

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA ENERGÉTICA Y REACTIVIDAD DEL CH<sub>2</sub>ClBr  
DE INTERÉS AMBIENTAL****THEORETICAL STUDY OF THE ENERGETIC AND REACTIVITY OF CH<sub>2</sub>ClBr  
OF ENVIRONMENTAL INTEREST**LOURDES T. ARECO<sup>1,2</sup>, MARÍA E. TUCCERI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay. E-mail: arecolourdes@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Físicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de correo 16. Sucursal 4. La Plata, CP (1900). Argentina. E-mail: mtucceri@inifta.unlp.edu.ar

**Resumen:** Se llevó a cabo un estudio teórico del halon bromoclorometano, CH<sub>2</sub>ClBr, de interés ambiental. La estructura molecular, frecuencias vibracionales armónicas y termoquímica del mismo fueron estudiadas mediante la teoría del funcional de la densidad. Además, se determinó experimentalmente el espectro IR de este halon para compararlo con los resultados calculados. La entalpía de formación estándar a 298 K del CH<sub>2</sub>ClBr, derivada a partir de entalpías de reacciones isodésmicas como promedio de los resultados al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) es -11.5 kcal mol<sup>-1</sup>. A partir de éste valor, se estimó que la entalpía de disociación del enlace C-Br en dicho halon es de 66.2 kcal mol<sup>-1</sup>, lo cual confirma la gran estabilidad ambiental de esta especie.

**Palabras clave:** halones, CH<sub>2</sub>ClBr, cálculos mecanocuánticos, estructura molecular, frecuencias vibracionales, espectro IR, entalpía de formación.

**Abstract:** A theoretical study of the halon bromochloromethane, CH<sub>2</sub>ClBr, of atmospheric interest has been done. Molecular structure, harmonic vibrational frequencies and thermochemistry of this compound were studied by the density functional theory. Also, an IR spectrum of this halon was measured to be compared with the calculations. A value of -11.5 kcal mol<sup>-1</sup> for the standard enthalpy of formation at 298 K of CH<sub>2</sub>ClBr, has been derived from isodesmic reactions energies calculated at the B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory. From this result, a value of 66.2 kcal mol<sup>-1</sup> was derived for the C-Br bond dissociation enthalpy for the halon, in concordance to the atmospheric stability of this species.

**Keywords:** halons, CH<sub>2</sub>ClBr, quantum-chemical calculations, molecular structure, vibrational frequencies, IR spectra, enthalpy of formation.

**INTRODUCCIÓN**

La química atmosférica de moléculas y radicales libres que contienen bromo ha atraído gran atención debido a que estos contribuyen a los niveles de bromo reactivo en la atmósfera, el cual desempeña un papel importante en la destrucción catalítica de la capa de ozono en la estratosfera (Wayne, 2002). Si bien su concentración en la estratosfera 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).

La principal fuente de bromo a la atmósfera es el bromometano, CH<sub>3</sub>Br, de origen tanto natural como

antropogénica (Yvon-Lewis *et al.*, 2009). Halones sintéticos utilizados principalmente como agentes extintores de fuego como CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>ClBr, CF<sub>3</sub>Br, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, y otros halones de fuentes naturales como CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CHBr<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Clr, CHCl<sub>2</sub>Br, CHClBr<sub>2</sub>, aunque en concentraciones más pequeñas, también contribuyen a la cantidad de bromo atmosférico (Carpenter *et al.*, 2000; Jordan *et al.*, 2000; Carpenter *et al.*, 2003). Los procesos de descomposición más importantes de los bromocarbonos para la liberación de bromo reactivo son la fotólisis y la reacción con OH (Kerkweg *et al.*, 2008). En los pasos iniciales se forman radicales que experimentan reacciones atmosféricas adicionales. La comprensión de la

química de estas moléculas y radicales bromados en la atmósfera requiere un conocimiento de sus propiedades termoquímicas. 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). Sin embargo, se hace necesario el aporte de nuevos datos que ayuden a mejorar las aproximaciones existentes y 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.

En este trabajo se estudió al halon bromoclorometano,  $\text{CH}_2\text{BrCl}$ . En particular, se efectuó su caracterización estructural y espectroscópica en fase gaseosa, como también se obtuvieron algunos parámetros termoquímicos del mismo, mediante la utilización de un método mecano-cuántico.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la medición de espectro IR del  $\text{CH}_2\text{BrCl}$  se utilizó un espectrofotómetro FTIR, Marca: Thermo Scientific, Modelo: Nicolet 8700, con accesorio ATR, porta muestra de cristales de ZnSe 45°, que proporciona alta sensibilidad. Las condiciones seleccionadas para realizar el espectro fueron: número de barridos 32, resolución 4  $\text{cm}^{-1}$ . Se empleó el reactivo  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  (Sigma - Aldrich, 99 %) en estado líquido sin purificación adicional.

Los cálculos fueron desarrollados con el programa computacional Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009). Se utilizó un método tradicional de la teoría del funcional de la densidad, el método B3LYP (Becke, 1993), que emplea el funcional de intercambio no local de tres parámetros propuesto por Becke (1993) junto con el funcional de correlación no local desarrollado por Lee *et al.* (1988). Se empleó el conjunto de bases de valencia triple-

mente dividido 6-311++G(d,p) que tiene en cuenta una función de polarización d para los átomos pesados, y considera una función de polarización p para átomos de hidrógeno. También incluye funciones difusas tanto sobre los átomos pesados como para los átomos de hidrógeno, permitiendo a los electrones ocupar una mayor región del espacio. El conjunto de bases de valencia triplemente dividido proporciona flexibilidad para representar regiones entre los átomos enlazados y alejados de los núcleos.

Se realizó el cálculo de la optimización de geometría de la molécula estudiada, en el cual se localiza la estructura molecular que representa un mínimo en la superficie de energía potencial. Además, a partir de la estructura optimizada, se efectuó la estimación de las frecuencias vibracionales e intensidades de las bandas espectrales al mismo nivel de teoría. Mediante la observación de los desplazamientos de los átomos correspondientes a las diferentes frecuencias vibracionales fue posible efectuar una asignación aproximada de las mismas.

La entalpía de formación estándar del  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  fue calculada mediante dos procedimientos: energías de atomización total y esquemas de reacciones isodésmicas. En el primer enfoque se calculó la entalpía de formación a 0 K,  $\Delta H_{f,0}^\circ$ , mediante la diferencia de la energía de atomización calculada,  $\sum D_0$ , y la entalpía de formación experimental de los átomos que forman la molécula, carbono ( $169,98 \pm 0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), hidrógeno ( $51,63 \pm 0,001 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), cloro ( $28,59 \pm 0,001 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) y bromo ( $28,18 \pm 0,014 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) (Ochterski, 2000), con consideración explícita de efectos de espín atómico (Huber y Herzberg, 1979; Moore, 1949). Las correcciones de espín-orbita fueron obtenidas de los niveles de energía atómicos y el desdoblamiento spin-orbita, que corresponden al promedio pesado del desdoblamiento de los estados de energía más bajos (Huber y Herzberg, 1979; Moore, 1949). Posteriormente para transformar el valor de  $\Delta H_{f,0}^\circ$  a 298 K,  $\Delta H_{f,298}^\circ$ , se utilizaron las contribuciones térmicas estimadas y las diferencias de entalpía a 298 y 0 K,  $H_{298}^\circ(X) - H_0^\circ(X)$ , para átomos de carbono, hidrógeno, cloro y bromo de 0,25; 1,01;

1,10 y 2,93 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente (Ochterski, 2000).

Los cálculos de estimación de la entalpía de formación del CH<sub>2</sub>ClBr también fueron desarrollados utilizando esquemas de reacciones isodésmicas. En este procedimiento, se obtiene la entalpía de formación de una molécula específica mediante la combinación del cambio de entalpía calculada para la reacción isodésmica,  $\Delta H_r$ , con las entalpías de formación bien conocidas de las demás especies que intervienen en la reacción (Hehre *et al.*, 1986). Estas reacciones son por lo general hipotéticas, en las que el número y tipo de enlace se conservan en productos y reactivos. Como consecuencia, algunos errores sistemáticos inherentes a los métodos de cálculos utilizados son mayormente compensados, de forma que permiten obtener entalpías de formación más precisas que las calculadas mediante energías de atomización.

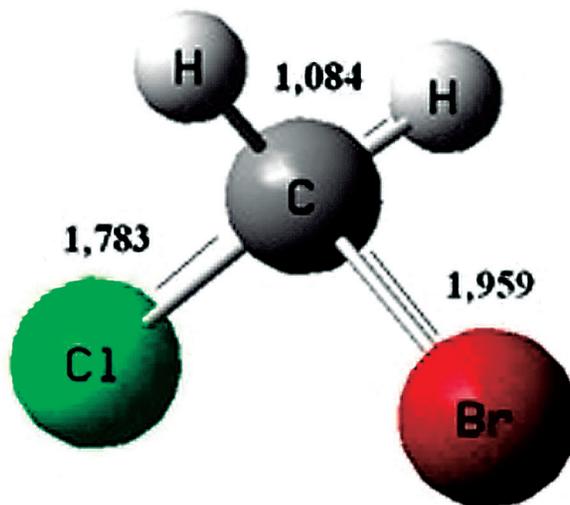
Para investigar la estabilidad térmica del CH<sub>2</sub>ClBr, se estimó la entalpía de disociación de enlace C-Br, pues los principales productos de descomposición térmica de los halocarbonos bromados se forman probablemente mediante la ruptura de dicho enlace. Para ello, se utilizó el método directo utilizando los valores de entalpía a 298 K,  $H_{298}$ , obtenidos de los cálculos energéticos con el programa Gaussian 09 para el halon, el radical CH<sub>2</sub>Cl y el átomo de Br, y se calcula la entalpía de esa reacción a 298 K. Para calcular la entalpía de disociación también se utilizó la entalpía de formación determinada a partir de reacciones isodésmicas del CH<sub>2</sub>ClBr combinada con los valores de  $28,0 \pm 0,7$  y  $26,74 \pm 0,03$  kcal mol<sup>-1</sup> para las entalpías de formación de las especies CH<sub>2</sub>Cl y Br, respectivamente (Sander *et al.*, 2011).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Geometría molecular

Se optimizó la geometría de equilibrio para el CH<sub>2</sub>ClBr al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). La estructura optimizada a dicho nivel se muestra en la Figura 1.

Los parámetros estructurales calculados para el bromoclorometano se presentan en la Tabla 1.



**Figura 1.** Geometría optimizada del halon CH<sub>2</sub>ClBr obtenido al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p).

Los mismos están en buen acuerdo con los valores determinados experimentalmente (Hellwege y Hellwege, 1987). Se obtuvo una desviación media absoluta de 0,030 Å para longitudes de enlace al nivel de teoría utilizado. Al comparar los valores calculados y experimentales de ángulos de enlace se encontró también una pequeña desviación media absoluta de 2,4°. Sin embargo, se puede apreciar que, la distancia de enlace C-H calculada al nivel de teoría empleado, es levemente subestimada en comparación con el valor obtenido 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), siendo fc= frozen core (See-tula, 2003), MP2=(full)/6-31G(d,p) (Imrik *et al.*, 2006) y CCSD(T)/6-311++G(2df,p) (Li *et al.*, 2007).

### Frecuencias vibracionales armónicas

Las frecuencias vibracionales armónicas e intensidades calculadas al mismo nivel de teoría que la geometría optimizada del bromoclorometano

**Tabla 1.** Parámetros geométricos del  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ , experimentales y calculados al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) (longitudes de enlace en Å y ángulos en grados).

| Parámetros              | Experimental <sup>a</sup> | B3LYP/<br>6-311++G(d,p) |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| r(C-H)                  | 1,115                     | 1,084                   |
| r(C-Cl)                 | 1,755                     | 1,783                   |
| r(C-Br)                 | 1,928                     | 1,959                   |
| <b>Desviación media</b> |                           | <b>0,030</b>            |
| <(H-C-H)                |                           | 112,1                   |
| <(H-C-Cl)               |                           | 108,6                   |
| <(Cl-C-Br)              |                           | 113,8                   |
| <(H-C-Br)               | 109,3                     | 106,9                   |
| D (Cl-C-H-H)            |                           | 119,9                   |
| D (Br-C-H-H)            |                           | -116,9                  |
| <b>Desviación media</b> |                           | <b>2,4</b>              |

<sup>a</sup> (Hellwege y Hellwege, 1987)

se listan en la Tabla 2. Se realizó la asignación aproximada de los modos normales de vibración a partir de la animación de los mismos y la comparación con otras especies similares. Se obtuvo buena concordancia entre las frecuencias experimentales y teóricas con una desviación media absoluta de  $47 \text{ cm}^{-1}$ .

Los modos de estiramientos simétrico y asimétrico del C-H estimados son  $3125$  y  $3207 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Dichas frecuencias de estiramiento aparecen a valores más altos que los valores experimentales  $2988$  y  $3060 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El modo de tijera  $\text{CH}_2$  calculado de  $1449 \text{ cm}^{-1}$  concuerda bastante bien con el valor experimental de  $1407 \text{ cm}^{-1}$ . Las vibraciones de aleteo, torsión y balanceo calculadas de  $1265$ ,  $1154$  y  $854 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, se encuentran en la región correspondiente a dichas vibraciones ( $719 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ ). Además el modo de estiramiento C-Cl obtenido de  $715 \text{ cm}^{-1}$  y

el estiramiento C-Br de  $589$  (que ocurre a rangos de frecuencia más bajas que los del grupo C-Cl, como resultado del incremento de la masa atómica) son similares a los valores experimentales  $728$  y  $603 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

En la Figura 2 se muestra el espectro IR del  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  líquido puro medido experimentalmente en este trabajo. Se puede observar que las bandas más intensas del espectro medido corresponden con las frecuencias vibracionales calculadas de mayor intensidad correspondientes a los estiramientos C-Cl y C-Br ( $113$  y  $44 \text{ km mol}^{-1}$ , respectivamente). Así también, en el caso del aleteo  $\text{CH}_2$  con una in

**Tabla 2.** Frecuencias vibracionales armónicas (en  $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades IR (en  $\text{km mol}^{-1}$ ) y las asignaciones aproximadas de los modos para  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ .

| Exp. <sup>a</sup>  | B3LYP/<br>6-311++G(d,p) | Intensidad | Asignación aprox.           |
|--------------------|-------------------------|------------|-----------------------------|
| 228                | 224                     | 0,2        | Tijera Cl-C-Br              |
| 603                | 589                     | 44         | Estiramiento C-Br           |
| 728                | 715                     | 113        | Estiramiento C-Cl           |
| 850                | 854                     | 3          | Balanceo H-C-H              |
| 1130               | 1154                    | 0          | Torsión H-C-H               |
| 1227               | 1265                    | 71         | Aleteo H-C-H                |
| 1407               | 1449                    | 0,2        | Tijera H-C-H                |
| 2988               | 3125                    | 5          | Estiramiento simétrico C-H  |
| 3060               | 3207                    | 0,2        | Estiramiento asimétrico C-H |
| <b>Desv. Media</b> | <b>47</b>               |            |                             |

<sup>a</sup>(Giorgianni *et al.*, 1986)

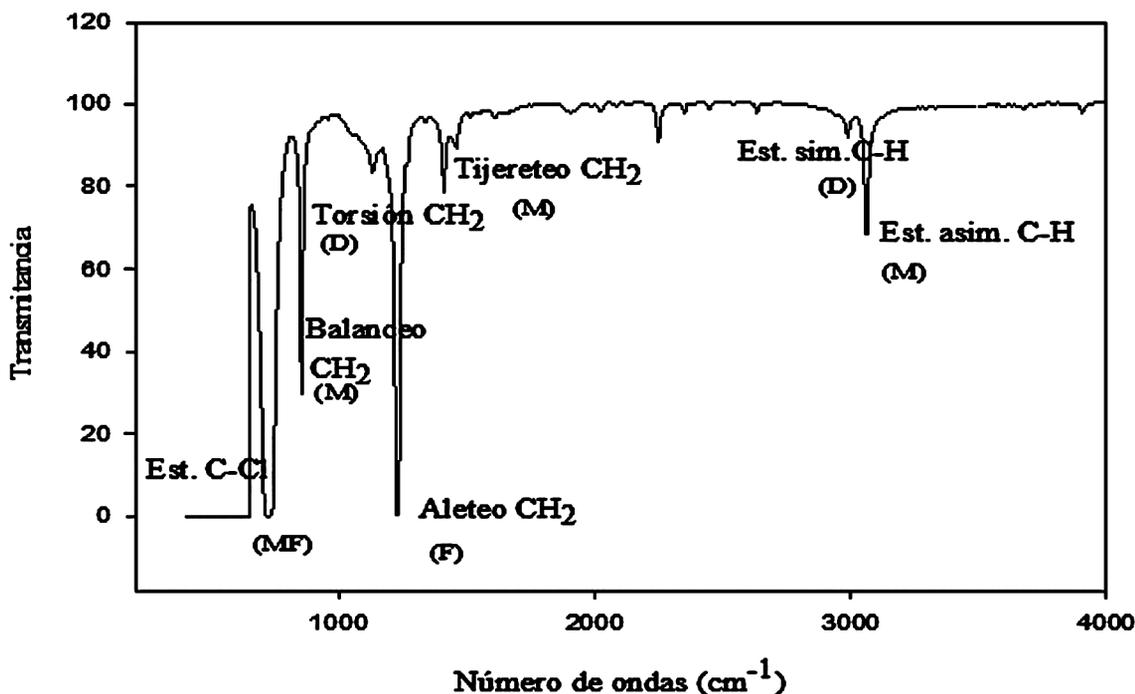


Figura 2. Espectro IR experimental del  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  líquido puro medido en este trabajo.

tensidad calculada de  $71 \text{ km mol}^{-1}$  se corresponde con una banda intensa en el espectro experimental. Por otro lado, las demás frecuencias vibracionales calculadas presentan menor intensidad y están en buen acuerdo con las bandas observadas en el espectro IR experimental.

Tabla 3. Energía de atomización y entalpías de formación calculadas para el  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

| Nivel de teoría    | $\text{CH}_2\text{ClBr}$ |                        |                          |
|--------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
|                    | $\Sigma D_0$             | $\Delta H_{f,0}^\circ$ | $\Delta H_{f,298}^\circ$ |
| B3LYP/6-311++(d,p) | 330,3                    | -4,8                   | -8,1                     |

### Termoquímica

La entalpía de formación estándar de un compuesto permite estimar su estabilidad y es de gran utilidad en la realización de cálculos termodinámicos. La entalpía de formación del halon  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ , se estimó al nivel B3LYP/6-311++(d,p) aplicando dos métodos diferentes: cálculo de energías de atomización total y esquemas de reacciones isodésmicas. En la Tabla 3 se muestran los valores calculados de  $\Sigma D_0$ ,  $\Delta H_{f,0}^\circ$  y  $\Delta H_{f,298}^\circ$  para el  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ . El valor experimental de entalpía de formación recomendado en la Tabla de la NASA para el  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  es de  $-10,4 \pm 0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Sander *et al.*, 2011), con el cual la estimación realizada a partir de energía de atomización total tiene buena concordancia.

La entalpía de formación estándar del  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  también fue determinada mediante el uso de reacciones isodésmicas. Las reacciones isodésmicas planteadas, las entalpías de reacción de cada una de ellas y entalpías de formación determinadas en cada caso para el  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  se muestran en la Tabla 4. En éstos cálculos se utilizaron las siguientes entalpías de formación bien conocidas (en kcal

**Tabla 4.** Reacciones isodésmicas, cambios de entalpía y entalpías de formación calculadas (en kcal mol<sup>-1</sup>) para el CH<sub>2</sub>ClBr.

| Reacciones isodésmicas   | B3LYP/6-311++(d,p) |                          |
|--|--------------------|--------------------------|
|  | $\Delta H_r^\circ$ | $\Delta H_{f,298}^\circ$ |
| (1) CH <sub>2</sub> ClBr + CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> Cl + CH <sub>3</sub> Br                 | -1,1               | -9,4                     |
| (2) CH <sub>2</sub> ClBr + CH <sub>3</sub> Cl → CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> Br | -0,8               | -11,1                    |
| (3) CH <sub>2</sub> ClBr + CHCl <sub>3</sub> → CCl <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> Br                 | 6,3                | -13,3                    |
| (4) CH <sub>2</sub> ClBr + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> → CHCl <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> Br  | 1,8                | <u>-12,3</u>             |
| <b>Promedio</b>  |                    | <b>-11,5</b>             |

mol<sup>-1</sup>): -17,818±0,014 (CH<sub>4</sub>), -19,6±0,1 (CH<sub>3</sub>Cl), -8,69±0,1 (CH<sub>3</sub>Br), -22,7±0,6 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), -24,6±0,6 (CHCl<sub>3</sub>) y -22,8±0,6 (CCl<sub>4</sub>) (Sander *et al.*, 2011). En todos ellos los errores son menores a 2 kcal mol<sup>-1</sup>.

El valor de entalpía de formación derivada a partir de la energía de atomización total de la Tabla 3 es más positivo que los valores del método isodésmico determinados mediante reacciones isodésmicas. Es de esperar que a partir de este último método se obtengan valores más precisos porque algunos errores sistemáticos inherentes a los métodos de cálculos utilizados son mayormente compensados. Por lo tanto, al nivel de teoría empleado, B3LYP/6-311++(d,p), se recomienda en este trabajo el valor promedio de -11,5 kcal mol<sup>-1</sup> para la entalpía de formación del CH<sub>2</sub>ClBr con un error asignado de ±2 kcal mol<sup>-1</sup>, basado en las entalpías de formación experimentales utilizadas.

El valor experimental recomendado en la Tabla de la NASA para el CH<sub>2</sub>ClBr es de -10,4 ± 0,5 kcal mol<sup>-1</sup> (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, se conoce de la literatura un valor de  $\Delta H_{f,298}^\circ$  de -10,7 ± 2,0 kcal mol<sup>-1</sup> obtenido utilizando un esquema de aditividad de enlace conteniendo

interacciones de dos o tres enlaces (Kudchadker y Kudchadker, 1978). Otro valor disponible en la literatura es de -11,5 ± 1,1 kcal mol<sup>-1</sup>, calculado utilizando reacciones de hidrogenación e isodésmicas con métodos *ab initio*. Si bien estos valores de entalpía de formación del CH<sub>2</sub>ClBr, disponibles en la literatura, presentan buen acuerdo, también se dispone de un valor experimental con marcada diferencia de ellos,  $\Delta H_{f,298}^\circ$  de -5 ± 2 kcal mol<sup>-1</sup> reportado por Skorobogatov *et al.* (1996). Como puede observarse, el valor derivado en nuestro trabajo a partir de esquema de reacciones isodésmicas al nivel B3LYP/6-311++(d,p) de -11,5 ± 2 kcal mol<sup>-1</sup> concuerda muy bien con la mayoría de los valores reportados en la literatura y confirma que el valor de -5 ± 2 kcal mol<sup>-1</sup> (Skorobogatov *et al.* (1996) es el más alejado entre las determinaciones existentes.

Como se mencionó anteriormente, se estimó la entalpía de disociación del enlace C-Br del CH<sub>2</sub>Cl-Br, mediante dos procedimientos. Utilizando la entalpía de formación derivada para el CH<sub>2</sub>ClBr dada en la Tabla 4 junto con las entalpías de formación del radical CH<sub>2</sub>Cl y el Br disponible en la literatura (Sander *et al.*, 2011). También se la estimó utilizando las energías totales calculadas con corrección de los efectos térmicos. Los resultados obtenidos de ambos procedimientos se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Entalpía de disociación del enlace C-Br en el CH<sub>2</sub>Cl-Br calculada a 298 K derivada a partir del método directo y entalpía de formación determinada por reacciones isodésmicas (en kcal mol<sup>-1</sup>).

| Reacción                                       | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ |         |
|--|----------------------------|---------|
|  | B3LYP/6-311++(d,p)         |         |
|  | Isod.                      | Direct. |
| CH <sub>2</sub> ClBr → CH <sub>2</sub> Cl + Br | 66,2                       | 61,5    |

Al examinar los resultados, se observa que están en buen acuerdo con los valores de energías de disociación C-Br, reportadas para bromoclorometano y compuestos similares, como:  $68 \pm 4$  (CH<sub>2</sub>ClBr),  $64 \pm 5$  (CHCl<sub>2</sub>Br) y  $62$  kcal mol<sup>-1</sup> (CHClBr<sub>2</sub>) (Papulova, 2010). Considerando que las reacciones de disociación de enlace no son isodésmicas y rara vez isogíricas, no se cancelan los errores inherentes a cada método. Mientras que, al utilizar entalpías de formación derivadas a partir de reacciones isodésmicas junto con otros datos termoquímicos bien conocidos, tales problemas son reducidos. Por eso recomendamos aquí el valor de  $66,2 \pm 2$  kcal mol<sup>-1</sup> para la entalpía de disociación de enlace C-Br en CH<sub>2</sub>ClBr, derivado con la entalpía de formación del mismo calculada a partir de reacciones isodésmicas al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) y entalpías de formación experimentales disponibles en la literatura para el radical CH<sub>2</sub>Cl y el átomo de Br (Sander *et al.*, 2011).

Algunos datos disponibles en la literatura de entalpías de disociación de enlace C-Cl en el bromoclorometano y halones similares,  $78 \pm 5$  (CH<sub>2</sub>ClBr),  $75$  (CHCl<sub>2</sub>Br) y  $73$  kcal mol<sup>-1</sup> (CHClBr<sub>2</sub>) (Papulova, 2010), indican 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 CH<sub>2</sub>ClBr (Lee *et al.*, 2000; Rozgonyi y González, 2008b) y CF<sub>2</sub>ClBr (Lee y Jung, 2001).

A partir del valor de la entalpía de disociación de enlace C-Br en CH<sub>2</sub>ClBr obtenida y asumiendo un factor de colisión típico  $1 \times 10^{15}$  s<sup>-1</sup>, se estimó el

tiempo de vida del halon, con lo cual se busca estimar la estabilidad asociada a la energía de enlace C-Br. El valor bastante elevado obtenido refleja la estabilidad del CH<sub>2</sub>ClBr, pudiendo éste 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.

## CONCLUSIONES

Se realizó una caracterización del CH<sub>2</sub>ClBr mediante la estimación de las propiedades estructurales, frecuencias vibracionales armónicas, intensidades y propiedades termoquímicas del mismo mediante la teoría funcional de la densidad, B3LYP/6-311++G(d,p). Se encontró que los resultados calculados concuerdan bien con el espectro IR de este halon medido experimentalmente. La entalpía de formación estándar a 298 K del CH<sub>2</sub>ClBr,  $-11,5 \pm 2$  kcal mol<sup>-1</sup>, fue derivada a partir de entalpías de reacciones isodésmicas como promedio de los resultados al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). Utilizando este valor se estimó una entalpía de disociación del enlace C-Br de  $66,2 \pm 2$  kcal mol<sup>-1</sup> en dicho halon, lo cual confirma la gran estabilidad ambiental de esta especie.

## AGRADECIMIENTOS

Los agradecimientos a la Universidad Nacional de La Plata (Argentina), INIFTA (Argentina), Universidad Nacional de Asunción (Paraguay), CONACYT (Paraguay) por el apoyo y financiamiento de esta investigación y a la Dra. Norma B. Caballero por su constante apoyo como co-tutora de la Tesis de Maestría de L.T.A.

## REFERENCIAS

- Becke, A.D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics 98:5648-5652.
- 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.
- Espinosa-García, J.; Dóbé, S. 1999. Theoretical C–H Bond Dissociation Enthalpies for CH<sub>3</sub>Br and CH<sub>2</sub>ClBr. *J. Phys. Chem. A* 103:6387–6393.
- Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A. 2009. Gaussian 09. Wallingford CT: Gaussian, Inc.
- Hehre, W.J.; Radom, L.; Schleyer, P.V.R.; Pople, J.A. 1986. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley. New York.
- Hellwege, K.; Hellwege, A.M. 1987. *Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology*. New series. Berlin: Springer-Verlag.
- Huber, K.P.; Herzberg, G. 1979. *Constants of Diatomic Molecules, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. IV*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- 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 CH<sub>2</sub>ClBr†. *J. Phys. Chem. A* 110:6821–6832.
- Jordan, A.; Harnisch, J.; Borchers, R.; Le Guern, F.; Shinohara, H. 2000. Volcanogenic Halocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 34:1122–1124.
- 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 CH<sub>4</sub>–(a+b+c+d)F<sub>a</sub>Cl<sub>b</sub>Br<sub>c</sub>I<sub>d</sub> Halomethanes. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7:1285.
- 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.
- Lee, S-H; Jung, K-H. 2001. Photodissociation of CF<sub>2</sub>ClBr 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 CH<sub>2</sub>BrCl 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.
- 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 CH<sub>2</sub>BrCl. *J. Chem. Phys.* 126:184304.
- Moore, C.E. 1949. *Atomic Energy Levels*. Print. Off. Wash.
- Ochterski, J.W. 2000. "Thermochemistry in Gaussian". Copyright. Gaussian Inc.
- Papulova, D.R. 2010. Methods of calculations of the energy of chemical bonds. *Russ. J. Phys. Chem.* 85:146–151.
- Rozgonyi, T.; González, L. 2008. Control of the photodissociation of CH<sub>2</sub>BrCl using a few-cycle IR driving laser pulse and a UV control pulse. *Chemical Physics Letters* 459:39–43.
- 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. 2011. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*. California: National Aeronautics and Space Administration.
- Seetula, J.A. 1996. Kinetics and thermochemistry of

- the  $R + HBr - RH + Br$  ( $R = CH_2Cl, CHCl_2, CH_3CHCl$  or  $CH_3CCl_2$ ) equilibrium. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92:3069-3078.
- Seetula, J.A. 2003. Kinetics of the  $R+HBr - RH+Br$  ( $R=CH_2Br, CHBrCl$  or  $CCl_3$ ) equilibrium. Thermochemistry of the  $CH_2Br$  and  $CHBrCl$  radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5:849-855.
- Shuman, N.S.; Zhao, L.Y.; Boles, M.; Baer, T.; Sztáray, B. 2008. Heats of Formation of  $HCCl_3, HCCl_2Br, HCClBr_2, HCBBr_3$ , and Their Fragment Ions Studied by Threshold Photoelectron Photoion Coincidence. *J. Phys. Chem. A* 112:10533-10538.
- Skorobogatov, G.A.; Dymov, B.P.; Nedozeleva, I.V. 1996. Equilibrium and Rate Constants of the Reactions  $RBr - R + Br$  and  $Br + RBr - Br_2 + R$  ( $R = CH_2Cl, CHCl_2, CCl_3$ , and  $CBrF_2$ ) at 300-700°C. *Russian Journal of General Chemistry* 66:1777-1785.
- Wayne, R.P. 2002. The Stratosphere. In: *Chemistry of Atmospheres*. 3ra. Edición. Oxford: Oxford University Press. p. 149-162.
- 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.