

Determinación teórica de la constante de velocidad de la reacción de asociación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$

Theoretical determination of the rate constant of the $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$ association reaction

N.D. Gómez ^{a*}, M.L. Azcárate ^a, J. Codnia ^a, C.J. Cobos ^b

^a Departamento de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones DEILAP (CITEDEF-UNIDEF-CONICET),
Juan Bautista de La Salle 4397 (B1603ALO) Villa Martelli, Prov. Buenos Aires, Argentina

^b Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata (1900), Argentina

Recibido: 30/12/15; aceptado: 30/03/16

En un estudio previo se determinó la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$ empleando la técnica de fluorescencia inducida por láser. En el presente trabajo determinamos mediante el modelo de los canales estadísticamente adiabáticos la constante de velocidad de este proceso en el régimen de alta presión. Se empleó la teoría del funcional de la densidad para determinar las propiedades moleculares de los reactivos y del complejo activado. Entre 300 K y 2000 K se obtuvo la siguiente expresión $k_{\infty} = (1,5 \pm 0,4) \times 10^{-12} \times (T / 300\text{K})^{(0.50 \pm 0.07)} \exp[-(260 \pm 10) \text{K}/T] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. El valor a temperatura ambiente está en muy buen acuerdo con el valor experimental determinado en nuestro laboratorio.

Palabras clave: teoría de los canales adiabáticos, funcional de la densidad, Gaussian 4, fluorescencia inducida por láser.

In a previous work we used the laser induced fluorescence technique to determine the rate constant of the $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$ association reaction. In the present work we determined by the statistical adiabatic channel model the temperature dependence of the rate constant in the high pressure regime. The density functional theory was used to characterize the properties of the parent molecules and the activated complex. Within 300 K and 2000 K we obtained the following expression $k_{\infty} = (1,5 \pm 0,4) \times 10^{-12} \times (T / 300\text{K})^{(0.50 \pm 0.07)} \exp[-(260 \pm 10) \text{K}/T] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The value at room temperature is in very good agreement with the experimental value obtained in our laboratory.

Keywords: statistical adiabatic channel model, density functional theory, Gaussian 4, laser induced fluorescence.

I. INTRODUCCIÓN

A partir del proceso de disociación multifotónica IR (DMFIR) pueden producirse radicales libres y especies metaestables. En condiciones de baja presión y tiempos de irradiación cortos, pueden generarse concentraciones importantes de estas especies haciendo de ésta una técnica de gran utilidad para realizar estudios cinéticos de variados procesos elementales.

La pirólisis de cloroformo, CHCl_3 , ha sido ampliamente estudiada en diversas condiciones experimentales^[1-15]. En particular se han descrito distintos mecanismos que permiten explicar la posterior generación de productos. Se ha encontrado que en la DMFIR la eliminación de HCl es el principal mecanismo de disociación de CHCl_3 y que la recombinación de los radicales CCl_2 , simultáneamente

generados, es el principal proceso de formación de C_2Cl_4 : $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$.

Esta reacción ha sido escasamente estudiada. Won y Bozzelli^[9] estudiaron la pirólisis de 1% de CHCl_3 disuelto en Ar a temperaturas comprendidas entre 800 K y 1073 K. Por medio de una técnica cromatográfica estudiaron la distribución de los reactivos y de los productos a diferentes tiempos de reacción y postularon un detallado mecanismo de reacción. Utilizando cálculos QRRK (Quantum Rice-Ramsperger-Kassel) estimaron la constante de velocidad de recombinación en el límite de alta presión siguiente, $k_{\infty} = 1.1 \times 10^{-12} \exp(1260 \text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Kumaran et al.^[12] estudiaron la pirólisis de CHCl_3 diluido (1 - 4%) en Kr entre 1282 K y 1878 K. Propusieron un mecanismo de reacción consistente en 6 reacciones elementales para describir la cinética de recombinación entre radicales CCl_2 . Determinaron las

* ndgomez@citedef.gob.ar

respectivas constantes de velocidad a través del seguimiento temporal de la concentración de Cl atómico. Reportaron la siguiente constante de velocidad de recombinación entre radicales CCl_2 en el régimen de baja presión $k_0 = 1.6 \times 10^{-32} \exp(2993 \text{ K}/T) \text{ cm}^6 \text{ molécula}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 1200 K - 2700 K.

En trabajos previos^[16,17] hemos determinado en nuestro laboratorio la constante de velocidad $k_{\infty} = (7 \pm 1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente. Los radicales se generaron a partir de la DMFIR de CDCl_3 . El seguimiento temporal de la concentración de CCl_2 se realizó por medio de la técnica de fluorescencia inducida por láser. El empleo de dicha técnica permitió simplificar el análisis del mecanismo de reacción y determinar k_{∞} de forma directa.

En el presente trabajo se realizó un estudio teórico de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$. Se empleó para ello el modelo de los canales estadísticamente adiabáticos (SACM)^[18]. El potencial electrónico de la reacción se obtuvo a partir de cálculos mecano-cuánticos. Tanto para la parte isotrópica como para la anisotrópica del potencial se emplearon diferentes aproximaciones de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con la base MG3S.

II. RESULTADOS

Según el SACM la constante de velocidad para la presente reacción en el límite de alta presión se puede aproximar mediante la siguiente expresión^[18],

$$k_{\infty} = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi \mu k_B T} \right)^{3/2} \frac{Q_{el}(\text{C}_2\text{Cl}_4)}{[Q_{el}(\text{CCl}_2)]^2} \frac{Q_{cent}^* F_{AM}^*}{\sigma^* \prod_b Q_m^*} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0z}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

donde Q_{cent}^* es la función de partición centrífuga, F_{AM}^* es el factor de corrección del momento angular debido a la factorización en coordenadas individuales, σ^* el número de simetría del complejo activado, Q_m^* la función de partición de los modos de oscilación no conservados del complejo activado (modos transicionales), ΔE_{0z} la barrera de energía correspondiente al canal de recombinación de más baja energía, Q_{el} la función de partición electrónica, Q_{rot} la función de partición rotacional y μ la masa reducida de la reacción.

En la Figura 1 se muestra el potencial electrónico en función de la coordenada de la reacción, r , definida como la distancia entre los átomos carbono, calculado con los métodos B3LYP/MG3S, B98/MG3S, B972/MG3S y mPW1PW91/MG3S.

El potencial puede describirse mediante la simple función de Morse,

$$V(r) = D_e [1 - \exp(-\beta(r - r_e))]^2 \quad (2)$$

donde D_e es la energía de disociación del enlace C-C, β el parámetro de Morse y r_e la distancia entre los átomos de carbono en la configuración de equilibrio de la molécula C_2Cl_4 . La reacción de disociación ocurre sin una barrera electrónica adicional a la que establece la entalpía de reacción del proceso, ΔH_0° . La entalpía de disociación obtenida según el método B3LYP/MG3S fue de 106 kcal mol⁻¹, 107 kcal mol⁻¹ para el método B98/MG3S, 109 kcal mol⁻¹ para el método B972/MG3S y 114 kcal mol⁻¹ para el método mPW1PW91/MG3S. Y para la energía de disociación se obtuvo $D_e = (113 \pm 4)$ kcal mol⁻¹. Todos los cálculos mecano-cuánticos se realizaron con el programa Gaussian 09^[19].

En la Figura 1 se muestran los potenciales isotrópicos obtenidos junto con los resultados de los ajustes realizados con la ecuación (3)

$$\beta(r) = \beta_0 + \beta_1(r - r_e) + \beta_2(r - r_e)^2 \quad (3)$$

Se observa que el potencial de Morse ajusta satisfactoriamente los resultados teóricos. Para la región del potencial relevante en la cinética del proceso, elongaciones mayores que aproximadamente 2,3 Å, los resultados se ajustan muy bien con los siguientes parámetros $\beta = 3,16 \text{ \AA}^{-1}$ (B3LYP), $\beta = 3,21 \text{ \AA}^{-1}$ (B972), $\beta = 3,10 \text{ \AA}^{-1}$ (B98), y $\beta = 3,11 \text{ \AA}^{-1}$ (mPW1PW91). Para valores de $r < 2,3 \text{ \AA}^{-1}$ los resultados del ajuste sobreestiman ligeramente a los obtenidos teóricamente.

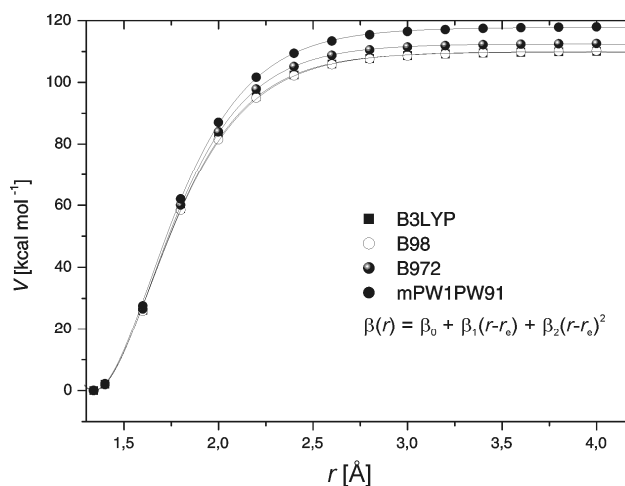


Figura 1. Dependencia del potencial electrónico isotrópico de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$ con la distancia entre los átomos de carbono.

En la Figura 2 se muestra la geometría optimizada del sistema C_2Cl_4 para distintos valores del parámetro r . Se observa que la configuración de la molécula C_2Cl_4 pasa de ser plana a formar un ángulo entre los planos de los fragmentos CCl_2 y el plano de la molécula de C_2Cl_4 en la configuración de equilibrio.

La constante de velocidad en el límite de alta presión está determinada también por la anisotropía de la superficie de energía potencial. La misma se encuentra

caracterizada por la dependencia de las frecuencias vibracionales de los modos transicionales (MT) de la especie C_2Cl_4 , ν_{MT} , con r . La molécula de C_2Cl_4 posee cinco modos de vibración transicionales que se convierten en rotaciones libres de los fragmentos CCl_2 , a medida que aumenta el valor de r . En la Figura 3 se muestran los modos de vibración correspondientes a los modos de transición. El modo ν_1 corresponde a una torsión en torno del enlace C-C. Los modos ν_2 y ν_4 corresponden a una deformación simétrica de la molécula de C_2Cl_4 perpendicular a los planos xy e yz , respectivamente. Los modos ν_6 y ν_8 corresponden a las respectivas deformaciones asimétricas. Estos modos de transición, al aumentar la distancia del enlace C-C, convergen a rotaciones libres de los fragmentos CCl_2 .

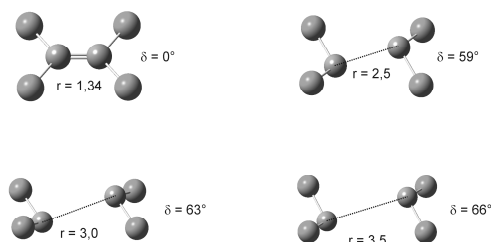


Figura 2. Geometría optimizada del sistema C_2Cl_4 para distintos valores de la coordenada de reacción.

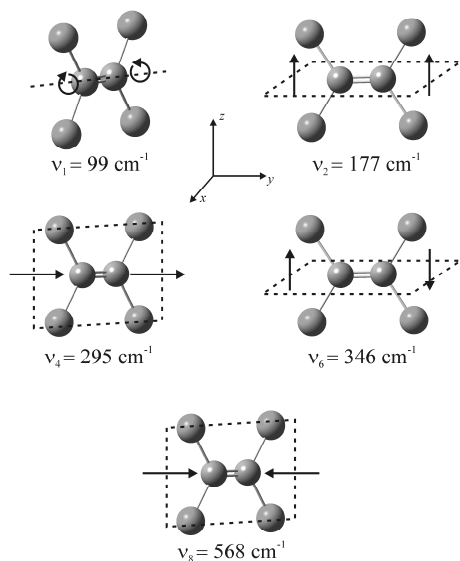


Figura 3. Modos de vibración correspondientes a los modos de transición de la reacción $CCl_2 + CCl_2 \rightarrow C_2Cl_4$.

En la Figura 4 se muestra que los valores de ν_{MT} calculados al nivel B3LYP/MG3S disminuyen para valores de r crecientes de manera exponencial siendo, el decaimiento de $\ln(\nu_{MT}/\nu_e)$ en función de r , descrito por medio del parámetro de anisotropía α (ν_e es la frecuencia de los modos transicionales en la configuración de equilibrio de la molécula de C_2Cl_4),

$$\nu_{MT} \propto \exp(-\alpha(r-r_e)) \quad (3)$$

El valor de α obtenido para los funcionales B3LYP, B972, B98 y mPW1PW91 fue respectivamente $1,23 \text{ \AA}^{-1}$, $1,28 \text{ \AA}^{-1}$, $1,22 \text{ \AA}^{-1}$, $1,30 \text{ \AA}^{-1}$. Luego, para α se tomó el valor $(1.26 \pm 0.04) \text{ \AA}^{-1}$.

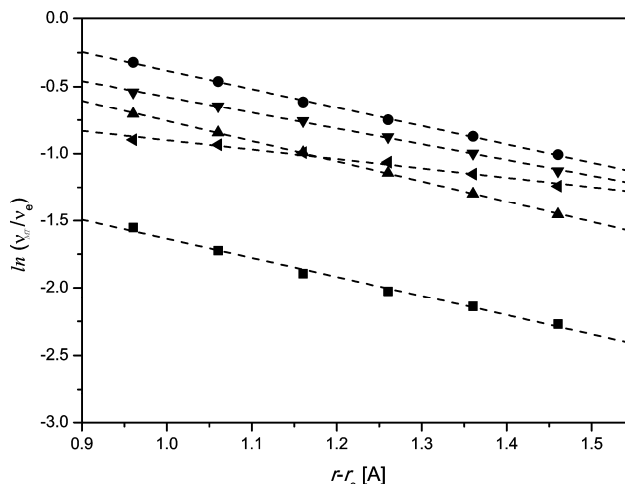


Figura 4. $\ln(\nu_{MT}/\nu_e)$ calculados al nivel B3LYP/MG3S en función de r . (◐: ν_1 , ◑: ν_2 , ▼: ν_4 , ▲: ν_6 , ◀: ν_8).

Para calcular k_{vib} , resulta necesario evaluar la función de partición centrífuga, Q_{cent}^* . Esta se caracteriza por medio de la barrera centrífuga, $E_0(J) - E_0(0)$, la cual se obtiene a partir de la dependencia del potencial electrónico de r y del valor del momento angular total J . Dicha dependencia se describe por la ecuación (4):

$$V(r) = D[1 - \exp(-\beta(r-r_e))]^2 + \Delta E_z \exp(-\alpha(r-r_e)) + E_z^f + B_{cent}(r)J(J+1) \quad (4)$$

donde E_z^f es la energía de punto cero de los fragmentos, $\Delta E_z = E_z^p - E_z^f - \epsilon_{RC}/2$ siendo E_z^p la energía de punto cero de los productos y ϵ_{RC} es la frecuencia del modo de vibración asociado a la coordenada de reacción. B_{cent} es la constante rotacional centrífuga y se determina como el valor medio de las constantes rotacionales de menor valor del C_2Cl_4 . El valor de B_{cent} puede escribirse en términos de $z = \beta(r-r_e)$ como,

$$B_{cent} = \frac{B_e}{1 + a_1 z + a_2 z^2} \quad (5)$$

a_1 y a_2 son constantes que se determinaron a partir de los cálculos con el funcional de la densidad B3LYP, resultados equivalentes se obtienen a partir de los funcionales B972, B98 y mPW1PW91. En la Figura 5 se muestra la dependencia de B_{cent} con z y el resultado del ajuste con la ecuación (5). Los parámetros obtenidos a partir del ajuste fueron, $B_e = (3,93 \pm 0,02) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $a_1 = (1,02 \pm 0,02) \times 10^{-1}$ y $a_2 = (8,2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$.

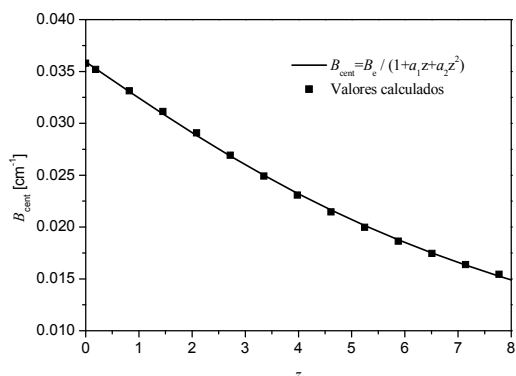


Figura 5. Dependencia de B_{cent} con el parámetro z .

Finalmente, los valores de la barrera centrífuga se obtienen a partir de los máximos de la ecuación (4), y puede ser representada en función del momento angular J a través de la ecuación (6). En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos numéricamente y el resultado del ajuste.

$$E_0(J) - E_0(0) = C_v [J(J+1)]^\nu \quad (6)$$

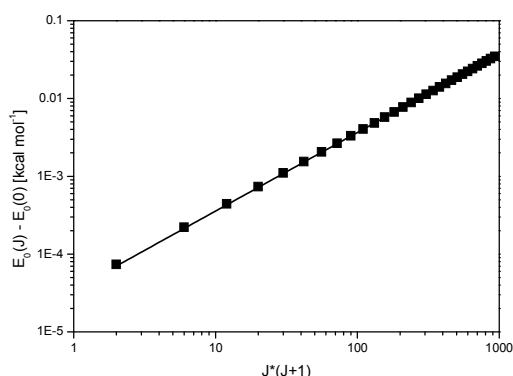


Figura 6. Barrera centrífuga en función de J .

Los parámetros obtenidos del ajuste fueron $\nu > 1,0$, $C_v > 5,0 \times 10^{-5} \text{ kcal mol}^{-1}$.

Una vez determinados los parámetros α , β , ν y C_v , la constante de velocidad de reacción en el régimen de alta presión se obtiene de la ecuación (1). En la Tabla 1 se muestran los valores de los diferentes factores que contribuyen en esta ecuación.

TABLA 1. DEPENDENCIA DE k_{∞} Y DE LOS FACTORES DE LA ECUACIÓN (1) CON LA TEMPERATURA, CALCULADA AL NIVEL B3LYP/MG3S. EL FACTOR A INCLUYE EL PRODUCTO DE LOS PRIMEROS DOS FACTORES DE LA ECUACIÓN (1).

T (K)	A [$\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Q_{cent}^*	F_{AM}^*	σ^*	$\prod_b Q_m^*$	$Q_{rot}(\text{CCl}_2)$	$\exp(-\Delta E_{0z}/k_B T)$	k_{∞} [$\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$]
300	$2,4 \times 10^{-14}$	$1,2 \times 10^4$	6,3	7,8	$8,3 \times 10^5$	$1,8 \times 10^4$	0,84	$5,1 \times 10^{-13}$
1000	$1,3 \times 10^{-14}$	$4,1 \times 10^4$	6,3	7,8	$5,2 \times 10^7$	$1,1 \times 10^5$	0,94	$1,7 \times 10^{-12}$
1500	$1,1 \times 10^{-14}$	$6,1 \times 10^4$	6,3	7,8	$1,9 \times 10^8$	$2,0 \times 10^5$	0,95	$2,4 \times 10^{-12}$
2000	$9,3 \times 10^{-15}$	$8,0 \times 10^4$	6,2	7,8	$4,7 \times 10^8$	$3,1 \times 10^5$	0,96	$2,8 \times 10^{-12}$

En la Figura 7 se muestran los resultados de k_{∞} a $T = 300 \text{ K}$, obtenidos a partir de los diferentes funcionales de la densidad empleados, junto a los respectivos valores experimentales^[16, 17]. El valor de k_{∞} obtenido a partir de todos los funcionales es $(6,3 \pm 2,0) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dentro de las incertezas teóricas y experimentales el valor teórico está en muy buen acuerdo con los experimentales, $(6,7 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[16] y $(5,7 \pm 0,1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[17].

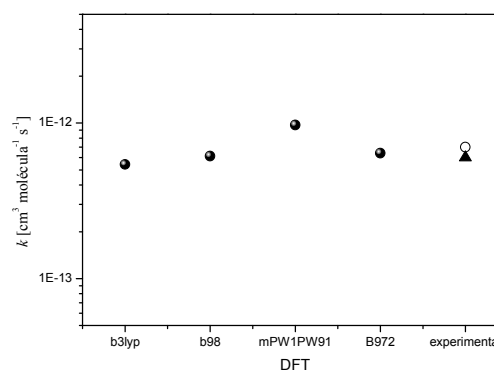


Figura 7. Valores calculados de k_{∞} con diferentes funcionales de la densidad.

En la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos en el intervalo $300 \text{ K} - 2000 \text{ K}$ por medio del funcional B3LYP, junto con los resultados del ajuste. Para k_{∞} en función de la temperatura, empleando los diferentes funcionales, se obtuvo la expresión $(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-12} \times (T/300\text{K})^{(0.50 \pm 0.07)} \exp[-(260 \pm 10) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Won y Bozzelli determinaron la constante de velocidad a una presión de 1 atm entre 800 K y 1073 K ^[9]. Utilizando cálculos QRRK (Quantum Rice-Ramsperger-Kassel) estimaron la constante de velocidad de recombinación siguiente, $k = 1.1 \times 10^{-12} \exp(1260 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Los valores obtenidos por Won et al. resultan aproximadamente un factor tres mayores que los estimados en el presente trabajo. Sin embargo, los resultados del modelo predicen valores de concentración de C_2Cl_4 mayores que los experimentales. Por lo tanto, en las condiciones experimentales empleadas se espera que la constante de velocidad presente un valor menor que el reportado.

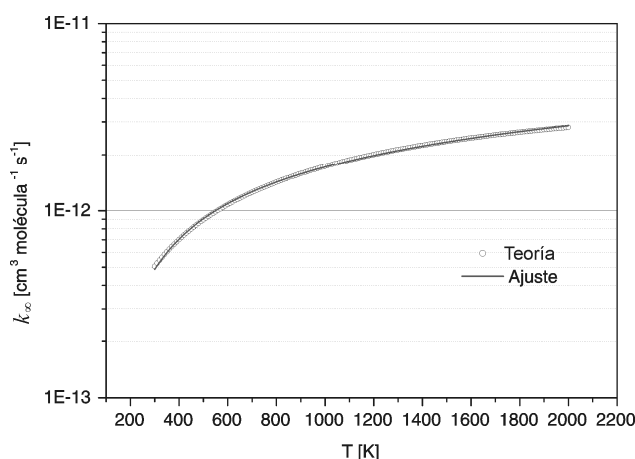


Figura 8. Dependencia de k_{∞} con la temperatura.

IV. CONCLUSIONES

En trabajos experimentales previos se determinaron para la constante de velocidad de recombinación entre los radicales CCl_2 a temperatura ambiente los valores $(6,7 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1[16]}$ y $(5,7 \pm 0,1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1[17]}$. En el presente trabajo se estudió mediante cálculos DFT y el modelo SACM este sistema entre 300 K y 2000 K habiéndose estimado para la constante de velocidad en el límite de alta presión a 300 K el valor $(6,3 \pm 2,0) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La dependencia con la temperatura se describió mediante la expresión $k_{\infty} = (1,5 \pm 0,4) \times 10^{-12} \times (T / 300\text{K})^{(0,50 \pm 0,07)} \exp[-(260 \pm 10) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Se encontró que la reacción transcurre sin barrera y presenta una entalpía de reacción a 0 K de $(-110 \pm 4) \text{ kcal mol}^{-1}$, obtenida a partir de la teoría del funcional de la densidad.

V. AGRADECIMIENTOS

Este proyecto de investigación fue financiado por la Universidad Nacional de La Plata, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

V. REFERENCIAS

- 1 - Taylor, P.H.; Lenoir, D. *Sci. Total Environ.*, **269**, 1-24 (2001).
- 2 - Semeluk, G. P.; Bernstein, R. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3793–3796 (1954).
- 3 - Semeluk, G. P.; Bernstein, R. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 46–49 (1956).
- 4 - Yano, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1272–1277 (1977).
- 5 - Herman, I. P.; Magnotta, F.; Buss R. J.; Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.*, **79**, 789–1794 (1983).
- 6 - Chuang, S. C.; Bozzelli, J.W. *Environ Sci Technol*, **20**, 568–574 (1986).
- 7 - Taylor, P. H.; Dellinger, B. *Environ Sci Technol*, **22**, 438–447 (1988).
- 8 - Taylor, P. H.; Dellinger, B.; Tirey, D. A. *Int J Chem Kinet*, **23**, 1051–1074 (1991).
- 9 - Won, Y. S.; Bozzelli, J. W. *Combust Sci Technol*, **85**, 345–373 (1992).
- 10 - Miller, G. P.; Cundy, V. A.; Bozzelli, J.W. *Combust Sci Technol*, **98**, 123–136 (1994).
- 11 - Kraft, M.; Stöckelmann, E.; Bockhorn, H. In *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 2431–2437 (1996).
- 12 - Kumaran, S. S.; Su, M. C.; Lim, K. P.; Michael, J. V.; Klippenstein, S.; DiFelice, J.; Mudipalli, P. S.; Kiefer, J. H.; Dixon, D. A.; Peterson, K. A. *J Phys Chem A*, **101**, 8653–8661 (1997).
- 13 - Wu, Y. P.; Won, Y. S. *Combust Flame*, **122**, 312–326 (2000).
- 14 - Zhu, L.; Bozzelli, J. W. *Int J Chem Kinet*, **35**, 647–660 (2003).
- 15 - Won, Y. S. *J Ind Eng Chem*, **13**, 400–405 (2007).
- 16 - Gómez, N. D.; D'Accurso, V.; Manzano, F.A.; Codnia, J.; Azcárate, M.L.; *Int. J. Chem. Kinet*, **45**, 306-313 (2013).
- 17 - Gómez, N. D.; D'Accurso, V.; Manzano, F.A.; Codnia, J.; Azcárate, M.L.; *Int. J. Chem. Kinet*, **46**, 382-388 (2014).
- 18 - Troe J.; *J. Chem. Phys.*, **75**(1), 226-237 (1981).
- 19 - Frisch, M. J. *et al. Gaussian 09, Revision A.02*; Gaussian, Inc. Wallingford, CT, 2009.