene la forma:

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c \Delta E_C^{PW91} \quad (2.14)$$

donde:

E_X^{exact} es la energía de intercambio exacto,

ΔE_X^{B88} es la corrección de gradiente para el intercambio de Becke de 1988 (Becke, 1988), y

ΔE_C^{PW91} es la corrección de gradiente para la correlación de Perdew y Wang de 1991 (Perdew *et al.*, 1992).

Los valores óptimos de los coeficientes semiempíricos determinados son $a_0=0.02$, $a_x=0.72$ y $a_c=0.81$ (Becke, 1993).

El método denominado B3LYP se forma de la combinación del funcional de intercambio propuesto por Becke (B3) (Becke, 1993) en 1993 con el funcional de correlación desarrollado por Lee, Yang y Parr (LYP) (Lee *et al.*, 1988).

• **BMK**

Es un funcional de intercambio y correlación. Pertenece a la clase de aproximaciones de gradiente meta generalizado (meta-GGA) (Boese y Martin, 2004). Tiene alta precisión para predecir valores de barreras de energía de reacción gracias a la combinación del alto porcentaje de intercambio HF (Aprox. 42%) con términos dependientes de la densidad de energía cinética. La energía de correlación e intercambio mecano cuántico se define como:

$$E_{XC} = E_X^{LSDA} + E_C^{LSDA} + aE_X^{HF} \quad (2.15)$$

La mejora en BMK se basa en la inclusión de la densidad de energía cinética, junto con un coeficiente combinado de intercambio exacto (Boese y Martin, 2004).

- **M05-2X**

Es un funcional de intercambio y correlación meta híbrido desarrollado para termoquímica, cinética termoquímica e interacciones no covalentes (Zhao *et al.*, 2005; 2006). A diferencia del funcional M05 parametrizado incluyendo metales y no metales, el M05-2X es un funcional con doble proporción de intercambio de Hartree-Fock no local (2X) parametrizado sólo para no metales. Los funcionales M05 y M05-2X pueden ser llamados híbridos meta-GGA, porque ellos incorporan densidad de espín electrónico, gradiente de densidad, densidad de energía cinética e intercambio de HF (Zhao *et al.*, 2005; 2006).

- **M06-2X**

Los funcionales M06, M06-2X, M06-HF y M06-L (Zhao y Truhlar, 2008) constituyen un conjunto de funcionales complementarios desarrollados para grupos principales y sus aplicaciones en estudio de la termoquímica y cinética, interacciones no covalentes, energética de estados excitados y energética de metales de transición. El M06-2X utilizado en este trabajo es un funcional híbrido meta-GGA recomendado para grupos principales de termoquímica, cinética e interacciones no covalentes. La energía híbrida de correlación e intercambio se puede escribir como:

$$E_{XC}^{hyb} = \frac{X}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (2.16)$$

donde:

X es el porcentaje de intercambio de HF en el funcional híbrido,

E_X^{HF} es la energía de intercambio no-local HF,

E_X^{DFT} es la energía de intercambio local DFT, y

E_C^{DFT} es la energía de correlación local DFT (Zhao y Truhlar, 2008).

- **O3LYP**

Es un funcional híbrido de tres parámetros. Es una mejora al B3LYP, esencialmente debido a la sustitución del funcional de intercambio B88X, por el funcional de intercambio OPTX (Hoe *et al.*, 2001). La parte de correlación dinámica del O3LYP es mantenido igual que en B3LYP.

El funcional de intercambio local OPTX fue desarrollado considerando que la correlación de intercambio y de izquierda-derecha no son separables. OPTX tiene una mejora considerable con respecto al B88X (funcional de intercambio de Becke de aproximación de gradiente generalizado GGA). Debido a la optimización del coeficiente del funcional de intercambio de Dirac (LDAX), dando lugar a la siguiente forma de OPTX de dos parámetros:

$$E_X^{OPTX} = - \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} (a_1 C_X + a_2 (\gamma x_{\sigma}^2)^2 \times (1 + \gamma x_{\sigma}^2)^2) dr \quad (2.17)$$

$$E_X^{OPTX} = a_1 \times LDAX + a_2 \times \Delta OPTX \quad (2.18)$$

donde:

$$\gamma = 0.006,$$

$$C_X = (3/4)(6/\pi)^{1/3}, \text{ y}$$

$$x_{\sigma}^2 = (\nabla \rho_{\sigma})^2 \rho_{\sigma}^{-8/3}.$$

Los valores de los parámetros son $a_1 = 1.05151$ y $a_2 = 1.43169$ (Hoe *et al.*, 2001).

El funcional O3LYP híbrido tiene la forma:

$$\text{O3LYP} \equiv a \times \text{HFX} + b \times \text{LDAX} + c \times \Delta\text{OPTX} + 0.19 \times \text{VWN} + 0.81 \times \text{LYP} \quad (2.19)$$

donde:

$$a = 0.1161,$$

$$b = 0.9262, \text{ y}$$

$$c = 0.8133.$$

La forma del O3LYP es básicamente la misma que el B3LYP, con la diferencia principal de la reducción de la cantidad de intercambio de Hartree-Fock exacto (HFX) de 20% en B3LYP a 12% en O3LYP (Hoe *et al.*, 2001).

▪ **Funcionales corregidos de largo alcance**

En los funcionales de intercambio, la parte no-Coulomb normalmente se pierde muy rápidamente y se vuelve muy impreciso a grandes distancias, lo que los hace inadecuados para los procesos de modelado como excitaciones de electrones a orbitales superiores. Varios esquemas han sido diseñados para manejar estos casos. El programa Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009) ofrece algunos funcionales que incluyen correcciones de largo alcance. Los siguientes son utilizados en este trabajo:

• **wB97X-D**

Es un funcional de densidad híbrido de largo alcance que incluye correcciones empíricas de dispersión átomo-átomo (Chai y Head-Gordon, 2008). Tiene rendimientos satisfactorios para termoquímica, cinética e interacciones no covalentes. Este funcional, incluye 100% de intercambio exacto de Hartree-Fock para interacciones electrón-electrón de largo alcance, una pequeña fracción (cerca de

20%) de intercambio exacto de corto alcance, un funcional densidad de intercambio B97 modificado para interacción de corto alcance, el funcional de correlación B97 (Becke, 1997), y corrección de dispersión empírica.

La forma general de la energía total es:

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (2.20)$$

Se calcula como la suma de una parte KS-DFT, utilizando el funcional wB97X y una corrección de dispersión átomo-átomo empírica (Chai y Head-Gordon, 2008).

- **LC-wPBE**

Es un funcional de densidad híbrido corregido de largo alcance (Vydrov y Scuseria, 2006). Es la versión corregida de largo alcance del funcional wPBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (Perdew *et al.*, 1996). Este funcional es preciso para muchas propiedades moleculares, ya sea en equilibrio, estado de transición o límites de disociación. El funcional LC-wPBE a diferencia de otros híbridos tiene solo un parámetro ajustado empíricamente, w . Los funcionales corregidos de largo alcance introducen una separación en el componente de intercambio en partes de corto alcance (SR) y largo alcance (LR). Reemplaza la porción de largo alcance del intercambio de aproximación del funcional de la densidad (DFA) por la de Hartree-Fock.

Una aproximación del funcional de la densidad híbrido corregido de largo alcance se define (Vydrov y Scuseria, 2006):

$$E_{XC}^{LC-DFA} = E_X^{SR-DFA}(w) + E_X^{LR-HF}(w) + E_C^{DFA} \quad (2.21)$$

- **CAM-B3LYP**

Es un funcional híbrido de intercambio y correlación que utiliza el método de atenuación de Coulomb (Yanai *et al.*, 2004). Combina las cualidades híbridas del B3LYP y la corrección de largo alcance. El método de atenuación de Coulomb utiliza dos parámetros adicionales, con respecto al sistema del funcional de intercambio corregido de largo alcance (LC). El parámetro α permite incorporar la contribución intercambio de HF sobre la distancia recorrida por un factor de α , y el parámetro β permite incorporar la contraparte DFT en todo el intervalo por un factor de $1-(\alpha+\beta)$.

En el funcional CAM-B3LYP, se reemplaza el parámetro α de Becke por dos parámetros α , β para mezclar el intercambio Becke 1988 (Becke, 1988) y el intercambio HF (Levine, 2001). Los valores óptimos para los dos parámetros α y β del CAM-B3LYP que producen errores pequeños son $\alpha= 0.19$ y $\beta= 0.46$, ($\alpha + \beta= 0.65$) y $\mu= 0.3$ (Yanai *et al.*, 2004).

Estos métodos y los métodos *ab initio* siempre van acompañados de la elección de un conjunto base y explicar.

- **Métodos químicos**

Los modelos químicos están caracterizados por una combinación de procedimientos teóricos y conjuntos de bases.

Método teórico / Conjunto de bases → Ej.: B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

En muchas ocasiones, el éxito del cálculo radica en la elección correcta de la base a utilizar.

2.1.3 Conjuntos de bases

El conjunto de bases es una representación matemática de los orbitales moleculares dentro de una molécula. Utilizan una combinación de funciones gaussianas para formar los orbitales, permitiendo así su clasificación de acuerdo al número y tipo de funciones de base que contenga (Bertran *et al.*, 2002). El conjunto de bases puede ser interpretado como una restricción de cada electrón en una región particular del espacio, por lo tanto, los conjuntos de bases grandes imponen menos restricciones y aproximan mejor a los orbitales moleculares. Aunque, la utilización de bases grandes implica mayor costo computacional. El conjunto de bases asigna un grupo de funciones de base a cada átomo dentro de una molécula para aproximar sus orbitales.

2.1.3.1 Funciones de bases

Las funciones de bases o funciones contraídas, se componen de una combinación lineal de funciones gaussianas (denominadas primitivas).

2.1.3.2 Conjuntos de bases mínimas

Se denomina así, a la aproximación más sencilla de utilizar una función de base para cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente. Por ejemplo, en el caso de la molécula de agua esto implica utilizar cinco funciones para el oxígeno (1s, 2s, 2px, 2py y 2pz) y una función para cada átomo de hidrógeno (1s), es decir, que los orbitales moleculares se expresarían como combinación lineal de siete funciones atómicas de base.

2.1.3.3 Conjuntos de bases de valencia desdoblada

Los orbitales internos se describen por una función contraída, y los orbitales de valencia se presentan mediante más de una función. Estas funciones les permiten a los orbitales cambiar de tamaño.

La base doble zeta (DZ) incluye el doble de funciones de base para todos los átomos. Por ejemplo, en el caso del agua el número de funciones de base pasaría a ser 14. Así, una base 6-31G es una base doble zeta de valencia, en la que el orbital interno está representado por una función de 6 gaussianas, y los orbitales de valencia por dos funciones, una de 3 gaussianas y otra de 1 gaussiana.

Las bases triple zeta (TZ) contienen el triple de funciones que una base mínima (Para elementos del segundo periodo, se considera 6 funciones s y tres funciones p). La base 6-311G es una base triple zeta de valencia en la cual, la capa de valencia se representa por 3 funciones de 3, 1 y 1 gaussianas, respectivamente.

2.1.3.4 Conjuntos de bases polarizadas

Incluyen funciones de polarización, es decir funciones correspondientes al momento angular siguiente al que describe el estado fundamental, para poder describir correctamente los cambios en la densidad electrónica de un átomo en su entorno molecular. Es decir, le permiten a los orbitales cambiar de forma. Por ejemplo: 6-31G(d,p)= 6-31G***: indica el agregado de funciones d para átomos pesados y funciones p para los átomos de H.

2.1.3.5 Funciones difusas

Son funciones con el mismo número cuántico angular que las de la capa de valencia pero más extendidas en el espacio. Permiten a los orbitales ocupar una mayor región en el espacio. Es importante incluirlas en cálculos de sistemas con electrones que se encuentran relativamente lejos de los núcleos, como por ejemplo moléculas con pares de electrones libres, iones, etc. Así por ejemplo, una base 6-

31+G añade una función difusa s y una p a los átomos pesados. En el caso de 6-31++G, se añade también funciones difusas s a los átomos de hidrógeno.

Para realizar cálculos de buena precisión, las bases deben ser lo suficientemente extendidas y agregar múltiples funciones de polarización por átomo. Un ejemplo es la base 6-311++G(3df,3pd), triple zeta, que contiene 3 grupos de funciones de valencia, funciones difusas tanto sobre átomos pesados como en los hidrógenos (++), y funciones de polarización múltiples: tres funciones d y una función f sobre los átomos pesados, y tres funciones p y una d sobre los átomos de hidrógeno.

Estas bases se utilizan para describir las interacciones entre electrones en los métodos que incluyen correlación electrónica.

▪ **Métodos Compuestos**

Gracias a los desarrollos tecnológicos actuales, con el empleo de programas optimizados, es posible realizar cálculos de alto nivel a un menor costo computacional. Lo cual permite lograr mayor exactitud y precisión en los resultados.

Los métodos compuestos están constituidos por una sucesión de cálculos con diferentes niveles de teoría y funciones de bases, con los cuales se obtienen resultados de precisión similar a un cálculo de alto nivel con un costo computacional menor. Ejemplo de tales métodos son la serie de base completa (CBS) (Petersson *et al.*, 1988) y las teorías de Gaussian-n (Curtiss *et al.*, 1990; Curtiss *et al.*, 1991; Curtiss *et al.*, 1998; Curtiss *et al.*, 2007a).

Los métodos compuestos utilizados en este trabajo son:

• **Método CBS-QB3**

Es una combinación del diseño general del cálculo de energía del CBS-Q (Conjunto de bases completo químico) (Ochterski *et al.*, 1996) con las geometrías

optimizadas y frecuencias del B3LYP-DFT. Este método comprenden pasos esenciales (Montgomery *et al.*, 1999): (i) Optimización de geometría y frecuencias al nivel B3LYP/6-311G(2d,d,p); (ii) Cálculo de la energía del punto cero al nivel B3LYP; (iii) Cálculo de energía al nivel MP2 [UMP2/6-311+G(3d2f,2df,2p)]; (iv) Extrapolación CBS, que permite estimar el error debido al uso de un conjunto de base finito; (v) Cálculo de energía al nivel MP4 [MP4(SDQ)/6-31+G(d(f),p)]; (vi) Cálculo de energía CCSD(T) [CCSD(T)/6-31+G]; (vii) Correcciones empíricas. Este método es apropiado para estudios de estados de transición para las reacciones químicas.

- **Métodos G3B3 y G3MP2B3**

Los métodos G3B3 y G3MP2B3 (Baboul *et al.*, 1999), son una variación de los métodos G3 (Curtiss *et al.*, 1998) y G3(MP2) (Curtiss *et al.*, 1999), respectivamente.

La principal variante de estos métodos consiste en obtener las geometrías optimizadas y energías del punto cero (escalado por un factor 0,96) a partir de la teoría funcional de la densidad B3LYP/6-31G(d), en lugar de geometrías a partir de MP2/6-31G(d), y energías del punto cero de HF/6-31G(d). La corrección de alto nivel (HLC), que tienen en cuenta las deficiencias remanentes en los cálculos de energía, es similar a la que utiliza el método G3, pero los parámetros han sido re-optimizados. Los demás pasos permanecen iguales.

Las expresiones para el cálculo de energía de estos métodos son:

$$\begin{aligned}
 E_0(G3B3) = & E[MP4/6 - 31G(d)] + E[MP4/6 - 31 + G(d)] \\
 & - MP4/6 - 31G(d)] \\
 & + E[MP4/6 - 31G(2df,p) - MP4/6 - 31G(d)] \\
 & + E[QCISD(T)/6 - 31G(d) - MP4/6 - 31G(d)] \\
 & + E[MP2(FU)/G3Large - MP2/6 - 31G(2df,p) \\
 & - MP2/6 - 31 + G(d) - MP2/6 - 31G(d)] + \Delta E(SO) \\
 & + \Delta E(HLC) + E(ZPE)
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

$$\begin{aligned}
E_0(G3MP2B3) = & E[QCISD(T)/6 - 31G(d)] \\
& - E[MP2/G3MP2Large - MP2/6 - 31G(d)] + \Delta E(SO) \\
& + E(HLC) + E(ZPE)
\end{aligned}
\tag{2.23}$$

La corrección de alto nivel (HLC) está dado por:

$-An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$ para moléculas, y

$-Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta)$ para átomos (incluyendo iones atómicos)

donde:

n_α y n_β son los números de electrones de valencia de α y β , respectivamente, con $n_\alpha \geq n_\beta$.

Los parámetros A , B , C y D (en mhartrees) para el método G3B3 son $A=6,760$; $B=3,233$; $C=6,786$ y $D=1,269$ y para el método G3MP2B3, son $A=10,041$; $B=4,995$; $C=10,188$ y $D=2,323$.

Un método ligeramente modificado es el G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd), en el cual se obtiene las geometrías optimizadas y frecuencias vibracionales armónicas (sin escalar) a partir de la teoría funcional de la densidad B3LYP/6-311++G(3fd,3pd), en lugar de B3LYP/6-31G(d).

• Método G4

La teoría Gaussian-4 (G4) (Curtiss *et al.*, 2007a), que pertenece a la serie Gaussian-n de métodos químicos cuánticos, es un procedimiento teórico para calcular las energías de compuestos que contienen átomos de la primera, segunda y un grupo principal de la tercera fila. Es una técnica compuesta en la cual, se desarrolla una secuencia de cálculos de orbital molecular *ab initio* bien definido para llegar a la energía total de una especie molecular dada.

La teoría G4 realiza cinco modificaciones a la teoría G3:

- 1) Se utiliza un procedimiento de extrapolación para obtener el límite de Hartree-Fock para su inclusión en el cálculo de la energía total.
- 2) Se incrementa los conjuntos de polarización d a $3d$ en los átomos de la primera fila, y a $4d$ en los átomos de la segunda fila, con reoptimización de los exponentes del conjunto para $4d$.
- 3) Se reemplaza el método QCISD(T) por el CCSD(T).
- 4) Las geometrías y energías del punto cero se obtienen al nivel B3LYP/6-31G(2df,p).
- 5) Se añaden dos nuevos parámetros a la corrección de alto nivel (HLC), para tener en cuenta las deficiencias de los radicales y especies con un solo par de electrones en la capa de valencia.

De todas estas modificaciones, la inclusión de la energía límite de HF en la formulación de la teoría G4, tiene un gran efecto en la reducción de la desviación media absoluta global y contribuye a la mejora sobre la teoría G3.

Los pasos en la teoría G4 son las siguientes:

Una optimización de la geometría de equilibrio al nivel B3LYP/6-31G(2df,p), seguido de un cálculo de las frecuencias armónicas, las cuales son escaladas por un factor de 0,9854, para calcular la energía del punto cero, utilizada para obtener la E_0 .

Cálculo de la energía límite Hartree-Fock, utilizando una extrapolación lineal de dos puntos y un conjunto de bases de Dunning.

Una serie de cálculos de energía de correlación de punto simple. Definida como, la energía a un nivel MP2/6-31G(d), modificada por cálculos adicionales para incluir correcciones a las funciones difusas, funciones de polarización, efectos de correlación más allá de la teoría de perturbación de cuarto orden utilizando la teoría de Cluster acoplados, una corrección para los efectos de conjuntos bases largos y para la no aditividad causada por asumir la separación de conjuntos de bases extendidas por funciones difusas y funciones de polarización. Además una corrección de espín-orbita. La expresión para calcular E(combina) es:

$$\begin{aligned}
E_0(\text{combinada}) = & E[\text{MP4}/6 - 31G(d)] + E[\text{MP4}/6 - 31 + G(d) \\
& - \text{MP4}/6 - 31G(d)] \\
& + E[\text{MP4}/6 - 31G(2df, p) - \text{MP4}/6 - 31G(d)] \\
& + E[\text{CCSD}(T)/6 - 31G(d) - \text{MP4}/6 - 31G(d)] \\
& + E[\text{MP2}(\text{full})/\text{G3LargeXP} - \text{MP2}/6 - 31G(2df, p) \\
& - \text{MP2}/6 - 31 + G(d) - \text{MP2}/6 - 31G(d)] \\
& + E[\text{HF}/\text{limit} - \text{HF}/\text{G3LargeXP}] + E(\text{SO})
\end{aligned}
\tag{2.24}$$

Se adiciona una corrección de alto nivel (HLC), para tener en cuenta deficiencias remanentes en los cálculos de energía.

$$E_e(G4) = E(\text{combinada}) + E(\text{HLC}) \tag{2.25}$$

Finalmente, se obtiene la energía total a 0 K, mediante la adición de la energía del punto cero a la energía total.

$$E_0(G4) = E_e(G4) + E(\text{ZPE}) \tag{2.26}$$

En la HLC, se adicionan dos parámetros (A' y E) respecto a la teoría G3. La parametrización utilizada en la teoría G4 es:

- An_β para moléculas de capa cerrada,
- $A'n_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$ para sistemas de capa abierta, y
- $Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta)$ para átomos (incluyendo iones atómicos).

donde:

n_α y n_β son los números de electrones de valencia de α y β , respectivamente, con $n_\alpha \geq n_\beta$.

Además, el parámetro E que corrige la energía de pares de electrones en especies moleculares y atómicas cuyos electrones de valencia consisten en un solo par de electrones *s* (no incluye sistemas que contienen uno o más electrones *Is*). Los parámetros *A*, *A'*, *B*, *C*, *D* y *E* (en hartrees) para el método G4 son *A*= 6,947; *B*= 2,441; *C*= 7,116; *D*= 1,414; *A'*= 7,128 y *E*= 2,745.

- **Método G4(MP2)**

El método G4(MP2) (Curtiss *et al.*, 2007b) es una modificación del método G4. Permite obtener buenos resultados con menor costo computacional, debido a la eliminación de los cálculos de la teoría de Møller-Plesset de tercer y cuarto orden con bases extensas.

En el método G4(MP2), se realiza una optimización de la geometría de equilibrio al nivel B3LYP/6-31G(2df,p), seguido de un cálculo de la energía del punto cero, E(ZPE), basado en las frecuencias armónicas, obtenidas al mismo nivel de teoría, escalando por un factor de 0,9854. Se realiza el primer cálculo de energía a un nivel de teoría CCSD(T). Ésta se modifica mediante una serie de correcciones de energía para obtener una energía total E_0 , dada por la expresión:

$$E_0[G4(MP2)] = CCSD(FC, T)/6 - 31G(d) + \Delta E_{MP2} + \Delta E_{HF} + \Delta E(SO) + E(HLC) + E(ZPE) \quad (2.27)$$

donde:

FC= indica que los cálculos se realizan utilizando la aproximación *Frozen core*, es decir, solo los electrones de valencia son correlacionados, y

La corrección al nivel MP2 está dada por:

$$\Delta E_{MP2} = [E(MP2(FC)/G3MP2Large XP)] - [E(MP2(FC)/6 - 31G(d))] \quad (2.28)$$

La diferencia del conjunto de base G3MP2LargeXP respecto al conjunto de base G3LargeXP utilizado en la teoría G4, radica en que se eliminan las funciones de polarización del G3LargeXP, debido a que los cálculos MP2 utilizan orbitales FC. Las demás correcciones, $\Delta E(\text{HF})$ y $\Delta E(\text{HLC})$, son derivadas de forma similar a los de la teoría G4. Los parámetros de las correcciones de alto nivel para el método G4MP2 (en mhartrees) son $A=9,472$; $B=3,102$; $C=9,741$; $D=2,115$; $A'=9,769$ y $E=2,379$.

La desviación media absoluta, para 454 energías, del método G4(MP2) es $1,04 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esto no es mejor que la teoría G4 (desviación media absoluta $0,83 \text{ kcal mol}^{-1}$), debido a la eliminación de la teoría de perturbación de alto orden. Sin embargo, proporciona una mejora importante sobre la teoría G3(MP2), para el mismo conjunto de prueba ($1,39 \text{ kcal mol}^{-1}$). Y además, es más preciso que la teoría G3 a un menor costo computacional.

2.2 Espectroscopia Infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja proporciona información de las vibraciones moleculares (Lin-Vien *et al.*, 1991). Este método produce cambios en el estado de la energía vibracional de la molécula mediante la exposición a radiación de excitación en regiones espectrales seleccionadas. Dado que la energía de la molécula está cuantizada, vibrará sólo a frecuencias específicas.

En la espectroscopia IR, la excitación vibracional se realiza mediante la irradiación de la muestra con una fuente de radiación de banda ancha en la región infrarroja, generalmente entre $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$. La absorción de la luz infrarroja de energía apropiada excita a la molécula a un estado superior, produciéndose la vibración de un modo determinado. Cada frecuencia de luz absorbida por la molécula corresponde a una frecuencia de vibración específica. Estas vibraciones son regulares y las moléculas pueden ser identificadas por su espectro característico. Se puede saber que tipos de enlaces, y por lo tanto, que grupos funcionales existen en un compuesto observando su espectro IR.

Un modo vibracional es activo en el infrarrojo sólo si originan cambios en el momento dipolar de la molécula durante la vibración. En general, la frecuencia aumenta al incrementar la fuerza del enlace y al disminuir las masas de los átomos implicados en dicho enlace. El espectro de transmisión IR se obtiene como un gráfico de transmitancia contra el número de onda IR.

Los desarrollos de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) ha incrementado las aplicaciones de la espectroscopia infrarroja. Los métodos de muestreo como reflectancia difusa (DRIFT), fotoacústica (PAS), microscopia IR, reflectancia total atenuada (ATR), entre otros, permiten obtener espectros IR de alta calidad para varios tipos de muestras y a un corto tiempo.

Son numerosas las aplicaciones del método IR tales como, identificación de estructuras desconocidas y grupos químicos específicos, análisis de superficie, obtener información sobre enlace químico y estructura electrónica, geometría molecular, y estudios cinéticos y de equilibrio (Lin-Vien *et al.*, 1991).

El espectrofotómetro FTIR con el accesorio de Reflexión total atenuada (ATR) tiene varias aplicaciones en el estudio de muestras sólidas y líquidas como pinturas, hilos, fibras, telas, cintas adhesivas, cauchos, polímeros, aceites viscosos, entre otros. En particular, en este trabajo se utilizó para la medida del espectro IR de los halones en fase líquida.

3 METODOLOGÍA

3.1 Materiales

3.1.1 Parte Teórica

Los cálculos se realizan en 6 computadoras con sistema operativo Windows y que tienen instalado el programa Gaussian 09, cada una INTEL CORE 2 Quad CPU, 2.83 GHZ, 3.24 GB de RAM, disponibles en las instalaciones del grupo de cinética y fotoquímica en fase gaseosa del INIFTA. Además, el instituto cuenta con un generador de corriente de emergencia y con una red informática con servidor propio que conecta todos los laboratorios con el Centro Superior para el Procesamiento de la Información (CESPI) de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

Mediante la utilización de la biblioteca electrónica de la secretaría de Ciencia y Tecnología de la UNLP, se tiene acceso a la literatura necesaria para abordar el trabajo.

3.1.2 Parte Experimental: Espectroscopia Infrarroja

Con el fin de medir los espectros infrarrojos de los halones en estudio se emplea en este trabajo un Espectrofotómetro FTIR, Marca: Thermo Scientific, Modelo: Nicolet 8700, con accesorio ATR, porta muestra de cristales de ZnSe 45°, que proporciona alta sensibilidad. El mismo está equipado con un detector DTGS (Sulfato de triglicerina deuterado), con un rango espectral comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} , resolución de 4 cm^{-1} y registro de espectros de 32 barridos.

El espectrofotómetro está acoplado a una computadora, la cual mediante el software OMNIC, permite un sofisticado procesamiento de los datos. En la Figura 1 se muestra una fotografía de este equipo.

Los reactivos químicos empleados son: CH_2ClBr (Sigma - Aldrich, 99%), CHCl_2Br (Aldrich, 98%) y CHClBr_2 (Aldrich, 98%; almacenado a $0-5^\circ\text{C}$).



Figura 1. Fotografía del Espectrofotómetro FTIR Thermo Scientific - Nicolet 8700, con accesorio ATR.

3.2 Métodos

3.2.1 Parte Teórica

Para realizar la investigación se lleva a cabo un estudio teórico en el cual se utilizan diferentes métodos de la teoría funcional de la densidad como B3LYP, los formulados más recientemente B98, BMK, O3LYP, M05-2X, M06-2X, los funcionales de largo alcance LC-wPBE, CAMB3LYP y wB97XD, todos con la base extendida 6-311++G(3df,3pd). Y los métodos *ab initio* CBS-QB3, G3B3, G4, G3MP2B3, G4MP2, y MP2/6-311++G(d,p). Este último método se utiliza con una base menor, debido a que para las especies estudiadas, no fue posible realizar los cálculos con el modelo MP2/6-311++G(3df,3pd), por las memorias limitadas de las

computadoras empleadas. La base 6-311++G(3df,3pd), que se utiliza en este trabajo con todos los métodos DFT, tiene en cuenta para los átomos pesados 3 funciones de polarización **d** y una **f**, y que para átomos de hidrógeno considera 3 funciones de polarización **p** y una **d**. Se considera conveniente incluir en los cálculos altas funciones de polarización **d-** y **f-**, ya que los compuestos contienen átomos de Cl y Br. Esta base también incluye funciones difusas tanto sobre los átomos pesados como para los átomos de hidrógeno (simbolizado por ++), permitiendo a los electrones ocupar una mayor región del espacio. Esto tiene mucha importancia en sistemas donde los electrones están relativamente alejados de los núcleos.

Los cálculos se ejecutan con un conjunto de computadoras destinadas a cálculos mediante el programa Gaussian 09.

3.2.1.1 Geometrías Moleculares

La optimización de geometría localiza la estructura molecular que representa un mínimo en la superficie de energía potencial. Para realizar esto en el programa Gaussian 09, se inicia con una estructura molecular especificada para una molécula como entrada y el programa trata de encontrar una nueva estructura molecular con una energía potencial mínima.

Los procedimientos matemáticos sistemáticos localizaran un mínimo local en la superficie de energía potencial en las proximidades de la geometría propuesta inicialmente. La optimización de geometría converge a una estructura de la superficie de energía potencial donde las fuerzas en el sistema son esencialmente cero.

Para calcular propiedades de una molécula, es imperioso producir una estructura bien definida y correspondiente a la especie más estable.

De esta forma se estudian las estructuras moleculares de equilibrio de los compuestos bromoclorometano (CH_2ClBr), bromodichlorometano (CHCl_2Br), dibromoclorometano (CHClBr_2) y de sus radicales relacionados clorometilo (CH_2Cl),

diclorometilo (CHCl_2) y bromoclorometilo (CHClBr) con la finalidad de determinar la conformación más estable de cada una.

La optimización de las geometrías se realiza con todos los métodos mecano-cuánticos indicados más arriba, a fin de compararlas luego con estructuras moleculares derivadas de experimentos o de cálculos disponibles en la literatura y, posteriormente, comprobar la eficiencia de los métodos de cálculo para las especies estudiadas.

3.2.1.2 Frecuencias vibracionales armónicas

En los cálculos de energía y optimización de geometría efectuados, se considera una perspectiva idealizada de la posición nuclear, es decir, se ignoran las vibraciones en sistemas moleculares.

Los núcleos de una molécula están en constante movimiento en torno a sus posiciones de equilibrio, por lo cual, si se desea una estimación mecano-cuántica precisa de las diferencias de energías, es fundamental incluir la energía vibracional molecular del punto cero. Además, dado que en estados de equilibrio las vibraciones son regulares y predecibles, las moléculas pueden ser identificadas por su espectro característico.

Por otro lado, los cálculos de frecuencias vibracionales permiten determinar la naturaleza del punto estacionario encontrado en la superficie de energía potencial (SEP) en el procedimiento de optimización de geometría, ya sea, como un mínimo local (todas las frecuencias vibracionales reales y positivas) o como punto de ensilladura (frecuencias imaginarias) (Foresman y Frisch, 1996).

Mediante los cálculos de frecuencias, se efectúa la predicción de las frecuencias vibracionales e intensidades de las líneas espectrales de cada una de las especies estudiadas. Como es requerido, los cálculos de frecuencias vibracionales se realizan en estructuras previamente optimizadas. Los resultados de los cálculos de frecuencias con el programa Gaussian 09, incluyen datos termoquímicos como la vibración del punto cero y correcciones térmicas a la energía total, entre otros.

Además, mediante programas como el HYPERCHEM 7.5 (Hypercube, Inc.) es posible observar los desplazamientos de los núcleos correspondientes a los modos normales de vibración asociados a cada línea espectral. De esta forma, se puede efectuar una asignación aproximada de los mismos.

Para todas las especies estudiadas en este trabajo, los cálculos de las frecuencias vibracionales se realizan a los distintos niveles de teoría empleados en la optimización de las geometrías y son detallados en la sección 3.2.1. Los resultados de estos cálculos son comparados con datos experimentales o calculados disponibles en la literatura. Pero, en particular para los tres halones se efectúa una comparación detallada con los espectros IR determinados experimentalmente en este trabajo.

Posteriormente, se pretende evaluar la eficiencia de los métodos de cálculo empleados para la estimación de propiedades espectroscópicas y termoquímicas en esta familia de compuestos bromados.

3.2.1.3 Termoquímica

Resulta de interés efectuar un análisis de la estabilidad de los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 y de sus radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr , para lo cual se realiza una estimación de las respectivas entalpías de formación a 298 K, $\Delta H_{f,298}^\circ$. Para tal fin se emplean dos métodos diferentes: cálculo de energías de atomización totales y esquemas de reacciones isodésmicas. Los cálculos de entalpías de formación constituyen una herramienta importante, especialmente para especies de las cuales no se disponen datos experimentales, aunque también para comparar con aquellos cuyos resultados no son confiables.

En dichas estimaciones se utilizan las energías totales, entalpías y energías del punto cero obtenidas mediante el programa Gaussian 09 en los cálculos de frecuencias vibracionales. Para estos cálculos se emplean los diferentes niveles de teoría, métodos DFT y *ab initio* indicados en la sección 3.2.1, y el método G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) a fin de obtener entalpías de formación con el mínimo error posible.

Posteriormente, con los resultados anteriores, se pueden calcular las entalpías de disociación de los enlaces C-Br en los tres halones estudiados (es decir, para reacciones tipo $\text{Halon} \rightarrow \text{Br} + \text{Radical}$), con el fin de analizar la estabilidad ambiental de los mismos. Para ello se efectúan dos procedimientos: método directo y a partir de entalpías de formación estimadas por isodésmicas.

- **Cálculos de entalpías de formación a partir de energías de atomización**

Este método empleado para la estimación de las entalpías de formación se fundamenta en la energía de atomización total, $\sum D_0(M)$, definida como la energía necesaria para disociar totalmente una molécula en los átomos que la constituyen.

Dada la reacción de atomización $A_x B_y C_z \rightarrow x A + y B + z C$, donde $A_x B_y C_z$ es la molécula de interés M y los átomos que la constituyen son A , B y C . Primero se obtienen los valores de energía a 0 K, para la molécula $[E_0(M)]$ y los átomos correspondientes $[E_0(X)]$ mediante un cálculo de optimización de geometría y posterior determinación de las frecuencias vibracionales al nivel de teoría deseado, con el programa Gaussian 09.

La energía a 0 K de una molécula, E_0 , es la suma de la energía electrónica y la energía del punto cero de la misma.

$$[E_0(M)] = E_{elect}(M) + E_{ZPE}(M) \quad (3.1)$$

Y para un átomo,

$$[E_0(X)] = E_{elect}(X) \quad (3.2)$$

Teniendo estos datos se calcula la energía de atomización total a 0 K, $\sum D_0$, que se define como la diferencia de energía a 0 K entre una molécula y los átomos

que la constituyen; es decir, la energía de atomización total de una molécula M, $\sum D_0(M)$, se puede calcular según la siguiente ecuación:

$$\sum D_0(M) = xE_0(A) + yE_0(B) + zE_0(C) - [E_0(M)] \quad (3.3)$$

Luego, se estima la entalpía de formación a 0 K de la especie M, $\Delta H_{f,0}^\circ(M)$, haciendo la diferencia entre la sumatoria de las entalpías de formación de los átomos aislados $[\Delta H_{f,0}^\circ(X)]$, que se obtienen de tablas (Ochterski, 2000) y la energía de atomización de la molécula M calculada en el paso anterior, $\sum D_0(M)$. Es decir,

$$\Delta H_{f,0}^\circ(M) = \sum_{\text{átomos}} [x \Delta H_{f,0}^\circ(X)] - \sum D_0(M) \quad (3.4)$$

Posteriormente, para derivar las entalpías de formación a 298 K, $\Delta H_{f,298}^\circ(M)$, se aplican correcciones térmicas.

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^\circ(M) &= \Delta H_{f,0}^\circ(M) + [H_{298}^\circ(M) - H_0^\circ(M)] \\ &\quad - \sum_{\text{átomos}} (x [H_{298}^\circ(X) - H_0^\circ(X)]) \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde:

$\Delta H_{f,0}^\circ(M)$ corresponde a la entalpía de formación de la especie M a 0 K, calculada en el paso anterior,

$[H_{298}^\circ(M) - H_0^\circ(M)]$ representa la corrección térmica para la especie M, que se estima a partir de los cálculos teóricos, de entalpía a 298 K y 0 K, respectivamente, obtenidos en la primera parte mediante el programa computacional Gaussian 09, y

$[H_{298}^\circ(X) - H_0^\circ(X)]$ considera las contribuciones correspondientes a los átomos, que se obtiene de tablas (Ochterski, 2000), para C, H, Cl y Br de 0,25; 1,01; 1,10 y 2,93 kcal mol⁻¹, respectivamente.

En los cálculos de entalpías de formación por atomización se efectúan correcciones de spin. Estas correcciones son obtenidas de los niveles de energía atómicos y el desdoblamiento spin-orbita, son promedios pesados de los estados de menor energía (Huber y Herzberg, 1979; Moore, 1949). Concretamente se restan dichas correcciones a la energía de cada átomo (0,085 para C, 0,840 para Cl y 3,512 para Br) menos en los métodos que ya lo tienen incluido en el cálculo, como son: CBS-QB3, G3B3, G4, G3MP2B2, G4MP2 y G3MP2B3//B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

▪ **Cálculos de entalpías de formación a partir de reacciones isodésmicas**

Las reacciones isodésmicas son reacciones por lo general hipotéticas que se caracterizan por conservar el número y tipo de enlaces, en ambos lados de la reacción, es decir, tanto en los reactivos como en los productos. De esta forma, prácticamente se cancelan los errores que se comenten en los cálculos de energía debido a la energía de correlación electrónica y las limitaciones en las bases (Rogers, 2003). Es decir, las entalpías de reacción de las reacciones isodésmicas se pueden predecir con bastante precisión, debido a la cancelación de errores sistemáticos inherentes al método de cálculo empleado.

De esta forma, las entalpías de reacciones isodésmicas pueden ser utilizadas para estimar la entalpía de formación de uno de los componentes de la reacción, siempre que las entalpías de formación de los demás compuestos sean conocidos, constituyendo así un método muy eficiente para la estimación de entalpías de formación con valores más exactos que los obtenidos mediante cálculos de energía de atomización total.

Sin embargo, una de las limitaciones de este método, es la disponibilidad de datos termoquímicos bien conocidos de los componentes de la reacción. Además, dado que se trata de una técnica no un modelo químico, se pueden predecir valores diferentes para entalpía de formación de una misma especie, a partir de las distintas reacciones isodésmicas planteadas.

Las reacciones isodésmicas empleadas en este trabajo se construyen con moléculas que presentan datos termoquímicos confiables, teniendo como única incógnita la entalpía de formación de la especie de interés. Los datos termoquímicos necesarios se extrajeron de Tablas (Sander *et al.*, 2011).

Se calcula la entalpía de la reacción isodésmica planteada, $\Delta H_{r,298}^{\circ}$, empleando las entalpías H_{298}° de cada una de las especies calculadas con el programa Gaussian 09 al nivel de teoría deseado.

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \sum x_p H_{298}^{\circ}(\text{productos}) - \sum x_r H_{298}^{\circ}(\text{reactivos}) \quad (3.6)$$

donde:

x_p y x_r son los coeficientes estequiométricos apropiados.

Seguidamente, teniendo en cuenta que la entalpía de reacción es equivalente a la diferencia de las entalpías de formación de los productos y los reactivos:

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \sum x_p \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{productos}) - \sum x_r \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{reactivos}) \quad (3.7)$$

y, considerando las entalpías de formación bien conocidas de las demás especies intervinientes (Sander *et al.*, 2011), se obtiene la entalpía de formación de la especie deseada.

De esta forma se procede, con cada una de las cuatro reacciones isodésmicas que se plantean para cada especie en estudio para este trabajo de tesis. Todos los cálculos se realizan a los distintos niveles de teoría indicados en la sección 3.2.1, a fin de obtener los valores de entalpías de formación con el menor error posible. Las entalpías de formación halladas por ambos métodos (cálculo de energías de atomización total y esquemas de reacciones isodésmicas) se comparan entre sí y con los valores hallados en la literatura para analizar la efectividad de los métodos mecano-cuánticos empleados en la estimación de las mismas.

- **Estimación de las entalpías de disociación para el enlace C-Br en los halones**

A fin de dar una aplicación a los parámetros obtenidos en los procedimientos anteriores, se calculan las entalpías de disociación para el enlace C-Br en los tres halones estudiados (es decir, para reacciones tipo, Halon \rightarrow Br + Radical). Esto se realiza por dos métodos:

- 1) **Método directo:** se toman los valores de H_{298} de las salidas de los cálculos del programa Gaussian 09 para el halon, radical y Br, y se calcula la entalpía de esa reacción a 298 K (haciendo la diferencia de entalpías a 298 K entre productos y reactivos).
- 2) **A partir de las entalpías de formación estimadas anteriormente mediante esquemas de reacciones isodésmicas:** Para ello, recordando que la entalpía de una reacción es la diferencia entre la suma de las entalpías de formación de productos y reactivos, se toma, para el halon y radical los valores determinados anteriormente de las entalpías de formación de ellos y para el Br de Tablas (Sander *et al.*, 2011). Se determina la entalpía de la reacción de disociación a 298 K para cada reacción Halon \rightarrow Br + Radical.

Posteriormente, se comparan las entalpías de reacción calculadas por ambos métodos: método directo y a partir de las entalpías de formación de isodésmicas para diferentes niveles de cálculo.

Luego, se recomienda un valor (teniendo en cuenta, un promedio de los valores de los mejores métodos).

3.2.1.4 Estimación del tiempo de vida de las especies

Para analizar la estabilidad de los tres halones estudiados se estiman los tiempos de vida de los mismos, a partir de los valores de entalpías de disociación de enlace C-Br recomendadas.

Para la estimación del tiempo de vida se considera la expresión (Steinfeld *et al.*, 1998):

$$\tau = \frac{1}{k} \quad (3.8)$$

donde:

k es la constante de velocidad dada por la ecuación:

$$k = Z \cdot \exp^{-\Delta H_{298}/kT} \quad (3.9)$$

donde:

Z es un factor de colisión típico $1 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (a 298 K, $kT = 0.59 \text{ kcal mol}^{-1}$), y ΔH_{298} es la entalpía de la reacción de disociación recomendada en la sección anterior.

3.2.2 Parte Experimental: Espectroscopia Infrarroja

3.2.2.1 Procedimiento Experimental

Se efectúa la medición de los espectros infrarrojos de cada uno de los halones de interés CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 , en estado líquido y puros, mediante la utilización del Espectrómetro FTIR descrito anteriormente, con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).

Para realizar las mediciones de los espectros, las condiciones ambientales de trabajo son muy importantes, por lo que, primeramente se debe verificar las condiciones de temperatura, humedad, etc. Posteriormente, se enciende el equipo y se deja estabilizar por unos minutos. Mediante la computadora con el programa OMNIC se selecciona el tipo de experimento, condiciones de trabajo, al igual que la forma de visualizar y analizar los espectros obtenidos. Las condiciones seleccionadas para realizar los espectros son: número de barridos 32, resolución 4 cm^{-1} , para el espectro de la muestra eje vertical en % de transmitancia.

Una vez establecidas las condiciones de trabajo y antes de comenzar la adquisición de los espectros, es necesario realizar una medida de la referencia. Para ello se realiza el espectro IR del aire (en ausencia de la muestra), registrando el espectro con la opción Background del espectrofotómetro. Este espectro de referencia obtenido se resta a los sucesivos espectros que se realicen. De esta forma, se elimina el espectro de absorción del aire, y se evita la interferencia con el espectro de absorción de la especie de interés.

Una vez medida la referencia, se realiza la medida de los espectros de muestras. Para lo cual, en un recipiente adecuado del accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), se fracciona la muestra de bromoclorometano, (líquido puro) contenido en su frasco original color ámbar. Y con la ayuda de una pipeta, se coloca una película (unos pocos mililitros) de dicha muestra, en el soporte de la muestra del espectrofotómetro (accesorio ATR, con cristal de ZnSe) y se registra el espectro a una resolución de 4 cm^{-1} , con el menú "Colect Sample". Mediante el software se realiza una verificación del espectro obtenido y se guarda el archivo en formato SPA y CSV, para su posterior análisis.

Se realiza una limpieza del sistema de porta muestra y, posteriormente, se procede de la misma forma que para la primera muestra, con el siguiente compuesto de interés. De esta forma se midieron los espectros infrarojos de bromodichlorometano y dibromoclorometano (ambos en estado líquido puro). Luego de finalizar con las medidas se realiza una limpieza del sistema de muestra y se apaga el equipo según protocolo.

El procesamiento de los datos obtenidos se lleva a cabo mediante la utilización del programa Sigma Plot 10.0.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se detallan los resultados de las tareas realizadas, con el fin de determinar algunos métodos mecano-cuánticos que permitan estimar apropiadamente propiedades de los compuestos CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 y de sus radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr , para poder luego derivar otras propiedades de los mismos que se desconocen o que son difíciles de obtener experimentalmente y que permitirán ampliar la caracterización de los mismos.

Se estudiaron primeramente las estructuras de equilibrio de dichos compuestos, para lo cual, se utilizaron distintos niveles de teoría. Se calcularon las frecuencias vibracionales armónicas a fin de verificar que la estructura encontrada correspondía a un mínimo en la superficie de energía potencial, no fue necesario escalar las frecuencias vibracionales encontradas debido a que los modelos utilizados en combinación con el conjunto de base seleccionado tienen un factor de escalado cercano a la unidad.

También se estimaron las entalpías de formación a 298 K de los halones y sus radicales relacionados empleando dos métodos diferentes: cálculo de energías de atomización totales y esquemas de reacciones isodésmicas. Se trabajó con distintos métodos mecano-cuánticos DFT combinados al conjunto de base 6-311++G(3df,3pd) y métodos *ab initio* compuestos, a fin de obtener entalpías de formación con el menor error posible.

Posteriormente, haciendo uso de algunos resultados obtenidos en los procedimientos anteriores, se derivaron las entalpías de disociación del enlace C-Br de los halones y los tiempos de vida de los mismos.

4.1 Geometrías Moleculares

Se optimizaron las geometrías de equilibrio para los compuestos CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 y sus radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr a distintos niveles de teoría mencionados en la metodología. Las estructuras optimizadas al nivel O3LYP/6-311++G(3df,3p) se muestran en la Figura 2.

Los resultados de longitudes de enlace y ángulos de enlace para el halon bromoclorometano, calculados con los distintos métodos empleados en este estudio, se presentan en la Tabla 1. En general, se observa que los valores obtenidos de las distancias están en buen acuerdo con los valores típicos para estos enlaces.

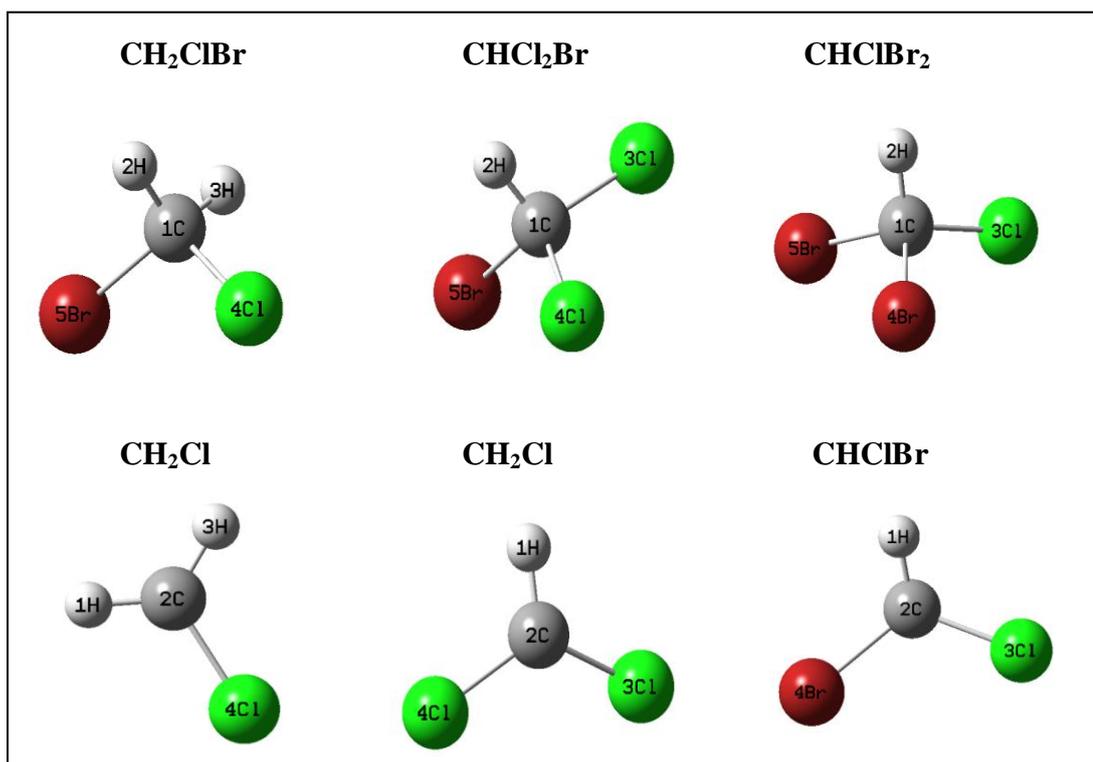


Figura 2. Geometrías optimizadas de los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 y de sus radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr , obtenidos al nivel de teoría O3LYP/6-311++G(3df,3p).

Tabla 1. Parámetros geométricos de la molécula CH₂ClBr, calculados con los funcionales indicados acoplados al conjunto de base 6-311++G(3df,3pd). Las longitudes de enlace están expresadas en Å y los ángulos en grados.

Parámetros Geométricos	Exp. ^a	Nivel de Teoría								
		B3LYP	B98	O3LYP	M05-2X	M06-2X	BMK	LC-wPBE	CAMB3LYP	wB97-XD
6-311++G(3df,3pd)										
r(C-H)	1,115	1,081	1,083	1,084	1,077	1,081	1,083	1,083	1,080	1,082
r(C-Cl)	1,755	1,772	1,775	1,761	1,758	1,760	1,779	1,746	1,761	1,762
r(C-Br)	1,928	1,954	1,948	1,941	1,939	1,932	1,935	1,909	1,933	1,931
Desviación media		0,028	0,026	0,020	0,023	0,019	0,021	0,023	0,020	0,019
<(H-C-H)		112,3	112,5	112,0	112,5	112,0	112,3	111,0	111,9	112,0
<(H-C-Cl)		108,7	108,5	108,6	108,9	108,7	108,3	108,8	108,6	108,6
<(Cl-C-Br)		113,5	113,3	114,0	112,6	113,0	113,0	113,1	113,2	113,2
<(H-C-Br)	109,3	106,9	107,1	106,9	107,0	107,2	107,5	107,6	107,2	107,3
D(Cl-C-H-H)		120,2	120,1	119,9	120,8	120,1	119,6	119,6	120,0	119,9
D2(Br-C-H-H)		-116,9	-117,3	-116,7	-117,2	-117,4	-118,1	-117,5	-117,3	-117,4
Desviación media		2,4	2,2	2,4	2,3	2,1	1,8	1,7	2,1	2,0

^a Referencia (Hellwege y Hellwege, 1987)

Continuación Tabla 1.

Parámetros Geométricos	Exp. ^a	Nivel de Teoría					
		CBS-QB3	G4	G3B3	G3MP2B3	G4MP2	MP2/ 6-311++G(d,p)
r(C-H)	1,115	1,083	1,085	1,087	1,087	1,085	1,086
r(C-Cl)	1,755	1,783	1,778	1,782	1,782	1,778	1,763
r(C-Br)	1,928	1,958	1,952	1,965	1,965	1,952	1,934
Desviación media		0,031	0,026	0,030	0,030	0,026	0,014
<(H-C-H)		112,5	112,2	111,9	111,9	112,2	111,3
<(H-C-Cl)		108,4	108,5	108,8	108,8	108,5	108,8
<(Cl-C-Br)		113,6	113,5	113,8	113,8	113,5	113,6
<(H-C-Br)	109,3	107,0	107,0	106,8	106,8	107,0	107,2
D(Cl-C-H-H)		119,9	120,0	120,2	120,2	120,0	119,8
D(Br-C-H-H)		-117,2	-117,2	-116,6	-116,6	-117,2	-117,0
Desviación media		2,3	2,3	2,5	2,5	2,3	2,1

^a Referencia (Hellwege y Hellwege, 1987)

Sin embargo, se puede apreciar que, las distancias de enlace C-H calculadas con los distintos niveles de teoría empleados, son levemente subestimadas en comparación con los valores obtenidos de forma experimental (Hellwege y Hellwege, 1987). Mientras que las distancias de enlace C-Cl y C-Br calculadas de forma teórica, son algo superiores a los datos experimentales reportados en la literatura. Pero, estos valores calculados son muy similares a los obtenidos por métodos teóricos *ab initio* reportados en la literatura a los niveles MP2(fc)/6-31G(d,p)//MP2(fc)/6-31G(d,p) (Seetula, 2003), MP2=FULL/6-31G(d,p) (Imrik *et al.*, 2006) y CCSD(T)/6-311++G(2df,p) (Li *et al.*, 2007).

Las desviaciones medias se calcularon mediante la fórmula:

$$\delta = \frac{1}{n_{x_i}} \sum_{i=1}^n |x_i^{cal} - x_i^{exp}| \quad (4.1)$$

donde:

n es el número total de longitud o ángulo de enlace,

x_i^{cal} denota longitudes o ángulos de enlaces calculados, y

x_i^{exp} denota longitudes o ángulos de enlaces experimentales.

Al comparar los resultados de longitudes de enlace obtenidos a los distintos niveles teóricos empleados con los datos experimentales, las desviaciones medias absolutas calculadas son pequeñas. La mayor desviación en cuanto a longitudes de enlace fue de 0,031 Å. Aunque los valores calculados con el método MP2/6-311++G(d,p) son algo mejores que los obtenidos en los demás, con una desviación media para longitudes de enlace de 0,014 Å. Otros métodos como el O3LYP, MO6-2X y wB97-XD, acoplados a la base extendida 6-311++G(3df,3pd), también presentan pequeñas desviaciones de longitudes de enlace con respecto a los valores experimentales de literatura.

Por otro lado, los valores obtenidos para ángulos de enlace tienen valores semejantes entre los distintos niveles de teoría empleados y con los calculados por

métodos *ab initio*, reportados en la literatura al nivel MP2=FULL/6-31G(d,p) (Imrik *et al.*, 2006).

La menor desviación encontrada para el ángulo H-C-Br calculado de forma teórica con respecto al dato experimental de la literatura es de 1,7 grados para el nivel de teoría LC-wPBE/6-311++G(3df,3pd). Otros métodos empleados como BMK, M06-2X y wB97-XD acoplados a la base extendida mencionada también dan pequeñas desviaciones para dicho ángulo con respecto al valor experimental de literatura, siendo 2,5 grados la mayor desviación encontrada para dicho ángulo de enlace. No se dispone de los valores experimentales de los demás ángulos de enlace para efectuar comparaciones.

Por otro lado, mediante la optimización de la geometría molecular de la molécula CHCl_2Br , a distintos niveles de teoría, se encontraron los parámetros geométricos presentados en la Tabla 2. Los parámetros estructurales experimentales del bromodichlorometano no están disponibles en la literatura, por el contrario, hay disponibles distancias de enlace y ángulos estimados mediante el promedio de valores experimentales conocidos de los parámetros geométricos en halometanos (Kudchadker y Kudchadker, 1978).

Los valores calculados en esta investigación para distancias de enlace están en buen acuerdo entre ellos y con los reportados en la literatura, con desviaciones máximas de 0,022 Å, siendo los métodos wB97-XD, M06-2X, CAMB3LYP combinados a la base 6-311++G(3df,3pd) y el método MP2/6-311++G(d,p), los que dan mayor aproximación a los datos de referencia presentados en la Tabla 2.

Con respecto a los ángulos de enlace, se obtuvieron resultados similares con los distintos niveles de teoría utilizados, y las desviaciones medias con respecto a los datos estimados de la referencia están alrededor de 3,3 grados.

Tabla 2. Parámetros geométricos de la molécula CHCl_2Br , calculados con los funcionales indicados acoplados al conjunto de base 6-311++G(3df,3pd). Las longitudes de enlace están expresadas en Å y los ángulos en grados.

Parámetros Geométricos	Ref. ^a	Nivel de Teoría								
		B3LYP	B98	O3LYP	M05-2X	M06-2X	BMK	LC-wPBE	CAMB3LYP	wB97-XD
		6-311++G(3df,3pd)								
r(C-H)	1,09	1,080	1,082	1,082	1,076	1,080	1,082	1,082	1,079	1,081
r(C-Cl)	1,76	1,770	1,772	1,761	1,755	1,757	1,775	1,744	1,758	1,760
r(C-Br)	1,93	1,957	1,949	1,947	1,937	1,933	1,934	1,913	1,935	1,934
<(Cl-C-H)	107,26	108,0	108,0	107,9	108,4	108,1	107,9	108,0	108,0	107,9
<(Cl-C-Cl)	111,57	111,6	111,4	111,7	111,3	111,3	111,1	111,4	111,4	111,4
<(H-C-Br)	111,99	106,2	106,5	106,0	106,4	106,6	107,1	106,7	106,5	106,6
D1(Cl-C-H-Cl)		120,9	120,6	120,9	120,9	120,6	120,1	120,6	120,6	120,5
D2(Br-C-H-Cl)		-119,5	-119,7	-119,6	-119,5	-119,7	-119,9	-119,7	-119,7	-119,8

^a Referencia (Kudchadker y Kudchadker, 1978)

Continuación Tabla 2.

Parámetros Geométricos	Ref. ^a	Nivel de Teoría					
		CBS-QB3	G3B3	G4	G3MP2B3	G4MP2	MP2/ 6-311++G(d,p)
r(C-H)	1,09	1,082	1,085	1,084	1,085	1,084	1,085
r(C-Cl)	1,76	1,779	1,782	1,776	1,782	1,776	1,762
r(C-Br)	1,93	1,960	1,969	1,955	1,969	1,955	1,940
<(Cl-C-H)	107,26	107,9	108,0	108,0	108,0	108,0	107,9
<(Cl-C-Cl)	111,57	111,4	111,8	111,5	111,8	111,5	111,6
<(H-C-Br)	111,99	106,4	106,0	106,3	106,0	106,3	106,1
D1(Cl-C-H-Cl)		120,6	121,1	120,8	121,1	120,8	120,8
D2(Br-C-H-Cl)		-119,7	-119,5	-119,6	-119,5	-119,6	-119,6

^a Referencia (Kudchadker y Kudchadker, 1978)

Los parámetros geométricos correspondientes a CHClBr_2 a distintos niveles de teoría se presentan en la Tabla 3. Al igual que el halon bromodichlorometano, para el CHClBr_2 no se poseen datos experimentales de parámetros geométricos y éstos fueron estimados mediante el promedio de valores experimentales conocidos para halometanos (Kudchadker y Kudchadker, 1978).

Los valores de longitudes y ángulos de enlace calculados en este trabajo a distintos niveles de teoría son bastante similares.

La desviación máxima para longitudes de enlace, respecto a los datos de literatura, es de 0,022 Å y desviaciones menores a 0,007 Å se encuentran para los métodos wB97-XD, BMK, CAMB3LYP y O3LYP acoplados a la base 6-311++G(3df,3pd) y el método MP2/6-311++G(d,p).

La mayor desviación media para los ángulos de enlace respecto a los datos de la referencia mencionados en la Tabla 3, es de 3,3 grados.

Tabla 3. Parámetros geométricos calculados de la molécula CHClBr_2 , con los funcionales indicados acoplados al conjunto de base 6-311++G(3df,3pd). Las longitudes de enlace están expresadas en Å y los ángulos en grados.

Parámetros Geométricos	Ref. ^a	Nivel de Teoría								
		B3LYP	B98	O3LYP	M05-2X	M06-2X	BMK	LC-wPBE	CAMB3LYP	wB97-XD
		6-311++G(3df,3pd)								
r(C-H)	1,09	1,079	1,081	1,082	1,076	1,076	1,079	1,082	1,078	1,081
r(C-Cl)	1,76	1,764	1,769	1,756	1,748	1,748	1,754	1,741	1,754	1,756
r(C-Br)	1,93	1,951	1,944	1,940	1,932	1,932	1,929	1,909	1,931	1,930
<(H-C-Cl)	111,51	108,4	108,3	108,2	108,9	108,9	108,4	108,2	108,3	108,1
<(Br-C-H)	111,51	106,5	106,8	106,4	106,9	106,9	106,8	107,0	106,8	106,8
<(Br-C-Br)	112,63	111,6	111,6	111,8	111,2	111,2	111,4	111,4	111,6	111,6
<(Cl-C-Br)	106,04	111,7	111,5	111,9	111,4	111,4	111,5	111,5	111,6	111,6
D(Br-C-H-Cl)		120,3	120,2	120,3	120,5	120,5	120,3	120,2	120,2	120,2
D(Br-C-H-Cl)		-120,3	-120,2	-120,3	-120,5	-120,5	-120,3	-120,2	-120,2	-120,3

^a Referencia (Kudchadker y Kudchadker, 1978)

Continuación Tabla 3.

Parámetros Geométricos	Nivel de Teoría						
	Ref. ^a	CBS-QB3	G4	G3B3	G3MP2B3	G4MP2	MP2/ 6-311G++(d,p)
r(C-H)	1,09	1,081	1,083	1,084	1,084	1,083	1,085
r(C-Cl)	1,76	1,775	1,772	1,776	1,776	1,772	1,759
r(C-Br)	1,93	1,955	1,948	1,962	1,962	1,948	1,937
<(H-C-Cl)	111,51	108,2	108,3	108,5	108,5	108,3	108,3
<(Br-C-H)		106,7	106,7	106,4	106,4	106,7	106,5
<(Br-C-Br)	112,63	111,7	111,6	111,6	111,6	111,6	111,6
<(Cl-C-Br)	106,04	111,6	111,6	111,8	111,8	111,6	111,8
D(Br-C-H-Cl)		120,2	120,3	120,4	120,4	120,3	120,4
D(Br-C-H-Cl)		-120,2	-120,3	-120,4	-120,4	-120,3	-120,4

^a Referencia (Kudchadker y Kudchadker, 1978)

En la Tabla 4 se muestran los parámetros estructurales obtenidos para el radical clorometilo, calculados a distintos niveles de teoría, incluyendo métodos compuestos y DFT acoplados a la base extendida 6-311++G(3df,3pd).

Los resultados obtenidos a los distintos niveles tienen muy buena concordancia entre ellos, como también con los datos reportados en la literatura, calculados con el método QCISD/6-311G(d,p) (Schwartz *et al.*, 2003).

Las desviaciones medias respecto a los datos de literatura mencionados son menores a 0,018 Å para longitudes de enlace y 0,5 grados para ángulos de enlace.

Los parámetros geométricos calculados para el radical diclorometilo son presentados en la Tabla 5. En la misma se muestran los datos de referencia tomados de la literatura calculados al nivel de teoría QCISD/6-311G(d,p) (Schwartz *et al.*, 2003). Las longitudes de enlace y los ángulos del radical CHCl_2 presentan valores similares a los distintos niveles de teoría utilizados y a la vez están en buen acuerdo con los datos reportados en la literatura.

La máxima desviación media encontrada para longitudes de enlace respecto a los datos de referencia es de 0,02 Å, mientras que la máxima desviación media para ángulos de enlace respecto a los datos de literatura es de 1,5 grados. Sin embargo, los métodos compuestos CBS-QB3, G3B3, G4, y los funcionales B98, BMK y M06-2X acoplados a la base extendida 6-311++G(3df,3pd) y el método MP2/6-6311++G(d,p) presentan desviaciones medias inferiores a 0,5 grados.

Tabla 4. Parámetros geométricos del radical CH₂Cl, calculados a los distintos niveles de teoría indicados. Las longitudes de enlace están expresadas en Å y los ángulos en grados.

Parámetros Geométricos	Ref. ^a QCISD/	Nivel de teoría								
		6-311++G(3df,3pd)								
	6-311G(d,p)	B3LYP	B98	BMK	O3LYP	M052X	M062X	LCwPBE	CAMB3LYP	wB97XD
r(C-H)	1,08	1,075	1,077	1,077	1,078	1,071	1,075	1,077	1,075	1,076
r(C-Cl)	1,71	1,698	1,701	1,712	1,687	1,685	1,691	1,678	1,688	1,691
<(H-C-H)	124,0	124,6	124,9	125,1	124,3	124,5	124,1	123,9	124,4	124,5
<(H-C-Cl)	117,5	117,7	117,6	117,5	117,8	117,8	117,6	118,0	117,8	117,8
D(Cl-C-H-H)		180,0	180,0	179,9	180,0	180,0	170,5	180,0	180,0	180,0

Continuación Tabla 4.

Parámetros Geométricos	Ref. ^a QCISD/	Nivel de teoría					
		CBSQB3	G3B3	G4	G3MP2B3	G4MP2	MP2
	6-311G(d,p)	(6-311++G(d,p))					
r(C-H)	1,08	1,078	1,081	1,079	1,081	1,079	1,078
r(C-Cl)	1,71	1,709	1,715	1,708	1,714	1,707	1,700
<(H-C-H)	124,0	124,8	124,3	124,5	124,2	124,3	123,5
<(H-C-Cl)	117,5	117,6	117,8	117,7	117,6	117,7	117,5
D(Cl-C-H-H)		180,0	-174,8	-175,5	171,1	173,5	165,6

^a Referencia (Schwartz *et al.*, 2003)

Tabla 5. Parámetros geométricos del radical CHCl₂, calculados a los distintos niveles de teoría indicados. Las longitudes de enlace están expresadas en Å y los ángulos en grados.

Parámetros Geométricos	Ref. ^a QCISD/ 6-311G(d, p)	Nivel de teoría								
		6-311++G(3df,3pd)								
		B3LYP	B98	BMK	O3LYP	M052X	M062X	LCwPBE	CAMB3LYP	wB97XD
r(C-H)	1,081	1,077	1,080	1,080	1,080	1,073	1,077	1,077	1,076	1,078
r(C-Cl)	1,713	1,703	1,707	1,717	1,694	1,690	1,694	1,679	1,691	1,694
<(Cl-C-H)	116,7	117,4	117,1	116,8	117,1	117,6	117,3	118,8	118,1	117,7
<(Cl-C-Cl)	119,2	119,6	119,2	118,5	119,9	119,1	119,1	120,0	119,7	119,5
D(Cl-C-H-Cl)		-153,5	-151,3	-148,6	-153,0	-153,3	-151,8	-162,5	-157,1	-154,8

Continuación Tabla 5.

Parámetros Geométricos	Ref. ^a QCISD/ 6-311G(d, p)	Nivel de teoría					
		CBSQB3	G3B3	G4	G3MP2B3	G4MP2	MP2
		(6-311++G(d,p))					
r(C-H)	1,081	1,080	1,083	1,082	1,083	1,082	1,081
r(C-Cl)	1,713	1,714	1,720	1,713	1,720	1,713	1,704
<(Cl-C-H)	116,7	117,0	116,6	116,8	116,6	116,8	116,3
<(Cl-C-Cl)	119,2	119,3	119,4	119,2	119,4	119,2	119,0
D(Cl-C-H-Cl)		-150,9	-149,9	-150,1	-149,9	-150,1	-147,8

^a Referencia (Schwartz *et al.*, 2003)

En la Tabla 6 se muestran los valores de los parámetros geométricos del radical bromoclorometilo calculados a los distintos niveles de teoría, además se indican los valores para dichos parámetros reportados en la literatura, calculados al nivel de teoría MP2=FULL/6-31G(d,p) (Imrik *et al.*, 2006).

Los parámetros geométricos determinados en el presente trabajo presentan buena concordancia entre ellos así como con los obtenidos por otros métodos de cálculo de alta precisión reportados en la literatura (Espinosa-García y Dóbé, 1999; Seetula, 2003; Imrik *et al.*, 2006).

La máxima desviación encontrada para longitudes de enlace respecto a la referencia indicada en la Tabla 6 es de 0,02 Å, en tanto que la máxima desviación encontrada para los ángulos de enlace, respecto a dicha referencia es de 3,6 grados; pero los métodos G3B3, M05-2X y M06-2X y MP2/6-6311++G(d,p) tienen desviaciones medias inferiores a 2 grados.

De acuerdo a los resultados presentados anteriormente se puede concluir que los distintos métodos mecano-cuánticos empleados en este estudio son adecuados para la estimación de los parámetros estructurales de los halones y radicales estudiados.

En general, los valores provenientes de los cálculos muestran bastante buen acuerdo con los datos experimentales disponibles para el CH₂ClBr, los datos estimados de CHCl₂Br y CHClBr₂ y los datos obtenidos por métodos *ab initio* de alto nivel para los radicales CH₂Cl, CHCl₂ y CHClBr.

Cabe destacar el buen rendimiento de los funcionales híbridos más recientes como BMK, M06-2X, wB97-XD, como también del método *ab initio* MP2. Los métodos compuestos utilizados, están en buen acuerdo con los datos teóricos reportados para los tres radicales estudiados.

Tabla 6. Parámetros geométricos del radical CHClBr, calculados, a los distintos niveles de teoría indicados. Las longitudes de enlace están expresadas en Å y los ángulos en grados.

Parámetros Geométricos	Ref. ^a MP2=FULL/ 6-31G(d,p)	Nivel de teoría								
		6-311++G(3df,3pd)								
		B3LYP	B98	BMK	O3LYP	M052X	M062X	LCwPBE	CAMB3LYP	wB97XD
r(C-H)	1,077	1,078	1,080	1,081	1,080	1,074	1,077	1,077	1,076	1,079
r(C-Cl)	1,700	1,699	1,705	1,716	1,691	1,687	1,692	1,676	1,688	1,693
r(C-Br)	1,869	1,870	1,868	1,861	1,859	1,862	1,858	1,835	1,853	1,853
<(Cl-C-H)		117,2	116,8	116,4	116,9	117,4	117,1	118,7	117,9	117,5
<(H-C-Br)	115,66	116,7	116,5	116,9	116,4	116,4	116,6	118,8	117,7	117,4
<(Cl-C-Br)	116,6	120,1	119,8	119,4	120,4	119,3	119,5	120,6	120,3	120,1
D(Br-C-H-Cl)		152,7	150,9	150,1	152,4	150,7	151,0	164,3	157,2	155,0

Continuación Tabla 6.

Parámetros Geométricos	Ref. ^a MP2=FULL/ 6-31G(d,p)	Nivel de teoría					
		CBSQB3	G3B3	G4	G3MP2B3	G4MP2	MP2
		(6-311++G(d,p))					
r(C-H)	1,077	1,080	1,083	1,082	1,083	1,082	1,082
r(C-Cl)	1,700	1,713	1,717	1,710	1,717	1,710	1,701
r(C-Br)	1,869	1,877	1,883	1,872	1,883	1,872	1,863
<(Cl-C-H)		116,6	116,6	116,6	116,6	116,6	116,3
<(H-C-Br)	115,7	116,3	116,0	116,3	116,0	116,3	116,0
<(Cl-C-Br)	116,6	119,8	119,9	119,8	119,9	119,8	119,6
D(Br-C-H-Cl)		150,3	149,9	150,2	149,9	150,2	148,6

^a Referencia (Imrik *et al.*, 2006)

4.2 Frecuencias vibracionales armónicas

Las frecuencias vibracionales para las moléculas CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 y sus radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr han sido calculadas a distintos niveles de teoría. Por otro lado, se han determinado experimentalmente los espectros IR de CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 .

A continuación y en secciones separadas, se comparan y detallan estos resultados.

4.2.1 Frecuencias vibracionales armónicas de CH_2ClBr

En la Tabla 7 se presentan los valores de las frecuencias vibracionales armónicas del CH_2ClBr obtenidos con distintos métodos y los valores experimentales reportados en la literatura. Se observa que hay excelente concordancia entre los valores experimentales y los teóricos. Las desviaciones medias se calcularon mediante la fórmula:

$$\delta = \frac{1}{n_{v_i}} \sum_{i=1}^n |v_i^{cal} - v_i^{exp}| \quad (4.2)$$

donde:

n es el número total de frecuencias,

v_i^{cal} denotan las frecuencias calculadas, y

v_i^{exp} denotan las frecuencias experimentales.

Los diferentes métodos dan resultados bastante aproximados a los datos experimentales cuando se trata de frecuencias media a bajas, mientras que para las frecuencias altas, las calculadas con los distintos métodos son sobreestimadas respecto a las observadas experimentalmente. Esto puede deberse al despreciable efecto de anarmonicidad en el tratamiento teórico y también a la incorporación incompleta de la correlación electrónica y al uso de conjuntos de bases finito. En general, para compensar la sobreestimación de frecuencias vibracionales armónicas se suele utilizar un factor de escala aplicado a las frecuencias (Foresman y Frisch,

1996). Sin embargo, para los modelos utilizados en este trabajo combinados a la base extendida 6-311++G(3df,3pd), los factores de escala son cercanos a 1, por lo que no es necesario efectuar dicho escalado. Algunos métodos compuestos como el G4, G3MP3, incluyen el factor de escala en las diferentes etapas de cálculo.

Tabla 7. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) del CH_2ClBr calculadas a los niveles indicados. En paréntesis se listan las intensidades IR calculadas (en km mol^{-1}).

Ref. ^a	Nivel de teoría						
	6-311++G(3df,3pd)						
Exp.	B3LYP	B98	BMK	O3LYP	M052X	M062X	LCwPBE
228	224 (0,2)	225 (0,2)	230 (0,3)	226 (0,2)	233 (0,2)	230 (0,2)	239 (0,3)
603	591 (40)	605 (36)	643 (22)	602 (38)	634 (36)	634 (29)	667 (16)
728	721 (98)	730 (99)	789 (91)	735 (101)	762 (93)	774 (93)	818 (81)
850	857 (3)	856 (2)	859 (3)	853 (3)	879 (3)	864 (3)	874 (3)
1130	1151 (o)	1149 (0)	1168 (0)	1148 (0)	1180 (0)	1166 (0,2)	1186 (0)
1227	1256 (51)	1253 (50)	1273 (49)	1247 (48)	1289 (51)	1266 (51)	1289 (41)
1407	1453 (0,1)	1449 (0,1)	1468 (0,2)	1439 (0,1)	1487 (0,2)	1465 (0,2)	1471 (1)
2988	3133 (3)	3125 (2)	3150 (0,5)	3125 (3)	3172 (1)	3140 (2)	3180 (2)
3060	3216 (1)	3212 (2)	3239 (5)	3208 (1)	3256 (4)	3225 (3)	3260 (2)
Desv. Media	47	43	66	41	75	60	85

Continuación Tabla 7.

CAM	Nivel de teoría							
	B3LYP	wB97XD	CBSQB3	G3B3	G4	G3MP2B3	G4MP2	MP2*
232 (0,2)	232 (0,2)	222 (0,2)	225 (0,2)	223 (0,2)	225 (0,2)	223 (0,2)	238 (0,2)	
626 (27)	632 (24)	585 (43)	586 (43)	591 (39)	586 (43)	591 (39)	639 (22)	
762 (93)	763 (96)	709 (105)	726 (105)	725 (100)	726 (105)	725 (100)	793 (90)	
869 (3)	872 (3)	852 (4)	858 (3)	853 (3)	858 (4)	853 (3)	877 (3)	
1172 (0)	1161 (0)	1149 (0,1)	1168 (0)	1140 (0)	1168 (0)	1140 (0)	1184 (0)	
1277 (47)	1264 (48)	1255 (60)	1275 (67)	1248 (59)	1275 (67)	1248 (59)	1310 (72)	
1468 (0,3)	1465 (0,3)	1447 (0,1)	1481 (0,4)	1446 (0,1)	1481 (0,4)	1446 (0,1)	1471 (1)	
3159 (2)	3152 (3)	3131 (4)	3152 (5)	3132 (3)	3152 (5)	3132 (3)	3164 (6)	
3240 (2)	3236 (1)	3217 (0,3)	3236 (0)	3219 (1)	3236 (0)	3219 (1)	3245 (0,1)	
Desv. Media	65	62	48	59	44	59	44	78

* El método MP2 se utilizó en combinación con la base 6-311++G(d,p).

^a Referencia (Giorgianni *et al.*, 1986).

Las frecuencias vibracionales calculadas con el método O3LYP/6-311++G(3df,3pd) presentan menor desviación respecto a las frecuencias experimentales para la familia de compuestos estudiados. Por otro lado, las frecuencias vibracionales calculadas con los distintos métodos están en buen acuerdo con otros valores teóricos reportados, los cuales también sobreestiman a frecuencias altas (Seetula, 2003; Lago *et al.*, 2005; Imrik *et al.*, 2006).

En otro estudio, las frecuencias vibracionales anarmónicas calculadas al nivel CCSD(T) HA(MP2) y HA (B3), utilizando la base 6-311++G(2df,p), tienen muy buena aproximación a los datos experimentales, incluso a frecuencias altas (Li *et al.*, 2007).

Por otra parte, se realizó la asignación aproximada de los modos normales de vibración a las frecuencias del CH₂ClBr a partir de la animación de las mismas, y se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd) (en cm⁻¹), intensidades IR (en km mol⁻¹) y las asignaciones aproximadas de los modos para CH₂ClBr.

Frecuencia	Intensidad	Asignación aproximada
226	0,1	Tijera Cl-C-Br
602	37	Estiramiento C-Br
735	101	Estiramiento C-Cl
853	3	Balanceo H-C-H
1148	0	Torsión H-C-H
1247	48	Aleteo H-C-H
1439	0,1	Tijera H-C-H
3125	3	Estiramiento simétrico C-H
3208	1	Estiramiento asimétrico C-H

En la Figura 3 se muestra el espectro IR del CH₂ClBr líquido puro medido experimentalmente en este trabajo y en la Figura 4 el reportado en la literatura (Stein, 2011). Se observarse que el espectro de la Figura 3 está en muy buen acuerdo con los valores experimentales de la Tabla 7 y la Figura 4.

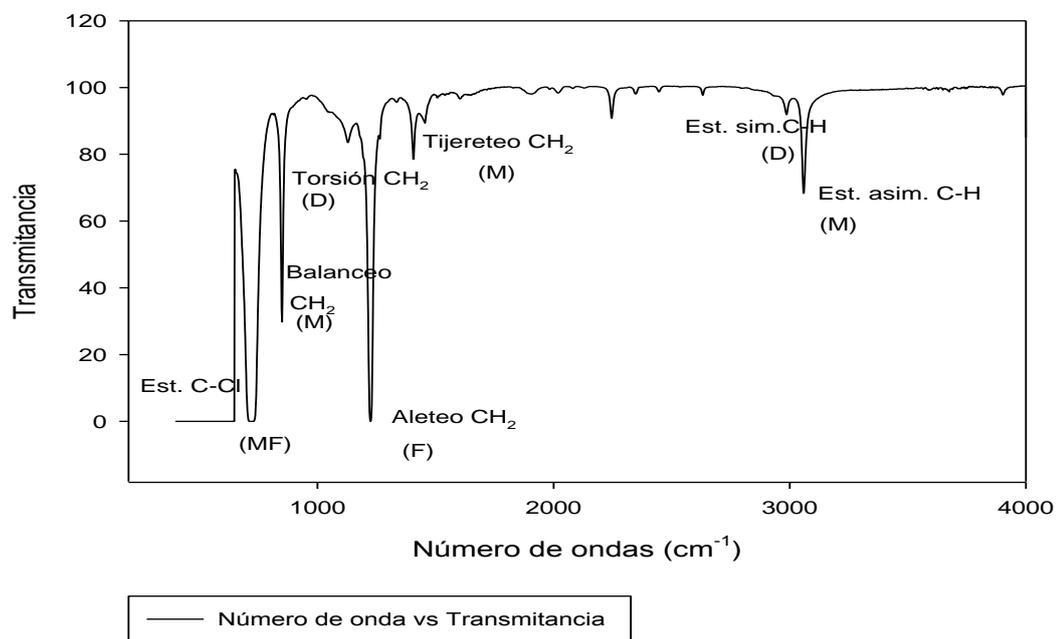


Figura 3. Espectro IR experimental del CH₂ClBr líquido puro medido en este trabajo.

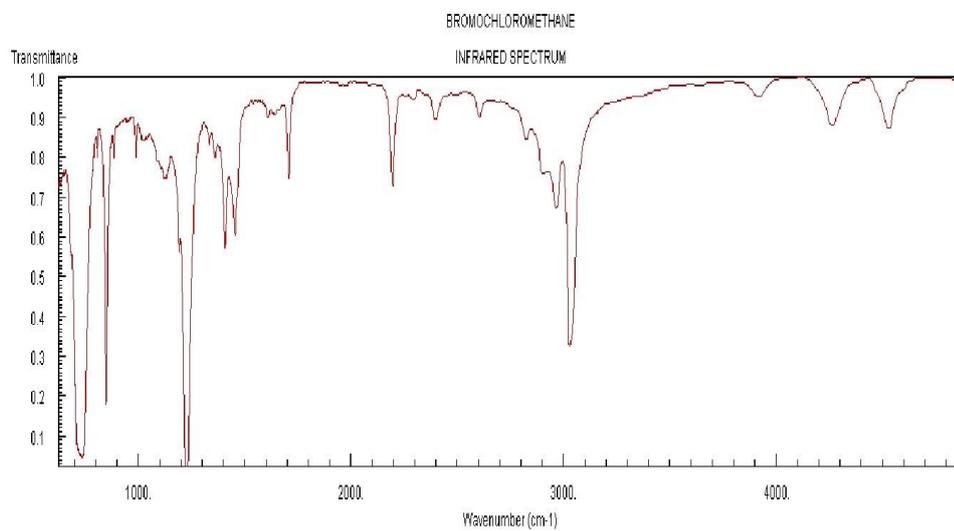


Figura 4. Espectro IR experimental del CH₂ClBr tomado de NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).

En la Figura 3 se indican las bandas correspondientes a los estiramientos simétrico y asimétrico del C-H próximos a 2987 y 3059 cm^{-1} , respectivamente. Dichas frecuencias de estiramiento aparecen a valores más altos que los característicos (estiramiento simétrico y asimétrico de C-H aparecen a 2926 y 2853 cm^{-1}), pues el grupo CH_2 se encuentra en una molécula con átomos de halógenos. Se muestra además la vibración de tijera CH_2 a 1408 cm^{-1} , que concuerda bastante bien con el valor calculado de 1439 cm^{-1} , siendo la región característica de éste, aproximadamente 1465 cm^{-1} .

Las vibraciones de aleteo, torsión y balanceo se indican a 1225, 1134 y 850 cm^{-1} respectivamente (región correspondiente a dichas vibraciones 719 - 1300 cm^{-1}), están próximas a los valores estimados al nivel O3LYP/6-311++G(3df,3pd). Además el estiramiento C-Cl a 727 cm^{-1} (región característica 830-560 cm^{-1}) concuerda con el estimado 735 cm^{-1} .

El estiramiento C-Br ocurre a rangos de frecuencia más bajas que los del grupo C-Cl, como resultado del incremento de la masa atómica (bandas intensas a 680-515 cm^{-1}), siendo el valor estimado 602 cm^{-1} .

Las intensidades son también valores útiles para comparar. Para el bromoclorometano se encuentra que las intensidades calculadas con valores más altos correspondientes a las asignaciones de los modos estiramiento C-Cl y C-Br (101 y 37 km mol^{-1} , respectivamente) concuerdan con la señal muy fuerte para dichos modos del espectro experimental. Así también, en el caso del aleteo CH_2 con una intensidad calculada de 48 km mol^{-1} se corresponde con una señal fuerte en el espectro experimental.

Por otro lado, los demás valores de intensidad calculados correspondientes a los demás modos vibracionales, son inferiores a 3 km mol^{-1} , los cuales se aprecian en el espectro IR experimental con señales de intensidades medias a bajas.

4.2.2 Frecuencias vibracionales armónicas de CHCl₂Br

Las frecuencias vibracionales armónicas del halon CHCl₂Br se calcularon con distintos niveles de teoría y se indican, junto con las intensidades respectivas, en la Tabla 9. Además, se listan los valores experimentales de literatura, así como también sus desviaciones promedios respecto a estos valores.

Tabla 9. Frecuencias vibracionales (en cm⁻¹) del CHCl₂Br calculadas a los niveles indicados. En paréntesis se listan las intensidades IR calculadas (en km mol⁻¹).

Ref. ^a	Nivel de teoría						
	6-311++G(3df,3pd)						
Exp.	B3LYP	B98	BMK	O3LYP	M052X	M062X	LCwPBE
215	213 (0)	213 (0)	218 (0)	213 (0)	226 (0)	223 (0)	226 (0)
220	219 (0,1)	219 (0)	224 (0)	220 (0,1)	230 (0)	226 (0)	234 (0,1)
330	329 (0,1)	330 (0,1)	333 (0,2)	332 (0,1)	342 (0,3)	340 (0,3)	349 (0,2)
597	592 (32)	602 (25)	630 (14)	598 (31)	623 (19)	623 (14)	647 (8)
734	700 (116)	713 (122)	776 (112)	710 (122)	740 (119)	754 (117)	806 (97)
773	736 (145)	748 (143)	817 (123)	748 (150)	796 (127)	809 (127)	849 (112)
1177	1195 (32)	1194 (32)	1226 (32)	1188 (31)	1231 (31)	1221 (32)	1236 (26)
1270	1242 (18)	1235 (18)	1261 (19)	1233 (17)	1277 (17)	1259 (19)	1273 (15)
3028	3192 (3)	3184 (3)	3223 (7)	3182 (3)	3229 (5)	3204 (4)	3237 (4)
Desv. Media	32	29	42	28	39	35	57

Continuación Tabla 9.

CAM	Nivel de teoría							
	B3LYP	wB97XD	CBSQB3	G3B3	G4	G3MP2B3	G4MP2	MP2*
220 (0)	219 (0)	212 (0)	214 (0)	211 (0)	214 (0)	211 (0)	226 (0)	
227 (0)	226 (0)	217 (0,2)	219 (0,1)	217 (0)	219 (0,1)	217 (0)	234 (0)	
339 (0,1)	339 (0,1)	325 (0,1)	329 (0,3)	326 (0,2)	329 (0,3)	326 (0,2)	348 (0,2)	
620 (16)	621 (15)	587 (34)	585 (41)	592 (31)	585 (41)	592 (31)	624 (16)	
748 (111)	751 (114)	693 (125)	699 (129)	705 (124)	699 (129)	705 (124)	768 (115)	
788 (128)	785 (131)	726 (165)	742 (168)	744 (149)	742 (168)	744 (149)	818 (132)	
1221 (30)	1206 (30)	1193 (38)	1205 (42)	1187 (37)	1205 (42)	1187 (37)	1227 (46)	
1263 (17)	1243 (17)	1241 (23)	1267 (26)	1227 (21)	1267 (26)	1227 (21)	1289 (28)	
3216 (4)	3211 (3)	3193 (1)	3208 (0,2)	3183 (2)	3208 (0,2)	3183 (2)	3212 (0,3)	
Desv. Media	33	29	35	32	31	32	31	45

* El método MP2 se utilizó en combinación con la base 6-311++G(d,p).

^a Referencia (Polo *et al.*, 1955)

Al igual que para el bromoclorometano, las frecuencias bajas y medias son bien estimadas por los distintos métodos. Mientras que las frecuencias más altas son sobreestimadas por todos.

Los métodos O3LYP y wB97XD acoplados a la base 6-311++G(3df,3pd), son los que presentan menor desviación de las frecuencias respecto a las experimentales, con desviación media 28 cm^{-1} .

En la Tabla 10, se muestran las Frecuencias vibracionales y las asignaciones de los modos normales característicos para moléculas similares a las estudiadas en este trabajo, con datos tomados del NIST Webbook, citando a (Shimanouchi, 1972).

Tabla 10. Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) y asignaciones de los modos normales característicos de varias especies relacionadas con las sustancias de estudio.

Asig./Especie	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Br ₂	CCl ₂ Br ₂	CCl ₄	CH ₃ Cl	CHCl ₃	CHBr ₃
Tijera. CBr ₂	-	169	154	-	-	-	-
Est. S. C-Br	-	588	380	-	-	-	-
Est. A. C-Br	-	653	683	-	-	-	-
Tors. CCl ₂	-	-	175	110	-	-	-
Alet. CCl ₂	-	-	229	288	-	-	-
Balac. CCl ₂	-	-	262	176	-	-	-
Tijera. CCl ₂	282	-	242	310	-	-	-
Est. S. C-Cl	717	-	733	777	732	-	-
Est. A. C-Cl	758	-	768	908	-	-	-
Balanc. CH ₂	898	812	-	-	-	-	-
Tors. CH ₂	1153	1095	-	-	-	-	-
Alet. CH ₂	1268	1195	-	-	-	-	-
Tijera. CH ₂	1467	1382	-	-	-	1220	1149
Est. S. C-H	2999	3009	-	-	-	-	-
Est. A. C-H	3040	3073	-	-	-	-	-
Est. CH	-	-	-	-	-	3034	3042

Datos tomados del NIST Webbook, citando a (Shimanouchi, 1972).

La asignación aproximada de las frecuencias vibracionales del CHCl₂Br se realizó a partir de la animación de los modos normales y de la comparación con

sustancias similares de la Tabla 10, los cuales se muestran en la Tabla 11. Debe considerarse que las asignaciones dadas en la misma son sólo aproximadas debido a que algunos modos están fuertemente mezclados.

Tabla 11. Frecuencias vibracionales armónicas obtenidas al nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd) (en cm^{-1}), intensidades IR (en km mol^{-1}) y las asignaciones aproximadas de los modos normales para CHCl_2Br .

Frecuencia	Intensidad	Asignación aproximada
213	0	Torsión Cl-C-Cl
220	0,1	Aleteo Cl-C-Br
332	0,1	Tijera Cl-C-Cl
598	31	Estiramiento C-Br
710	122	Estiramiento simétrico C-Cl
748	150	Estiramiento asimétrico C-Cl
1188	31	Tijera H-C-Br
1233	17	Tijera H-C-Cl
3182	3	Estiramiento C-H

Se realizó la medición del espectro IR experimental del CHCl_2Br líquido puro, que se muestra en la Figura 5. El mismo está en muy buen acuerdo con los valores listados en la Tabla 9 y a fin de comparación se presenta en la Figura 6 el espectro IR disponible en la base de datos NIST (Stein, 2011). Al comparar las frecuencias estimadas teóricamente de esta especie con las de otras semejantes dadas en la Tabla 11, se observan similitudes. Por ejemplo, las vibraciones de torsión, aleteo y tijera del CCl_2 en el CHCl_2Br estimadas (213, 220 y 332 cm^{-1} , respectivamente) aparecen en la misma zona que el señalado en los compuestos CCl_2Br_2 y CCl_4 .

Las frecuencias de los estiramientos C-Br y C-Cl estimados son también similares, y éstos se distinguen en el espectro medido con intensidades fuertes. Así también, las vibraciones de tijera H-C-Br y H-C-Cl estimadas (1188 y 1233 cm^{-1} , respectivamente) se indican en el espectro como dos finas bandas intensas a aproximadamente 1169 y 1213 cm^{-1} . Éstas son cercanas a las señaladas para dichos modos en las especies CHBr_3 y CHCl_3 .

Como se mencionó anteriormente, la frecuencia de estiramiento C-H calculada (3182 cm^{-1}) es sobreestimada respecto a los valores encontrados experimentalmente (3020 cm^{-1}) y a los reportados para especies similares como CHCl_3 y CHBr_3 (3034 y 3042 cm^{-1} , respectivamente).

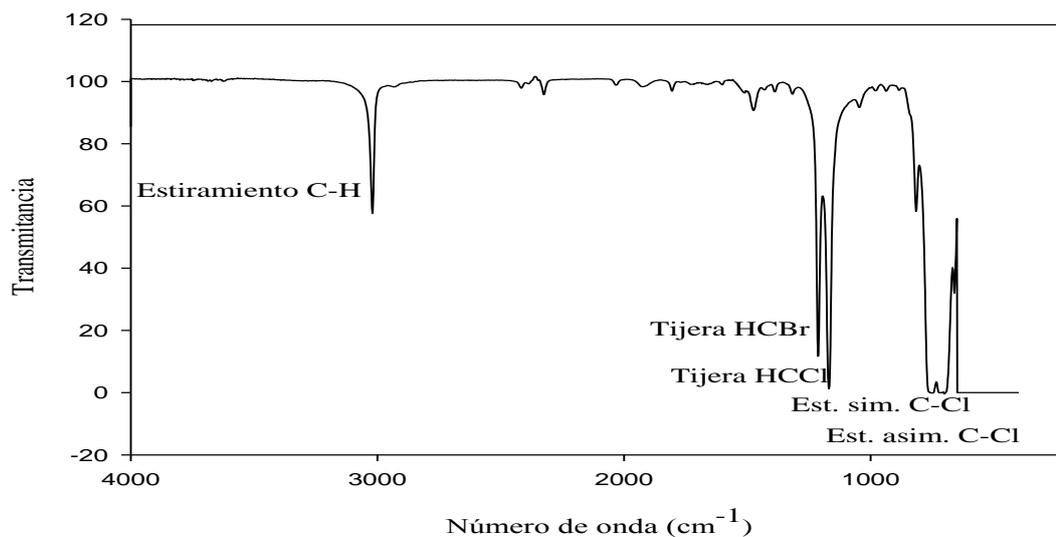


Figura 5. Espectro IR experimental del CHCl_2Br líquido puro medido en este trabajo de tesis.

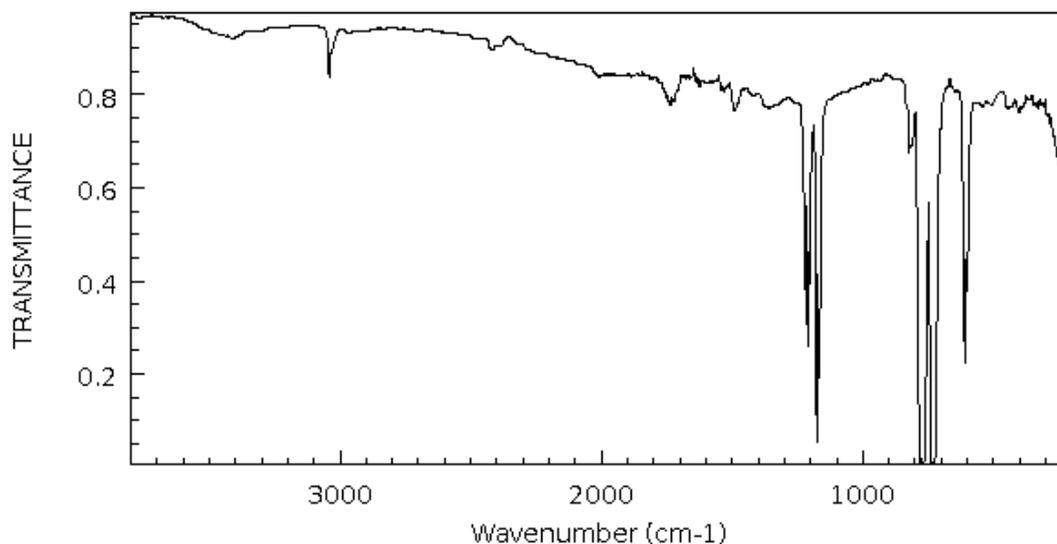


Figura 6. Espectro IR experimental del CHCl_2Br tomado de NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).

Al realizar una comparación del espectro IR del CHCl_2Br , medido en esta investigación, con el espectro disponible en la literatura, se observa en ambos las frecuencias correspondientes a los modos normales indicados en la Figura 5. Ambos espectros están medidos con una resolución de 4 cm^{-1} . Sin embargo, en el primero (determinado en este trabajo) se realizó una medición del espectro IR del compuesto CHCl_2Br puro en estado líquido, utilizando el accesorio ATR (Reflectancia Total Atenuada), mientras que el disponible en la literatura, mostrado en la Figura 6, fue medido en estado gaseoso (50 mmHg diluido a una presión total de 600 mmHg con N_2); PERKIN-ELMER 225.

El espectro infrarrojo de una especie dada depende del estado físico de la muestra. Por lo general, cuando se comparan espectros realizados en diferentes fases, las variaciones en las frecuencias de absorción de grupo normalmente son pequeñas. Sin embargo, la apariencia general y la complejidad del espectro resultan afectadas.

Respecto a las intensidades obtenidas, se encuentra que los valores calculados para los modos de estiramiento C-Br, simétrico C-Cl y asimétrico C-Cl (31, 122 y 150, respectivamente) son altos y concuerdan con las señales muy fuertes observadas a las frecuencias correspondientes en el espectro IR experimental. Además, en el caso de los modos de tijera H-C-Br y H-C-Cl, las intensidades calculadas dan valores relativamente altos de 31 y 17, correspondiéndose a señales de intensidad fuerte en el espectro IR experimental.

Los demás valores de intensidades calculadas son menores a 3 km mol^{-1} . Lo que está en buen acuerdo con la señal débil a media observada para el estiramiento C-H en el espectro experimental.

4.2.3 Frecuencias vibracionales armónicas de CHClBr_2

Las frecuencias vibracionales armónicas del CHClBr_2 , calculados a distintos niveles de teoría se listan en la Tabla 12. Al igual que en el caso de las demás moléculas estudiadas, los métodos teóricos utilizados permiten una buena estimación de las frecuencias vibracionales armónicas, principalmente para frecuencias medias y

bajas, encontrándose una sobre estimación a frecuencias altas, con respecto a los datos experimentales.

Tabla 12. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) del CHClBr_2 calculadas a los niveles indicados. En paréntesis se listan las intensidades IR calculadas (en km mol^{-1}).

Ref. ^a Frec.	Nivel de teoría						
	6-311++G(3df,3pd)						
Exp.	B3LYP	B98	BMK	O3LYP	M052X	M062X	LCwPBE
168	163 (0)	164 (0)	169 (0)	163 (0)	176 (0)	175 (0)	175 (0)
201	198 (0,1)	199 (0)	201 (0)	199 (0,1)	209 (0)	204 (0)	211 (0,1)
279	278 (0,1)	279 (0)	286 (0,1)	281 (0)	295 (0)	293 (0)	297 (0,1)
569	560 (9)	567 (7)	586 (5)	565 (0)	587 (6)	587 (4)	605 (3)
659	629 (124)	650 (124)	711 (105)	638 (9)	679 (121)	696 (109)	752 (80)
750	724 (124)	733 (124)	798 (104)	735 (129)	776 (114)	787 (111)	830 (93)
1146	1169 (38)	1169 (37)	1208 (33)	1162 (129)	1205 (35)	1195 (35)	1212 (28)
1192	1217 (21)	1213 (21)	1238 (21)	1209 (36)	1251 (20)	1235 (21)	1252 (17)
3021	3199 (5)	3189 (5)	3224 (9)	3189 (20)	3230 (8)	3199 (6)	3242 (6)
Desv. Media	34	28	44	29	43	39	61

Continuación Tabla 12.

CAM	Nivel de teoría							
	B3LYP	wB97XD	CBSQB3	G3B3	G4	G3MP2B3	G4MP2	MP2*
170 (0)	170 (0)	163(0)	166 (0)	163 (0)	166 (0)	163 (0)	173 (0)	
205 (0)	205 (0)	197 (0,1)	199 (0)	197 (0)	199 (0)	197 (0)	211 (0)	
288 (0)	288 (0)	275 (0)	276 (0,1)	277 (0,1)	276 (0,1)	277 (0,1)	292 (0)	
582 (5)	584 (5)	556 (9)	553 (11)	559 (9)	553 (11)	559 (9)	585 (5)	
687 (102)	698 (103)	620 (130)	617 (138)	633 (127)	617 (138)	633 (127)	698 (101)	
772 (109)	772 (112)	712 (138)	728 (141)	728 (126)	728 (141)	728 (126)	795 (111)	
1196 (34)	1180 (35)	1169 (41)	1173 (46)	1164 (42)	1173 (46)	1164 (42)	1195 (50)	
1240 (20)	1224 (20)	1218 (25)	1236 (29)	1205 (24)	1236 (29)	1205 (24)	1264 (31)	
3222 (6)	3215 (5)	3199 (2)	3215 (1)	3191 (3)	3215 (1)	3191 (3)	3212 (1)	
Desv. Media	38	35	38	40	31	40	31	45

* El método MP2 se utilizó en combinación con la base 6-311++G(d,p).

^a Referencia (Polo *et al.*, 1955)

Los métodos B98 y O3LYP en combinación con el conjunto de bases 6-311++G(3df,3pd) presentan menor desviación respecto a los datos experimentales disponibles en la literatura, los mismos se listan en la Tabla 12. Las frecuencias vibracionales armónicas y las intensidades IR del CHClBr_2 , calculadas al nivel O3LYP/6-311++G(3df,3pd), y las asignaciones de frecuencias se listan en la Tabla 13.

Se verificaron algunas de las asignaciones por comparación con espectros IR de especies relacionadas que aparecen en la literatura, listadas en la Tabla 10. En los casos en los cuales los modos están fuertemente mezclados, las asignaciones se realizaron considerando sólo los movimientos que contribuyen en mayor medida. En general, se observa un buen acuerdo entre las frecuencias calculadas en esta investigación y las experimentales reportadas para otras especies similares.

Tabla 13. Frecuencias vibracionales armónicas obtenidas al nivel O3LYP/6-311++G(3df,3pd) (en cm^{-1}), intensidades IR (en km mol^{-1}) y las asignaciones aproximadas de los modos para CHClBr_2 .

Frecuencia	Intensidad	Asignación aproximada
163	0	Tijera Br-C-Br
199	0,1	Tijera Cl-C-Br
281	0	Umbrela
565	9	Estiramiento simétrico C-Br
638	129	Estiramiento asimétrico C-Br
735	129	Estiramiento C-Cl
1162	36	Tijera H-C-Br
1209	20	Tijera H-C-Cl
3189	4	Estiramiento C-H

La frecuencia vibracional estimada de tijera CBr_2 (163cm^{-1}) es similar a la indicada para CH_2Br_2 (169 cm^{-1}). En la vibración tijera ClCBr las frecuencias calculadas y experimentales del CHClBr_2 de literatura son similares. Además, las frecuencias de estiramiento simétrico y asimétrico del CBr_2 están en razonable acuerdo con las verificadas en CH_2Br_2 y CCl_2Br_2 . Para el estiramiento C-Cl (735 cm^{-1}) se observa también un gran acuerdo entre esta molécula y CH_3Cl (732 cm^{-1}).

Estos estiramientos se identifican con fuertes bandas acopladas en el espectro experimental. Las frecuencias vibracionales armónicas estimadas de tijera HCX (1162 y 1209 cm^{-1}) se corresponden con las dos bandas fuertes encontradas en el espectro experimental (1144 y 1190 cm^{-1}). Sin embargo, la frecuencia de estiramiento C-H, está sobreestimada respecto al valor experimental medido (3020 cm^{-1}) y a lo encontrado en especies similares como CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , y CHBr_3 (3040, 3073 y 3042 cm^{-1} , respectivamente).

El conjunto de resultados está en buen acuerdo con las frecuencias fundamentales observadas en la medición experimental del espectro IR para el CHClBr_2 en estado líquido puro, que se presenta en la Figura 7. Además, en la Figura 8 se muestra el espectro IR del mismo, tomado de la literatura (Stein, 2011).

La banda ancha de absorción observada en la región cercana a 3500 cm^{-1} del espectro IR medido en este trabajo (Figura 7) podría deberse a la presencia de moléculas de agua en la muestra, pues aparecen en la región típicamente asignada a la vibración O-H del agua. Esto podría deberse a que las mediciones fueron realizadas tomando la muestra del frasco original, sin ningún tratamiento de purificación adicional.

Respecto a las intensidades calculadas, principalmente las correspondientes a las frecuencias que aparecen en el rango del espectro experimental, se encuentra que, para el estiramiento C-Br y C-Cl los valores son altos (para ambos 129 km mol^{-1}), lo cual está en buen acuerdo con las muy fuertes señales observadas en el espectro experimental a la misma región de frecuencia.

Los modos de tijera H-C-Br y H-C-Cl, dan valores relativamente altos de intensidades teóricas (36 y 20 km mol^{-1} , respectivamente), los cuales se muestran con señales fuertes y finas en el espectro experimental. Además, para el estiramiento C-H, el valor calculado de intensidad es pequeño, lo cual concuerda con la señal de intensidad media presente en el espectro a la frecuencia correspondiente a dicho modo.

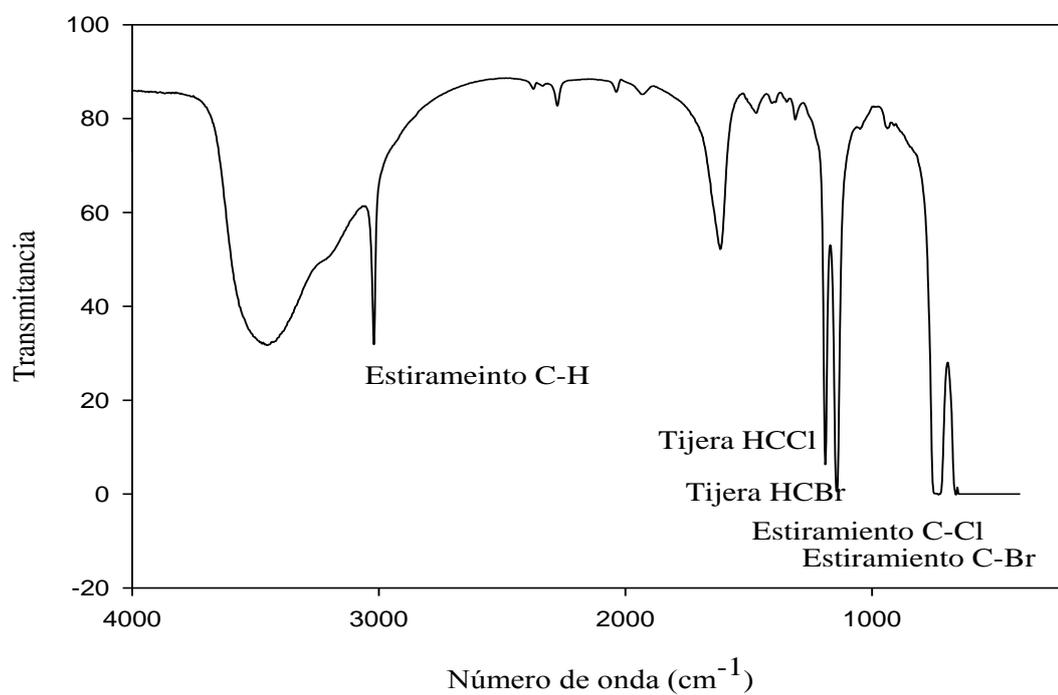


Figura 7. Espectro IR experimental del CHClBr_2 líquido puro medido en este trabajo.

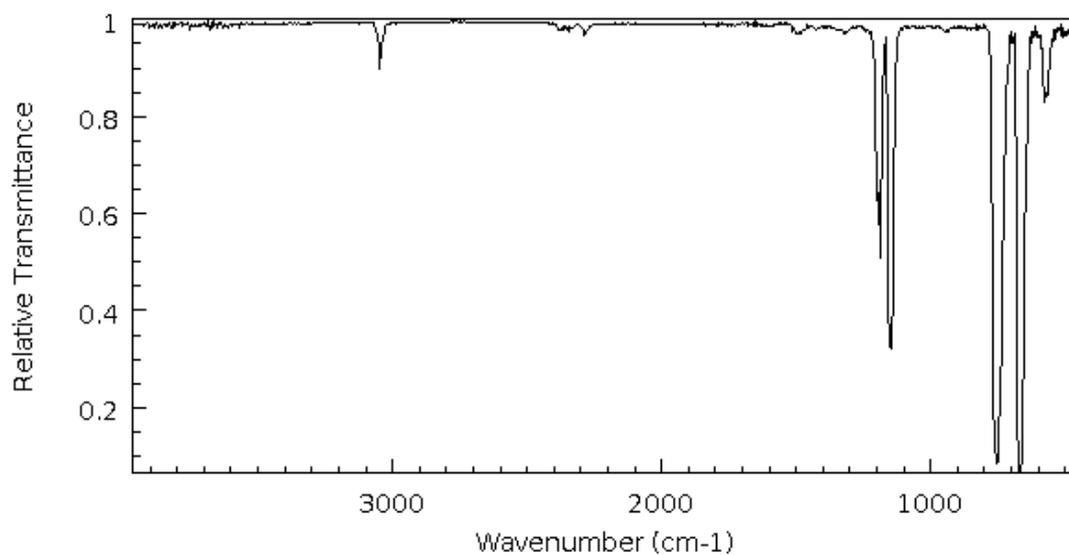


Figura 8. Espectro IR experimental del CHClBr_2 tomado de NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).

4.2.4 Frecuencias vibracionales armónicas de los radicales CH₂Cl, CHCl₂ y CHClBr

Las frecuencias vibracionales armónicas de los radicales CH₂Cl, CHCl₂ y CHClBr calculadas a distintos niveles de teoría se muestran en las Tablas 14, 15 y 16, respectivamente. No existen muchos datos experimentales para su comparación, lo cual es razonable, considerando la existencia transitoria de los radicales. En vista que estos datos son esenciales para la estimación de las contribuciones vibracionales a propiedades termodinámicas, se han hecho varias estimaciones aproximadas para frecuencias desconocidas. Están disponibles en la literatura, frecuencias calculadas con métodos *ab initio* de alto nivel.

Tabla 14. Frecuencias vibracionales (en cm⁻¹) del radical CH₂Cl calculadas a los niveles indicados. En paréntesis se listan las intensidades IR calculadas (en km mol⁻¹)

Ref.	Nivel de teoría							
	6-311++G(3df,3pd)							
^a Exp.	^b Calc	B3LYP	B98	BMK	O3LYP	M052X	M062X	LCwPBE
402	200	220 (68)	165 (69)	212 (73)	195 (65)	220 (74)	138 (61)	316 (70)
827	821	837 (31)	843 (30)	872 (30)	860 (30)	878 (30)	852 (36)	899 (31)
	986	999 (0,1)	995 (0,1)	980 (0,1)	995 (0,1)	1014 (0,1)	1000 (0,1)	1011 (0,1)
1391	1393	1414 (10)	1409 (10)	1406 (10)	1404 (9)	1443 (9)	1427 (10)	1431 (6)
	3056	3174 (6)	3167 (6)	3191 (3)	3168 (7)	3219 (5)	3187 (5)	3224 (5)
	3197	3328 (0,2)	3324 (0,3)	3358 (3)	3320 (0)	3373 (1)	3339 (1)	3372 (1)

Continuación Tabla 14.

Nivel de teoría							
CAM							
B3LYP	wB97XD	CBSQB3	G3B3	G4	G3MP2B3	G4MP2	MP2*
274 (70)	108 (70)	167 (79)	44 (89)	82 (65)	159 (87)	135 (64)	267 (78)
863 (32)	862 (32)	825 (34)	836 (38)	833 (34)	837 (38)	834 (34)	879 (42)
1008 (0,1)	1020 (0,1)	997 (1)	1011 (0,3)	989 (0)	1015 (0,3)	990 (0)	1048 (0,2)
1428 (8)	1435 (9)	1410 (10)	1438 (15)	1407 (13)	1439 (15)	1408 (13)	1475 (14)
3196 (5)	3192 (7)	3167 (7)	3203 (7)	3180 (6)	3199 (7)	3179 (6)	3231 (9)
3347 (1)	3347 (0,1)	3322 (0,1)	3352 (0,4)	3336 (0)	3347 (1)	3334 (0)	3384 (0)

^a Referencia (Jacox, 2003), datos de frecuencias experimentales. ^b Referencia (Schwartz *et al.*, 2003), frecuencias calculadas al nivel QCISD/6-311G (d) con un factor de escala 0,955.

* El método MP2 se utilizó en combinación con la base 6-311++G(d,p).

Tabla 15. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) del radical CHCl_2 calculadas a los niveles indicados. En paréntesis se listan las intensidades IR calculadas (en km mol^{-1})

Ref.	Nivel de teoría							
	6-311++G(3df,3pd)							
^a Exp.	^b Calc.	B3LYP	B98	BMK	O3LYP	M052X	M062X	LCwPBE
-	301	304 (1)	304 (1)	301 (1)	307 (1)	309 (1)	305 (1)	271 (4)
-	496	422 (25)	457 (24)	523 (23)	431 (24)	443 (25)	470 (22)	334 (25)
-	740	752 (9)	758 (10)	783 (12)	764 (9)	781 (10)	773 (11)	798 (9)
902	884	879 (163)	883 (162)	924 (152)	901 (162)	929 (153)	917 (160)	977 (150)
1226	1245	1238 (38)	1234 (38)	1254 (43)	1234 (37)	1264 (42)	1256 (42)	1265 (43)
-	3114	3230 (0,4)	3220 (1)	3250 (2)	3224 (0,3)	3285 (1)	3267 (1)	3303 (1)

Continuación Tabla 15.

Nivel de teoría							
CAM							
B3LYP	wB97XD	CBSQB3	G3B3	G4	G3MP2B3	G4MP2	MP2*
306 (4)	305 (3)	301 (1)	305 (1)	300 (1)	305 (1)	300 (1)	322 (0)
377 (25)	383 (25)	454 (28)	481 (28)	470 (21)	481 (28)	470 (21)	574 (19)
772 (9)	768 (9)	747 (12)	755 (17)	753 (14)	755 (17)	753 (14)	796 (15)
923 (150)	914 (154)	860 (186)	877 (189)	875 (173)	877 (189)	875 (173)	938 (186)
1255 (43)	1238 (41)	1239 (41)	1267 (46)	1226 (42)	1267 (46)	1226 (42)	1314 (51)
3262 (1)	3249 (0,4)	3222 (1)	3248 (2)	3225 (1)	3248 (2)	3225 (1)	3273 (2)

Referencia ^a (Jacox, 2003), datos de frecuencias experimentales. ^b(Schwartz *et al.*, 2003), frecuencias calculadas al nivel QCISD/6-311G (d) con factor de escala 0,955.

* El método MP2 se utilizó en combinación con la base 6-311++G(d,p).

Las frecuencias armónicas para los radicales CH_2Cl y CHCl_2 disponibles en la literatura fueron estimadas al nivel QCISD/6-311G(d) y multiplicadas por un factor de escala de 0,955 para compensar que las frecuencias armónicas obtenidas mediante métodos *ab initio* son, por lo general, mayores que los valores experimentales en aproximadamente 5%, debido en parte a la consideración de un campo de fuerza armónico (Schwartz *et al.*, 2003).

Al igual que las demás moléculas estudiadas, los métodos utilizados permiten una buena estimación de frecuencias vibracionales armónicas, principalmente de frecuencias medias. Sin embargo, la frecuencia experimental de 402 cm^{-1} del radical CH_2Cl es mucho mayor que los valores calculados con los

distintos métodos, el cual se puede considerar como un caso anormal, como resultado del potencial de inversión anarmónico de este modo (Schwartz *et al.*, 2003). Para frecuencias altas existe una sobreestimación con respecto a los datos teóricos y algunos experimentales de especies similares disponibles.

Los resultados de frecuencias armónicas calculadas del radical CHCl_2 a los distintos niveles muestran una buena estimación para frecuencias bajas e intermedias, comparadas con los datos teóricos y experimentales disponibles; mientras que las frecuencias altas son sobreestimadas respecto a los datos teóricos calculados al nivel QCISD/6-311G (d) con un factor de escala 0,955 (Schwartz *et al.*, 2003), con diferencias mayores a 100 cm^{-1} .

Tabla 16. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) del radical CHClBr calculadas a los niveles indicados. En paréntesis se listan las intensidades IR calculadas (en km mol^{-1})

Ref. ^a Exp.	Nivel de teoría						
	6-311++G(3df,3pd)						
	B3LYP	B98	BMK	O3LYP	M052X	M062X	LCwPBE
-	245 (1)	244 (1)	244 (1)	247 (1)	249 (1)	247 (1)	225 (25)
-	412 (25)	441 (24)	487 (23)	418 (24)	468 (25)	452 (22)	271 (7)
-	663 (9)	673 (10)	695 (12)	673 (9)	689 (10)	687 (11)	702 (8)
866	847 (163)	851 (162)	887 (152)	866 (162)	882 (153)	878 (160)	943 (130)
1196	1210 (38)	1207 (38)	1221 (43)	1206 (37)	1232 (42)	1223 (42)	1239 (48)
-	3226 (0,4)	3215 (1)	3244 (2)	3219 (0,3)	3277 (1)	3244 (1)	3303 (1)

Continuación Tabla 16.

CAM	Nivel de teoría						
	B3LYP	wB97XD	CBSQB3	G3B3	G4	G3MP2B3	G4MP2
249 (4)	249 (3)	242 (1)	244 (1)	242 (1)	244 (1)	242 (1)	258 (0,3)
353 (25)	356 (25)	444 (28)	448 (28)	450 (21)	448 (28)	450 (21)	534 (19)
679 (9)	683 (9)	661 (12)	657 (17)	669 (14)	657 (17)	669 (14)	702 (15)
890 (150)	882 (154)	828 (186)	841 (189)	845 (173)	841 (189)	845 (173)	898 (186)
1228 (43)	1222 (41)	1213 (41)	1232 (46)	1204 (42)	1232 (46)	1204 (42)	1280 (51)
3261 (1)	3247 (0,4)	3217 (1)	3241 (2)	3222 (1)	3241 (2)	3222 (1)	3265 (2)

^a Referencia (Jacox, 2003), datos experimentales de frecuencias.

* El método MP2 se utilizó en combinación con la base 6-311++G(d,p).

Los datos de frecuencias vibracionales calculadas a distintos niveles de teoría para el radical CHClBr (Tabla 16) muestran una buena concordancia respecto a los datos experimentales disponibles y a otras estimaciones teóricas con el método *ab initio* MP2 disponibles en la literatura (Seetula, 2003; Imrik *et al.*, 2006). Sin embargo, las frecuencias altas de estiramiento C-H son también sobreestimadas respecto a los datos teóricos de literatura, con diferencias cercanas a 100 cm^{-1} . Para el radical CHClBr, al comparar los distintos métodos empleados, se observa que hay una variación considerable en los valores obtenidos de la segunda frecuencia, las cuales varían entre 271 y 534 cm^{-1} .

Al comparar los resultados de frecuencias calculadas mediante los métodos empleados en esta investigación con datos experimentales disponibles, se observa que, en general, el método O3LYP acoplado a la base 6-311++G(3df,3pd) es uno de los que presenta menor desviación. Por lo tanto, los valores para las frecuencias vibracionales armónicas e intensidades de los radicales CH₂Cl, CHCl₂ y CHClBr que se recomiendan, son las obtenidas a este nivel de teoría y se presentan en las Tablas 17, 18 y 19, respectivamente. Además, se presentan las asignaciones aproximadas de los modos normales de vibración determinadas, observando la animación de las frecuencias y por comparación con moléculas similares.

Tabla 17. Frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd) (en cm^{-1}), intensidades IR (en km mol^{-1}) y las asignaciones aproximadas de los modos para el radical CH₂Cl.

Frecuencia	Intensidad	Asignación aproximada
195	65	Deformación fuera del plano
860	30	Estiramiento C-Cl
995	0,1	Balanceo H-C-H
1404	9	Tijera H-C-H
3168	7	Estiramiento simétrico C-H
3320	0	Estiramiento asimétrico C-H

Las asignaciones están en buen acuerdo con las registradas en la base de datos NIST para este radical, aunque como se mencionó anteriormente, las

frecuencias de deformación fuera del plano y estiramiento C-H son las que presentan diferencias razonables respecto a los valores típicos de dichos movimientos.

Respecto a las intensidades teóricas obtenidas para el radical clorometilo, se puede resaltar el valor relativamente alto para el estiramiento C-Cl, con el cual se esperaría una señal de intensidad fuerte en el espectro; mientras que las intensidades para los modos de balanceo y tijera CH₂ y estiramiento CH, tienen valores medios a bajos, indicando señales medias y débiles en el espectro experimental, lo cual concuerda con lo observado en el espectro IR del CH₂ClBr (Figura 3) para dichos modos.

Tabla 18. Frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd) (en cm⁻¹), intensidades IR (en km mol⁻¹) y las asignaciones aproximadas de los modos para el radical CHCl₂.

Frecuencia	Intensidad	Asignación aproximada
307	1	Tijera Cl-C-Cl
431	24	H fuera del plano
764	9	Estiramiento simétrico C-Cl
901	162	Estiramiento asimétrico C-Cl
1234	37	Tijera H-C-Cl
3224	0,3	Estiramiento C-H

Las asignaciones de estiramiento asimétrico CCl₂ y vibración de tijera H-C-Cl en el radical diclorometilo, están en buen acuerdo con lo reportado en la literatura (Jacox, 2003). Las frecuencias de estiramiento simétrico C-Cl se encuentran en la región correspondiente a dicho movimiento, teniendo en cuenta los datos para compuestos similares de la Tabla 10. Por otro lado, las frecuencias de vibración de tijera CCl₂ y de estiramiento C-H, son algo mayores que los encontrados en otros compuestos.

En cuanto a las intensidades calculadas para este radical, se observa un valor elevado para el modo estiramiento asimétrico C-Cl, el cual concuerda bastante bien con la señal muy fuerte observada en el espectro IR del CHCl₂Br para dicho modo; mientras que para el estiramiento simétrico, el valor calculado es mucho menor.

Por otro lado, la intensidad calculada para el modo tijera H-C-Cl, de valor relativamente alto, indicaría una señal fuerte, lo cual coincide con lo observado en los espectros experimentales de CHCl_2Br y CHClBr_2 (Figura 6 y 7, respectivamente) para dicho modo.

El valor de intensidad bajo calculado para el estiramiento C-H es menor que los calculados para este modo en los halones mencionados, por lo que se esperaría una señal más débil que los encontrados en sus espectros experimentales.

Tabla 19. Frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd) (en cm^{-1}), intensidades IR (en km mol^{-1}) y las asignaciones aproximadas de los modos para el radical CHClBr .

Frecuencia	Intensidad	Asignación aproximada
247	0,3	Tijera Br-C-Cl
418	23	H fuera del plano
673	15	Estiramiento C-Br
866	141	Estiramiento C-Cl
1206	46	Tijera H-C-X
3219	1	Estiramiento C-H

Las asignaciones de los distintos modos se realizaron de forma aproximada, ya que en algunos casos es una combinación de movimientos en los que se consideraron aquellos más resaltantes. De esta forma, se puede verificar que las asignaciones aproximadas para el radical CHClBr corresponden en buena medida a las regiones en que ocurren dichas vibraciones para moléculas similares.

Los datos de frecuencias observadas disponibles para el radical CHClBr , tanto para el estiramiento C-Cl y el movimiento de tijera H-C-X (866 y 1196 cm^{-1} , respectivamente) que se muestran en la Tabla 16, son bien estimadas por el nivel O3PYP/6-311++G(3df,3pd).

Al analizar las intensidades calculadas para radical bromoclorometilo, cabe resaltar el alto valor obtenido para el estiramiento C-Cl, que está en buen acuerdo con el calculado para el halon CHClBr_2 y la muy fuerte señal observada en el espectro del mismo en la Figura 7. El valor de intensidad calculado para el modo

tijera H-C-X, es algo más elevado que los teóricos obtenidos para los halones CHCl_2Br y CHClBr_2 , se esperaría que tenga una señal fuerte, como se observa en los espectros experimentales de estos halones (Figuras 5 y 7) para dicho modo; mientras que la intensidad calculada para el estiramiento C-H tiene un valor bajo, esperándose una señal más débil que los observados en los espectros de los halones mencionados.

4.3 Termoquímica

La entalpía de formación estándar de un compuesto permite estimar su estabilidad y es de gran utilidad en la realización de cálculos termodinámicos. Cuanto mayor es la energía liberada en su formación ($\Delta H_f^\circ < 0$) mayor será la estabilidad del mismo, ya que se necesitará más energía para descomponerlo.

En esta investigación se calcularon las entalpías de formación de los halones CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 y los radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr , para lo cual se emplearon los funcionales B3LYP, B98, BMK, O3LYP, M05-2X, M06-2X, LCwPBE, CAMB3LYP, wB97XD con el conjunto de base 6-311++G(3df,3pd), los métodos compuestos CBSQBS, G3B3, G4, G3MP2B3, G4MP2, G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y el método *ab initio* MP2 acoplado a la base 6-311++G(d,p). Las entalpías de formación estándar se estimaron aplicando dos métodos diferentes: cálculo de energías de atomización totales y esquemas de reacciones isodésmicas.

4.3.1 Entalpías de Formación determinadas a partir del cálculo de Energías de Atomización totales

Se estimaron las entalpías de formación mediante el cálculo de energías de atomización totales, aplicando corrección de spin órbita como se explicó anteriormente; para lo cual se utilizaron los valores indicados en la Tabla 20 (Curtiss *et al.*, 2000) de entalpías de formación a 0 K para los átomos de C, H, Cl y Br, al igual que las correcciones térmicas ($H^\circ_{298} - H^\circ_0$) para transformar las entalpías de formación a 0 K, $\Delta H_{f,0}$ a las correspondientes a 298 K, $\Delta H_{f,298}$.

Tabla 20. Entalpías de formación a 0 K y correcciones térmicas para átomos.

Elemento	^a $\Delta H_{f,0}$ (kcal/mol)	^a $H^\circ_{298} - H^\circ_0$ (kcal/mol)
H	51,63±0,001	1,01
C	169,98±0,1	0,25
Cl	28,59±0,001	1,10
Br	28,18±0,014	2,93

^aRef. (Ochterski, 2000)

En la Tabla 21, se presentan los valores obtenidos para las entalpías de formación a 298 K de los compuestos CH₂ClBr, CHCl₂Br, CHClBr₂, utilizando distintos niveles de teoría. Los valores de literatura que se presentan en las Tablas (Sander *et al.*, 2011) son los recomendados hasta el momento.

Tabla 21. Entalpías de formación (kcal/mol) calculadas a 298 K para los halones CH₂ClBr, CHCl₂Br, CHClBr₂, a partir de energías de atomización totales.

Nivel de teoría	CH₂ClBr	CHCl₂Br	CHClBr₂
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-13,1	-11,1	-3,4
B98/6-311++G(3df,3pd)	-17,1	-19,2	-11,1
BMK/6-311++G(3df,3pd)	-19,0	-22,2	-11,6
O3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-16,3	-14,9	-5,9
M05-2X/6-311++G(3df,3pd)	-19,4	-22,4	-13,6
M06-2X/6-311++G(3df,3pd)	-17,8	-20,6	-9,7
LC-wPBE/6-311++G(3df,3pd)	-14,7	-16,7	-7,8
CAMB3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-14,2	-12,7	-3,7
wB97-XD/6-311++G(3df,3pd)	-19,6	-19,5	-10,2
CBS-QB3	-17,5	-19,9	-10,8
G3B3	-10,5	-12,0	-0,5
G4	-10,5	-12,0	-0,1
G3MP2B3	-11,1	-13,0	-1,1
G4MP2	-11,1	-13,7	-0,7
G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-10,9	-13,5	-1,1
MP2/6-311++G(d,p)	0,5	-4,5	2,8
Referencias	-10,4 ±0,5 ^a	-12,0 ±0,5 ^b	1,0 ^b

^a(Sander *et al.*, 2011), ^b(Shuman *et al.*, 2008)

El valor experimental recomendado en la Tabla de la NASA para CH_2ClBr es $-10,4 \pm 0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Sander *et al.*, 2011), obtenido mediante un estudio de fotoionización disociativa, utilizando energías de ionización y entalpías de formación experimentales de halometanos (Lago *et al.*, 2005). Además, han obtenido $\Delta H_{f,298}$ de $-10,7 \pm 2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ utilizando un esquema de aditividad de enlace conteniendo interacciones de dos o tres enlaces (Kudchadker y Kudchadker, 1978). Otro valor disponible de $\Delta H_{f,298}$ es $-11,5 \pm 1,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, calculado utilizando reacciones de hidrogenación e isodésmicas con métodos *ab initio*. Si bien estos valores de entalpía de formación del CH_2ClBr , disponibles en la literatura, presentan buen acuerdo, también se dispone de un valor con marcada diferencia de ellos, $\Delta H_{f,298}$ de $-5 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ reportado en el NIST Webbook citando a Skorobogatov *et al.* (1996).

De acuerdo a los resultados indicados en la Tabla 21, se encuentra buen acuerdo entre los valores obtenidos en este trabajo para CH_2ClBr con los métodos G3B3, G4, G3MP2B3, G4MP2 y G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y los reportados en la literatura, de los cuales las $\Delta H_{f,298}$ calculadas con los niveles de teoría G3B3 y G4 muestran un mejor acuerdo con el valor recomendado $-10,4 \pm 0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Sander *et al.*, 2011). Sin embargo, los demás métodos dan resultados bastante dispersos. Se puede notar que los DFT dan valores bastante más negativos que el valor experimental.

Con respecto al CHCl_2Br , un valor de su entalpía de formación a 298 K disponible es $-11,7 \pm 2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, estimado mediante la utilización de un esquema de aditividad de enlace conteniendo interacciones de dos o tres enlaces (Kudchadker y Kudchadker, 1978; Sander *et al.*, 2011). Más recientemente, se ha reportado el valor experimental $-12,0 \pm 0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, determinado mediante la utilización de energías de ionización y entalpías de formación experimentales de halometanos (Shuman *et al.*, 2008). Los resultados de $\Delta H_{f,298}$ para el CHCl_2Br derivados en este trabajo, utilizando energías de atomización calculadas con los distintos niveles de teoría empleados, indican que los métodos B3LYP y CAMB3LYP, acoplados a la base 6-311++G(3df,3pd) y los métodos compuestos G3B3 y G4, arrojan valores similares a los resultados experimentales.

Por otro lado, un valor de entalpía de formación a 298 K del CHClBr_2 registrada en la literatura es de $2,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, estimado mediante la utilización del esquema de aditividad de enlace conteniendo interacciones de dos o tres enlaces (Kudchadker y Kudchadker, 1978; Sander *et al.*, 2011). El valor experimental reportado más recientemente es de $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, obtenido mediante la utilización de energías de ionización y entalpías de formación experimentales de halometanos (Shuman *et al.*, 2008). Teniendo en cuenta los resultados de entalpía de formación del CHClBr_2 calculados mediante energías de atomización totales con los distintos niveles de teoría listados en la Tabla 21, se encuentra una marcada discrepancia de los mismos, principalmente los funcionales de la densidad utilizados, que arrojan resultados bastante diferentes del dato experimental disponible en la literatura.

En contrapartida, se distinguen algunos métodos que tienen menor desviación, como los métodos compuestos G3B3, G4, G3MP2B3, G4MP2 y G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) utilizados. En particular, una muy buena concordancia se obtiene con los métodos G3B3y G4. Esto es razonable, dado el buen rendimiento de los métodos anteriormente señalados para la estimación de la energética de compuestos. No obstante, al igual que los datos disponibles en la literatura, los resultados son todavía variados.

En la Tabla 22, se presentan los valores obtenidos para las entalpías de formación de los radicales CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr utilizando distintos niveles de teoría. El valor experimental dado para la $\Delta H_{f,298}$ de CH_2Cl es $28,0 \pm 0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Seetula, 1996; Sander *et al.*, 2011), obtenido mediante la utilización de energías de activación de reacción directa e inversa y entalpías de formación tabuladas de otras especies de reacción. Además, han estimado la $\Delta H_{f,298}$ de $28,0 \pm 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ utilizando esquema de reacciones isodésmicas, al nivel de teoría QCISD(T)/6-311+G(3df,2 p) (Schwartz *et al.*, 2003). Otros valores disponibles de $\Delta H_{f,298}$ son $29,0$ y $28,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, calculados al nivel de teoría CCSD(T)/IB[(DT)] sin y con corrección empírica, respectivamente (Lazarou *et al.*, 2002). Los datos de entalpía de formación disponibles tienen valores próximos entre sí.

Al evaluar los resultados obtenidos de entalpías de formación del radical

CH₂Cl, en general, se encuentra buen acuerdo con el valor experimental reportado para el mismo. Sin embargo, los métodos compuestos son los que presentan menor desviación, y se pueden resaltar los métodos G3B3, G3MP2B3 y G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd), por la buena aproximación de la $\Delta H_{f,298}$ del radical CH₂Cl.

Tabla 22. Entalpías de formación (kcal/mol) calculadas a 298 K para los radicales CH₂Cl, CHCl₂, CHClBr, a partir de energías de atomización totales.

Nivel de teoría	CH ₂ Cl	CHCl ₂	CHClBr
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	25,6	20,8	28,7
B98/6-311++G(3df,3pd)	25,1	16,4	24,5
BMK/6-311++G(3df,3pd)	24,2	15,0	25,1
O3LYP/6-311++G(3df,3pd)	22,4	16,2	25,3
M05-2X/6-311++G(3df,3pd)	24,3	15,6	24,8
M06-2X/6-311++G(3df,3pd)	25,3	16,3	27,2
LC-wPBE/6-311++G(3df,3pd)	24,5	16,0	25,0
CAMB3LYP/6-311++G(3df,3pd)	24,8	19,7	30,3
wB97-XD/6-311++G(3df,3pd)	24,5	15,6	24,9
CBS-QB3	25,9	17,2	24,1
G3B3	27,9	22,3	34,1
G4	26,3	21,0	33,3
G3MP2B3	27,5	21,3	33,4
G4MP2	26,8	19,6	32,4
G3MP2// B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	27,9	21,4	34,3
MP2/6-311++G(d,p)	43,4	34,6	41,9
Referencias	28,0 ±0,7 ^a	21,3 ±0,7 ^a	34,2±1,4 ^b

Ref. (Seetula, ^a1996; ^b2003)

La entalpía de formación experimental del radical CHCl₂, disponible en la literatura es de 21,3 ± 0,7 kcal mol⁻¹, obtenido mediante la utilización de energías de activación de reacción directa e inversa y entalpías de formación tabuladas de otras especies de reacción (Seetula, 1996; Sander *et al.*, 2011). Otro valor de $\Delta H_{f,298}$ reportado es 21,8 kcal mol⁻¹ estimado mediante un estudio isodésmico al nivel de teoría QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) (Schwartz *et al.*, 2003), además de los calculados al nivel de teoría CCSD(T)/IB[(DT)], sin y con corrección empírica, de 25,4 y 23,1 kcal mol⁻¹, respectivamente (Lazarou *et al.*, 2002). Otros valores reportados

anteriormente son $22,3 \pm 2,0$ kcal mol⁻¹ (Holmes y Lossing, 1988) y 23 ± 2 kcal mol⁻¹ (DeMore *et al.*, 1997).

De acuerdo a los resultados de $\Delta H_{f,298}$ del radical CHCl₂, se encuentra que la mayoría de los funcionales de la densidad utilizados dan valores menores que el experimental reportado, excepto el método B3LYP que concuerda apreciablemente con el dato experimental.

Por otro lado, los métodos compuestos utilizados arrojan valores semejantes al experimental, especialmente cabe destacar la excelente aproximación que dan los métodos G4, G3MP2B3 y G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

Con respecto al radical CHClBr, el valor experimental recomendado por Seetula (2003), de la entalpía de formación a 298 K es de $34,2 \pm 1,4$ kcal mol⁻¹, obtenido utilizando las energías de activación de las reacciones directa e inversa en la segunda ley para calcular el cambio de entalpía de reacción y posterior determinación de la entalpía de formación a partir de la $\Delta H_{r,298}$ y valores de entalpías de formación tabuladas de otras especies de reacción (Seetula, 2003; Sander *et al.*, 2011).

Más recientemente, se obtuvo una $\Delta H_{f,298}$ de $33,5 \pm 1,0$ kcal mol⁻¹, utilizando parámetros cinéticos experimentales (Imrik *et al.*, 2006), además han estimado una $\Delta H_{f,298}$ de $36,0$ kcal mol⁻¹ (Lazarou *et al.*, 2002) mediante el nivel de teoría CCSD(T)/IB[(DT)].

Según se indica en la Tabla 22, los valores obtenidos de $\Delta H_{f,298}$ con los distintos funcionales de la densidad utilizados combinados con el conjunto de base 6-311++G(3df,3pd), son menores que el experimental. En particular, se observan diferencias que van desde 3,9 hasta 9,7 kcal mol⁻¹ para el CAMB3LYP/6-311++G(3df,3pd) y B98/6-311++G(3df,3pd), respectivamente; mientras que la mayor desviación es de 10,2 kcal mol⁻¹ con el método CBS-QB3.

Sin embargo, los demás métodos compuestos empleados, como G3B3, G4, G3MP2B3, G4MP2 y G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd), dan muy buena

concordancia con los datos experimentales, con desviaciones menores a 2 kcal mol^{-1} . Se puede concluir que de los métodos mecano-cuánticos utilizados en este trabajo, el G3B3 y el G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) dan el mejor acuerdo con el dato experimental.

4.3.2 Entalpías de formación determinadas a partir de reacciones isodésmicas

Como se explicó en el Capítulo 3, el uso de esquemas de las reacciones isodésmicas para la estimación de entalpías de formación estándar es habitualmente empleado. Se mencionó además que, en estas reacciones se mantienen el número y tipo de enlace a ambos lados de la reacción, por lo cual proporcionan muy buenos resultados como consecuencia favorable de la cancelación de errores sistemáticos inherentes a los métodos de cálculo.

En esta investigación, se estimaron las entalpías de formación de los compuestos CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 con distintos niveles de teoría, para lo cual se plantearon cuatro reacciones isodésmicas para cada compuesto de interés, utilizando especies cuyas entalpías de formación eran conocidas y con error pequeño. En las estimaciones se han empleado valores de entalpías de formación tabuladas de especies químicas que intervienen en las reacciones, con errores inferiores a 2 kcal mol^{-1} . (Sander *et al.*, 2011).

Las reacciones isodésmicas planteadas y los resultados obtenidos de las entalpías de formación de CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 se muestran en las Tablas 23, 24 y 25, respectivamente. En esta serie de tablas se presentan las reacciones isodésmicas empleadas para cada halon en estudio, así como también las entalpías de reacción y las entalpías de formación calculadas a partir ellas.

Tabla 23. Entalpías de las reacciones isodérmicas y entalpías de formación en kcal mol⁻¹ a 298 K de la especie CH₂ClBr.

Reacciones Isodérmicas										
1. CH ₂ ClBr + CH ₄ → CH ₃ Cl + CH ₃ Br					3. CH ₂ ClBr + CHCl ₃ → CCl ₄ + CH ₃ Br					
2. CH ₂ ClBr + CH ₃ Cl → CH ₂ Cl ₂ + CH ₃ Br					4. CH ₂ ClBr + CH ₂ Cl ₂ → CHCl ₃ + CH ₃ Br					
Reac.	B3LYP		B98		BMK		O3LYP		M05-2X	
	<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>	
	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$
1	-0,7	-9,7	-0,7	-9,7	-0,9	-9,5	-0,5	-9,9	-0,8	-9,7
2	-0,8	-11,0	-0,9	-11,0	-0,9	-11,0	-0,8	-11,0	-1,1	-10,8
3	5,7	-12,7	5,4	-12,3	5,3	-12,2	6,3	-13,3	4,3	-11,2
4	0,9	<u>-11,5</u>	1,4	<u>-11,9</u>	1,4	<u>-12,0</u>	1,7	<u>-12,3</u>	0,7	<u>-11,3</u>
Prom.		-11,2		-11,2		-11,2		-11,6		-10,8

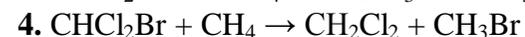
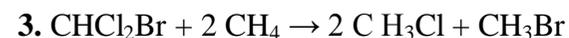
Reac.	M06-2X		LC-wPBE		CAMB3LYP		wB97XD		CBS-QB3	
	<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>	
	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$								
1	-0,7	-9,7	-0,8	-9,6	-0,8	-9,7	-0,8	-9,7	-0,5	-9,9
2	-0,9	-10,9	-1,0	-10,9	-0,9	-10,9	-0,9	-10,9	-1,8	-10,0
3	4,4	-11,3	4,8	-11,7	5,4	-12,3	5,2	-12,2	1,4	-8,4
4	0,8	<u>-11,3</u>	1,1	<u>-11,6</u>	1,3	<u>-11,9</u>	1,2	<u>-11,8</u>	-1,0	<u>-9,5</u>
Prom.		-10,8		-11,0		-11,2		-11,1		-9,5

Continuación Tabla 23.

Reac.	G3B3		G4		G3MP2B3		G4MP2		G3MP2//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		MP2 6-311++G(d,p)	
	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$						
1	0,5	-11,0	0,4	-10,9	0,4	-10,9	0,3	-10,8	0,6	-11,0	0,5	-10,9
2	-0,8	-11,1	-3,5	-8,3	-0,8	-11,0	-0,7	-11,1	-0,9	-11,0	-0,8	-11,0
3	2,2	-9,2	2,6	-9,5	2,6	-9,6	3,2	-10,1	2,5	-9,3	3,0	-10,0
4	-0,1	<u>-10,4</u>	3,0	<u>-13,5</u>	0,02	<u>-10,6</u>	0,3	<u>-10,8</u>	-0,1	<u>-10,5</u>	-0,2	<u>-10,4</u>
Prom.		-10,4		-10,6		-10,5		-10,7		-10,4		-10,6

Tabla 24. Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación en kcal mol⁻¹ a 298 K de la especie CHCl₂Br.

Reacciones Isodésmicas



Reac.	B3LYP		B98		BMK		O3LYP		M05-2X	
	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$								
1	-1,3	-12,4	-1,4	-12,0	-1,3	-12,4	-1,3	-12,4	-3,1	-9,1
2	5,2	-14,0	4,9	-13,7	4,8	-13,6	5,8	-14,6	3,5	-12,3
3	-3,4	-8,8	-3,4	-8,8	-3,7	-8,5	-3,3	-8,9	-3,1	-9,1
4	-3,6	<u>-10,1</u>	-3,5	<u>-10,3</u>	-3,6	<u>-10,0</u>	-3,6	<u>-10,0</u>	-3,3	<u>-10,3</u>
Prom.		-11,3		-11,2		-11,1		-11,5		-10,2

Continuación Tabla 24.

Reac.	M06-2X		LC-wPBE		CAMB3LYP		wB97XD		CBS-QB3	
	<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>			
	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$								
1	-1,6	-12,1	-1,5	-12,2	-1,5	-12,2	-1,5	-12,2	-3,1	-10,6
2	3,7	-12,6	4,2	-13,0	4,8	-13,6	4,7	-13,5	0,1	-9,0
3	-2,9	-9,3	-3,3	-8,9	-3,5	-8,7	-3,3	-8,9	-1,3	-10,9
4	-3,1	<u>-10,5</u>	-3,5	<u>-10,1</u>	-3,6	<u>-10,0</u>	-3,5	<u>-10,1</u>	-2,6	<u>-11,0</u>
Prom.		-11,1		-11,0		-11,1		-11,2		-10,4

Reac.	G3B3		G4		G3MP2B3		G4MP2		G3MP2//B3LYP/ <u>6-311++G(3df,3pd)</u>		MP2 <u>6-311++G(d,p)</u>	
	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$						
1	-1,2	-12,5	-1,0	-12,7	-1,3	-12,5	-1,1	-12,6	-1,4	-12,4	-1,4	-12,3
2	1,8	-10,6	5,1	-13,9	2,2	-11,0	2,8	-11,6	2,0	-10,8	2,5	-11,3
3	0,8	-13,0	0,4	-12,6	0,4	-12,6	-0,02	-12,2	0,7	-12,9	0,6	-12,8
4	-0,6	<u>-13,1</u>	-3,6	<u>-10,0</u>	-0,8	<u>-12,8</u>	-1,1	<u>-12,5</u>	-0,7	<u>-12,9</u>	-0,7	<u>-12,9</u>
Prom.		-12,3		-12,3		-12,2		-12,2		-12,2		-12,3

Tabla 25. Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación en kcal mol⁻¹ a 298 K de la especie CHClBr₂.

Reacciones Isodésmicas										
1. CHClBr ₂ + CH ₄ → CH ₂ Br ₂ + CH ₃ Cl					3. CHClBr ₂ + CHCl ₃ → CH ₂ Br ₂ + CCl ₄					
2. CHClBr ₂ + 2 CH ₃ → 2 CH ₂ Br + CH ₃ Cl					4. CHClBr ₂ + CH ₃ Br → CHBr ₃ + CH ₃ Cl					
	B3LYP		B98		BMK		O3LYP		M05-2X	
	<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>	
Reac.	ΔH ^o _{r,298}	ΔH ^o _{f,298}	ΔH ^o _{r,298}	ΔH ^o _{f,298}	ΔH ^o _{r,298}	ΔH ^o _{f,298}	ΔH ^o _{r,298}	ΔH ^o _{f,298}	ΔH ^o _{r,298}	ΔH ^o _{f,298}
1	-3,2	2,3	-3,2	2,3	-3,4	2,5	-3,3	2,4	-3,0	2,1
2	-14,4	7,3	-15,1	8,0	-14,2	7,1	-16,0	8,9	-12,5	5,4
3	3,2	-0,6	3,0	-0,4	2,8	-0,2	3,6	-0,9	2,1	0,5
4	1,6	<u>0,8</u>	1,4	<u>1,0</u>	1,2	<u>1,1</u>	1,5	<u>0,9</u>	2,0	<u>0,3</u>
Prom.		2,5		2,7		2,6		2,8		2,1
	M06-2X		LC-wPBE		CAMB3LYP		wB97XD		CBS-QB3	
	<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>	
Reac.	ΔH ^o _{r,298}	ΔH ^o _{f,298}	ΔH ^o _{r,298}	ΔH ^o _{f,298}	ΔH ^o _{r,298}	ΔH ^o _{f,298}	ΔH ^o _{r,298}	ΔH ^o _{f,298}	ΔH ^o _{r,298}	ΔH ^o _{f,298}
1	-2,8	1,9	-3,1	2,3	-3,3	2,4	-3,2	2,3	-0,9	0,02
2	-11,5	4,4	-13,8	6,8	-14,4	7,3	-15,0	7,9	-8,4	1,3
3	2,4	0,2	2,5	0,2	2,9	-0,3	2,8	-0,2	1,0	-1,6
4	1,6	<u>0,8</u>	1,5	<u>0,9</u>	1,5	<u>0,8</u>	1,4	<u>0,9</u>	2,9	<u>-0,5</u>
Prom.		1,8		2,6		2,6		2,7		0,6

Continuación Tabla 25.

Reac.	G3B3		G4		G3MP2B3		G4MP2		G3MP2//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		MP2 6-311++G(d,p)	
	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$						
1	-0,2	-0,7	-3,5	2,6	-0,5	-0,4	-0,8	-0,1	-0,4	-0,5	-0,5	-0,4
2	-8,0	0,9	-9,1	2,0	-8,3	1,2	-9,9	2,8	-8,6	1,5	-6,3	-0,8
3	1,5	1,1	-1,3	3,9	1,6	1,0	2,1	0,6	1,5	1,1	2,0	0,6
4	1,0	<u>1,4</u>	0,7	<u>1,6</u>	1,1	<u>1,3</u>	0,8	<u>1,5</u>	1,2	<u>1,1</u>	1,0	<u>1,3</u>
Prom.		0,7		2,5		0,8		1,2		0,8		0,2

Cabe destacar que a pesar de que todos los valores calculados para las entalpías de reacción $\Delta H_{r,298}$ son diferentes, esto no se manifiesta en las $\Delta H_{f,298}$ debido a la cancelación de errores. Resumiendo los valores obtenidos para CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 , se presentan en la Tablas 26 las entalpías de formación promedio generadas por los respectivos esquemas de reacciones isodésmicas a los distintos niveles de teoría empleados.

Teniendo en cuenta los resultados para el CH_2ClBr presentados en la Tabla 23, se observa que los valores de $\Delta H_{f,298}$ obtenidos para las cuatro reacciones isodésmicas son muy próximos entre sí. Es importante resaltar que, el método de reacciones isodésmicas permite lograr valores $\Delta H_{f,298}$ homogéneos entre todos los métodos de cálculo utilizados, ya sean del funcional de la densidad o *ab initio* compuestos.

Al comparar el dato experimental disponible $-10,4 \pm 0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ con las estimaciones de los métodos DFT acoplados a la base extendida 6-311++G++(3df,3pd), se encuentra que éstas son algo inferiores; en tanto que, los métodos *ab initio* originan valores más próximos al valor reportado y con menores desviaciones, como es de esperarse, pues, se sabe que estos métodos dan resultados termoquímicos muy confiables.

La Tabla 26 resume los valores de las entalpías de formación promedio a 298 K obtenidos para los tres halones con los distintos métodos de cálculo.

En la Tabla 24, se muestran las reacciones isodésmicas planteadas y los resultados obtenidos para el halon CHCl_2Br . De esta tabla y de la Tabla 26, se puede visualizar que los valores obtenidos con los distintos métodos de cálculo son bastante aproximados entre sí. Además, estos resultados están en buen acuerdo con el valor experimental reportado, obtenido por método indirecto de $-12,0 \pm 0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ y los valores calculados mediante el procedimiento energías de atomización totales con métodos *ab initio*. Esto indica la importancia de utilizar métodos computacionales de alto nivel, a fin de obtener resultados satisfactorios mediante el procedimiento de energías de atomización total.

Al hacer un análisis diferenciado de los funcionales de la densidad empleados se encuentra que las $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ obtenidas (y sus desviaciones respectivas con el valor experimental) son algo superiores a los valores encontrados por los métodos *ab initio*, y además, las estimaciones con los métodos *ab initio* compuestos son muy buenas y con bajas desviaciones respecto al valor experimental. Se debe mencionar que, si bien los métodos compuestos utilizados dan valores con excelente similitud entre sí, el método CBS-QB3 da valores diferentes, lo cual coincide con lo observado en el procedimiento de energías de atomización total.

Tabla 26. Valores promedio de las entalpías de formación (kcal/mol) calculadas a 298 K para CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 , a partir de los respectivos esquemas de reacciones isodésmicas (Tablas 23, 24 y 25).

Nivel de teoría	CH_2ClBr	CHCl_2Br	CHClBr_2
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-11,2	-11,3	2,5
B98/6-311++G(3df,3pd)	-11,2	-11,2	2,7
BMK/6-311++G(3df,3pd)	-11,2	-11,1	2,6
O3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-10,6	-11,5	2,8
M05-2X/6-311++G(3df,3pd)	-10,8	-10,2	2,1
M06-2X/6-311++G(3df,3pd)	-10,8	-11,1	1,8
LC-wPBE/6-311++G(3df,3pd)	-11,0	-11,0	2,6
CAMB3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-11,2	-11,1	2,6
wB97-XD/6-311++G(3df,3pd)	-11,1	-11,2	2,7
CBS-QB3	-9,5	-10,4	0,6
G3B3	-10,4	-12,3	0,7
G4	-10,6	-12,3	2,5
G3MP2B3	-10,5	-12,2	0,8
G4MP2	-10,7	-12,2	1,2
G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-10,4	-12,2	0,8
MP2/6-311++G(d,p)	-10,6	-12,3	0,2
Referencias	$-10,4 \pm 0,5^a$	$-12,0 \pm 0,5^b$	$1,0^b$

^a(Sander *et al.*, 2011), ^b(Shuman *et al.*, 2008)

Las reacciones isodésmicas, entalpías de reacción y entalpías de formación del CHClBr_2 calculadas con distintos niveles de teoría se muestran en la Tabla 25. Se presenta un sumario de las $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ promedio a los distintos niveles de teoría en la Tabla 26. De acuerdo a estos resultados, se puede observar que los distintos métodos utilizados permiten estimaciones bastante aproximadas entre sí, lo cual constituye una diferencia respecto a los resultados correspondientes a los cálculos de energías de atomización totales. Si bien se encuentran pequeñas diferencias entre los valores de las $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ calculadas a partir de las reacciones isodésmicas planteadas en los distintos métodos, las entalpías de formación promedio están en bastante buen acuerdo con el valor reportado de $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Shuman *et al.*, 2008).

Cabe destacar que, los métodos que presentan menores desviaciones de $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, obtenidas a partir de las cuatro reacciones planteadas, son el funcional M06-2X acoplado a la base 6-311++G(3df,3pd), los métodos compuestos utilizados y el MP2/6-311++G(d,p). Puede distinguirse que, el halon conteniendo dos átomos de Bromo (CHClBr_2), posee una entalpía de formación mayor (más positivo) que los demás halones estudiados; mientras que los otros dos halones tienen valores de entalpías muy similares, con diferencias de 2 kcal mol^{-1} .

En general, las desviaciones encontradas en los cálculos de entalpías de formación de los tres halones estudiados mediante el procedimiento de reacciones isodésmicas están dentro del error contemplado para dichos cálculos y este procedimiento ha demostrado ser apropiado para la estimación de datos termoquímicos de las moléculas estudiadas CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 .

Por otro lado, para los radicales, se ha realizado el mismo procedimiento. Las reacciones isodésmicas planteadas y los resultados obtenidos para los radicales CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr se detallan en las Tablas 27, 28 y 29, respectivamente. Se emplearon distintos niveles de teoría para estimar las $\Delta H_{r,298}$ de las reacciones indicadas y el posterior cálculo de las $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ de los radicales de interés, utilizando entalpías de formación tabuladas de las demás especies intervinientes (Sander *et al.*, 2011). Para el planteamiento de las reacciones, también se usaron especies cuyas entalpías de formación son bien conocidas y con bajo error.

Tabla 27. Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación en kcal mol⁻¹ a 298 K del radical CH₂Cl.

Reacciones Isodésmicas										
1. CH ₂ Cl + CH ₄ → CH ₃ Cl + CH ₃					3. CH ₂ Cl + CH ₂ Cl ₂ → CHCl ₃ + CH ₃					
2. CH ₂ Cl + CH ₃ Cl → CH ₂ Cl ₂ + CH ₃					4. CH ₂ Cl + CH ₂ Cl ₂ → CCl ₃ + CH ₄					
Reac.	B3LYP		B98		BMK		O3LYP		M05-2X	
	<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>	
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$
1	6,9	26,4	6,3	27,0	5,1	28,2	6,9	26,4	5,8	27,5
2	6,7	25,3	6,2	25,7	5,2	26,7	6,7	25,3	5,5	26,4
3	9,2	24,0	8,4	24,8	7,4	25,8	9,2	24,0	7,3	25,9
4	-5,6	<u>27,5</u>	-4,8	<u>26,7</u>	-3,8	<u>25,7</u>	-5,6	<u>27,5</u>	-4,0	<u>25,9</u>
Prom.		25,8		26,0		26,6		25,8		26,4

Reac.	M06-2X		LC-wPBE		CAMB3LYP		wB97XD		CBS-QB3	
	<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>	
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$								
1	5,0	28,3	5,9	27,4	6,1	27,2	6,3	27,0	5,5	27,8
2	4,8	27,1	5,8	26,1	6,0	25,9	6,1	25,8	4,2	27,7
3	6,5	26,7	7,8	25,4	8,2	25,0	8,3	24,9	4,9	28,3
4	-4,4	<u>26,3</u>	-4,6	<u>26,5</u>	-4,5	<u>26,4</u>	-4,8	<u>26,7</u>	-6,6	<u>28,5</u>
Prom.		27,1		26,4		26,1		26,1		28,1

Continuación Tabla 27.

Reac.	G3B3		G4		G3MP2B3		G4MP2		G3MP2//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		MP2 6-311++G(d,p)	
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$						
1	4,5	28,8	5,6	27,7	4,9	28,4	5,7	27,6	5,1	28,2	3,9	29,4
2	3,8	27,4	1,6	30,3	3,7	28,2	4,7	27,3	3,7	28,3	2,6	29,3
3	4,5	28,7	8,2	25,0	4,5	28,7	5,7	27,5	4,4	28,8	3,3	29,9
4	-6,2	<u>28,1</u>	-3,9	<u>25,8</u>	-6,0	<u>27,9</u>	-7,0	<u>28,9</u>	-6,2	<u>28,1</u>	-5,2	<u>27,1</u>
Prom.		28,2		27,2		28,3		27,8		28,4		28,9

Tabla 28. Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación en kcal mol⁻¹ a 298 K del radical CHCl₂.

Reacciones Isodésmicas.

1. CHCl₂ + CH₄ → CH₂Cl₂ + CH₃
2. CHCl₂ + CH₃Cl → CHCl₃ + CH₃

3. CHCl₂ + CH₂Cl₂ → CCl₄ + CH₃
4. CHCl₂ + CHCl₃ → CCl₃ + CH₂Cl₂

Reac.	B3LYP 6-311++G(3df,3pdp)		B98 6-311++G(3df,3pdp)		BMK 6-311++G(3df,3pdp)		O3LYP 6-311++G(3df,3pdp)		M05-2X 6-311++G(3df,3pdp)	
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$
1	9,8	20,4	10,2	19,9	8,3	21,8	11,4	18,7	8,9	21,2
2	12,3	17,7	12,3	17,7	10,7	19,4	13,7	16,4	10,5	19,6
3	18,9	16,1	18,6	16,4	16,8	18,2	20,8	14,2	15,8	19,1
4	-3,0	<u>21,9</u>	-3,0	<u>21,9</u>	-2,9	<u>21,8</u>	-3,4	<u>22,3</u>	-2,4	<u>21,2</u>
Prom.		19,0		19,0		20,3		17,9		20,3

Continuación Tabla 28.

Reac.	M06-2X		LC-wPBE		CAMB3LYP		wB97XD		CBS-QB3	
	<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>			
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$								
1	8,3	21,9	9,8	20,4	9,9	20,3	10,2	19,9	8,9	21,2
2	9,8	20,3	11,7	18,4	12,0	18,1	12,2	17,8	8,4	21,6
3	15,1	19,8	17,4	16,6	18,3	16,6	18,4	16,6	11,6	23,3
4	-2,6	<u>21,5</u>	-2,7	<u>21,5</u>	-2,8	<u>21,6</u>	-2,9	<u>21,7</u>	-2,6	<u>21,5</u>
Prom.		20,9		19,2		19,2		19,0		21,9

Reac.	G3B3		G4		G3MP2B3		G4MP2		G3MP2//B3LYP/ <u>6-311++G(3df,3pd)</u>		MP2 <u>6-311++G(d,p)</u>	
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$						
1	8,2	22,0	6,3	23,8	8,0	22,2	9,5	20,6	8,2	22,0	6,5	23,7
2	7,5	22,5	9,1	20,9	7,5	22,5	9,5	20,6	7,5	22,5	5,8	24,2
3	10,6	24,4	15,0	19,9	11,0	24,0	13,3	21,6	10,8	24,1	9,7	25,3
4	-2,4	<u>21,3</u>	-5,7	<u>24,6</u>	-2,5	<u>21,4</u>	-3,1	<u>22,0</u>	-2,4	<u>21,3</u>	-2,0	<u>20,9</u>
Prom.		22,6		22,3		22,5		21,2		22,5		23,5

Tabla 29. Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación en kcal mol⁻¹ a 298 K del radical CHClBr.

Reacciones Isodésmicas										
1. CHClBr + CH ₄ → CH ₃ Cl + CH ₂ Br					3. CHClBr + CH ₂ Cl ₂ → CHCl ₃ + CH ₂ Br					
2. CHClBr + CH ₃ Cl → CH ₂ Cl ₂ + CH ₂ Br					4. CHClBr + CH ₃ Br → CHBr ₂ + CH ₃ Cl					
Reac.	B3LYP		B98		BMK		O3LYP		M05-2X	
	<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>	
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$
1	3,9	35,7	3,8	35,7	3,0	36,6	4,6	35,0	3,2	36,4
2	3,7	34,4	3,7	34,4	3,0	35,1	4,3	33,8	2,9	35,3
3	6,1	33,3	5,9	33,5	5,3	34,1	6,8	32,6	4,7	34,8
4	1,5	<u>32,7</u>	0,7	<u>35,5</u>	0,7	<u>33,6</u>	1,5	<u>32,8</u>	2,3	<u>31,9</u>
Prom.		34,0		34,8		34,9		33,6		34,6

Reac.	M06-2X		LC-wPBE		CAMB3LYP		wB97XD		CBS-QB3	
	<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>		<u>6-311++G(3df,3pdp)</u>	
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$								
1	3,4	36,2	3,7	35,8	3,7	35,9	3,8	35,7	3,5	34,8
2	3,2	35,0	3,6	34,6	3,6	34,6	3,7	34,5	3,5	34,7
3	4,9	34,6	5,6	33,8	5,8	33,6	5,8	33,6	4,2	35,2
4	1,6	<u>32,6</u>	1,6	<u>32,6</u>	1,6	<u>32,6</u>	0,7	<u>33,5</u>	3,2	<u>31,0</u>
Prom.		34,6		34,2		34,2		34,3		33,9

Continuación Tabla 29.

Reac.	G3B3		G4		G3MP2B3		G4MP2		G3MP2//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		MP2 6-311++G(d,p)	
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$						
1	4,3	35,2	4,7	34,9	4,2	35,4	4,6	34,9	4,3	35,3	3,7	35,8
2	3,0	35,1	0,7	37,4	2,9	35,2	3,8	34,4	2,8	35,3	2,4	35,7
3	3,7	35,7	7,3	32,2	3,7	35,7	4,8	34,7	3,6	35,8	3,1	36,4
4	1,2	<u>33,1</u>	1,1	<u>33,2</u>	1,1	<u>33,1</u>	1,1	<u>33,2</u>	1,2	<u>33,0</u>	1,1	<u>33,1</u>
Prom.		34,8		33,03		34,9		34,3		34,9		35,3

En la Tabla 30, se presenta un resumen de las entalpías de formación promedio para los tres radicales de interés, determinadas con los distintos métodos utilizados en este trabajo.

Tabla 30. Valores promedio de las entalpías de formación a 298 K (kcal/mol) calculadas a partir de esquemas de reacciones isodérmicas para los radicales CH₂Cl, CHCl₂, CHClBr.

Nivel de teoría	CH ₂ Cl	CHCl ₂	CHClBr
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	25,8	19,0	34,0
B98/6-311++G(3df,3pd)	26,0	19,0	34,8
BMK/6-311++G(3df,3pd)	26,6	20,3	34,9
O3LYP/6-311++G(3df,3pd)	25,8	17,9	33,6
M05-2X/6-311++G(3df,3pd)	26,4	20,3	34,6
M06-2X/6-311++G(3df,3pd)	27,1	20,9	34,6
LC-wPBE/6-311++G(3df,3pd)	26,4	19,2	34,2
CAMB3LYP/6-311++G(3df,3pd)	26,1	19,2	34,2
wB97-XD/6-311++G(3df,3pd)	26,1	19,0	34,3
CBS-QB3	28,1	21,9	33,9
G3B3	28,2	22,6	34,8
G4	27,2	22,3	34,4
G3MP2B3	28,3	22,5	34,9
G4MP2	27,8	21,2	34,3
G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	28,4	22,5	34,9
MP2/6-311++G(d,p)	28,9	23,5	35,3
Referencias	28,0±0,7 ^a	21,3 ±0,7 ^a	34,2±1,4 ^b

Ref. (Seetula, 1996^a; 2003^b)

Considerando los resultados presentados en la Tabla 30, para el radical CH₂Cl, los valores de entalpías de formación obtenidos son similares para los distintos métodos de cálculo empleados, con una diferencia máxima de 2,5 kcal mol⁻¹. Como puede observarse, con los métodos de la teoría funcional de la densidad, se derivan valores de $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ inferiores y en la mayoría con mayores desviaciones, comparados con los obtenidos mediante los métodos *ab initio*. Se puede notar además, que los valores derivados de los métodos *ab initio* concuerdan mejor con el valor experimental reportado para este radical de 28,04 ± 0,74 kcal mol⁻¹ (Seetula, 1996) y con otros valores obtenidos mediante métodos *ab initio*

de alto nivel (Lazarou *et al.*, 2002; Schwartz *et al.*, 2003). Todos los métodos compuestos utilizados, presentan diferencias menores a 1 kcal mol⁻¹ respecto al dato experimental.

Las reacciones isodésmicas planteadas y los resultados obtenidos de $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ para el radical CHCl₂, se muestran en la Tabla 27. En la Tabla 30, se muestra el resumen de las entalpías de formación promedio obtenidas con los distintos métodos empleados en este estudio. En general, los valores estimados son similares al valor experimental reportado de 21,3 ± 0,7 kcal mol⁻¹ (Seetula, 1996). Sin embargo, al igual que el radical presentado anteriormente, se encuentra la tendencia de que los métodos DFT empleados arrojan valores de entalpías de formación inferiores con mayores desviaciones respecto al promedio que los métodos *ab initio* usados. Con varios métodos como los funcionales BMK, M05-2X y M06-2X acoplados a la base 6-311++G(3df,3pd), CBSQB3 y G4MP2 se obtienen desviaciones menores a 1 kcal mol⁻¹, respecto al dato experimental.

En la Tabla 29, se muestran detalladamente las reacciones isodésmicas planteadas para el radical CHClBr, las entalpías de reacción correspondientes y los valores de entalpías de formación a 298 K calculadas a partir de ellas a distintos niveles de teoría. En la Tabla 30, se tiene un resumen de las $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ con los valores promedio para cada nivel de teoría empleado. Las desviaciones establecidas entre reacciones isodésmicas planteadas se encuentran entre 1 y 2 kcal mol⁻¹. Como puede observarse, las estimaciones de $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ obtenidas con los distintos métodos, son muy similares al valor experimental reportado para este radical de 34,2 ± 1,4 kcal mol⁻¹ (Seetula, 2003), con diferencias menores a 1 kcal mol⁻¹. En este caso, tanto los funcionales de la densidad como los métodos *ab initio* empleados dan valores muy similares.

En general, se observa un buen acuerdo entre los valores de entalpías de formación hallados mediante el método de reacciones isodésmicas y los valores experimentales conocidos, lo cual lo convierte en un excelente método de estimación de dicha propiedad molecular, aunque, de ser posible, se prefiere la determinación de la misma en forma experimental directa.

De acuerdo a los resultados detallados en este capítulo, se puede concluir que los cálculos mecano-cuánticos constituyen una herramienta fiable para estimar propiedades fisicoquímicas de sistemas moleculares (tales como geometrías, frecuencias vibracionales, entalpías de formación estándar, etc.) en los casos donde no se dispongan de datos experimentales de las mismas o para complementarlos.

La entalpía de formación promedio, recomendada, de cada uno de los halones estudiados se lista en la Tabla 31. Se estima para las mismas un error de ± 2 kcal mol⁻¹. Para ello, se consideraron los valores obtenidos con los modelos de más alto nivel empleados, G3B3, G3MP2B3, G4MP4 y G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Los resultados del modelo G4, no se consideraron para la entalpía de formación promedio, ya que los valores obtenidos para las cuatro reacciones isodésmicas planteadas para cada halon, presentan mayor desviación respecto a los demás métodos *ab initio* compuestos.

Tabla 31. Entalpías de formación promedio, recomendadas, de los halones CH₂ClBr, CHCl₂Br y CHClBr₂. (Error de ± 2 kcal mol⁻¹).

Compuesto	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (kcal mol ⁻¹)
CH ₂ ClBr	-10,5
CHCl ₂ Br	-12,2
CHClBr ₂	0,9

La entalpía de formación promedio, recomendada, de cada uno de los radicales estudiados se lista en la Tabla 32, para las que se estima un error de ± 2 kcal mol⁻¹. Como en el caso de los halones, se consideraron los valores obtenidos con los modelos de más alto nivel empleados, G3B3, G3MP2B3, G4MP4 y G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd); ya que, los valores obtenidos para las cuatro reacciones isodésmicas planteadas para cada radical presentan menores desviaciones respecto a los demás métodos empleados y valores promedio cercanos a los reportados en la literatura.

Tabla 32. Entalpías de formación promedio, recomendadas, de los radicales CH₂Cl, CHCl₂ y CHClBr. (Error de ± 2 kcal mol⁻¹).

Radicales	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (kcal mol ⁻¹)
CH ₂ Cl	28,2
CHCl ₂	22,2
CHClBr	34,7

4.3.3 Estimación de las entalpías de disociación del enlace C-Br de los halones

Los principales productos de descomposición térmica de los halones estudiados son formados probablemente mediante la ruptura de uno de sus enlaces C-Br. Para investigar la estabilidad térmica de CH₂CIBr, CHCl₂Br y CHClBr₂, se estimó la entalpía de disociación del enlace C-Br de cada halon. Para tal efecto, se emplearon dos métodos de estimación.

Primero, se utilizaron las entalpías de formación derivadas de reacciones isodésmicas de los halones CH₂CIBr, CHCl₂Br y CHClBr₂, dadas en la Tabla 31 y de los radicales CH₂Cl, CHCl₂ y CHClBr, que se dan en la Tabla 32, junto con la entalpía de formación 26,7 kcal mol⁻¹ del Br (Sander *et al.*, 2011).

Por otro lado, se calculó la entalpía de disociación en forma directa utilizando la energía total calculada a 298 K para cada especie.

Los resultados de ambos procedimientos se presentan en la Tabla 33.

Tabla 33. Entalpías de disociación de enlace C-Br a 298 K derivadas a partir del método directo y con entalpías de formación determinadas por reacciones isodésmicas (en kcal mol⁻¹).

Reacción	ΔH_{298}										
	B3LYP/		B98/		BMK/		O3LYP/		M05-2X/		
	<u>6-311++G(3df,3pd)</u>		<u>6-311++G(3df,3pd)</u>		<u>6-311++G(3df,3pd)</u>		<u>6-311++G(3df,3pd)</u>		<u>6-311++G(3df,3pd)</u>		
	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	
CH ₂ ClBr → Br + CH ₂ Cl	63,8	61,9	64,0	65,5	64,5	66,4	63,2	61,8	63,9	66,9	
CHCl ₂ Br → Br + CHCl ₂	57,1	55,2	56,9	58,8	58,1	60,5	56,1	54,3	57,9	61,2	
CHClBr ₂ → Br + CHClBr	58,2	55,3	58,3	58,8	59,0	59,9	57,5	54,4	59,2	61,6	
Reacción	M06-2X/		LC-wPBE/		CAMB3LYP/		wB97-XD/		CBS-QB3		
	<u>6-311++G(3df,3pd)</u>		<u>6-311++G(3df,3pd)</u>		<u>6-311++G(3df,3pd)</u>		<u>6-311++G(3df,3pd)</u>		<u>6-311++G(3df,3pd)</u>		
	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	
	CH ₂ ClBr → Br + CH ₂ Cl	64,7	65,7	64,1	62,4	64,1	62,2	64,0	65,0	64,3	71,1
CHCl ₂ Br → Br + CHCl ₂	58,7	60,1	57,0	55,9	57,0	55,6	56,9	58,4	59,0	65,6	
CHClBr ₂ → Br + CHClBr	59,5	60,1	58,4	56,0	58,4	55,7	58,3	58,3	60,1	66,0	
Reacción	G3B3		G4		G3MP2B3		G4MP2		G3MP2//B3LYP/ <u>6-311++G(3df,3pd)</u>		
	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	Isod.	Direct.	
	CH ₂ ClBr → Br + CH ₂ Cl	65,4	65,2	64,5	64,5	65,6	65,4	65,3	64,7	65,5	65,5
	CHCl ₂ Br → Br + CHCl ₂	61,6	61,0	61,3	59,7	61,5	61,1	60,2	59,5	61,4	61,2
CHClBr ₂ → Br + CHClBr	60,9	61,2	58,6	60,2	60,8	61,2	59,8	59,9	60,8	61,2	

Al examinar los resultados, se expone la importancia de utilizar un alto nivel de teoría para estimar energías de disociación de enlace, especialmente cuando los cálculos son desarrollados en forma directa. Esto puede deberse a que las reacciones de disociación de enlace no son isodésmicas y rara vez isogíricas, de manera que no se cancelan los errores inherentes a cada método. Sin embargo, cuando se utilizan entalpías de formación derivadas a partir de reacciones isodésmicas junto con otros datos termoquímicos bien conocidos, tales problemas son reducidos.

Los resultados obtenidos indican que los métodos G3B3, G3MP2B3, G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y G4MP4 dan mejores estimaciones. Los mejores valores de las entalpías de disociación de enlace C-Br en CH₂ClBr, CHCl₂Br y CHClBr₂, obtenidas a partir del valor promedio de las estimaciones realizadas con las entalpías de formación provenientes de reacciones isodésmicas a los niveles G3B3, G3MP2B3, G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y G4MP4 son 65,5; 61,2 y 60,6 kcal mol⁻¹, respectivamente. Estos valores están en bastante buen acuerdo con los valores de energías de disociación C-Br, reportadas para compuestos similares.

Baum y Huber (1993), determinaron un valor de 68,5 ± 3 kcal mol⁻¹ para la energía de disociación del enlace C-Br en la molécula CF₂ClBr. Además, determinaron el valor de 78 ± 4 kcal mol⁻¹ para la energía de enlace C-Cl en dicha molécula. Esto indica la mayor tendencia de disociación del enlace más débil C-Br respecto al C-Cl, lo cual se refleja también en los estudios de dinámica de fotodisociación del CH₂ClBr (Lee *et al.*, 2000; Rozgonyi y González, 2008b) y CF₂ClBr (Lee y Jung, 2001). Otro valor de energía de disociación de C-Br reportado es para el n-C₄H₉Br, de 79,9 kcal mol⁻¹ (Tang y Zhang, 2005), superior a los valores estimados en este trabajo.

En una investigación más reciente, se realizó la estimación de las energías de disociación de enlace C-Br para los halones estudiados, los cuales son: 68 ± 4 (CH₂ClBr), 64 ± 5 (CHCl₂Br) y 62 kcal mol⁻¹ (CHClBr₂) (Papulova, 2010); los mismos están en muy buen acuerdo con los valores estimados en este trabajo. En la misma investigación, estiman las energías de enlace C-Cl más fuertes, de dichos halones, 78 ± 5 (CH₂ClBr), 75 (CHCl₂Br) y 73 kcal mol⁻¹ (CHClBr₂).

El valor resultante de la entalpía de disociación de enlace $\text{H}_2\text{CIC-Br}$ de $65,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ es más elevado que los valores de energía de disociación de enlace C-Br en los halones $\text{HCl}_2\text{C-Br}$ y HClBrC-Br de $61,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ para ambos. Estos resultados indican que el halon CH_2ClBr presenta mayor estabilidad que los otros dos halones estudiados.

4.4 Estimación del tiempo de vida de las especies e implicancias atmosféricas

Se estimaron los tiempos de vida de los tres halones, a partir de los valores de entalpías de reacción recomendados en la sección anterior, con lo cual se busca estimar la estabilidad asociada a la energía de enlace C-Br.

Los resultados obtenidos para los tres halones son bastante elevados, lo cual refleja su estabilidad, pudiendo vivir cientos de años. Esta propiedad de estabilidad de los halones respecto a otras especies presentes en la tropósfera, hace que puedan trasladarse distancias grandes antes de reaccionar con otras (como OH, Cl, etc.) y que puedan llegar a la estratósfera donde se fotolizan generando átomos de Br que participan en los ciclos catalíticos del ozono.

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

En esta investigación se estudiaron algunas especies de interés ambiental en fase gaseosa, mediante el análisis de propiedades estructurales y termoquímicas. Específicamente, se estudiaron halocarbonos con bromo, CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 , así como también sus radicales relacionados CH_2Cl , CHCl_2 y CHClBr .

Se determinaron las estructuras moleculares de cada una de las especies, mediante la utilización de distintos niveles de teoría. En este análisis, se encontró que todos los métodos utilizados proporcionan una buena estimación de los parámetros geométricos. Sin embargo, se puede destacar que algunos funcionales más recientes como wB97XD, M06-2X y el método *ab initio* MP2, presentan pequeñas desviaciones, tanto para longitudes como ángulos de enlace, respecto a los datos disponibles en la literatura.

Mediante cálculos de frecuencia, se estimaron las frecuencias vibracionales armónicas e intensidades de cada una de las especies. Se realizó además, la asignación aproximada a partir de la animación de los modos normales.

Se determinaron experimentalmente los espectros IR de los tres halones estudiados, en estado líquido, mediante un espectrofotómetro FTIR-Nicolet 8700, con una resolución de 4 cm^{-1} . Al comparar los resultados de cálculos mecano-cuánticos y los experimentales obtenidos, se observó buena concordancia entre ellos, con un espectro vibracional reproducible mediante cálculos. Sin embargo, las frecuencias más altas calculadas a distintos niveles de teoría están sobreestimadas respecto a los datos experimentales. Esto puede ser debido a la limitada

consideración de anarmonicidad por parte de los métodos teóricos empleados que se potencia a altas frecuencias.

Los métodos DFT como wB97XD, M06-2X y O3LYP, acoplados a la base 6-311++G(3df,3pd), son los que mejor funcionan en esta familia de compuestos para la derivación de parámetros geométricos y espectroscópicos.

Las entalpías de formación de los compuestos CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 y sus radicales relacionados, se estimaron mediante la utilización de distintos métodos DFT y *ab initio* de alto nivel. Las determinaciones se realizaron a partir de dos procedimientos, cálculo de energías de atomización total y esquemas de reacciones isodésmicas. Este último, presenta menores diferencias entre los distintos niveles de teoría que los derivados por energías de atomización y menor error. Por otro lado, los valores obtenidos por ambos procedimientos son más parecidos entre sí a medida que aumenta el nivel de cálculo, como puede observarse en los resultados de los métodos G3B3 y G3MP2B3.

Los métodos mecano-cuánticos *ab initio* compuestos G3B3, G3MP2B3, G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y G4MP4 son los que funcionaron mejor en esta familia de compuestos para la estimación de las entalpías de formación.

Se calcularon las entalpías de disociación de los enlaces C-Br en los tres halones en estudio. Esto se realizó por dos métodos: método directo y a partir de las entalpías de formación estimadas por reacciones isodésmicas. Los valores de las entalpías de disociación de enlace C-Br en CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 , obtenidas a partir del valor promedio de las estimaciones realizadas con entalpías de formación a partir de reacciones isodésmicas a los niveles G3B3, G3MP2B3, G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y G4MP4 son 65,5; 61,2 y 61,2 kcal mol⁻¹, respectivamente, en excelente acuerdo con valores de literatura de compuestos similares y confirmando la gran estabilidad troposférica de estas especies.

5.2 Recomendaciones

Resulta de interés futuro efectuar estudios cinéticos, experimentales y teóricos, en los cuales intervengan las especies aquí estudiadas para poder aumentar los datos necesarios para el modelado de la atmósfera en regiones donde existan especies bromadas. Los resultados encontrados en este trabajo de tesis serán de gran utilidad en esos estudios.

Los métodos mecano-cuánticos *ab initio* compuestos G3B3, G3MP2B3, G3MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y G4MP4 que funcionaron mejor en esta familia de compuestos en la estimación de parámetros energéticos, se podrían utilizar para la realización de estudios cinéticos de estas especies.

Además el estudio cinético, teórico y experimental se podría extender a otros halones y así aportar datos que permitan concluir acerca de los posibles impactos ambientales de estos compuestos en la atmósfera.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BABOUL, A.G.; CURTISS, L.A.; REDFERN, P.C.; RAGHAVACHARI, K. 1999. Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies. *The Journal of Chemical Physics* 110:7650-7657.
- BAUM, G.; HUBER, J.R. 1993. Photodissociation of CF₂BrCl at 193 nm investigated by photofragment translational spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 213:427-432.
- BECKE, A.D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev.* 38:3098-3100.
- BECKE, A.D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* 98:5648-5652.
- BECKE, A.D. 1997. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. *J. Chem. Phys.* 107:8554-8560.
- BERTRAN, J.; BRANCHADELL, V.; MORENO, M.; SODUPE, M. 2002. Métodos más Avanzados. In: *Química Cuántica*. 2nd ed. Madrid: Síntesis S. A. p. 185-198.
- BILDE, M.; SEHESTED, J.; NIELSEN, O.J.; WALLINGTON, T.J. 1997. Atmospheric Chemistry of CH₂BrCl: Kinetics and Mechanism of the Reaction of F Atoms with CH₂BrCl and Fate of the CHBrClO• Radical. *J. Phys. Chem. A* 101:5477-5488.
- BINGHAM, R.C.; DEWAR, M.J.S.; LO, D.H. 1975. Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method. *J. Am. Chem. Soc.* 97:1285-1293.
- BOESE, A.D.; MARTIN, J.M.L. 2004. Development of density functionals for thermochemical kinetics. *The Journal of Chemical Physics* 121:3405.
- CARPENTER, L.J.; LISS, P.S.; PENKETT, S.A. 2003. Marine organohalogenes in the atmosphere over the Atlantic and Southern Oceans. *J. Geophys. Res.* 108:4256.
- CARPENTER, L.J.; MALIN, G.; LISS, P.S.; KÜPPER, F.C. 2000. Novel biogenic iodine-containing trihalomethanes and other short-lived halocarbons in the coastal east Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles* 14:1191-1204.
- CHAI, J.D.; HEAD-GORDON, M. 2008. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10:6615.

- CURTISS, L.A.; JONES, C.; TRUCKS, G.W.; RAGHAVACHARI, K.; POPLE, J.A. 1990. Gaussian-1 theory of molecular energies for second row compounds. *J. Chem. Phys.* 93:2537–2545.
- CURTISS, L.A.; RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G.W.; POPLE, J.A. 1991. Gaussian-2 theory for molecular energies of first and second row compounds. *J. Chem. Phys.* 94:7221–7230.
- CURTISS, L.A.; RAGHAVACHARI, K.; REDFERN, P.C.; RASSOLOV, V.; POPLE, J.A. 1998. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms. *J. Chem. Phys.* 109:7764.
- CURTISS, L.A.; REDFERN, P.C.; RAGHAVACHARI, K.; RASSOLOV, V.; POPLE, J.A. 1999. Gaussian-3 theory using reduced Møller-Plesset order. *The Journal of Chemical Physics* 110:4703-4709.
- CURTISS, L.A.; REDFERN, P.C.; FRURIP, D.J. 2000. *Reviews in Computational Chemistry*. New York: Wiley-VCH.
- CURTISS, L.A.; REDFERN, P.C.; RAGHAVACHARI, K. 2007a. Gaussian-4 theory. *The Journal of Chemical Physics* 126:084108.
- CURTISS, L.A.; REDFERN, P.C.; RAGHAVACHARI, K. 2007b. Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory. *The Journal of Chemical Physics* 127:124105-124105-8.
- DEMORE, W.B.; SANDER, S.P.; GOLDEN, D.M.; HAMPSON, R.F.; KURYLO, M.J.; HOWARD, C.J.; RAVISHANKARA, A.R.; KOLB, C.E.; MOLINA, M.J. 1997. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*. JPL Publication 97-4 Evaluation Number 12:256.
- DEWAR, M.J.S.; HEALY, E. 1983. Ground states of molecules. 64. MNDO Calculations for compounds containing bromine. *J. Comput. Chem.* 4:542–551.
- DEWAR, M.J.S.; THIEL, W. 1977. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *J. Am. Chem. Soc.* 99:4899–4907.
- DEWAR, M.J.S.; ZOEBISCH, E.G.; HEALY, E.F.; STEWART, J.J.P. 1985. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.* 107:3902–3909.
- ESPINOSA-GARCÍA, J.; DÓBÉ, S. 1999. Theoretical C–H Bond Dissociation Enthalpies for CH₃Br and CH₂ClBr. *J. Phys. Chem. A* 103:6387-6393.

- FIGUERUELO, J.E.; DÁVILA, M.M. 2004. La Capa de Ozono. In: Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales. Edición en Español. España: Reverte. 591p.
- FISCHER-HJALMARS, I. 1965. Deduction of the Zero Differential Overlap Approximation from an Orthogonal Atomic Orbital Basis. *J. Chem. Phys.* 42:1962–1972.
- FORESMAN, J.B.; FRISCH, A.E. 1996. Exploring chemistry with electronic structure methods. Gaussian, Inc.
- FRISCH, M.J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H.B.; SCUSERIA, G.E.; ROBB, M.A.; CHEESEMAN, J.R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENDICCI, B.; PETERSSON, G.A.; et al. 2009. Gaussian 09. Wallingford CT: Gaussian, Inc.
- GEORGE, L.; KALUME, A.; ESSELMAN, B.; MCMAHON, R.J.; REID, S.A. 2011. Pulsed Jet Discharge Matrix Isolation and Computational Study of Bromine Atom Complexes: Br··BrXCH₂ (X = H, Cl, Br). *J. Phys. Chem. A* 115:9820–9827.
- GIORGIANNI, S.; CARLI, B.D.; VISINONI, R.; GHERSETTI, S. 1986. Infrared Spectrum and Vibrational Analysis of Bromochloromethane. *Spectroscopy Letters* 19:1207-1214.
- HELLWEGE, K.; HELLWEGE, A.M. 1987. Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Berlin: Springer-Verlag.
- HOE, W.M.; COHEN, A.J.; HANDY, N.C. 2001. Assessment of a new local exchange functional OPTX. *Chemical Physics Letters* 341:319-328.
- HOLMES, J.L.; LOSSING, F.P. 1988. Heats of formation and bond dissociation energies in halogen-substituted methyl and ethyl radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 110:7343-7345.
- HOSSAINI, R.; CHIPPERFIELD, M.P.; FENG, W.; BREIDER, T.J.; ATLAS, E.; MONTZKA, S.A.; MILLER, B.R.; MOORE, F.; ELKINS, J. 2012. The contribution of natural and anthropogenic very short-lived species to stratospheric bromine. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12:371–380.
- HUBER, K.P.; HERZBERG, G. 1979. Constants of Diatomic Molecules, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. IV. Van Nostrand Reinhold, New York.
- HYPERCHEM, Release 7.5 for Windows. 2003. Hypercube Inc., USA.

- JORDAN, A.; HARNISCH, J.; BORCHERS, R.; LE GUERN, F.; SHINOHARA, H. 2000. Volcanogenic Halocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 34:1122-1124.
- IMRIK, K.; KOVÁCS, G.; FEJES, I.; SZILÁGYI, I.; SARZYŃSKI, D.; DÓBÉ, S.; BÉRCES, T.; MÁRTA, F.; ESPINOSA-GARCÍA, J. 2006. Absolute and Relative-Rate Kinetics Experiments and Direct Dynamics Computations for the Reaction of Br Atoms with CH₂ClBr†. *J. Phys. Chem. A* 110:6821-6832.
- JACOX, M.E. 2003. Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules. Supplement B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 32:1.
- KERKWEG, A.; JÖCKEL, P.; WARWICK, N.; GEBHARDT, S.; BRENNINKMEIJER, C.A.M.; LELIEVELD, J. 2008. Consistent simulation of bromine chemistry from the marine boundary layer to the stratosphere - Part 2: Bromocarbons. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 8:9477-9530.
- KUDCHADKER, S.A.; KUDCHADKER, A.P. 1978. Ideal gas thermodynamic properties of CH₄-(a+b+c+d)F_aCl_bBr_cI_d Halomethanes. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7:1285.
- LAINE, P.L.; NICOVICH, J.M.; WINE, P.H. 2011. Kinetic and Mechanistic Study of the Reactions of Atomic Chlorine with CH₃CH₂Br, CH₃CH₂CH₂Br, and CH₂BrCH₂Br. *J. Phys. Chem. A* 115:1658-1666.
- LAGO, A.F.; KERCHER, J.P.; BÖDI, A.; SZTÁRAY, B.; MILLER, B.; WURZELMANN, D.; BAER, T. 2005. Dissociative Photoionization and Thermochemistry of Dihalomethane Compounds Studied by Threshold Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 109:1802-1809.
- LAW, K.S.; STURGES, W.T.; BLAKE, D.R.; BLAKE, N.J.; BURKHOLDER, J.B.; BUTLER, J.H.; COX, R.A.; HAYNES, P.H.; KO, M.K.W.; KREHER, K; et al. 2007. Halogenated very short-lived substances, Chapter 2 in: *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 50*. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland:572.
- LAZAROU, Y.G.; PAPADIMITRIOU, V.C.; PROSMITIS, A.V.; PAPAGIANNAKOPOULOS, P. 2002. Thermochemical Properties for Small Halogenated Molecules Calculated by the Infinite Basis Extrapolation Method. *J. Phys. Chem. A* 106:11502-11517.
- LEE, S-H; JUNG, K-H. 2001. Photodissociation of CF₂ClBr at 234 nm via a state-resolved imaging technique. *Chemical Physics Letters* 350:306-312.
- LEE, S-H; JUNG, Y-J; JUNG, K-H. 2000. Photodissociation dynamics of CH₂BrCl at 234 nm. *Chemical Physics* 260:143-150.

- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37:785–789.
- LEVINE, I.N. 2001. Tratamiento ab initio y del funcional de la densidad de moléculas. In: *Química Cuántica*. 5th ed. Madrid: Pearson Educación. p. 468-601.
- LI, J.; YANG, J.; MO, Y.; LAU, K.C.; QIAN, X.M.; SONG, Y.; LIU, J.; NG, C.Y. 2007. Combined vacuum ultraviolet laser and synchrotron pulsed field ionization study of CH₂BrCl. *J. Chem. Phys.* 126:184304.
- LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N.B.; FATELEY, W.G.; GRASSELLI, J.G. 1991. Chapter 1: Introduction. In: *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. San Diego: Academic Press, Inc. p. 1-6.
- MCGIVERN, W.S.; LI, R.; ZOU, P.; NORTH, S.W. 1999. Photodissociation dynamics of CH₂BrCl studied using resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) with time-of-flight mass spectrometry. *The Journal of Chemical Physics* 111:5771–5779.
- MONTGOMERY, J.A.; FRISCH, M.J.; OCHTERSKI, J.W.; PETERSSON, G.A. 1999. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *The Journal of Chemical Physics* 110:2822-2827.
- MOORE, C.E. 1949. *Atomic Energy Levels*. Print. Off. Wash.
- NORVAL, M.; LUCAS, R.M.; CULLEN, A.P.; GRUIJL, F.R. DE; LONGSTRETH, J.; TAKIZAWA, Y.; LEUN, J.C. VAN DER. 2011. The human health effects of ozone depletion and interactions with climate change. *Photochem. Photobiol. Sci.* 10:199–225.
- OCHTERSKI, J.W. 2000. "Thermochemistry in Gaussian". Copyright. Gaussian Inc.
- OCHTERSKI, J.W.; PETERSSON, G.A.; MONTGOMERY, J.A. 1996. A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms. *J. Chem. Phys.* 104:2598–2619.
- QUACK, B.; ATLAS, E.; PETRICK, G.; STROUD, V.; SCHAUFFLER, S.; WALLACE, D.W.R. 2004. Oceanic bromoform sources for the tropical atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* 31:L23S05.
- QUACK, B.; WALLACE, D.W.R. 2003. Air-sea flux of bromoform: Controls, rates, and implications. *Global Biogeochem. Cycles* 17:1023.
- PAPULOVA, D.R. 2010. Methods of calculations of the energy of chemical bonds. *Russ. J. Phys. Chem.* 85:146-151.

- PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77:3865–3868.
- PERDEW, J.P.; CHEVARY, J.A.; VOSKO, S.H.; JACKSON, K.A.; PEDERSON, M.R.; SINGH, D.J.; FIOUHAIS, C. 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46:6671–6687.
- PETERSSON, G.A.; BENNETT, A.; TENSFELDT, T.G.; AL-LAHAM, M.A.; SHIRLEY, W.A.; MANTZARIS, J. 1988. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first row elements. *J. Chem. Phys.* 89:2193–2218.
- POLO, S.R.; WILSON, M.K. 1955. Infrared Intensities in Liquid and Gas Phases. *J. Chem. Phys.* 23:2376.
- POLO, S.R.; PALM, A.; VOELZ, F.L.; CLEVELAND, F.F.; MEISTER, A.G.; BERNSTEIN, R.B.; SHERMAN, R.H. 1955. Substituted Methanes. XXVI. Raman and Infrared Spectral Data, Assignments, Potential Constants, and Thermodynamic Properties for CHBrCl_2 and CDBrCl_2 . *J. Chem. Phys.* 23:833.
- POPLE, J.A.; BEVERIDGE, D.L.; DOBOSH, P.A. 1967. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap. *J. Chem. Phys.* 47:2026–2033.
- POPLE, J.A.; SANTRY, D.P.; SEGAL, G.A. 1965. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures. *J. Chem. Phys.* 43:S129–S135.
- POPLE, J.A.; SEGAL, G.A. 1966. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. III. CNDO Results for AB₂ and AB₃ Systems. *J. Chem. Phys.* 44:3289–3296.
- ROGERS, D.W. 2003. Ab Initio Molecular Orbital Calculations. In: *Computational Chemistry Using the PC*. 3rd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. p. 324.
- ROZGONYI, T.; GONZÁLEZ, L. 2008a. A Two-Dimensional Wavepacket Study of the Nonadiabatic Dynamics of CH_2BrCl . *J. Phys. Chem. A* 112:5573–5581.
- ROZGONYI, T.; GONZÁLEZ, L. 2008b. Control of the photodissociation of CH_2BrCl using a few-cycle IR driving laser pulse and a UV control pulse. *Chemical Physics Letters* 459:39-43.
- ROZGONYI, T.; GONZÁLEZ, L. 2002. Photochemistry of CH_2BrCl : An ab Initio and Dynamical Study. *J. Phys. Chem. A* 106:11150–11161.

- SALAWITCH, R.J.; WEISENSTEIN, D.K.; KOVALENKO, L.J.; SIORIS, C.E.; WENNBERG, P.O.; CHANCE, K.; KO, M.K.W.; MCLINDEN, C.A. 2005. Sensitivity of ozone to bromine in the lower stratosphere. *Geophys. Res. Lett.* 32:L05811.
- SANDER, S.P.; FRIEDL, R.R.; ABBATT, J.P.D.; BARKER, J.R.; BURKHOLDER, J.B.; GOLDEN, D.M.; KOLB, C.E.; KURYLO, M.J.; MOORTGAT, G.K.; WINE, P.H.; et al. 2011. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*. California: National Aeronautics and Space Administration.
- SCHWARTZ, M.; PEEBLES, L.R.; BERRY, R.J.; MARSHALL, P. 2003. A computational study of chlorofluoro-methyl radicals. *J. Chem. Phys.* 118:557.
- SEETULA, J.A. 1996. Kinetics and thermochemistry of the R + HBr - RH + Br (R = CH₂Cl, CHCl₂, CH₃CHCl or CH₃CCl₂) equilibrium. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92:3069-3078.
- SEETULA, J.A. 2003. Kinetics of the R+HBr - RH+Br (R=CH₂Br, CHBrCl or CCl₃) equilibrium. Thermochemistry of the CH₂Br and CHBrCl radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5:849-855.
- SHIMANOUCI, T. 1972. *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated*. National Standard Reference Data System.
- SHUMAN, N.S.; ZHAO, L.Y.; BOLES, M.; BAER, T.; SZTÁRAY, B. 2008. Heats of Formation of HCCl₃, HCCl₂Br, HCClBr₂, HCBBr₃, and Their Fragment Ions Studied by Threshold Photoelectron Photoion Coincidence. *J. Phys. Chem. A* 112:10533-10538.
- SKOROBOGATOV, G.A.; DYMOV, B.P.; NEDOZRELOVA, I.V. 1996. Equilibrium and Rate Constants of the Reactions RBr - R + Br and Br + RBr - Br₂ + R (R = CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃, and CBrF₂) at 300-700°C. *Russian Journal of General Chemistry* 66:1777-1785.
- STEINFELD, J.I.; FRANCISCO, J.S.; HASE, W.L. 1998. *Chemical Kinetics and Dynamics*. 2 Revised ed of US ed. Prentice Hall.
- STEIN, S.E. 2011. NIST Mass Spec Data Center, "Infrared Spectra." In: *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg MD. p. 20899. Available from: <http://webbook.nist.gov>
- STEWART, J.J.P. 1989. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. *J. Comput. Chem.* 10:221-264.

- TANG, B.; ZHANG, B. 2005. Photodissociation pathways and dissociation energy of C–Br bond of n-C₄H₉Br determined using velocity map imaging. *Chemical Physics Letters* 412:145-151.
- VOSKO, S.H.; WILK, L.; NUSAIR, M. 1980. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* 58:1200–1211.
- VYDROV, O.A.; SCUSERIA, G.E. 2006. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. *The Journal of Chemical Physics* 125:234109-234109-9.
- WARWICK, N.J.; PYLE, J.A.; CARVER, G.D. YANG, X.; SAVAGE, N.H.; O’CONNOR, F.M.; COX, R.A. 2006. Global modeling of biogenic bromocarbons. *J. Geophys. Res.* 111:12 PP.
- WAYNE, R.P. 2002. The Stratosphere. In: *Chemistry of Atmospheres*. 3ra. Edición. Oxford: Oxford University Press. p. 149–162.
- WUEBBLES, D.J.; JAIN, A.K.; PATTEN, K.O.; CONNELL, P.S. 1998. Evaluation of ozone depletion potentials for chlorobromomethane (CH₂ClBr) and 1-bromo-propane (CH₂BrCH₂CH₃). *Atmospheric Environment* 32:107-113.
- WMO. 1998. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998*. Geneva: WMO Global Ozone
- YANAI, T.; TEW, D.P.; HANDY, N.C. 2004. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* 393:51-57.
- YOUNG, D.C. 2001a. Introduction. In: *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. New York: John Wiley & Sons. p. 1 - 4.
- YOUNG, D.C. 2001b. Density Functional Theory. In: *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. New York: John Wiley & Sons. p. 42 - 48.
- YOUNG, D.C. 2001c. Ab initio Methods. In: *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. New York: John Wiley & Sons. p. 19 - 31.
- YVON-LEWIS, S.A.; SALTZMAN, E.S.; MONTZKA, S.A. 2009. Recent trends in atmospheric methyl bromide: analysis of post-Montreal Protocol variability. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9:5963–5974.
- ZHAO, Y.; SCHULTZ, N.E.; TRUHLAR, D.G. 2005. Exchange–correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics,

and noncovalent interactions. *J. Chem. Phys.* 123:161103.

- ZHAO, Y.; SCHULTZ, N.E.; TRUHLAR, D.G. 2006. Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Theory Comput.* 2:364-382.
- ZHAO, Y.; TRUHLAR, D.G. 2008. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account* 120:215-241.
- ZOU, P.; SEAN MCGIVERN, W.; NORTH, S.W. 2000. Adiabatic and diabatic dynamics in the photodissociation of CH₂BrCl. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2:3785-3790.