



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL  
2-CLORO-1-ETANOL, 3-CLORO-1-PROPANOL Y 4-CLORO-1-BUTANOL EN  
FASE GAS

LEONEL JOSÉ GUILARTE VÁSQUEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

Cumaná, 2022



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL  
2-CLORO-1-ETANOL, 3-CLORO-1-PROPANOL Y 4-CLORO-1-BUTANOL EN  
FASE GAS  
(Modalidad: Tesis de Grado)

LEONEL JOSÉ GUILARTE VÁSQUEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

Cumaná, 2022

ESTUDIO TEÓRICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL  
2-COLORO-1-ETANOL, 3-COLORO-1-PROPANOL Y 4-COLORO-1-BUTANOL EN  
FASE GAS

APROBADO POR:

---

Prof. Jesús Antonio Lezama García *D.Sc.*  
Asesor

---

Jesús Núñez *M.Sc.*  
Jurado principal

---

Willian Henríquez *D.Sc.*  
Jurado

## DEDICATORIA

*A mis padres por brindarme todo el apoyo necesario para  
continuar con esta carrera, siempre manteniendo  
la paciencia y entendiendo que todo llega  
a su debido tiempo.*

## AGRADECIMIENTOS

A:

El Dr. Jesús Lezama, por todas las enseñanzas brindadas desde el inicio de mi carrera, por permitirme ser su tesista y darme la oportunidad de realizar éste trabajo de investigación. Sus orientaciones, su dedicación y su apoyo, forman parte de proceso de formación como investigador. Siempre le estaré agradecido.

La Universidad de Oriente, por recibirme y permitirme realizar y culminar mis estudios en la casa más alta.

Todos los profesores que de alguna u otra forma estuvieron presentes en mi formación académica. En especial al Dr. Willian Henríquez, quien siempre estuvo allí para aconsejarme.

Mis compañeros de estudio, siempre en las buenas y en las malas Mairim Morales, Mary Rivera, Andy Quintero y Dirka Betancourt.

Quienes estuvieron allí en cada momento con su apoyo incondicional Emily Martínez y Jhoseanny Malavé.

## ÍNDICE

	<b>Pág.</b>
DEDICATORIA .....	III
AGRADECIMIENTOS .....	IV
LISTA DE TABLAS .....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
RESUMEN .....	XI
INTRODUCCIÓN .....	1
METODOLOGÍA .....	21
MÉTODOS COMPUTACIONALES Y MODELAJE MOLECULAR.....	21
PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS DE ACTIVACIÓN.....	21
CARGAS NBO, ÓRDENES DE ENLACE Y SINCRONICIDAD.....	22
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	24
PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS .....	24
MECANISMOS DE REACCIÓN Y ESTADOS DE TRANSICIÓN.....	36
PARÁMETROS GEOMÉTRICOS .....	45
ANÁLISIS DE ORBITALES NATURALES DE ENLACE (NBO).....	51
ANÁLISIS DE LOS ÓRDENES DE ENLACE.....	55
CONCLUSIONES .....	64
BIBLIOGRAFÍA .....	66

## LISTA DE TABLAS

		<b>Pág.</b>
1	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica del 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-A a 713,15 K y 0,0927 atm.....	24
2	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica del 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-B a 713,15 K y 0,0927 atm.....	25
3	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica del 3-cloro-1-propanol a través del mecanismo II-A a 713,15 K y 0,0927 atm.....	28
4	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-A a 713,15 K y 0,0927 atm.....	32
5	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-B a 713,15 K y 0,0927 atm.....	33
6	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-C a 713,15 K y 0,0927 atm.....	34
7	Parámetros geométricos de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la reacción de descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol, a través del mecanismo I-A obtenidos al nivel de teoría m06/6-31G (2d,2p).....	44
8	Parámetros geométricos de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la reacción de descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol, a través del mecanismo II-A obtenidos al nivel de teoría m06/6-31G (2d,2p).....	45
9	Parámetros geométricos de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la reacción de descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol, a través del mecanismo III-B, obtenidos al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p).....	47
10	Parámetros geométricos de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la reacción de descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol, a través del mecanismo III-C, obtenidos al nivel de teoría wB97XD/6-31G(d,p).....	48
11	Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), para la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-A, obtenidas al nivel de teoría m06/6-31G(2d,2p).....	49
12	Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P), para la descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol a través del mecanismo II-A, obtenidas al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p).....	50
13	Cargas NBO de reactivos (R), estado de transición (ET) y producto (P), para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-B, obtenidas al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p).....	51
14	Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P), para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-C, obtenidas al nivel de teoría wB97XD/6-31G(d,p).....	52

15	Índices de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución (% <i>Ev</i> ) y sincronicidad ( <i>S<sub>y</sub></i> ), para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), obtenidos al nivel de teoría m06/6-31G(2d,2p) para la reacción de descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-A.....	54
16	Índices de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución (% <i>Ev</i> ) y sincronicidad ( <i>S<sub>y</sub></i> ), para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), obtenidos al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p), para la reacción de descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol a través del mecanismo II-A.....	55
17	Índices de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución (% <i>Ev</i> ) y sincronicidad ( <i>S<sub>y</sub></i> ), para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), obtenidos al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p), para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-B.....	56
18	Índices de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución (% <i>Ev</i> ) y sincronicidad ( <i>S<sub>y</sub></i> ), para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), obtenidos al nivel de teoría wB97XD/6-31G(d,p), para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-C.....	57



## LISTA DE FIGURAS

		<b>Pág.</b>
1.	Superficie de energía potencial.....	3
2.	Diagrama de una coordenada intrínseca de reacción.....	4
3.	Función tipo Slater (STO) y función tipo Gaussiana (GTO).....	9
4.	Funciones múltiples tipo Guassianas.....	10
5.	Notación para un conjunto de base de valencia dividida.....	11
6.	Reacción de eliminación de haluros de alquilo en fase gas.....	16
7.	Estados de transición propuestos para la descomposición térmica de haluros de alquilo.....	16
8.	Representación de la participación de grupo vecino.....	17
9.	Mecanismo propuesto para la descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol.....	18
10.	Mecanismo propuesto para la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol..	19
11.	Esquema de los mecanismos de reacción propuestos para la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol.....	23
12.	Esquema de los mecanismos de reacción propuestos para la descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol.....	27
13.	Esquema de los mecanismos de reacción propuestos para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol con la formación del acetaldehído y propeno.....	30
14.	Esquema del mecanismo de reacción propuestos para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol con la formación del tetrahydrofurano.....	
15.	Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso lento del mecanismo I-A, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a un nivel de teoría m06/6-31G (2d,2p).....	31
16.	Figura 16. Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), para la isomerización de propenol, considerado el	35

	paso rápido (segundo paso) del mecanismo I-A, propuesto para la reacción descomposición térmica del 2-cloro-1-etanol a un nivel de teoría m06/6-31G(2d,2p).....	
17.	Perfil IRC a nivel de teoría m06/6-31G(2d,2p) para la descomposición térmica del 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-A.....	36
18.	Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso lento del mecanismo I-B, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a un nivel de teoría PBEPBE/6-31G(2d,2d).....	36
19.	Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso rápido (segundo paso) del mecanismo I-B, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a un nivel de teoría PBEPBE/6-31G(2d,2d).....	37
20.	Perfil IRC a nivel de teoría PBEPBE/6-31G(2d,2d) para la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-B.....	38
21.	Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el mecanismo II-A, propuesto para la reacción descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol a un nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p).....	38
22.	Perfil IRC a nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p) para la reacción descomposición térmica del 3-cloro-1-propanol a través del mecanismo II-A.....	39
23.	Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso lento del mecanismo III-A, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a un nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,2p).....	39
24.	Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso rápido (segundo paso) del mecanismo III-A, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a un nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,2p).....	40
25.	Perfil IRC a nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,2p) para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-A.....	40
26.	Estructuras optimizadas para reactivos (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso lento del mecanismo III-B, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a un nivel de teoría B3LYP/6-	41

	31G(2d,p).....	
27.	Estructuras optimizadas para reactivos (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso rápido (segundo paso) del mecanismo III-B, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a un nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p).....	41
28.	Perfil IRC a nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p) para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-B.....	42
29.	Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso lento del mecanismo III-C, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a un nivel de teoría wB97XD/6-31G(2d,p).....	43
30.	Perfil IRC a nivel de teoría wB97XD/6-31G(2d,p) para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol, a través del mecanismo III-B, con formación de tetrahydrofurano.....	43
31.	Estado de transición para la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-A.....	44
32.	Estado de transición para la descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol a través del mecanismo II-A.....	45
33.	Estado de transición para la descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-B.....	46
34.	Estado de transición para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-C con formación de tetrahydrofurano.....	48
35.	Variación porcentual de las cargas NBO de los átomos que participan en el ET con respecto a los reactivos.....	53
36.	Mapa de potencial electrostático (MPE), para los ET en la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol (a, b), 3-cloro-1-propanol (c) y 4-cloro-1-butanol (d, e).....	60

## RESUMEN

Se realizó el estudio cinético de la descomposición termina en fase gas del 2-cloro-1-etanol, 3-cloro-1-propanol y 4-cloro-1-butanol usando los métodos de estructura electrónica basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT): B3LYP, CAM-B3LYP, B3PW91, PBEPBE, wB97XD, m06 y los conjuntos de base 6-31G(d,p), 6-31G(2d,p), 6-31G(2d,2p) incluidos en el paquete computacional G09W. El estudio de las tres estructuras, indicó que la reacción de descomposición del 2-cloro-1-etanol y 3-cloro-1-propanol procede a través de un mecanismo que involucra un estado de transición cíclico de cuatro miembros planar, con la eliminación de HCl; en ambos casos se descartó la partición de los grupos vecinos debido la restricción estructural que presentan. Mientras que para el 4-cloro-1-propanol, el mecanismo de reacción comprende 2 vías paralelas: una a través de un ET tipo ion par-intimo, con participación de grupo vecino, asistiendo la salida del átomo de cloro para la formación de HCl, y la formación de tetrahidrofurano a través de un anillo cíclico de cuatro miembros con cierre del ciclo de cinco miembros. Los parámetros termodinámicos y cinéticos calculados concuerdan razonablemente con los valores experimentales en el nivel teórico m06/6-31G(2d,2p), B3LYP/6-31G(2d,p), B3LYP/6-31G(2d,p) y wB97XD/6-31G(d,p) para cada mecanismo. Los parámetros geométricos, las cargas de NBO y los índices de enlace mostraron una fuerte polarización en el enlace  $C^{\delta+} \cdots Cl^{\delta-}$  en los estados de transición, lo que sugiere la ruptura del enlace C-Cl como factor determinante de la rapidez para las reacciones de deshidrohalogenación.

## INTRODUCCIÓN

La fisicoquímica orgánica se entiende como una estrategia para el diseño de programas de investigación “científico-experimental” que involucren moléculas orgánicas como componentes, ofrece un método general y notablemente versátil para abordar problemas complejos. La idea subyacente en el diseño "físico-químico-orgánico" es simple: requiere un sistema que permita realizar mediciones físicas similares en un conjunto de compuestos relacionados estructuralmente, cambiar las estructuras de estos compuestos de manera sistemática y por diseño, para clarificar el comportamiento natural de las estructuras por medio de cambios físicos (1).

Actualmente, el área de la fisicoquímica orgánica abarca el estudio de una variedad de fenómenos como las fuerzas de enlace en solución no covalente, química supramolecular, química ácido-base, catálisis de compuestos organometálicos, química de los polímeros, entre otros, pero su mayor contribución ha sido en el área de la cinética química, donde gracias a sus fundamentos cuánticos, estadísticos, termodinámicos y orgánicos han permitido elucidar con gran precisión una gran variedad de mecanismos de reacción (2).

La cinética química abarca la medición de la rapidez con la que ocurre una reacción. El análisis de los datos cinéticos experimentales ofrece, de forma sistemática y cuantitativa, información que permite comparar las reacciones en términos de que tan rápido se produce una con respecto a otras, y por lo tanto, agruparlas de acuerdo a una clasificación cinética. El tipo de información que se utiliza se resume en términos de los factores que influyen en la rapidez de reacción:

- La dependencia de la rapidez de la reacción con la concentración, llamado orden de la reacción,
- La expresión de la rapidez, que resume en una ecuación la dependencia de la rapidez con las concentraciones de las sustancias involucradas en la reacción,
- El efecto de la temperatura sobre la rapidez de reacción. El aumento de la

temperatura generalmente aumenta la rapidez de reacción. El conocimiento exacto de cómo la temperatura afecta la constante de rapidez puede dar información que conduzca a una comprensión más profunda de cómo ocurren las reacciones (3).

La recopilación sistemática de información cinética cuantitativa sobre cualquier reacción dada, se resume en la ecuación cinética, y es expresada por una constante de rapidez característica,  $k_{(T)}$ . Su valor depende de las condiciones de la reacción, en especial de la temperatura. Esta dependencia con respecto a la temperatura se expresa a través de la ecuación de Arrhenius (ecuación 1) (2, 3):

$$k_{(T)} = Ae^{-E_a/RT}, \quad [\text{Ec. 1}]$$

donde  $A$ : factor de frecuencia o factor pre-exponencial,  $E_a$ : energía de activación (expresada en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$ : constante universal de los gases y  $T$ : temperatura absoluta.

El factor  $A$ , representa la frecuencia de las colisiones efectivas entre las moléculas reactivas. La energía de activación corresponde a la mínima cantidad de energía que se requiere para iniciar una reacción química, y el término  $e^{-E_a/RT}$  representa la fracción de las colisiones moleculares con energía igual o mayor que la  $E_a$ . Debido a que el término exponencial es una expresión adimensional, las unidades de  $A$  son las mismas unidades de la constante de rapidez (4). Desde el punto de vista de la ecuación de Arrhenius, la comprensión completa de los factores que determinan la constante de rapidez de una reacción requiere que se puedan calcular ambos valores,  $A$  y  $E_a$  (5).

La energía de activación,  $E_a$ , representa la diferencia de energía entre los reactivos y el estado de transición (ET), y corresponde al estado de mayor energía en la colisión molecular que da origen a la reacción. En efecto, la energía de activación es la barrera que deben superar los compuestos de partida para que ocurra la reacción, y representa el valor más alto sobre la superficie de energía (6).

La figura 1 representa una superficie de energía potencial (SEP). Estas superficies especifican la forma en que la energía de un sistema molecular varía con pequeños cambios en su estructura. De esta manera, una superficie de energía potencial es una relación matemática que une la estructura molecular y la energía resultante; considerando no solo una estructura para una fórmula química dada, sino todas las estructuras posibles (7).

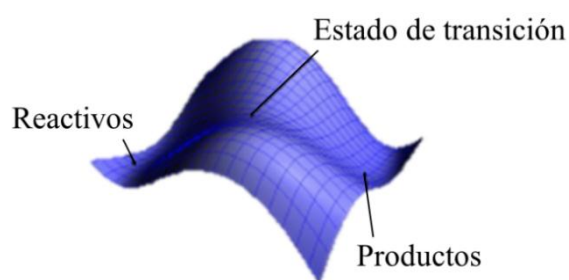


Figura 1. Superficie de energía potencial.

Adicionalmente, en la figura 1 se muestran puntos de baja energía en alguna región limitada de la superficie que corresponde a un mínimo local, uno de ellos es el mínimo global, y es el punto de más baja energía en cualquier lugar de la superficie potencial. Diferentes mínimos corresponden a diferentes conformaciones o isómeros estructurales de la molécula bajo investigación. De igual forma, se identifican puntos máximos y un punto de silla, este último corresponde a la estructura del ET (8).

Una vez que se obtiene la superficie de energía potencial, se examina el camino de mínima energía que conecta los reactantes (mínimo global) con los productos (mínimo local), el punto máximo sobre este camino de mínima energía es el denominado ET (9). Estrictamente hablando, un ET de una reacción química es un punto de silla de primer orden, es decir, un punto que es máximo en una dirección y mínimo en todas las demás direcciones. La estructura asociada con el punto de silla de primer orden exhibirá una frecuencia imaginaria y el modo normal de vibración asociado con esta frecuencia

debería emular el movimiento de los átomos a lo largo de la coordenada de reacción (4). En la figura 2, la ruta de energía potencial más baja entre las configuraciones de reactivo y producto, representa los cambios que tienen lugar durante la reacción, y se denomina coordenada de reacción o ruta de mínima energía. La configuración crítica en esta vía se encuentra en el ET, y debe alcanzarse antes de que se produzca la reacción. En un sistema unidimensional, este punto es el máximo de la función de energía potencial que separa los reactivos y los productos. El comportamiento cinético de una reacción específica se corresponde con la rapidez a la que los reactivos pasan a través de esta configuración crítica (4, 6).

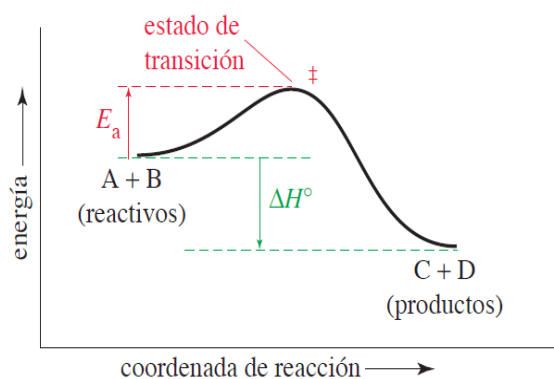


Figura 2. Diagrama de una coordenada intrínseca de reacción.

La diferencia entre esta energía máxima y la energía mínima asociada con la configuración de reactivo estable es la energía de activación de la reacción, que, como ya se mencionó, es el parámetro más importante que determina la rapidez de reacción y se entiende como una barrera de energía que es necesaria superar para que la reacción química tenga lugar (4).

En este sentido, la teoría del estado de transición (TET) es una consecuencia de un postulado presentado por primera vez por Arrhenius, de que la mayoría de las reacciones implican una barrera de energía que debe superarse durante la transformación. En la derivación de la TET, una aproximación asume que los reactantes y el ET están en un equilibrio previo, utilizando la mecánica estadística para calcular la concentración del



ET, ésta es usada como la rapidez a la cual se transforma en producto para dar una constante de rapidez ( $k_{(T)}$ ) para la reacción. Termodinámicamente, se tiene que:

$$k_{(T)} = \left[ \frac{k_B T}{h} \right] e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad [\text{Ec. 2}]$$

donde  $k_B$  y  $h$ , son las constantes de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) y Planck ( $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$ ) respectivamente,  $\Delta G^\ddagger$  la energía libre de Gibbs de activación,  $R$  es la constante de los gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura absoluta y  $e$  es la base de la escala de los logaritmos naturales (5).

Los valores numéricos que dan las energías relativas de los reactivos y el ET se denominan parámetros de activación. El análisis de la mecánica estadística se puede dar en términos de los parámetros termodinámicos comunes de la entalpía, la entropía y la energía libre de Gibbs y, cuando estos se asocian con la cinética química, son llamados entonces parámetros de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ ) (10,11).

Comparando la ecuación 2 con la relación de Arrhenius (ecuación 1), se obtienen las siguientes relaciones:

$$A = \frac{k_B T e^n e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}}{h} \quad [\text{Ec. 3}]$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad [\text{Ec. 4}]$$

la magnitud  $A$ , es proporcional a  $T$  y está relacionada con la entropía; es decir, este valor representa una medida de la diferencia de entropía entre reactivo y ET; mecanoestadísticamente, esto expresa la diferencia entre los estados energéticos accesibles del ET y el reactivo (6).

Ahora bien, en términos generales, si realmente queremos comprender una reacción química, debemos conocer su mecanismo (6). El mecanismo es la descripción completa,

paso a paso, de qué enlaces se rompen, en qué orden, cuántos pasos están involucrado, la rapidez relativa de cada paso, y así sucesivamente para generar los productos (4).

Para establecer un mecanismo por completo, se deben especificar las posiciones de todos los átomos, incluidos los de las moléculas de disolvente, y la energía del sistema, en cada punto del proceso. Un mecanismo propuesto debe ajustarse a todos los hechos disponibles y siempre está sujeto a cambios a medida que se descubren nuevos hechos (4).

En función del tiempo, un mecanismo describe, los pasos químicos necesarios para que una molécula se transforme en otra. Da las interrelaciones entre las moléculas cuyos movimientos y colisiones son necesarias para la transformación química. Específicamente, proporciona las posiciones y energías relativas de todos los núcleos y electrones en los reactivos, intermedios, ET y productos (4).

Aunque para la mayoría de las reacciones químicas se pueden escribir mecanismos generales con un buen grado de exactitud, no se conoce ningún mecanismo por completo. Hay muchos detalles que todavía son desconcertantes, y para algunas reacciones, incluso el mecanismo general, aún no está claro. Los problemas involucrados son difíciles porque hay muchas variables. Se conocen muchos ejemplos en los que las reacciones proceden por diferentes mecanismos en diferentes condiciones. En algunos casos, hay varios mecanismos propuestos, y cada uno de los cuales explica completamente todos los datos experimentales (12).

Sin embargo, existen algunas limitaciones cuando se intenta conocer el mecanismo por el cual procede una reacción química, pero con los datos experimentales, se puede utilizar la química computacional como herramienta de apoyo para establecer una posible vía por la cual puede proceder un mecanismo en estudio.

El término química computacional se usa generalmente cuando un método matemático

está suficientemente bien desarrollado y puede automatizarse e implementarse en una computadora para el estudio de los procesos químicos en sistemas como biomoléculas, polímeros, medicamentos, moléculas inorgánicas y orgánicas, entre otras. (13).

La química computacional investiga la estructura de moléculas en su sentido más amplio, desde descripciones electrónicas y predicción de sus propiedades geométricas (distancias y ángulos de enlace), funciones de onda (orbitales naturales, coeficientes, mapas de contorno de orbitales moleculares), y energía (potencial de ionización, afinidad electrónica, energía electrónica, energía de interacción), entre otras características (14).

Algunos parámetros que podemos determinar con la química computacional son: energías y estructuras moleculares, optimización de la geometría a partir de una entrada empírica, energías y estructuras de los estados de transición, energías de enlace, energías de reacción y todas las propiedades termodinámicas, orbitales moleculares, momentos multipolos, cargas atómicas y potencial electrostático, frecuencias vibratorias, espectros IR, Raman, RMN y CD, propiedades magnéticas, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, vía de reacción, modelado de estados excitados, propiedades de superficie de modelado, entre otros (8).

Así la ciencia computacional es una herramienta valiosa para que los químicos experimentales eludan experimentos tediosos, que requieren mucho tiempo, son costosos y a veces peligrosos. Además, permite analizar cantidades (como las cargas atómicas) que no son observables (15).

El objetivo de la química computacional consiste en obtener cada vez una mejor descripción de la estructura electrónica y de la energía de los sistemas químicos en estudio, y, por ende, una buena predicción de sus propiedades moleculares. Por tanto, es necesario emplear un nivel de teoría o método apropiado para una descripción razonable de los sistemas moleculares (14). Algunas de las áreas de la química computacional son

la mecánica molecular (también conocida como campo de fuerza), dinámica molecular y la química cuántica. Esta última describe la distribución espacial de los electrones, calcula la energía de las moléculas y otras propiedades, apoyándose en los principios de la mecánica cuántica, la cual utiliza conceptos físicos y matemáticos para estudiar el movimiento de las partículas atómicas y subatómicas. A su vez, este campo involucra métodos *ab initio*, semiempíricos, y la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) (14).

La teoría del funcional de la densidad, actualmente, es de uso extendido, con base en la observación pragmática de que es menos costosa computacionalmente que los métodos *ab initio* con una precisión similar. El fundamento del DFT es el teorema de Hohenberg y Kohn, que afirma que la energía de una molécula se puede determinar a partir de la densidad de electrones en lugar de una función de onda. El teorema original se aplicó solo para encontrar la energía electrónica en el estado fundamental de una molécula (13).

Un funcional es una función de una función, en este caso, la densidad electrónica. No se conoce el funcional de intercambio-correlación exacto para un sistema de partículas interactuantes. Por lo tanto, existe una lista de diferentes funcionales que pueden tener ventajas o desventajas, dependiendo del sistema a estudiar. Algunos de estos funcionales se desarrollaron a partir de la mecánica cuántica fundamental y otros se han desarrollado mediante la parametrización para reproducir con mayor precisión los resultados experimentales. Por tanto, existen en esencia versiones DFT *ab initio* y semiempírica (13).

En principio, modelado molecular fue el nombre dado a la aplicación de la mecánica molecular para la determinación estructural; hoy en día se incluye en los métodos de la química cuántica, y se caracteriza por el uso de técnicas gráficas para representar la estructura y comportamiento de las moléculas (3).

En el modelado molecular se usan conjuntos de bases, que son una descripción matemática de los orbitales de los átomos dentro de un sistema utilizado para realizar los cálculos teóricos, la aproximación implica una combinación lineal de un conjunto predefinido de funciones de un electrón conocido como función de base. Estas funciones básicas generalmente se centran en los núcleos atómicos y, por lo tanto, tienen ciertas semejanzas con los orbitales atómicos. Un orbital molecular individual se define como:

$$\phi_i = \sum_{u=1}^N C_{ui} X_u \quad [\text{Ec. 5}]$$

donde los coeficientes  $C_{ui}$  se utilizan como coeficientes de expansión orbital molecular. Las funciones básicas  $X_1 \dots X_N$  también se eligen para ser normalizadas (16).

Debido a que un conjunto infinito de orbitales es computacionalmente poco práctico, se debe usar un conjunto finito de funciones para representar los orbitales atómicos. El punto de partida es utilizar una solución exacta a la ecuación de Schrödinger, es por ello que se usa un orbital de tipo Slater (STO, por sus siglas en inglés) (figura 3) (7,17).

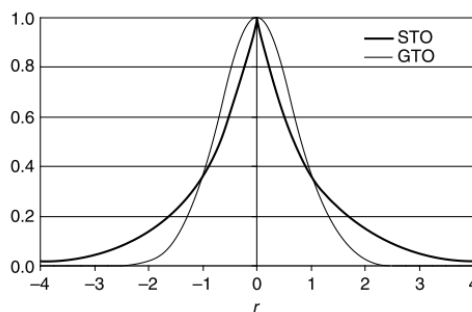


Figura 3. Función tipo Slater (STO) y función tipo Gaussiana (GTO) (7).

Los STO se usan en forma de conjuntos de bases debido a su similitud con los orbitales atómicos del átomo de hidrógeno. Sin embargo, las funciones Slater no son la mejor opción para los cálculos de orbitales moleculares porque algunas de las integrales son muy difíciles de evaluar cuando los orbitales atómicos se centran en diferentes núcleos (17).

La solución es reemplazar los orbitales Slater con funciones basadas en orbitales tipo gaussianos (GTO). Una función gaussiana que permite que tanto el coeficiente como el exponente varíen durante un cálculo se denomina gaussiana no contraída o primitiva, y requieren de un costo computacional significativo. Por esta razón, los conjuntos de bases generalmente consisten en funciones gaussianas contraídas en las cuales el coeficiente y exponente están predeterminados y son constantes durante el cálculo (17).

Sin embargo, como se observa en la figura 3, las funciones STO y GTO no son idénticas y, por lo tanto, se utilizan múltiples GTO para aproximar a un orbital STO (figura 4) (7,18).

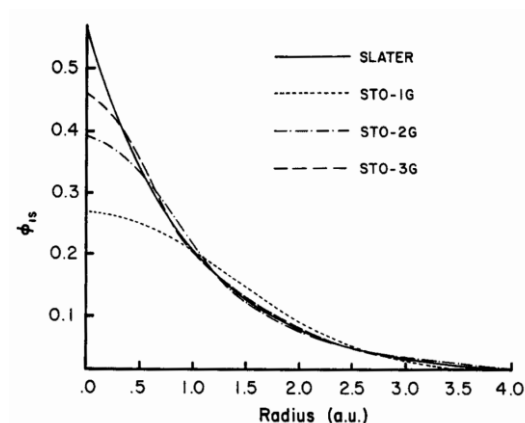


Figura 4. Funciones múltiples tipo Gaussianas.

De modo que los conjuntos de base mínima contienen el número mínimo de funciones básicas necesarias para cada átomo y utilizan orbitales de tipo atómico de tamaño fijo. El conjunto básico STO-3G es un conjunto básico mínimo (aunque no es el conjunto básico más pequeño posible), el conjunto de bases STO-3G se aproxima a los orbitales Slater con funciones gaussianas, es decir, utiliza 3 primitivas gaussianas por función base, que se representa con el “3G” (18).

La primera forma en que un conjunto base puede hacerse más grande es aumentar el

número de funciones básicas por átomo, conocidos como conjuntos de bases de valencia dividida.

Estos conjuntos de bases de valencia dividida, tienen dos (o más) tamaños de función base para cada orbital de valencia. Por ejemplo, hidrógeno y carbono se representan como:

### Base mínima

H: 1s

C: 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz

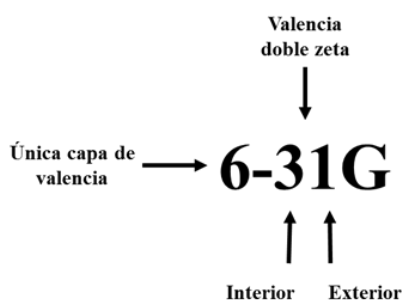
### Base de valencia dividida

H: 1s, 1s'

C: 1s; 2s, 2s', 2px, 2py, 2pz, 2px', 2py', 2pz'

aquí los orbitales internos y externos difieren en tamaño. El número de funciones gaussianas (primitivas) se describe en el nombre.

La base doble zeta se establece como la base Dunning-Huzinaga (D95), de todos los orbitales moleculares (19). Una de estas funciones base de valencia doble-zeta comúnmente utilizada es la 6-31G, que indica que cada orbital atómico de capa interna están representados por una contracción de seis gaussianas primitivas, y cada orbital atómico de valencia lo está por dos funciones, una que es contracción de tres gaussianas primitivas y otra de una sola gaussiana primitiva, una representación más detallada se muestra en la figura 5 (20).



Para el Carbono	Funciones bases	GTO
	s	6
Capa de valencia	s (interior)	3
	s (exterior)	1
	$p_x$ (interior)	3
	$p_x$ (exterior)	1
	$p_y$ (interior)	3
	$p_y$ (exterior)	1
	$p_z$ (interior)	3

---

$p_z$ (exterior)      1

---

Figura 5. Notación para un conjunto de base de valencia dividida.

Los conjuntos de base permiten cambiar el tamaño de los orbitales, pero no cambia su forma; así, los conjuntos de base polarizada (que añaden flexibilidad al conjunto de funciones base, permitiendo una mayor asimetría del orbital) remueven esa limitación al adicionar orbitales con momento angular más allá del que es requerido para la descripción del estado basal de cada átomo; por ejemplo, los conjuntos de base polarizada agregan funciones  $d$  a los átomos de carbonos y funciones  $f$  a los metales de transición, y algunos de ellos agregan funciones  $p$  a los átomos de hidrógeno (21).

Este tipo de conjuntos base, en especial 6-31G (d) o 6-31G\*, y 6-31G (d,p), también conocido como 6-31G\*\*, agregan funciones  $p$  a los átomos de hidrógeno además de las funciones  $d$  en átomos pesados (19).

Las funciones difusas son versiones de gran tamaño de las funciones de tipo  $s$  y  $p$  (a diferencia de las funciones de tamaño de valencia estándar). Permiten que los orbitales ocupen una gran región del espacio. Los conjuntos de bases con funciones difusas son importantes para los sistemas donde los electrones están relativamente lejos del núcleo: moléculas con pares solitarios, aniones y otros sistemas con carga negativa significativa, sistemas en estado excitado, sistemas con descripciones de baja acidez de potenciales de ionización, entre otros (19).

El conjunto de bases 6-31+G (d) es el conjunto de base 6-31G (d) con funciones difusas



agregada a los átomos pesados que se representa con el plus “+”, así la versión doble plus,

6-31++G (d), agrega funciones difusas a los átomos de hidrógeno también. Las funciones difusas en los átomos de hidrógeno rara vez hacen una diferencia significativa en la precisión (19).

Una vez estudiados los conjuntos bases y funciones difusas, el empleo de los modelos híbridos son los que dan una conexión exacta entre la energía de intercambio-correlación y el correspondiente potencial que conecta a los sistemas interactuante y no interactuante (21).

En las últimas décadas, se han realizado avances significativos para comprender completamente el origen físico del problema de la brecha de banda y superarlo dentro del marco DFT. En particular, los funcionales híbridos, que mezclan una cierta porción fraccionaria del intercambio exacto de Hartree-Fock (HF), han logrado un éxito notable. El desarrollo inicial de los funcionales híbridos estuvo motivado por el formalismo de conexión adiabática del funcional de correlación de intercambio exacto (22).

Entonces, se necesita un funcional híbrido que sea universalmente aplicable para una amplia gama de sistemas. Las primeras estrategias en la búsqueda del funcional híbrido óptimo implicaron principalmente la determinación de la fracción global de intercambio de Fock. Esto mediante el análisis teórico junto con observación empírica, o parametrizando, contra algunos conjuntos de datos experimentales para obtener un error mínimo en las predicciones para propiedades particulares, por ejemplo, energía de atomización y entalpía de formación (23).

En vista de la aplicabilidad limitada con parámetros fijos, se han dedicado grandes esfuerzos durante las últimas dos décadas para construir los funcionales híbridos con parámetros dependientes del sistema con el objetivo de mejorar el poder predictivo de la teoría dentro del marco DFT. Se proponen nuevos funcionales con diferentes

combinaciones de parámetros y estrategias, por ejemplo, usando cantidades obtenidas empíricamente de experimentos o extraídas de cálculos no empíricos sobre la marcha. Estos nuevos métodos se comparan y analizan en varios sistemas, que van desde casos simples como semiconductores a granel y moléculas aisladas, hasta casos complejos como agua líquida, superficies e interfaces (23).

Dentro de los funcionales híbridos con amplio uso se encuentran:

- B3LYP: utiliza la correlación no local proporcionada por la expresión LYP (combinación de tres parámetros de Becke con el funcional de Lee, Yang y Parr) incluye términos locales y no locales (24).
- CAM-B3LYP: Handy y colaboradores corrigieron la versión de largo alcance de B3LYP utilizando el método de atenuación de Coulomb (25).
- B3PW91: se especifica este funcional con la correlación no local proporcionada por Perdew-Wang 91 (26).
- PBEPE: es el funcional puro de Perdew, Burke y Ernzerhof de 1996, transformado en un funcional híbrido por Adamo. Este funcional utiliza un 25% de intercambio exacto y un 75% de intercambio DFT (27).
- wB97XD: la última funcionalidad de Head-Gordon y colaboradores, que incluye dispersión empírica (28).
- m06: funcional híbrido de Truhlar y Zhao (29).

En la actualidad, los estudios de reactividad química involucran la determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos, la elucidación de mecanismos de reacción, la búsqueda de nuevas rutas sintéticas y el análisis de intermediarios altamente reactivos, entre otros muchos aspectos, mediante el uso a nivel computacional de los funcionales híbridos (30).

Un tipo especial de reacciones de gran interés, son las llamadas reacciones polares, donde los procesos de rupturas de enlaces son heterolíticos y los de formación son de coordinación, siendo importantes las cargas y/o cargas parciales en el análisis de las

mismas, por lo que los sustituyentes tienen una gran influencia sobre estas reacciones (30).

La mayoría de las reacciones orgánicas polares implican la combinación de moléculas con algunas regiones de carga positiva y/o negativa, y estas cargas pueden verse como una guía para la atracción entre las moléculas. En esencia, la polaridad inherente en los enlaces se puede utilizar como guía para su reactividad. Es por esta razón que comprender la cinética de una reacción nos ayuda a proponer mecanismos de reacción consistentes con el comportamiento que observamos (6).

Unas de las reacciones más estudiadas, para determinar el comportamiento de ciertas sustancias, son las reacciones de eliminación. En una eliminación, una sola molécula se divide en dos o más moléculas diferentes. La forma en que la molécula se divide se puede predecir en función de las polarizaciones de los enlaces. Las rutas prototipo para estas reacciones se denominan E1 y E2, representando la eliminación unimolecular y la eliminación bimolecular, respectivamente. E1 y E2 se refieren a un mecanismo de reacción global. Otros términos comunes para las reacciones de eliminación son “eliminación 1,2”, “eliminación 1,4” y “eliminación  $\beta$ ”; estos últimos términos se refieren a la posición relativa del grupo saliente respecto a la fuente de carga negativa (6).

En este sentido, la descomposición térmica o termólisis, es considerada una reacción de eliminación y destaca en los estudios de fase gaseosa, permitiendo conocer el comportamiento de moléculas aisladas. Dicha eliminación es un proceso donde algunos compuestos químicos, inducidos por la temperatura, se fragmentan en dos o más sustancias de estructura química más simple. Así, las eliminaciones termolíticas son importantes desde el punto de vista práctico para la inducción de instauraciones bajo condiciones suaves y sin reordenamiento; resultando atractivas por su extrema simplicidad (30).

Las eliminaciones termolíticas ofrecen una de las pocas oportunidades para el estudio de las reacciones de cadena abierta y de procesos cíclicos en fase gaseosa. La variación de la rapidez de reacción con la estructura, la variación de la distribución de proceso con la naturaleza del grupo saliente, el efecto isotópico, y todas estas herramientas comunes del estudio cinético de los mecanismos de reacción orgánicos convenientemente pueden aplicarse a las de eliminaciones (30).

Dentro de los compuestos que sufren este tipo de reacciones destacan los halogenados, los cuales se pueden clasificar, principalmente, en haluros de alquilo, vinilo y arilo. Los haluros de alquilo tienen un átomo de halógeno enlazado a uno de los átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  de un grupo alquilo. Un haluro de vinilo tiene un átomo de halógeno enlazado a uno de los átomos de carbono de un alqueno con hibridación  $sp^2$ , y en el caso de los haluros de arilo tienen el átomo de halógeno enlazado a uno de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  de un anillo aromático (12).

La mayoría de las reacciones de los haluros de alquilo resultan de la ruptura del enlace carbono-halógeno, debido a su elevada polarización (6). De acuerdo con los datos experimentales, el mecanismo comúnmente aceptado, para la eliminación de haluros de alquilo simples en fase gaseosa, consiste en un estado de transición cíclico concertado de cuatro miembros produciendo el haluro de hidrógeno y la olefina correspondiente (figura 6). Siendo necesario la presencia de un  $\beta$ -hidrógeno adyacente al enlace C-X (30).

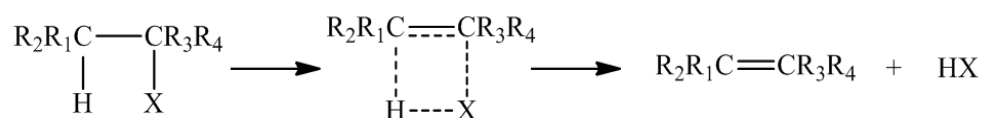


Figura 6. Reacción de eliminación de haluros de alquilo en fase gas.

Maccoll y colaboradores, establecieron una correlación entre las energías de activación para la reacción de eliminación y las fuerzas de enlace C-Br, para una serie de bromuros de alquilo. Al mismo tiempo, un cambio de bromuros primarios a terciarios resultó en un aumento significativo de la rapidez. De igual forma, Maccoll y Thomas, mostraron que

la energía de activación se correlacionaba con las energías de disociación heterolíticas del enlace carbono-halógeno (figura 7.1), y que existía poca o ninguna relación con las energías de disociación homolíticas. A este respecto, se ha propuesto que la activación es el resultado de la polarización del enlace C-X, en el sentido  $C^{\delta+}\cdots X^{\delta-}$ , con la participación del enlace C-H adyacente, también polarizado (figura 7.2). Además, se ha considerado un ET muy polar en términos de un intermediario tipo ion-par íntimo (figura 7.3) para el mecanismo de descomposición térmica de haluros de alquilo. Por otra parte, Benson y Bose postularon un mecanismo que involucra un ET de tipo par de semi-iones (figura 7.4) (31,32).

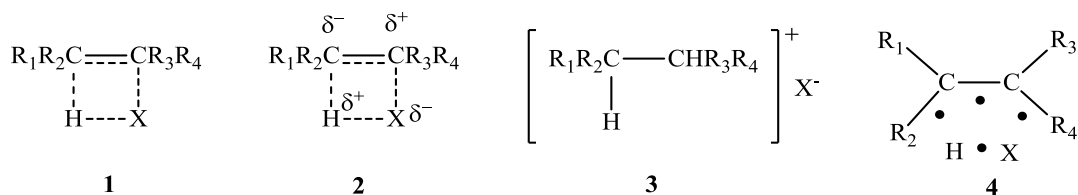


Figura 7. Estados de transición propuestos para la descomposición térmica de haluros de alquilo.

La influencia de un sustituyente electronegativo en la rapidez de abstracción de hidrógeno por los átomos de halógeno, fue estudiada, encontrándose que estos desactivan la reacción, y dicho efecto se atenúa con la separación del sustituyente y el sitio de reacción (33).

La presencia de un grupo con un par de electrones no compartidos en posición  $\beta$  respecto del grupo saliente (e incluso en posiciones más lejanas), asiste a la salida del nucleófilo, lo que se denomina como una asistencia anquimérica (34). Entre los requisitos para que se produzca este tipo de asistencia, destacan que el grupo vecino debe estar situado configuracional y conformacionalmente para proporcionar una superposición orbital adecuada en el estado de transición, y que, la reacción que involucra la participación del grupo vecino no debe ser más lenta que cualquier reacción competitiva (36).

Los átomos N, O o S en el mismo carbono que un grupo saliente pueden facilitar una

reacción de sustitución  $S_N1$  debido a la donación del par solitario del heteroátomo hacia el centro de iones de carbenio. Sin embargo, un grupo donante de electrones no tiene que estar unido al mismo carbono que el grupo saliente para participar de esta manera (figura 8) (6).

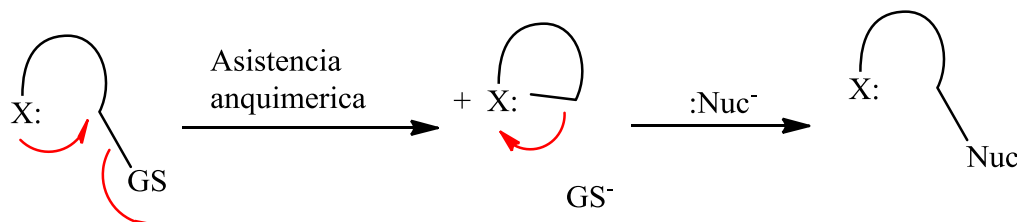


Figura 8. Representación de la participación de grupo vecino.

A diferencia de las reacciones en fase líquida, la participación de grupos vecinos en reacciones en fase gaseosa ha sido poco reportada. En ausencia de evidencias espectroscópicas, los resultados quedan a la interpretación de la aparición de asistencia anquimérica, por lo cual, muchas veces no es del todo aceptado y puede llegar a ser confundido con otros factores como la aceleración estérica, hiperconjugación, efecto inductivo, entre otros (35).

Los grupos hidroxilos participan en muchas reacciones, a menudo produciendo éter cíclico o productos de lactona. Debido al hidrógeno ácido, el grupo hidroxilo es más complejo en su comportamiento que los grupos éter, y son posibles tres tipos distintos de efectos: participación directa del oxígeno (-OH), participación del alcóxido (-O-) o participación del hidrógeno ácido (-OH). Estos efectos se evidencian mediante el uso de alcoholes adecuadamente sustituidos en reacciones que implican desplazamiento solvolítico, eliminación, adición, desaminación, reducción e hidrólisis (36).

En este orden de ideas y en líneas generales, la descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol se ha estudiado en un sistema estático, en un rango de temperatura y presión de 400 °C a 450 °C y de 43 torr a 164 torr; respectivamente, desactivado con bromuro de alilo y en presencia del tolueno como inhibidor de radicales libres. Obteniéndose como productos tetrahidrofurano, formaldehído y propeno. El mecanismo

de esta reacción ha sido racionalizado en términos de la participación del grupo  $\text{-OH}$  vecino como se muestra en la figura 9.

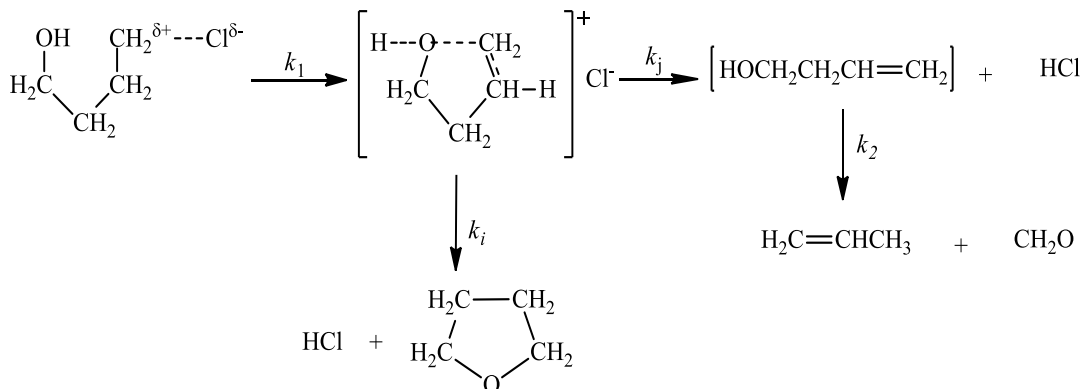


Figura 9. Mecanismo propuesto para la descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol.

En el caso del 2-cloro-1-etanol, este se descompone en un rango de temperatura de  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $496\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en acetaldehído y cloruro de hidrógeno obedeciendo una cinética de primer orden (12,13). El mecanismo parece ser similar a las eliminaciones de haluros de alquilo antes mencionadas, para las cuales se ha sugerido un estado de transición polar (figura 10) (38).

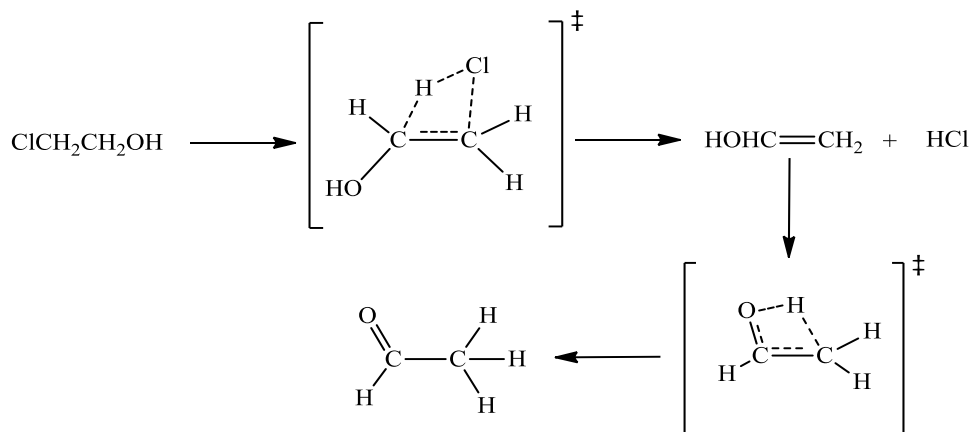


Figura 10. Mecanismo propuesto para la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol.

De acuerdo con lo antes mencionado, se sugiere que el incremento de la cadena alquímica produce una mayor complejidad en el estudio de estos mecanismos, principalmente en la posible ocurrencia del proceso de asistencia anquimérica, por lo que una estructura

interesante de estudiar a fin de evaluar este efecto es el 3-cloro-1-propanol, ya que la cantidad de conformaciones espaciales del 3-cloro-1-propanol puede brindar información relevante para la comparación con el 4-cloro-1-butanol, y con respecto al 2-cloro-1-etanol, que se considera ocurre a través de un mecanismo más sencillo.

En atención a lo expuesto, se pretende examinar la superficie de energía potencial al nivel de teoría DFT, de las reacciones de descomposición térmica en fase gaseosa de 4-cloro-1-butanol, 3-cloro-1-propanol y 2-cloro-1-etanol, para obtener valores cinéticos y termodinámicos que permitan establecer mecanismos razonables tanto cinética como termodinámicamente, y que estén soportados por los valores experimentales reportados.



## METODOLOGÍA

### MÉTODOS COMPUTACIONALES Y MODELAJE MOLECULAR.

El cálculo de las estructuras electrónicas de reactivos (R), estados de transición (ET) y productos (P) de reacción, se llevaron a cabo con la teoría del funcional de la densidad (DFT), empleando varias combinaciones de funcionales de correlación-intercambio. Entre los productos destacados están B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(2d,p), B3LYP/6-31G(2d,2p), CAM-B3LYP/6-31G(d,p), CAM-B3LYP/6-31G(2d,p), CAM-B3LYP/6-31G(2d,2p), B3PW91/6-31G(d,p), B3PW91/6-31G(2d,p), B3PW91/6-31G(2d,2p), PBEPBE/6-31G(d,p), PBEPBE/6-31G(2d,p), PBEPBE/6-31G(2d,2p), wB97XD/6-31G(d,p), wB97XD/6-31G(2d,2p), wB97XD/6-31G(2d,2p), m06/6-31G(d,p), m06/6-31G(2d,2p) y m06/6-31G(2d,2p). Para ello se emplearon los paquetes computacionales GaussView 5.0 y Gaussian 09 para Windows (G09W) (39).

El criterio de convergencia a utilizar en la matriz densidad fue de  $10^{-9}$  unidades atómicas, el valor para el desplazamiento máximo de 0,0018 Å, y para la fuerza máxima de 0,00045 Hartree/Bohr.

### PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS DE ACTIVACIÓN.

Los puntos estacionarios, los mínimos de energía y los correspondientes al estado de transición se verificaron usando los cálculos de frecuencia. Para obtener el estado de transición, (ET) se utilizó el cálculo de tránsito sincrónico cuadrático QST2 y/o QST3 (QST, por sus siglas en inglés). Las estructuras se identificaron a través del análisis normal de los modos vibracionales, que se caracterizan por una frecuencia negativa, y se confirmaron por los cálculos de coordenadas intrínsecas de reacción (IRC, por sus siglas en inglés).

A partir de los cálculos frecuenciales se determinaron los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación:  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ,  $E_a$ ,  $\log A$  y  $k$ . Todos estos factores vienen

definidos por las ecuaciones 1-4, dentro de la teoría del estado de transición (TET).

### **CARGAS NBO, ÓRDENES DE ENLACE Y SINCRONICIDAD.**

Los cálculos de orbitales naturales de enlace (NBO, por sus siglas inglés) se utilizaron para estudiar el progreso de la reacción a lo largo de la superficie de energía potencial. Para esto, se calcularon los índices de enlaces de Wiberg, incluidos en el paquete computacional Gaussian 09W. A través de estos índices se estimaron los órdenes de enlaces a partir del análisis poblacional electrónico.

El proceso de formación y rompimiento de enlaces en el mecanismo de reacción se siguió utilizando el concepto de sincronicidad ( $S_y$ ) (ecuación 6), propuesto por Moyano y colaboradores (40). El parámetro  $S_y$  es usado para explicar si una reacción concertada procede de forma sincrónica, ( $S_y = 1$ ), o es completamente asincrónica ( $S_y = 0$ ).

$$S_y = 1 - \frac{\left[ \sum_{l=1}^n \frac{|\delta B_l - \delta B_{av}|}{\delta B_{av}} \right]}{2n - 2}, \quad [\text{Ec. 6}]$$

donde  $n$  es el número de enlaces directamente involucrados en la reacción;  $\delta B_l$  es la variación relativa del índice de enlace y está definido por:

$$\delta B_l = \frac{[B_l^{ET} - B_l^R]}{[B_l^P - B_l^R]} \quad [\text{Ec. 7}]$$

Los superíndices R, ET y P; representan al reactivo, estado de transición y productos, respectivamente. La evolución de los enlaces se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\%Ev = \delta B_l \times 100 \quad [\text{Ec. 8}]$$

El valor promedio de evolución,  $\delta B_{av}$ , se determinó mediante la ecuación 9.

$$\delta B_{av} = 1/n \sum_{i=1}^n \delta B_i \quad [\text{Ec. 9}]$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS

Se estudiaron los mecanismos de descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol, 3-cloro-1-propanol y 4-cloro-1-butanol, a nivel de teoría DFT, con el fin de evaluar el efecto del alargamiento de la cadena alquílica sobre la rapidez de reacción de la serie de compuestos en estudio.

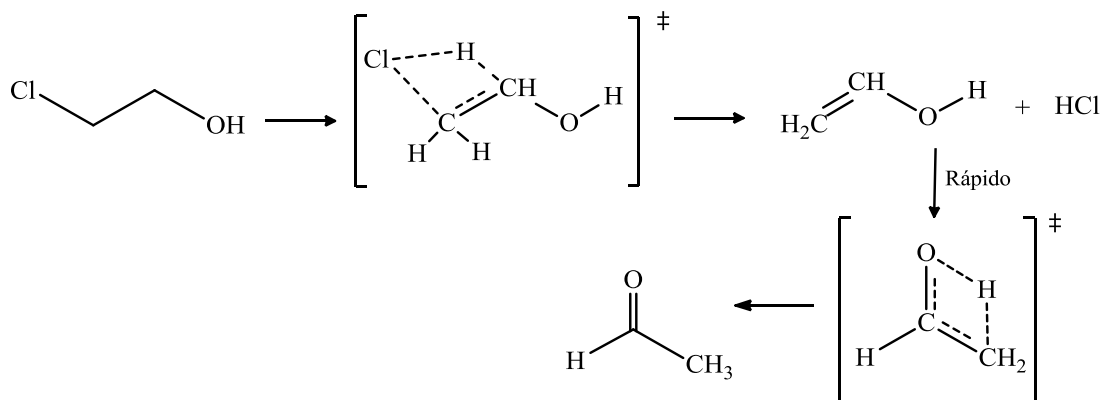
Los parámetros cinéticos y termodinámicos, fueron obtenidos a partir de cálculos frecuenciales haciendo uso de los paquetes computacionales GaussView 5.0 y Gaussian 09 para Windows (G09W), bajo las condiciones de temperatura y presión de 713,15 K y 0,0927 atm, para todos los sistemas en estudio.

En el caso de la descomposición térmica del 2-cloro-1-etanol, se proponen 3 posibles vías de reacción. El mecanismo I-A, que ocurre a través de un estado de transición cíclico de cuatro miembros con eliminación de HCl y la posterior formación de acetaldehído; el mecanismo I-B, que involucra la migración del átomo de cloro e hidrógeno simultáneamente, seguido de la eliminación de HCl; y por último, el mecanismo I-C, que ocurre a través de un ET tipo ion-par íntimo con asistencia del grupo vecino (-OH) (figura 11).

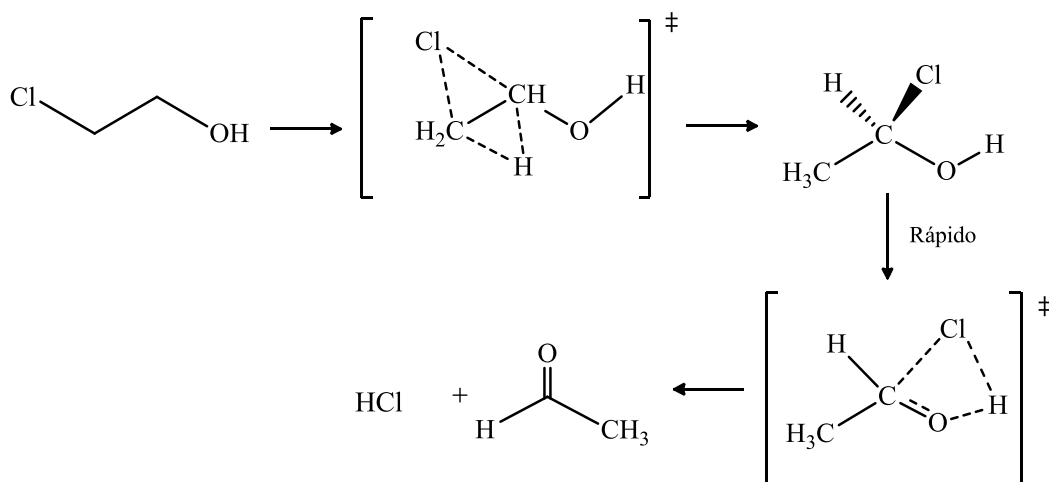
En las tablas 1 y 2 se muestran los parámetros cinéticos y termodinámicos para los mecanismos I-A y I-B, respectivamente.

Para el mecanismo I-A, se observa en la tabla 1 una buena correlación entre los resultados experimentales y los obtenidos teóricamente al nivel de teoría DFT, encontrándose la mayor aproximación para el conjunto funcional-base m06/6-31G(2d,2p), esta concordancia sugiere que ciertamente el proceso involucra una vía de naturaleza polar para la formación del estado de transición.

### Mecanismos I-A



### Mecanismo I-B



### Mecanismo I-C

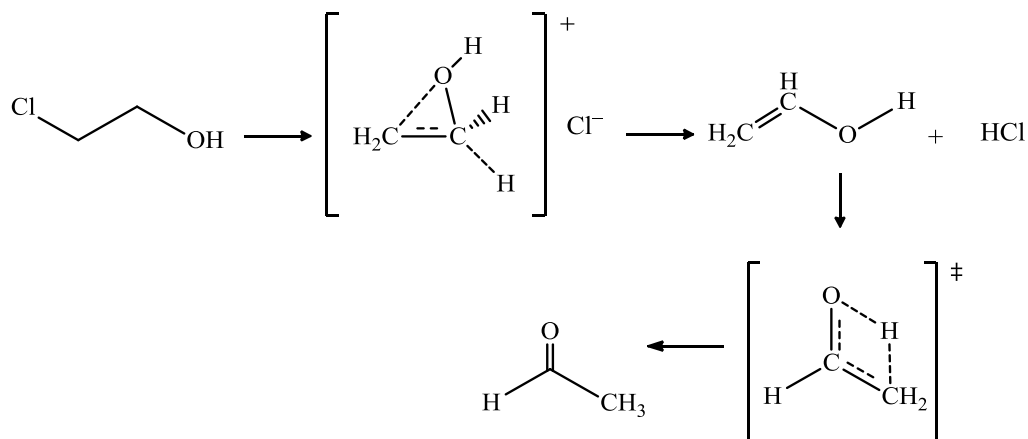


Figura 11. Esquema de los mecanismos de reacción propuestos para la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol.

Tabla 1. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-A a 713,15 K y 0,0927 atm.

Método	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Valor experimental</b>	<b>229,7</b>	<b>12,8</b>	<b>223,77</b>	<b>-15,44</b>	<b>234,78</b>
B3LYP/6-31G(d,p)	228,15	14,09	222,22	9,30	215,70
B3LYP/6-31G(2d,p)	225,70	14,00	219,77	7,47	219,77
B3LYP/6-31G(2d,2p)	225,05	13,99	219,12	7,40	213,84
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	249,14	14,04	243,21	8,38	237,23
CAMB3LYP/6-31G(2d,p)	245,13	13,95	239,20	6,67	234,44
CAMB3LYP/6-31G(2d,2p)	244,29	13,96	238,36	6,70	233,58
B3PW91/6-31G(d,p)	233,07	14,05	227,14	8,56	221,04
B3PW91/6-31G(2d,p)	230,54	13,94	224,61	6,34	220,09
B3PW91/6-31G(2d,2p)	229,14	13,93	223,21	6,28	218,73
PBEPBE/6-31G(d,p)	207,87	14,03	201,94	8,13	196,14
PBEPBE/6-31G(2d,p)	206,79	13,91	200,86	5,81	196,72
PBEPBE/6-31G(2d,2p)	205,94	13,89	200,01	5,52	196,07
wB97XD/6-31G(d,p)	249,38	13,92	243,45	6,04	239,14
wB97XD/6-31G(2d,p)	246,28	13,80	240,35	3,80	237,64
wB97XD/6-31G(2d,2p)	245,00	13,78	239,07	3,39	236,65
m06/6-31G(d,p)	235,89	14,05	229,96	8,43	223,95
m06/6-31G(2d,p)	231,37	14,06	225,44	8,76	219,19
<b>m06/6-31G(2d,2p)</b>	<b>230,12</b>	<b>14,06</b>	<b>224,19</b>	<b>8,64</b>	<b>218,03</b>
Paso rápido m06/6-31G(2d,2p)	214,71	12,98	0,17	-12,01	224,19

Para el mecanismo I-B, que involucra la migración del átomo de cloro conjuntamente con un átomo de H, se encuentra una buena correlación de los valores teóricos y experimentales a un nivel de teoría DFT, empleando el método funcional-base PBEPBE/6-31G(2d,2d), como se observa en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica del 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-B a 713,15 K y 0,0927 atm.

Método	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Valor experimental</b>	<b>229,7</b>	<b>12,8</b>	<b>223,77</b>	<b>-15,44</b>	<b>234,78</b>
B3LYP/6-31G(d,p)	253,46	13,90	247,53	5,68	243,48
B3LYP/6-31G(2d,p)	248,28	13,75	242,35	2,83	240,34
B3LYP/6-31G(2d,2p)	248,19	13,76	242,26	2,86	240,22
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	273,75	13,81	267,82	3,94	265,01
CAMB3LYP/6-31G(2d,p)	267,08	13,70	261,15	1,75	259,90
CAMB3LYP/6-31G(2d,2p)	266,94	13,70	261,01	1,85	259,70
B3PW91/6-31G(d,p)	258,52	13,93	252,59	6,15	248,21
B3PW91/6-31G(2d,p)	254,08	13,77	248,15	3,09	245,95
B3PW91/6-31G(2d,2p)	253,73	13,78	247,81	3,28	245,46
PBEPBE/6-31G(d,p)	233,80	14,07	227,87	8,97	221,47
PBEPBE/6-31G(2d,p)	231,28	13,98	225,35	7,11	220,27
<b>PBEPBE/6-31G(2d,2p)</b>	<b>231,14</b>	<b>13,96</b>	<b>225,21</b>	<b>6,84</b>	<b>220,33</b>
wB97XD/6-31G(d,p)	272,99	13,68	267,06	1,40	266,06
wB97XD/6-31G(2d,p)	267,33	13,59	261,40	-0,38	261,68
wB97XD/6-31G(2d,2p)	267,00	13,57	261,07	-0,66	261,54
m06/6-31G(d,p)	259,39	13,82	253,46	4,05	250,57
m06/6-31G(2d,p)	252,95	13,81	247,02	3,97	244,19
m06/6-31G(2d,2p)	252,65	13,83	246,72	4,29	243,66
Paso rápido PBEPBE/6-31G(2d,2p)	98,71	13,74	-0,15	2,58	246,72

Contrariamente, para el mecanismo I-C, los valores teóricos superan significativamente los valores experimentales reportados, con una diferencia superior a los 70 kJ mol<sup>-1</sup>, lo que indica que el proceso de asistencia es poco probable y se puede racionalizar en términos de la restricción estructural que impide la posibilidad de formación de un anillo cíclico de tres miembros que permita la asistencia espacial del grupo vecino, haciendo casi imposible estabilizar la carga parcial positiva que se forma sobre del átomo de C y favorecer la salida del HCl, en comparación a los mecanismos anteriores.

En las tablas 1 y 2 se observan que los valores de energía de activación y entalpía de activación calculados, tanto para el mecanismo I-A como para el mecanismo I-B son muy próximos al valor experimental reportado en la literatura, lo que sugiere que en términos de estos parámetros ambos mecanismos son probables, en este sentido se hace necesario analizar y comparar otros parámetros calculados a fin de poder decidir por una u otra vía mecanística.

El valor positivo de la entropía de activación ( $\Delta S^\ddagger$ ) en los mecanismos I-A y I-B, implica un aumento en los grados de libertad de traslación y rotación, lo que sugiere ET con una cantidad significativa de ruptura de enlaces para formar dos moléculas. Sin embargo, al ser la entropía susceptible a errores mínimos en los cálculos empleados, este valor se tomó en consideración de una manera cualitativa, relacionándose con la naturaleza polar y flexible de los enlaces en el estado de transición.

Al comparar los resultados obtenidos del Log *A* calculado teóricamente, el mecanismo transcurre a través de la formación de un estado de transición cíclico de cuatro miembros. De manera que los estados de transición evaluados en los cálculos se representan como especies fuertemente polarizadas que difieren de las conformaciones "lineales" por las interacciones débiles en los extremos que reaccionan. Por lo tanto, pueden denominarse estructuras cíclicas energéticamente viables.

La reacción consecutiva involucrada en los mecanismos I-A y I-B, fue estudiado a los niveles de teoría m06/6-31G(2d,2p) y PBE/PBE/6-31G(2d,2d), respectivamente, en ambos casos, la energía de activación obtenida es baja en comparación con el paso inicial, confirmando de esta manera que este "segundo paso" es considerado el paso rápido de la reacción. La descomposición del 2-cloro-1-etanol parece ser similar a las eliminaciones de haluros de alquilo, y para los cuales se ha sugerido un estado de transición polar como el mostrado en el mecanismo I-A (31).

Además, al analizar la entalpía de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ), sus valores positivos, indica que la



estructura del estado de transición propuesta se forma a través de un proceso endotérmico, esto es razonable ya que es un proceso que requiere energía para la ruptura inicial de los enlaces. Considerando todo lo antes mencionados, los resultados obtenidos sugieren que el mecanismo energéticamente favorecido y más probable de ocurrir es el mecanismo señalado como I-A, con una diferencia en su energía de activación de 0,42  $\text{kJ mol}^{-1}$  con respecto al valor experimental bajo el funcional base m06/6-31G(2d,2p), al compararlo con los resultados del mecanismo I-B bajo los mismos funcionales base m06/6-31G(2d,2p) se encuentra una diferencia de energía de 22,95  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

En lo que respecta a la descomposición térmica del 3-cloro-1-propanol no se tienen valores de parámetros cinéticos y termodinámicos experimentales reportados bajo las condiciones en estudio, sin embargo, se proponen dos mecanismos análogos a los descritos para el 2-cloro-1-etanol (figura 12), con la finalidad de evaluar el incremento de la cadena alquílica sobre la reacción de descomposición, ya que se considera a este compuesto como un punto intermedio entre el 2-cloro-1-etanol y 4-cloro-1-butanol, mediante el análisis de la tendencia de los resultados obtenidos y comparándolos con los reportados para estos últimos.

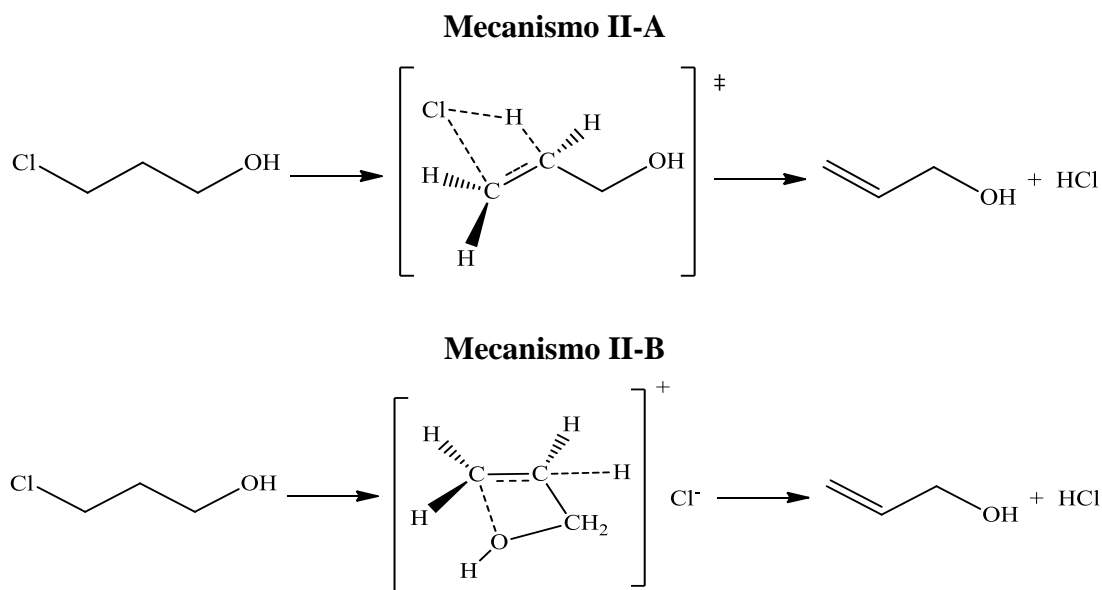


Figura 12. Esquema de los mecanismos de reacción propuestos para la descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol.

Los resultados obtenidos teóricamente para el mecanismo II-A se muestran en la tabla 3. El mecanismo II-A, consiste en una eliminación simple con la formación de un anillo cíclico de cuatro miembros en el estado de transición, dando como productos el respectivo alcohol alílico, en este caso 2-propen-1-ol y la eliminación del HCl. El mecanismo II-B, se sugiere procede a través de una asistencia de grupo vecino, donde se propone la posibilidad de que el grupo –OH asista la salida del HCl, sin embargo debido la restricción rotacional de la molécula para la formación del anillo central de cuatro miembros en el ET se ve impedido que proceda el mecanismo. De estos resultados se puede considerar como única vía factible el mecanismo II-A.

Tabla 3. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica del 3-cloro-1-propanol a través del mecanismo II-A a 713,15 K y 0,0927 atm.

Método	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
B3LYP/6-31G(d,p)	227,02	14,26	221,09	12,49	212,19
<b>B3LYP/6-31G(2d,p)</b>	<b>224,65</b>	<b>14,23</b>	<b>218,72</b>	<b>11,92</b>	<b>210,22</b>
B3LYP/6-31G(2d,2p)	223,97	14,22	218,04	11,83	209,60
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	246,67	14,23	240,74	11,94	232,22
CAMB3LYP/6-31G(2d,p)	242,93	14,20	237,00	11,32	228,93
CAMB3LYP/6-31G(2d,2p)	242,06	14,19	236,13	11,26	228,09
B3PW91/6-31G(d,p)	232,76	14,27	226,83	12,64	217,82
B3PW91/6-31G(2d,p)	230,31	14,21	224,38	11,65	216,07
B3PW91/6-31G(2d,2p)	229,08	14,21	223,15	11,55	214,91
PBEPBE/6-31G(d,p)	210,42	14,25	204,49	12,36	195,67
PBEPBE/6-31G(2d,p)	209,17	14,20	203,24	11,32	195,17
PBEPBE/6-31G(2d,2p)	208,24	14,20	202,31	11,29	194,26
wB97XD/6-31G(d,p)	247,93	14,24	242,00	12,10	233,37
wB97XD/6-31G(2d,p)	245,26	14,13	239,33	10,10	232,12
wB97XD/6-31G(2d,2p)	243,76	14,18	237,83	10,98	230,00
m06/6-31G(d,p)	234,21	14,60	228,28	18,94	214,77
m06/6-31G(2d,p)	231,94	14,66	226,01	20,10	211,68
m06/6-31G(2d,2p)	230,83	14,61	224,90	19,28	211,15

Dado que el 3-cloro-1-propanol no posee valores termodinámicos experimentales

reflejados en la literatura, se procedió a analizar la tendencia de los valores obtenidos teóricamente, además de indagar sobre los funcionales-base que presentan resultados acordes con respecto a estructuras lineales y eliminaciones de HCl en la misma, uno de esos es el B3LYP/6-31G(2d,p), que se considera uno de los métodos más significativos en las descomposiciones térmicas de cadena lineal. El valor de la energía de activación parece soportar la idea de que realmente esta estructura se encuentra energéticamente en un punto intermedio entre los 3 compuestos en estudio, con un valor ligeramente menor en comparación con el 2-cloro-1-etanol pero mayor que para el 4-cloro-1-butanol. Lo que sugiere que el aumento de la cadena alquílica facilita la reacción de descomposición como consecuencia del incremento de la libertad de rotación de las moléculas y por lo tanto de la flexibilidad conformacional de las mismas.

El Log *A* refleja un valor consistente con las eliminaciones de anillos de 4 miembro. Se puede considerar en este caso una estructura de ET tardía a lo largo de la coordenada de reacción, según el análisis de la  $\Delta H^\ddagger$ , y según el cambio de energía libre de Gibbs de activación una estructura endergónica ya que esta requiere de energía o fuerza impulsora adicional para proceder.

Para el 4-cloro-1-butanol, se evaluaron un conjunto de mecanismos, de acuerdo con lo reportado en la literatura, para determinar la vía energéticamente más favorecida. Se estudiaron los mecanismos identificados como III-A, III-B y III-C, como se muestra en las figuras 13 y 14; respectivamente, bajo las mismas condiciones de temperatura y presión en todos los casos estudiados de 713,15 K y 0,0927 atm.

El mecanismo III-A propuesto consiste en una deshidrocloración, donde la eliminación de HCl produce 3-buten-1-ol en un primer paso, a través de una formación de un estado de transición cíclico de cuatro miembros, y posteriormente, este último se descompone rápidamente formando propeno y formaldehído como productos, mediante una reacción consecutiva que involucra un estado de transición cíclico de seis miembros.

El mecanismo III-B se propone para explicar la formación de los mismos productos de reacción del caso anterior: 3-buten-1-ol, propeno y formaldehído, pero en este caso a través de una vía mecanística con formación de un ET tipo ion-par íntimo, y participación del grupo vecino  $-OH$ , este último asiste la salida del átomo de Cl para favorecer la eliminación de HCl, como consecuencia de la estabilización de la carga del carbono enlazado al halógeno. Para la formación de este ET es necesaria una rotación de la estructura, donde el reacomodo hacia el ET se ve favorecido estructural y energéticamente en comparación con la eliminación lineal.

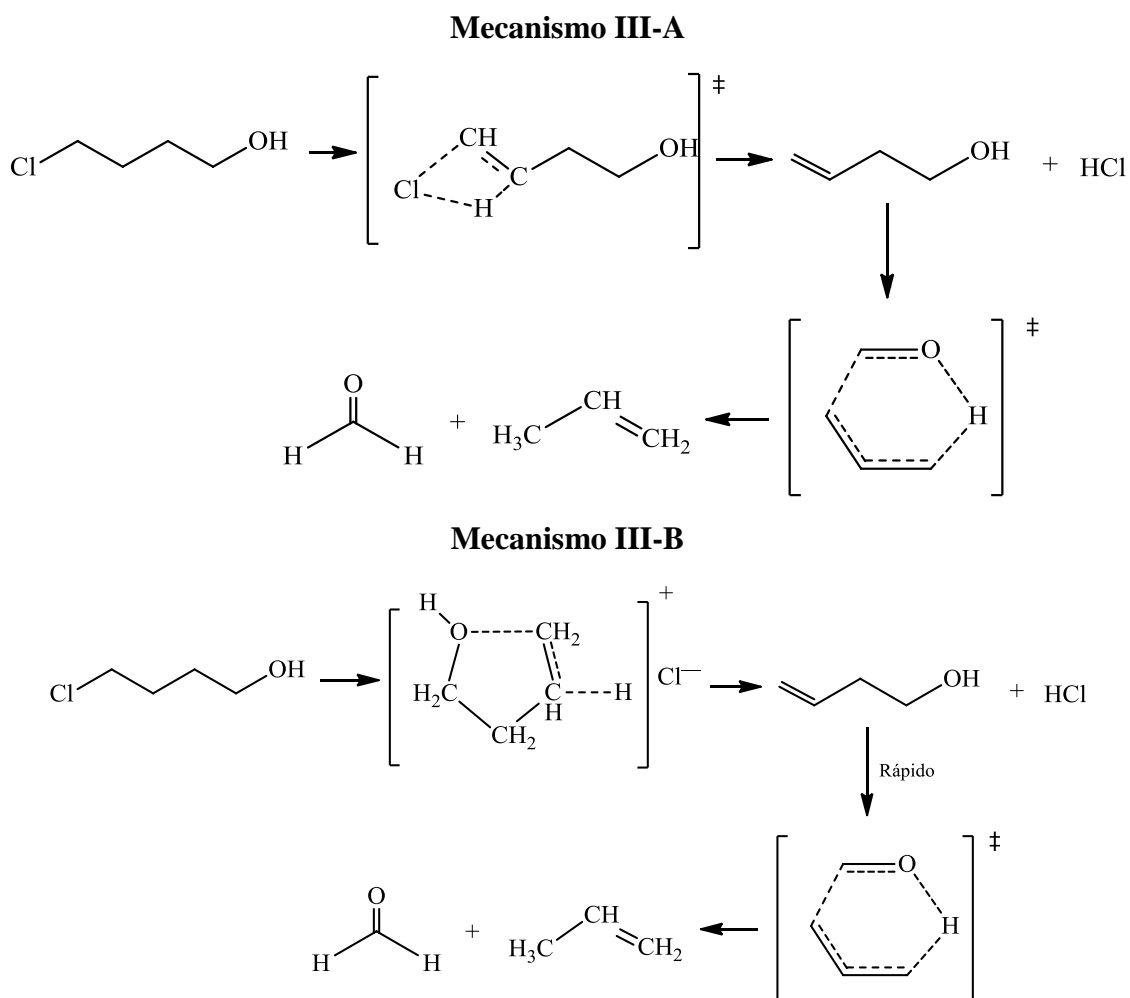


Figura 13. Esquema de los mecanismos de reacción propuestos para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol con la formación del acetaldehído y propeno.

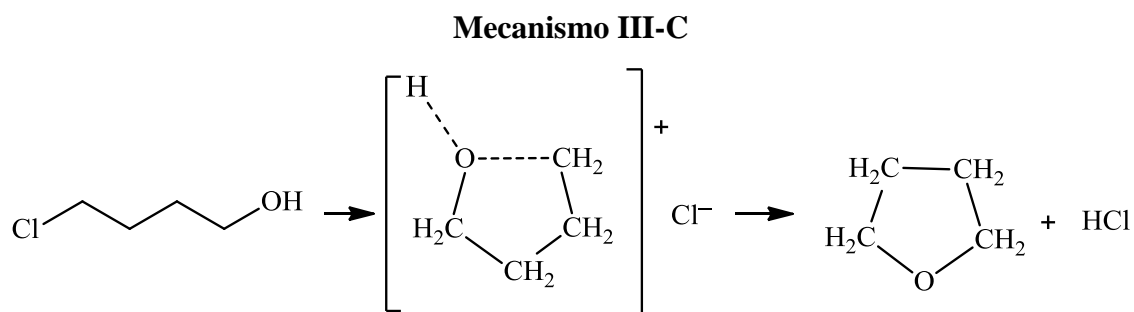


Figura 14. Esquema del mecanismo de reacción propuesto para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol con la formación del tetrahidrofurano.

En las tablas 4 y 5 se muestran los resultados de los valores calculados para los mecanismos III-A y III-B, y en general muestran buena concordancia con los valores experimentales reportados. Al comparar estos valores de energía experimental y calculados se observa que los desviaciones promedio en el caso del mecanismo III-A son de  $0,40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mientras que para el mecanismo III-B son de  $0,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ , si bien estos resultados no parecen ser concluyentes a simple vista, sugieren una mayor posibilidad de ocurrencia del mecanismo identificado como III-A. El análisis de los otros parámetros termodinámicos puede brindar información que permita establecer la vía de reacción más favorable, si consideramos los valores de  $\Delta S^\ddagger$ , para el caso del mecanismo que involucra el ET tipo ion-par íntimo, se observan valores de entropía de activación negativos que se ajustan más a los valores experimentales, lo cual es razonable si consideramos el hecho de que existe una disminución de los grados de libertad de la molécula para permitir el acomodo espacial de la misma, permitiendo que el  $-\text{OH}$  pueda asistir la salida del átomo de cloro, mediante la estabilización de la carga parcial positiva generada sobre el átomo de carbono directamente unido al átomo de cloro.

Ambos mecanismos, III-A y III-B proceden a través de vías mecanísticas que llevan a la formación de los mismos productos como lo son propeno y formaldehído, y de acuerdo a los valores obtenidos pudiesen considerarse competitivas, sin embargo, el análisis de los datos está dirigido a seleccionar el mecanismo más ajustado a los valores experimentales. Siendo la asistencia con partición del grupo vecino (mecanismo III-B),

la vía con mejores resultados, su entropía de activación es más negativa, lo que respalda la noción de un estado de transición más organizado, con pérdida de grados de libertad debido a la asistencia producida. Esta se origina principalmente a partir de grupos que poseen un par de electrones solitarios, también pueden participar otras formas de grupos ricos en electrones, incluidos los enlaces pi.

Tabla 4. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-A a 713,15 K y 0,0927 atm.

Método	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Valor experimental</b>	221,1 (±6.1)	13,34	215,17	-5,08	218,79
B3LYP/6-31G(d,p)	223,34	14,33	217,42	13,84	207,55
B3LYP/6-31G(2d,p)	221,50	14,28	215,57	12,95	206,34
B3LYP/6-31G(2d,2p)	220,86	14,28	214,93	12,92	205,72
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	242,33	14,25	236,40	12,35	227,59
CAMB3LYP/6-31G(2d,p)	239,18	14,21	233,25	11,50	225,05
CAMB3LYP/6-31G(2d,2p)	238,32	14,21	232,39	11,46	224,21
B3PW91/6-31G(d,p)	228,92	14,31	222,99	13,40	213,43
B3PW91/6-31G(2d,p)	227,11	14,25	221,19	12,26	212,44
B3PW91/6-31G(2d,2p)	225,90	14,23	219,97	12,00	211,41
PBEPBE/6-31G(d,p)	207,68	14,32	201,75	13,72	191,96
PBEPBE/6-31G(2d,p)	206,96	14,28	201,03	12,95	191,80
PBEPBE/6-31G(2d,2p)	206,08	14,27	200,15	12,77	191,03
wB97XD/6-31G(d,p)	243,01	14,03	237,08	8,13	231,28
wB97XD/6-31G(2d,p)	240,77	13,98	234,84	7,10	229,79
wB97XD/6-31G(2d,2p)	239,36	13,94	233,43	6,32	228,92
m06/6-31G(d,p)	229,17	14,52	223,24	17,57	210,70
m06/6-31G(2d,p)	227,59	14,49	221,66	16,82	209,66
m06/6-31G(2d,2p)	226,27	14,46	220,34	16,44	208,61
Paso rápido	142,97	12,16	137,04	-27,61	156,74
B3LYP/6-31G(2d,2p)					

De acuerdo con los resultados teóricos obtenidos para el caso del mecanismo III-C, en el cual se forma tetrahidrofurano como producto, que se muestran en la tabla 6, los calculados con la combinación funcional/base wB97XD/6-31G(d,p), es el que presenta

una mejor concordancia con el valor experimental, este funcional toma en cuenta las contribuciones electrónicas del sistema, y es muy efectivo para simular interacciones de largo alcance. Las desviaciones observadas con respecto al valor experimental pueden ser atribuidas al comportamiento no ideal del sustrato estudiado. Al observar los valores  $\Delta S^\ddagger$ , notamos que existe una pérdida de los grados de libertad en ET, es decir, es más ordenado y posee menos estados o niveles energéticos accesibles, en comparación con el reactivo. El valor de Log A, está acorde a un anillo cíclico de cinco miembros, sugiriendo un ET cíclico muy ordenado.

Tabla 5. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-B a 713,15 K y 0,0927 atm.

Método	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Valor experimental</b>	221,1(±6.1)	13,34	215,17	-5,08	218,79
B3LYP/6-31G(d,p)	220,79	12,47	214,86	-21,73	230,36
<b>B3LYP/6-31G(2d,p)</b>	<b>220,96</b>	<b>12,39</b>	<b>215,03</b>	<b>-23,21</b>	<b>231,58</b>
B3LYP/6-31G(2d,2p)	220,72	12,39	214,79	-23,28	231,39
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	234,65	12,61	228,72	-19,16	242,38
CAMB3LYP/6-31G(2d,p)	234,12	12,53	228,19	-20,63	242,91
CAMB3LYP/6-31G(2d,2p)	233,41	12,51	227,48	-20,92	242,40
B3PW91/6-31G(d,p)	225,00	12,46	219,07	-21,98	234,75
B3PW91/6-31G(2d,p)	225,87	12,37	219,94	-23,58	236,75
B3PW91/6-31G(2d,2p)	225,09	12,36	219,16	-23,88	236,19
PBEPBE/6-31G(d,p)	200,04	12,27	194,11	-25,57	212,34
PBEPBE/6-31G(2d,p)	201,22	12,19	195,29	-27,04	214,57
PBEPBE/6-31G(2d,2p)	201,14	12,19	195,21	-27,05	214,49
wB97XD/6-31G(d,p)	237,32	12,39	231,39	-23,22	247,95
wB97XD/6-31G(2d,p)	238,03	12,35	232,10	-24,01	249,23
wB97XD/6-31G(2d,2p)	209,71	12,54	203,78	-20,34	218,29
M06/6-31G(d,p)	229,65	12,81	223,72	-15,15	234,53
m06/6-31G(2d,p)	229,65	12,71	223,72	-17,23	236,01
m06/6-31G(2d,2p)	228,69	12,70	222,76	-17,35	235,14
<b>Paso rápido</b>					
B3LYP/6-31G(2d,p)	141,37	12,15	135,44	-27,82	155,28

Tabla 6. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-C a 713,15 K y 0,0927 atm.

Método	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol K)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Valor experimental</b>	<b>231,3 (+9.8)</b>	<b>13,78</b>	<b>215,17</b>	<b>-5,08</b>	<b>218,79</b>
B3LYP/6-31G(2d,p)	186,11	12,27	180,18	-25,63	198,46
B3LYP76-31G(2d,2p)	186,00	12,27	180,07	-25,57	198,31
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	207,69	12,24	201,76	-26,08	220,36
CAMB3LYP/6-31G(2d,p)	206,55	12,19	200,62	-27,19	220,01
CAMB3LYP/6-31G(2d,2p)	206,25	12,19	200,32	-27,16	219,69
B3PW91/6-31G(d,p)	196,67	12,30	190,74	-25,08	208,63
B3PW91/6-31G(2d,p)	187,26	11,89	181,33	-32,85	204,76
B3PW91/6-31G(2d,2p)	196,58	12,25	190,65	-25,87	209,11
PBEPBE/6-31G(d,p)	161,82	12,22	155,89	-26,50	174,78
PBEPBE/6-31G(2d,p)	162,90	12,16	156,97	-27,61	176,66
PBEPBE/6-31G(2d,2p)	162,76	12,17	156,83	-27,54	176,47
<b>wB97XD/6-31G(d,p)</b>	<b>210,82</b>	<b>12,07</b>	<b>204,89</b>	<b>-29,33</b>	<b>225,80</b>
wB97XD/6-31G(2d,p)	210,71	12,14	204,78	-28,10	224,82
wB97XD/6-31G(2d,2p)	209,88	12,10	203,95	-28,88	224,54
m06/6-31G(d,p)	191,92	12,43	185,99	-22,51	202,04
m06/6-31G(2d,p)	192,13	12,44	186,20	-22,41	202,18
m06/6-31G(2d,2p)	191,45	12,44	185,52	-22,31	201,43

### MECANISMOS DE REACCIÓN Y ESTADOS DE TRANSICIÓN

En la figura 7 se muestra el paso inicial (paso lento) del mecanismo I-A, puede observarse un estado de transición cíclico de cuatro miembros que involucra los átomos C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> y Cl<sub>4</sub>, identificados en la figura 15, y corresponde a la eliminación de HCl. Un segundo paso consecutivo que corresponde a la reacción de isomerización del propenol, vía un estado de transición cíclico de cuatro miembros, obteniéndose el acetaldehído correspondiente como se muestra en la figura 16.



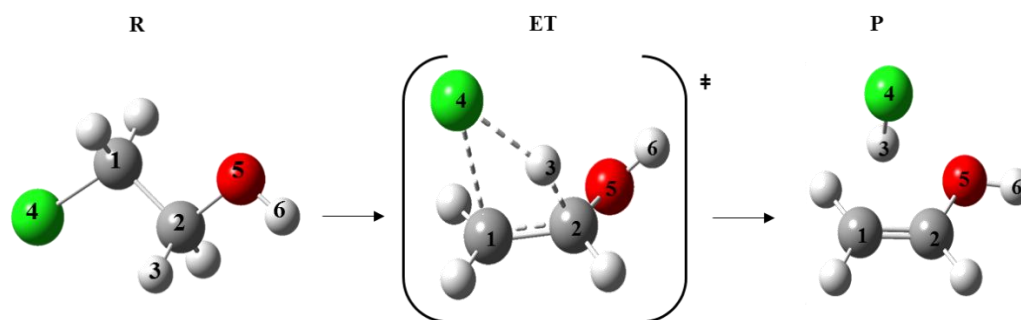


Figura 15. Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso lento del mecanismo I-A, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a un nivel de teoría m06/6-31G (2d,2p).

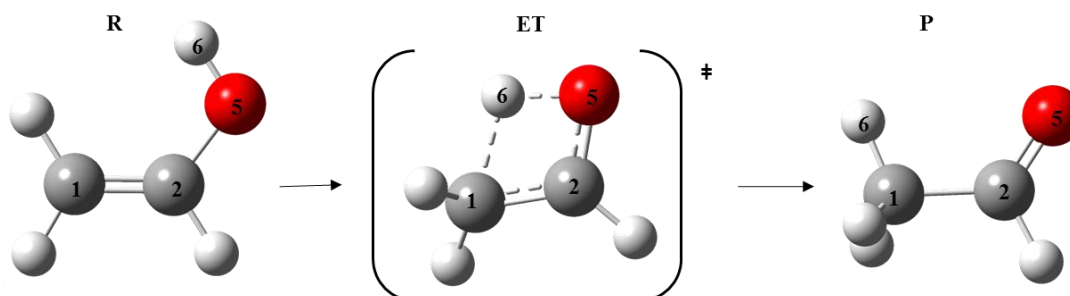


Figura 16. Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), para la isomerización de propenol, considerado el paso rápido (segundo paso) del mecanismo I-A, propuesto para la reacción descomposición térmica del 2-cloro-1-etanol a un nivel de teoría m06/6-31G (2d,2p).

En la figura 17, se muestra el perfil de la coordenada intrínseca de reacción (IRC), obtenido a nivel de teoría m06/6-31G(2d,2p), para el mecanismo I-A, donde se observa que ciertamente corresponde a la coordenada de reacción que une al reactivo y productos pasando por el estado de transición propuesto, se puede inferir que es un ET tardío ya que estructuralmente es más parecido a los productos y se encuentra energéticamente más cerca de los productos según la brecha de energía.

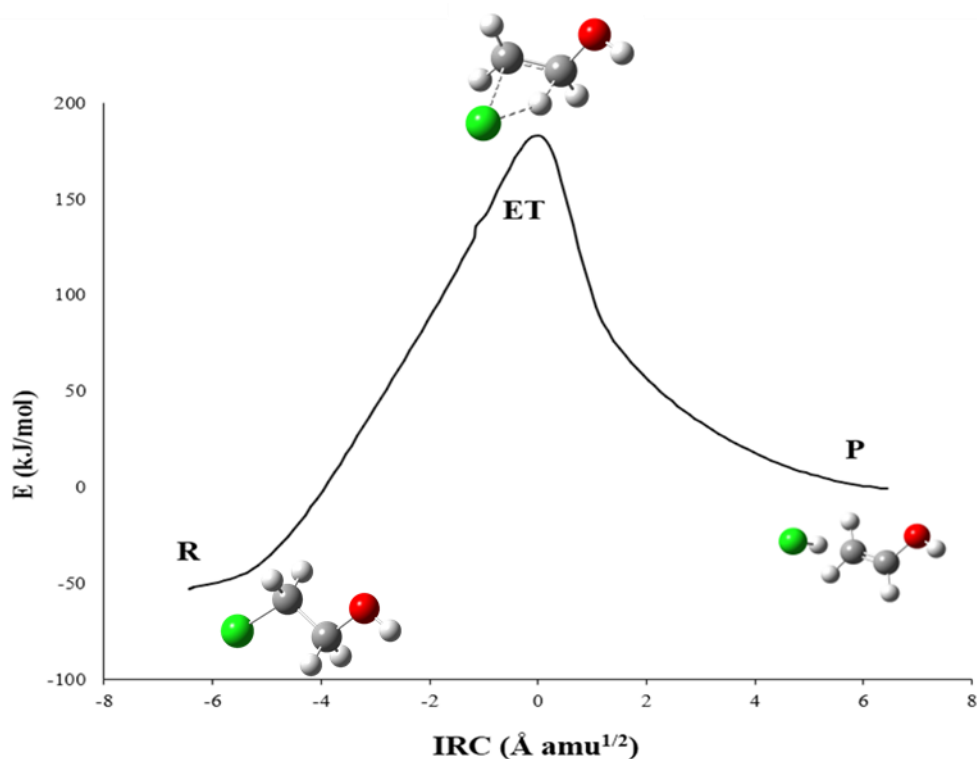


Figura 17. Perfil IRC a nivel de teoría m06/6-31G(2d,2p) para la descomposición térmica del 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-A.

Las estructuras optimizadas de las especies que participan en el mecanismo I-B, se muestran en la figura 18, donde se observa un ET tipo biciclo de 3 miembros cada uno, se puede racionalizar incluso con las características de un anillo cíclico de cuatro miembros, donde se involucran los átomos C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> y Cl<sub>4</sub>, estos dos últimos migran simultáneamente para la formación del producto intermedio 1-cloroetanol.

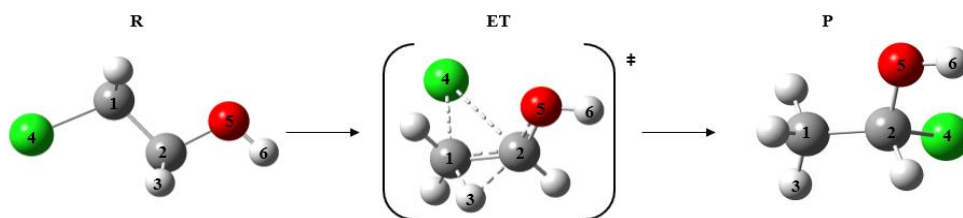


Figura 18. Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso lento del mecanismo I-B, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a un nivel de teoría PBEPBE/6-31G(2d,2d).

Posteriormente, se produce un paso rápido que ocurre a través de un estado de transición de cuatro miembros, donde el hidrógeno H<sub>6</sub> del alcohol, y el cloro son eliminados en forma de HCl con la respectiva formación de acetaldehído, las estructuras optimizadas de cada una de estas especies se muestran en la figura 19.

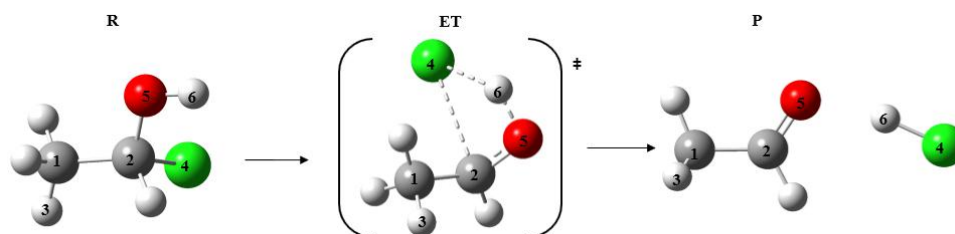


Figura 19. Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso rápido (segundo paso) del mecanismo I-B, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a un nivel de teoría PBEPBE/6-31G(2d,2d).

El perfil IRC obtenido para el primer paso del mecanismo I-B se muestra en la figura 20. Siguiendo el postulado de Hammond, se establece que la estructura conecta los reactivos pasando por el ET y llegando al producto, validando de esta manera el mecanismo planteado, sumado a ello se observa que el producto es de mayor energía que el reactivo por lo que se establece que ET se asemeja más a este.

En la figura 21, se muestran las estructuras optimizadas al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p), involucradas en la reacción de descomposición térmica planteada teóricamente para el 3-cloro-1-propanol, donde se presenta la formación de un anillo cíclico de cuatro miembros en el estado de transición, en esta el sustrato se mantiene conformacionalmente de cadena lineal y se observa la participación del Cl<sub>4</sub> y el H<sub>3</sub> para la eliminación de HCl, y la formación del doble enlace característica en el producto.

Se obtuvo el perfil IRC (figura 22) para corroborar la conexión de las estructuras y se observó que es un ET tardío, con una brecha de energía más pequeña con respecto a los productos.

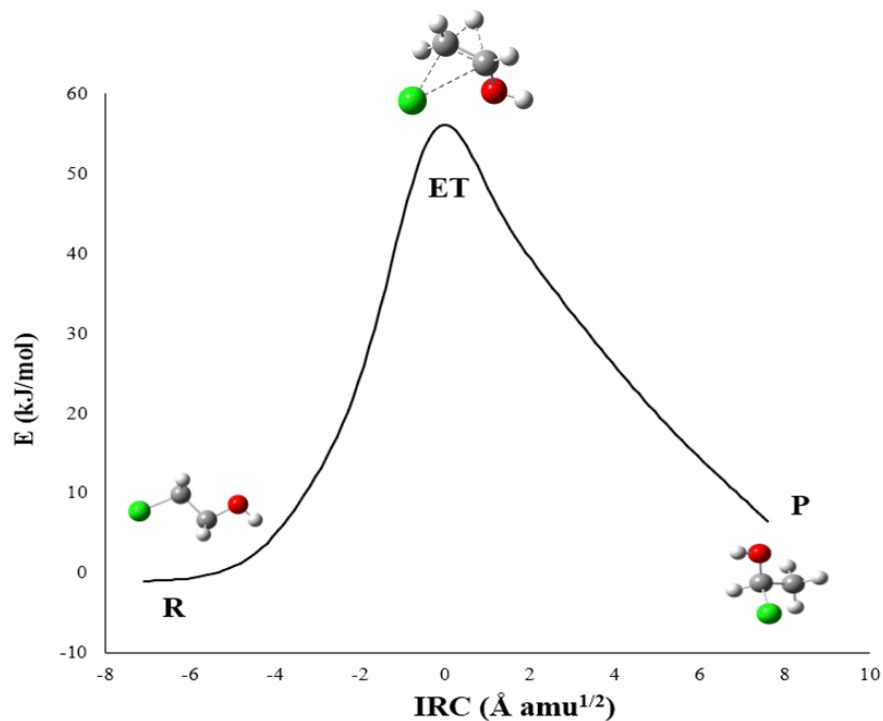


Figura 20. Perfil IRC a nivel de teoría PBEPBE/6-31G(2d,2d) para la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-B.

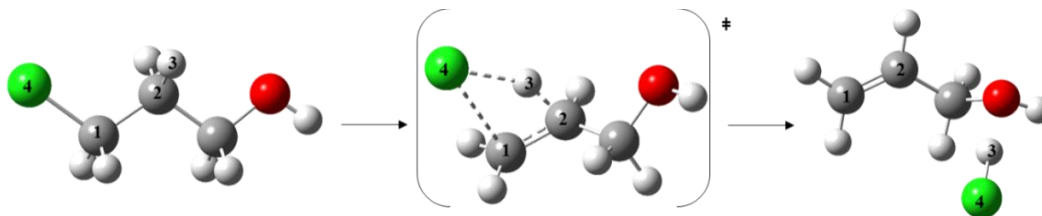


Figura 21. Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el mecanismo II-A, propuesto para la reacción descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol a un nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p).

El en caso del mecanismo que involucra la asistencia de grupo vecino en la descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol (mecanismo II-B), no fue posible establecer la conexión de los reactivos a los productos pasando por el ET, debido a la gran restricción estructural a la torsión de la molécula que no permitió adquirir la conformación necesaria para que se diera el proceso de asistencia.

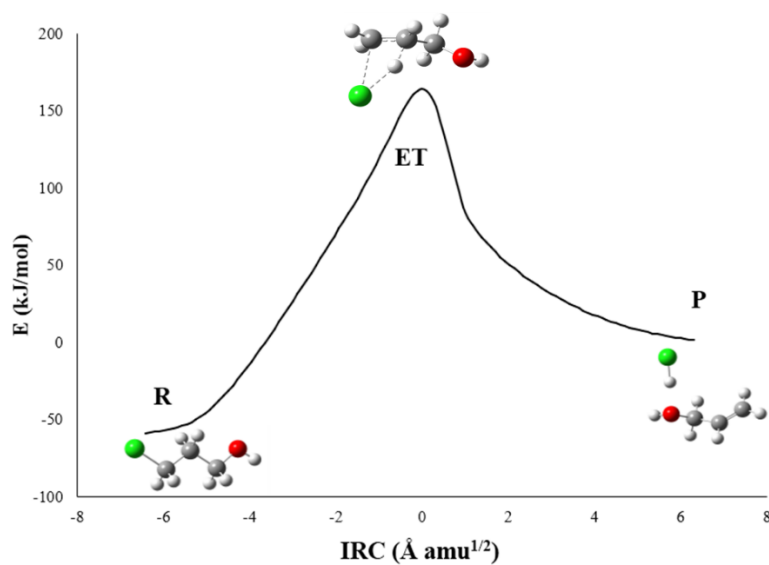


Figura 22. Perfil IRC a nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p) para la reacción descomposición térmica del 3-cloro-1-propanol a través del mecanismo II-A.

A continúan, se presentan en la figura 23 las estructuras optimizadas del 4-cloro-1-butanol, estado de transición y productos involucrados en el paso lento del mecanismo III-A propuesto, que transcurre a través de un ET cíclico de cuatro miembros, como puede detallarse en la figura, para la respectiva eliminación de HCl.

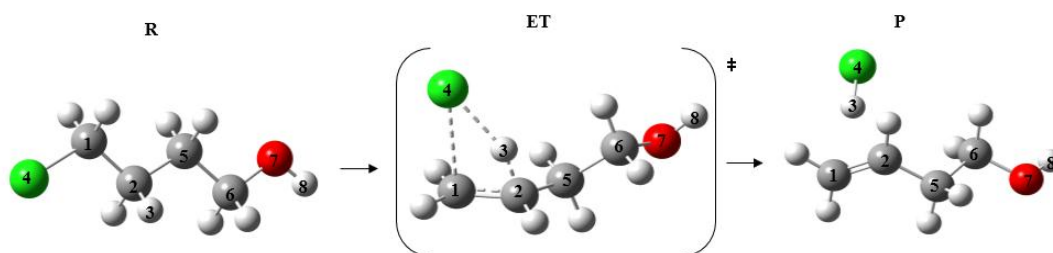


Figura 23. Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso lento del mecanismo III-A, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a un nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,2p).

Siguiendo con el esquema del mecanismo III-A, se considera un paso consecutivo donde el producto intermedio obtenido pasa por un estado de transición cíclico de seis

miembros para dar como productos finales formaldehído y 1-propeno, respectivamente, las estructuras optimizadas de cada una de estas especies se muestran en la figura 24.

En la figura 25 se muestra el perfil IRC del paso lento del mecanismo III-A para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol, se puede observar que la estructura obtenida para el ET es válida para este proceso, dado que se conectan los puntos de reactivo y ET.

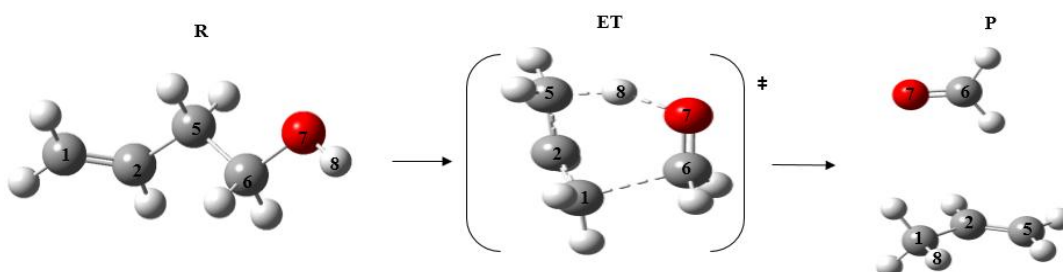


Figura 24. Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso rápido (segundo paso) del mecanismo III-A, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a un nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,2p).

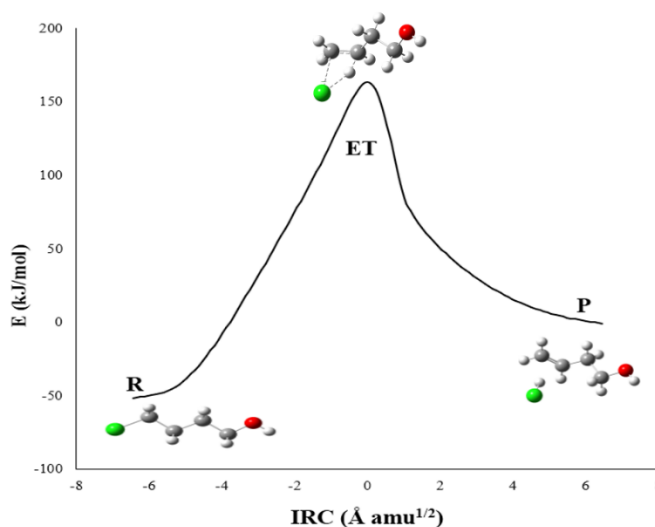


Figura 25. Perfil IRC a nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,2p) para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-A.

Al observar detalladamente, se puede establecer una similitud muy marcada con los IRC

de los mecanismos I-A y II-A (eliminación lineal del 2-cloro-1-etanol y 3-cloro-1-propanol), esto puede ser debido a que el centro de reacción para las estructuras es el mismo en los tres casos y con una misma tendencia a los productos.

En el caso de la asistencia propuesta para el mismo reactivo en el mecanismo III-B, se puede observar una rotación interna en la estructura, en la que esta misma hace una torsión para facilitar la eliminación del HCl, donde el C<sub>1</sub> abstrae el H<sub>3</sub> mientras ocurre la asistencia, el acercamiento y alejamiento del O<sub>5</sub> y C<sub>1</sub>, como puede observarse en las estructuras optimizadas que se muestran en la figura 26. Por consiguiente, la reacción consecutiva para la finalización del mecanismo transcurre a través de un ET cíclico de 6 miembros con la formación de formaldehído y 1-propeno, cuyas estructuras optimizadas geométricamente se muestran en la figura 27.

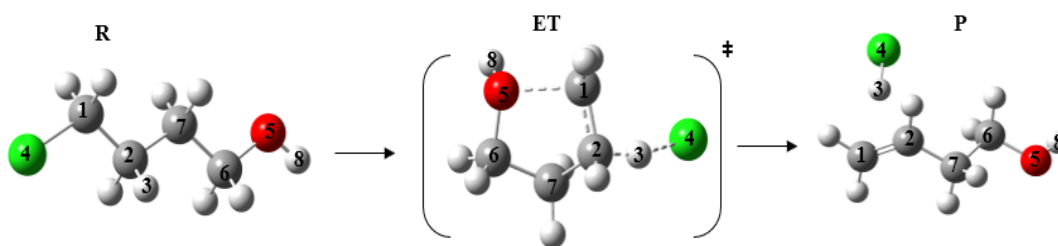


Figura 26. Estructuras optimizadas para reactivos (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso lento del mecanismo III-B, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a un nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p).

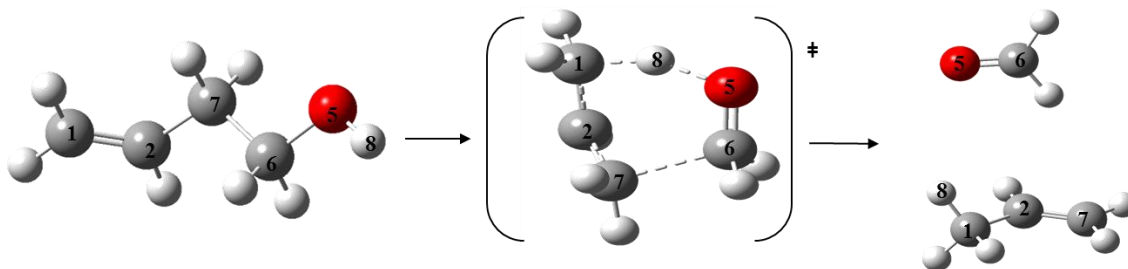


Figura 27. Estructuras optimizadas para reactivos (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso rápido (segundo paso) del mecanismo III-B, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a un nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p).

Un caso distinto a los anteriores se presenta en el mecanismo de asistencia para la

descomposición de 4-cloro-1-butanol, donde la brecha de energía del reactivo es mucho menor a los antes mostrados, como se puede observar en la figura 28. De acuerdo con el postulado de Hammond, en este paso la estructura del estado de transición será similar a la de los reactivos, ya que están separados por una pequeña barrera energética y por tanto se interconvertirán a través de un cambio estructural muy pequeño. Igualmente, se puede resaltar el hombro que se observa en la curva del perfil IRC, que corresponde a una estructura previa al ET, donde se logra la disposición espacial necesaria producto de una rotación interna del sustrato, lo cual podemos considerar como una conformación reactiva hacia el ET.

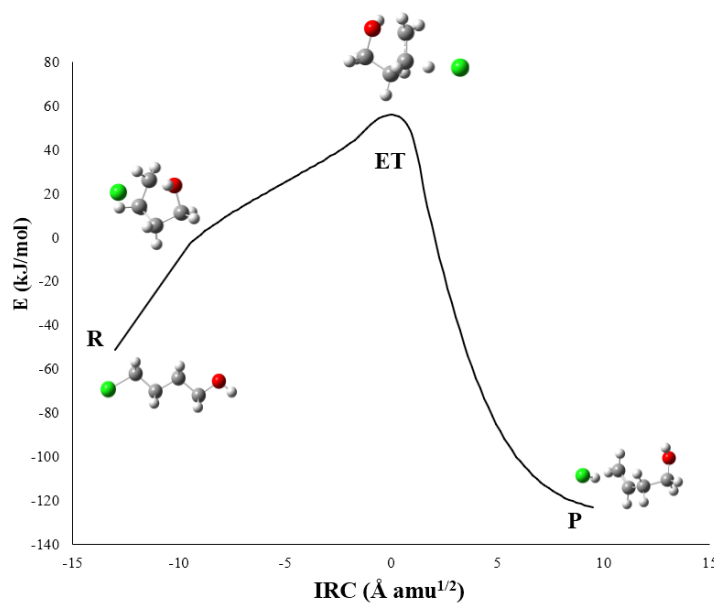


Figura 28. Perfil IRC a nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p) para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-B.

Al evaluar la vía mecanísticas competitiva para la obtención del producto tetrahydrofurano y la respectiva deshidrocloración o eliminación del HCl. Se obtuvo la estructura optimizada del ET vía un anillo cíclico de cuatro miembros, realizando una torsión interna para el cierre del anillo, donde se observa la participación del H<sub>3</sub> del alcohol con el Cl<sub>2</sub> como se puede observar en la figura 29. El perfil IRC que se muestra en la figura 30, confirma que la estructura obtenida corresponde a un ET válido, dado que se establece la conexión de reactivos a productos.



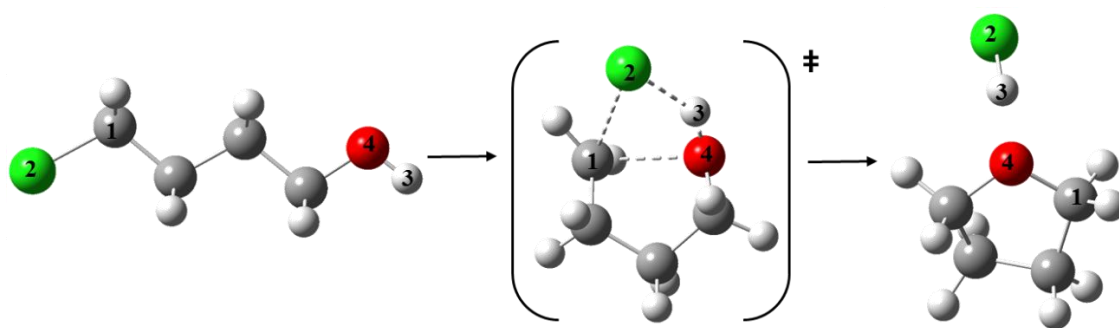


Figura 29. Estructuras optimizadas para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), en el paso lento del mecanismo III-C, propuesto para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a un nivel de teoría WB97XD/6-31G(2d,p).

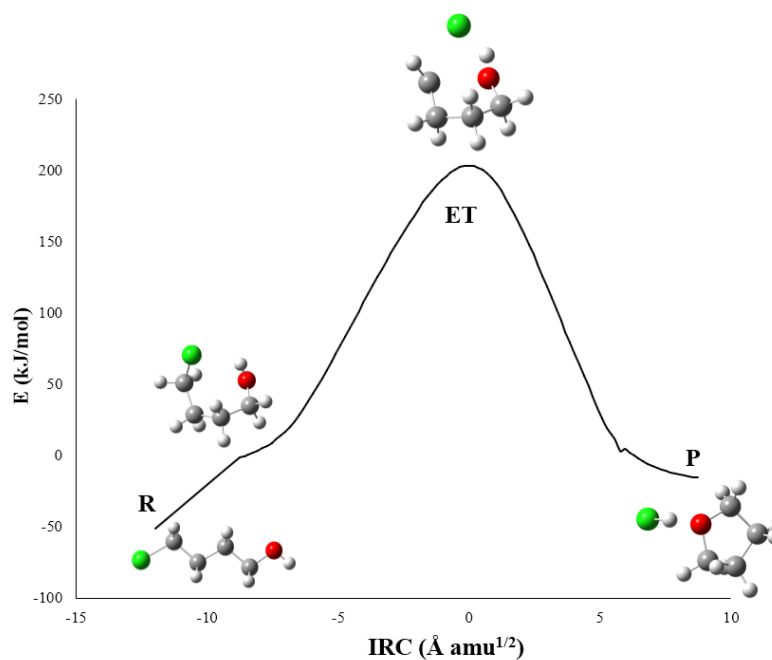


Figura 30. Perfil IRC a nivel de teoría wB97XD/6-31G(2d,p) para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol, a través del mecanismo III-B, con formación de tetrahidrofurano.

## PARÁMETROS GEOMÉTRICOS

En la tabla 7 se muestran los valores de longitud de enlace, ángulos de enlace y ángulos

diedrales correspondientes a las especies involucradas en la descomposición térmica del 2-cloro-1-etanol mediante el mecanismo I-A, el cual presenta la energía de activación más cercana al valor experimental, además de la frecuencia imaginaria obtenida teóricamente, todos estos cálculos fueron realizados al nivel de teoría m06-6-31G (2d,2p), siguiendo la numeración de los átomos involucrados directamente en la formación del estado de transición, de acuerdo a lo mostrado en la figura 31.

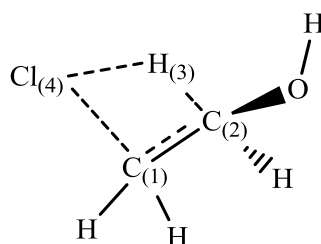


Figura 31. Estado de transición para la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-A.

Tabla 7. Parámetros geométricos de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la reacción de descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol, a través del mecanismo I-A obtenidos al nivel de teoría m06/6-31G (2d,2p).

<b>Distancias interatómicas (Å)</b>				
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub>	Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub>
<b>R</b>	1,51	1,10	2,87	1,80
<b>ET</b>	1,40	1,26	1,89	2,58
<b>P</b>	1,33	2,33	1,30	3,56
<b>Ángulos diedrales del ET (grados)</b>				
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub>	H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>
<b>ET</b>	-15,33	12,83	-5,65	5,475
<b>Frecuencia imaginaria (cm<sup>-1</sup>)</b>				
<b>1380,13</b>				

Se puede observar en la tabla 7, que se produce una disminución en la distancia interatómica entre el C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, debido a la formación de un doble enlace entre los átomos pasando de una hibridación  $sp^3$  a  $sp^2$ . Con respecto a las distancias C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> y Cl<sub>4</sub>-C<sub>1</sub>, existe un aumento significativo de la separación entre ambos átomos lo que confirma la ruptura de los enlaces respectivos para así dar la formación y salida del HCl, como lo refleja la

disminución de la distancia entre H<sub>3</sub>-Cl<sub>4</sub>, hasta un valor cercano a la longitud de un enlace H-Cl. Los ángulos diedrales sugieren un estado de transición no planar, esto relacionado con la polarizabilidad de los enlaces involucrados.

En la tabla 8, se muestran los resultados obtenidos para los parámetros geométricos de reactivo y productos obtenidos para la formación del estado de transición involucrado en el mecanismo II-A, mostrado en la figura 32, para la descomposición térmica del 3-cloro-1-propanol, a través de una eliminación directa de HCl.

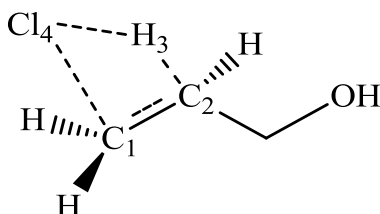


Figura 32. Estado de transición para la descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol a través del mecanismo II-A.

Tabla 8. Parámetros geométricos de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la reacción de descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol, a través del mecanismo II-A obtenidos al nivel de teoría m06/6-31G (2d,2p).

<b>Distancias interatómicas (Å)</b>				
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub>	Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub>
<b>R</b>	1,520	1,094	2,944	1,818
<b>ET</b>	1,395	1,274	1,835	2,587
<b>P</b>	1,330	3,218	1,320	4,548
<b>Ángulos diedrales del ET (grados)</b>				
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub>	H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>
<b>ET</b>	6,856	-5,588	-2,629	-2,504
<b>Frecuencia imaginaria (cm<sup>-1</sup>)</b>				
	1448,38			

De la tabla anterior se puede observar que para el enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, al pasar de reactivo a ET, hay una disminución de las distancias asociada a la formación de un doble enlace, con un cambio de hibridación pasando de  $sp^3$  a  $sp^2$ , además de un alargamiento de los enlaces

C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>, y Cl<sub>4</sub>-C<sub>1</sub>, al pasar del reactivo al estado de transición estableciendo así que ambos en este paso se polarizan para la posterior deshidrocloración o eliminación de HCl en el mecanismo II-A. Es de resaltar la formación del enlace H<sub>3</sub>-Cl<sub>4</sub>, debido a la disminución considerable de la distancia interatómica, aquí se puede establecer el acercamiento de ambos átomos en el estado de transición, al comparar con los valores en el producto, se observa como ya existe la unión de ambos átomos. Los ángulos diedrales reflejan una estructura no planar, además de confirmar la frecuencia imaginaria asociada al desplazamiento del átomo de H hacia el átomo de Cl para la formación de HCl.

Los valores calculados de los parámetros geométricos para el ET que participa en el mecanismo III-B para la reacción de descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol (figura 33), que involucra la asistencia del grupo vecino en la eliminación de HCl, se muestran en la tabla 9, este mecanismo fue el que arrojó mejores resultados en comparación con los datos experimentales reportados en la literatura.

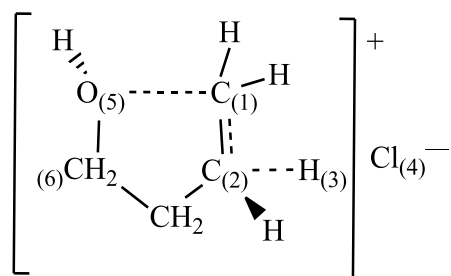


Figura 33. Estado de transición para la descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-B.

El proceso de asistencia juega un papel importante en la reacción, lo cual se evidencia en las distancias interatómicas entre los átomos, debido a la torsión que presenta la estructura, se puede observar una participación importante del grupo -OH, reflejado en la disminución significativa de la separación entre O<sub>5</sub> y C<sub>1</sub>, el cambio de las distancias interatómicas muestra que ciertamente en la estructura del estado de transición el -OH asiste espacialmente por proximidad la formación y salida del HCl, estabilizando la carga parcial positiva que se genera sobre C<sub>1</sub> y favoreciendo la elongación del enlace C<sub>1</sub>-

Cl<sub>4</sub>, con el posterior regreso del O<sub>5</sub> a distancias significativas con respecto a C<sub>1</sub> en el producto formado. Adicionalmente, afecta la disminución de la longitud del enlace entre C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, que indica la formación de un doble enlace característico para el producto final. Con respecto al enlace C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>, hay un alargamiento pronunciado del mismo con la separación del átomo de hidrógeno, atribuido a la salida de este para su posterior abstracción por el átomo de cloro, que experimenta la mayor elongación hacia la ruptura de C<sub>1</sub>-Cl<sub>4</sub>, la más larga de toda la estructura, como efecto de la asistencia antes mencionada, sugiriendo una ruptura heterolítica, así es como H<sub>3</sub> y Cl<sub>4</sub>, pasan de estar sumamente distante, a una distancia cercana a una longitud de un enlace simple con la formación del HCl. La estructura del ET muestra una geometría cíclica de 5 miembros, no planar. El valor de la frecuencia imaginaria se asocia a la vibración molecular que permite la asistencia del grupo -OH<sub>5</sub> sobre C<sub>1</sub>.

Tabla 9. Parámetros geométricos de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la reacción de descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol, a través del mecanismo III-B, obtenidos al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p).

<b>Distancias interatómicas (Å)</b>					
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub>	Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>
<b>R</b>	1,433	1,096	2,931	1,821	4,899
<b>ET</b>	1,398	1,945	1,876	3,353	1,953
<b>P</b>	1,336	2,500	1,300	3,591	4,781
<b>Ángulos diedrales del ET (grados)</b>					
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub>	H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	
<b>ET</b>	-56,838	40,636	-16,552	14,221	
<b>Frecuencia imaginaria (cm<sup>-1</sup>)</b>					
318,99					

En la tabla 10 se muestran los resultados obtenidos de los parámetros geométricos para el estado de transición del mecanismo III-C. Como se observa en la figura 34, este procede vía un anillo cíclico de cuatro miembros, con la participación de los átomos identificados como C<sub>(1)</sub>, Cl<sub>(4)</sub>, O<sub>(5)</sub> y H<sub>(6)</sub> y respectivamente.

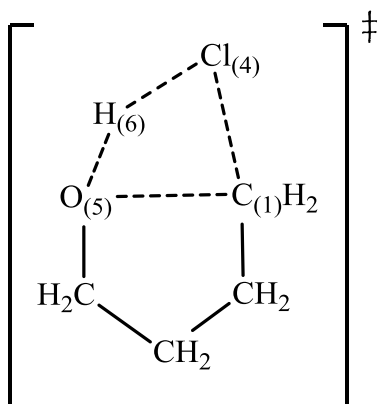


Figura 34. Estado de transición para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-C con formación de tetrahidrofurano.

Tabla 10. Parámetros geométricos de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la reacción de descomposición térmica del 4-cloro-1-butanol, a través del mecanismo III-C, obtenidos al nivel de teoría wB97XD/6-31G(d,p).

<b>Distancias interatómicas (Å)</b>				
	C <sub>1</sub> -Cl <sub>4</sub>	Cl <sub>4</sub> -H <sub>6</sub>	H <sub>6</sub> -O <sub>5</sub>	O <sub>5</sub> -C <sub>1</sub>
<b>R</b>	1,803	7,211	0,960	4,885
<b>ET</b>	2,747	1,979	0,991	2,271
<b>P</b>	3,638	1,330	1,654	1,440
<b>Ángulos diedrales del ET (grados)</b>				
	C <sub>1</sub> -Cl <sub>4</sub> -H <sub>6</sub> -O <sub>5</sub>	Cl <sub>4</sub> -H <sub>6</sub> -O <sub>5</sub> -C <sub>1</sub>	H <sub>6</sub> -O <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> -Cl <sub>4</sub>	O <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> -Cl <sub>4</sub> -H <sub>6</sub>
<b>ET</b>	-13,244	13,639	-5,496	3,232
<b>Frecuencia imaginaria (cm<sup>-1</sup>)</b>				
454,62				

Los valores correspondientes a la variación de las distancias interatómicas entre los átomos involucrados en la formación del ET en el mecanismo III-C, en algunos casos son la más grandes obtenidas en los mecanismos evaluados, tal es el caso de la separación entre Cl<sub>4</sub> y H<sub>6</sub>, quienes en la estructura optimizada del reactivo se encuentran muy alejados, pero con la correspondiente torsión espacial que realiza la estructura logran el acercamiento necesario para la eliminación de HCl. En este caso el protón abstraído, H<sub>6</sub>, por el Cl<sub>4</sub>, corresponde al hidroxílico, se puede observar en comparación a

los casos anteriores que la elongación del mismo con respecto al átomo que se encuentra unido, O<sub>5</sub>, no es tan marcada como para los protones alquílicos, esto puede ser racionalizado en términos de la alta polarización del enlace O<sub>5</sub>-H<sub>6</sub>, que permite su abstracción por parte del Cl<sub>4</sub>, debido al alargamiento (de 0,944 Å) del enlace C<sub>1</sub>-Cl<sub>4</sub>, al pasar la estructura de reactivo a producto, para la posterior eliminación de HCl. Es de notar, además, que esta elongación es favorecida por la aproximación entre O<sub>5</sub>-C<sub>1</sub> para generar un enlace simple y consecuentemente el correspondiente cierre del anillo para formar el producto cíclico. Los ángulos diedrales nos hablan de una estructura ligeramente fuera del plano debido a la polarización que presentan los enlaces que participan en la formación del ET. La frecuencia imaginaria corresponde al movimiento del H<sub>6</sub> hacia el Cl<sub>4</sub> para la eliminación de HCl, además el acercamiento del O<sub>5</sub> al C<sub>1</sub> para el posterior cierre del anillo

### ANÁLISIS DE ORBITALES NATURALES DE ENLACE (NBO)

Los cambios en la distribución electrónica de los átomos involucrados en los estados de transición, fueron estudiados a través del análisis de orbitales naturales de enlace (NBO, por sus siglas en inglés). Los resultados se muestran en las tablas 11, 12 y 13. Este análisis de carga permite estudiar la polarización de los enlaces involucrados en el estado de transición.

Tabla 11. Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), para la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-A, obtenidas al nivel de teoría m06/6-31G(2d,2p).

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	Cl <sub>4</sub>
<b>R</b>	-0,450	-0,119	0,209	-0,078
<b>ET</b>	-0,172	-0,176	0,368	-0,608
<b>P</b>	-0,602	-0,139	0,296	-0,333

Podemos observar, de acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 11, que la densidad electrónica de los átomos C<sub>1</sub> y Cl<sub>4</sub>, cambia drásticamente al pasar de reactivo a estado de transición. Lo que indica un aumento significativo en la densidad electrónica

alrededor del Cl<sub>4</sub> y una considerable polarización del enlace C<sub>1</sub>-Cl<sub>4</sub> en el sentido C<sub>1</sub><sup>δ+</sup>...Cl<sub>4</sub><sup>δ-</sup>, se observa también una disminución de la densidad electrónica en el átomo de H<sub>3</sub>, al pasar de R a ET (la carga positiva se incrementa de 0,209 hasta 0,368) consecuencia de la polarización y elongación del enlace C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>.

En el caso del 3-cloro-1-propanol, se puede observar en la tabla 12 una marcada disminución de la densidad electrónica en C<sub>1</sub>, al pasar de reactivo a ET (de -0,434 a -0,144) debido a la elongación y subsecuente polarización del enlace con el átomo Cl<sub>4</sub>, en el cual se observa un aumento considerable de densidad electrónica, con una elevada carga parcial negativa. El C<sub>2</sub> tiene un ligero aumento consecuencia de la polarización del enlace con H<sub>3</sub>, que posteriormente disminuye considerablemente en el producto debido a la formación del doble enlace con C<sub>1</sub>, que había quedado deficiente electrónicamente. El H<sub>3</sub>, pierde densidad electrónica y puede ser abstraído por el Cl<sub>4</sub>, con carga parcial negativa. Este proceso, es común para las eliminaciones que involucran halógenos mediante un ET cíclico de cuatro miembros.

Tabla 12. Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P), para la descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol a través del mecanismo II-A, obtenidas al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p).

	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>3</sub></b>	<b>Cl<sub>4</sub></b>
<b>R</b>	-0,434	-0,516	0,256	-0,087
<b>ET</b>	-0,144	-0,564	0,380	-0,552
<b>p</b>	-0,406	-0,262	0,297	-0,366

En tabla 13, se muestran las cargas NBO que corresponde al estado de transición del mecanismo de que involucra la asistencia del grupo -OH en la reacción de eliminación del 4-cloro-1-butanol (mecanismo III-B). Existe un aumento considerable de la densidad electrónica en el átomo de Cl<sub>4</sub>, que va desde un -0,095 hasta -0,724 en el estado de transición, estableciendo la elongación y posterior ruptura del enlace con C<sub>1</sub>, para la abstracción del H<sub>3</sub>, como se ha explicado anteriormente. En este caso, la asistencia del grupo -OH, facilita la polarización del enlace y el incremento significativo de la carga



sobre dicho átomo de Cl<sub>4</sub>. Es de notar, además, el cambio brusco que sufre el C<sub>1</sub>, con una disminución de densidad al pasar de reactivo a ET, debido a la salida del átomo de Cl<sub>4</sub> presente en la estructura, lo cual es posible por la estabilización por aproximación que ejerce el -OH, posteriormente un aumento considerable de -0,084 a -0,472 al formar el producto lineal, con su respectivo doble enlace. En el C<sub>2</sub>, hay un ligero aumento, al pasar de reactivo a estado de transición, pero de ET a P, disminuye por la formación del enlace con el C<sub>1</sub>. Y finalmente el H<sub>3</sub>, muestra una disminución de la densidad electrónica, la cual es transferido al átomo de C<sub>2</sub>, haciéndose más positivo y facilitando su abstracción para la formación de HCl.

Tabla 13. Cargas NBO de reactivos (R), estado de transición (ET) y producto (P), para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-B, obtenidas al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p).

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	Cl <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>
R	-0,426	-0,493	0,247	-0,095	-0,755
ET	-0,084	-0,586	0,335	-0,724	-0,640
P	-0,472	-0,211	0,283	-0,316	-0,756

Con respecto a la formación de tetrahydrofurano a partir de 4-cloro-1-butanol (mecanismo III-C), los resultados de las cargas NBO se muestran en la tabla, donde se puede observar una disminución considerable de la densidad electrónica del C<sub>1</sub> al pasar del reactivo al ET (de -0,428 a -0,048), esto relacionado al gran aumento de la densidad electrónica producida sobre el átomo de cloro producto de la polarización.

Los átomos O<sub>5</sub> y H<sub>6</sub>, no tienen variaciones muy marcadas, sin embargo, podemos considerar 2 aspectos como consecuencia de la alta polarización de este enlace donde las cargas individuales de cada átomo son relativamente altas (positiva o negativa), primero de acuerdo a la estructura del ET el oxígeno al aproximarse a C<sub>1</sub> para el cierre del anillo de tetrahydrofurano estabiliza la carga parcial positiva generada sobre el mismo, lo que favorece la elongación del enlace C<sub>1</sub>-Cl<sub>4</sub> en el sentido C<sub>1</sub><sup>δ+</sup>...Cl<sub>4</sub><sup>δ-</sup>, y la alta deficiencia presentada por H<sub>3</sub> lo hace muy lábil para ser abstraído por el Cl<sub>4</sub>, con la posterior

eliminación de HCl.

Tabla 14. Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P), para la descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-C, obtenidas al nivel de teoría wB97XD/6-31G(d,p).

	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>Cl<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>6</sub></b>	<b>O<sub>5</sub></b>
<b>R</b>	-0,428	-0,085	0,496	-0,778
<b>ET</b>	-0,048	-0,657	0,508	-0,721
<b>P</b>	-0,129	-0,378	0,305	-0,596

De forma general, se puede establecer que los resultados obtenidos para el análisis de los cambios de distribución electrónica realizados para las estructuras en estudio, muestran un incremento en la densidad electrónica en el átomo de cloro (Cl<sub>4</sub>) al pasar de reactivo a estado de transición como se mencionó anteriormente, por lo que se sugiere una considerable polarización del enlace C<sub>1</sub>-Cl<sub>4</sub>, en el sentido C<sub>1</sub><sup>δ+</sup>...Cl<sub>4</sub><sup>δ-</sup>. Como establece Maccoll, los ET para las reacciones de 2-cloro-1-etanol y 3-cloro-1-propanol, mostraron una clara correlación entre la energía de activación para la eliminación y las energías de disociación heterolíticas del enlace carbono-halógeno, como era de esperarse. Mientras que los ET obtenidos para el 4-cloro-1-butanol, de forma distinta también presentaron su polarización para la posterior eliminación del HCl.

Para comprender un poco más los cambios electrónicos, se realizó un cálculo para el análisis de la variación porcentual de las cargas NBO ( $\Delta q_{\text{NBO}}(\%)$ ) de la descomposición térmica de los alcoholes en estudio, a partir de la ecuación 12:

$$\Delta q_{\text{NBO}}(\%) = \frac{(q_{\text{ET}} - q_{\text{R}})}{|q_{\text{R}}|} * 100 \quad [\text{Ec. 12}]$$

donde  $q_i$ : carga de la especie  $i$ .

Estos resultados se ilustran en la figura 35, donde se puede observar que el átomo C<sub>1</sub> en todas las estructuras posee un considerable aumento de carga positiva en el estado de transición, y en consecuencia una disminución en la densidad electrónica; caso contrario ocurre en el átomo de Cl<sub>4</sub>, que en todos los casos, presenta una alta densidad electrónica

y un muy marcado incremento de su carga electrónica negativa, esto nos confirma una vez más que la polarización dentro de la estructura transitoria, es en el sentido  $C_1^{\delta+} \cdots Cl^{\delta-}$ , que facilita la abstracción del correspondiente protón para la eliminación de HCl.

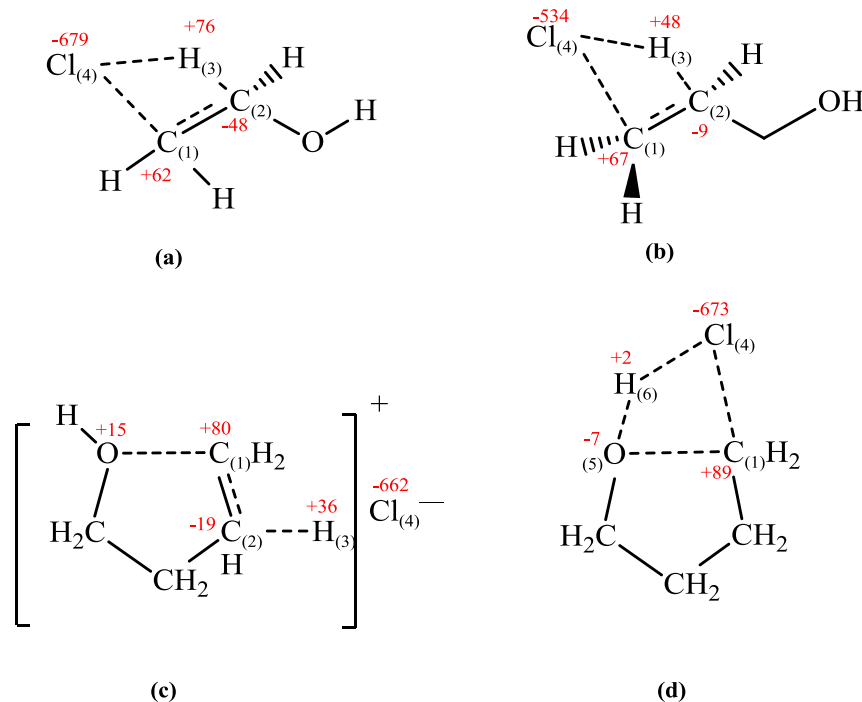


Figura 35. Variación porcentual de las cargas NBO de los átomos que participan en el ET con respecto a los reactivos. (a) 2-cloro-1-etanol, (b) 3-cloro-1-propanol, (c) 4-cloro-1-butanol (asistencia del grupo -OH) y (d) 4-cloro-1-butanol (formación de tetrahidrofurano).

### ANÁLISIS DE LOS ÓRDENES DE ENLACE

Los índices de enlace de Wiberg fueron usados para estimar las variaciones en los órdenes de enlaces, de los átomos directamente involucrados en la formación de los ET obtenidos, a partir del análisis poblacional de electrones. Los cambios en los enlaces restantes, es decir, aquellos que no forman parte del estado de transición, son pequeños y no fueron considerados en el análisis NBO realizado en cada caso.

El proceso de formación y ruptura de enlaces fue monitoreado a través del análisis de

sincronicidad,  $S_y$ , y fueron usados para describir si las reacciones proceden de manera sincrónica o no. La sincronicidad, oscila entre 0 y 1 incluyendo ambos valores, y nos indica que tan concertado y sincrónico es la conformación del estado de transición.

Para el mecanismo I-A, que corresponde a la reacción del 2-cloro-1-etanol, los resultados se muestran en la tabla 15. Se observa en la tabla los órdenes de enlaces involucrados en la formación del estado de transición, en este caso  $C_1-C_2$ ,  $C_2-H_3$ ,  $H_3-Cl_4$  y  $Cl_4-C_1$ . La coordenada de reacción más avanzada es la elongación del enlace  $Cl_4-C_1$  (70,53 %), correspondiendo al alargamiento de enlace más grande en la estructura del ET, seguido de la ruptura de  $C_2-H_3$  (50,73 %) quien participa para la formación y salida de HCl, evidenciado por el incremento en el orden de enlace de  $H_3-Cl_4$ , que va de 0 en el reactivo (no existe) a 0,9 (un enlace sencillo) en el producto. La formación del doble enlace  $C_1-C_2$  se ve reflejada en el aumento de orden de enlace, de un enlace sencillo (1,0) en el reactivo a un doble enlace en el producto (1,9). Las otras coordenadas de reacción presentan una evolución poco significativa, descartándose la ruptura y/o formación de enlaces en ellas. Por otra parte, el parámetro de sincronicidad,  $S_y = 0,80$ ; sugiere un estado de transición polar no sincrónico.

Tabla 15. Índices de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución (% $Ev$ ) y sincronicidad ( $S_y$ ), para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), obtenidos al nivel de teoría m06/6-31G(2d,2p) para la reacción de descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol a través del mecanismo I-A.

Enlace	Estructura			% $Ev$	$S_y$
	R	ET	P		
$C_1-C_2$	1,013	1,347	1,854	39,717	0,800
$C_2-H_3$	0,917	0,462	0,019	50,730	
$H_3-Cl_4$	0,002	0,223	0,868	25,595	
$Cl_4-C_1$	1,010	0,310	0,018	70,530	

En el caso del 3-cloro-1-propanol, los resultados se muestran en la tabla 16, se observa nuevamente que el porcentaje de evolución más alto corresponde a la ruptura del enlace

Cl<sub>4</sub>-C<sub>1</sub> (65,00 %), esto debido a que el enlace se encuentra altamente polarizado en el ET, por lo que puede considerarse como el paso determinante de la rapidez de reacción del proceso. El segundo con mayor porcentaje de evolución fue el C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> (51,55%), indicando el alargamiento del enlace, como ya se mencionó. El cambio en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, indica la formación del doble enlace en un 38,52 %, y finalmente la formación del enlace entre H<sub>3</sub>-Cl<sub>4</sub> es el menos evolucionado de todos. El valor de sincronidad calculado ( $S_y = 0,845$ ) nos indica ciertamente un estado de transición polar no sincrónico.

Tabla 16. Índices de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución (%*Ev*) y sincronidad ( $S_y$ ), para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), obtenidos al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p), para la reacción de descomposición térmica de 3-cloro-1-propanol a través del mecanismo II-A.

Enlace	Estructura				% <i>Ev</i>	$S_y$
	R	ET	P			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,027	1,393	1,977	38,52	0,845	
C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	0,899	0,436	0,003	51,55		
H <sub>3</sub> -Cl <sub>4</sub>	0,002	0,283	0,826	34,05		
Cl <sub>4</sub> -C <sub>1</sub>	1,005	0,352	0,001	65,00		

En la tabla 17, se muestran los resultados obtenidos para el mecanismo III-A que corresponde a la asistencia del grupo -OH en la reacción de eliminación del 4-cloro-1-butanol, donde los enlaces con participación en la formación del estado de transición son C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>-Cl<sub>4</sub> y Cl<sub>4</sub>-C<sub>1</sub>, se puede observar que el enlace con mayor evolución corresponde al Cl<sub>4</sub>-C<sub>1</sub> (89,41 %) y, por lo tanto, es la coordenada más lenta en el camino de reacción (paso determinante). Mientras las otras coordenadas presentan un menor progreso en comparación a los casos anteriores, como se observa para el enlace C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> de 35,25 % que para el 2-cloro-1-etanol y 3-cloro-1-propanol era de aproximadamente 50 %, evidenciando el efecto de asistencia por aproximación del grupo -OH, que acelera el progreso del paso determinante de la rapidez de la reacción. Con respecto al valor de sincronidad de 0,662 se establece que es un proceso altamente asincrónico, con mayor diferencia en la evolución de los enlaces en comparación a los ET similares.

En la tabla 18, se muestran los valores obtenidos para la reacción de descomposición del 4-cloro-1-butanol para la formación de tetrahydrofurano (mecanismo III-C), donde para la formación de la estructura del ET participan los enlaces  $C_1-Cl_4$ ,  $Cl_4-H_6$ ,  $H_6-O_5$  y  $O_5-C_1$ . El enlace con mayor evolución, como era de esperarse de acuerdo a los resultados anteriores, fue el  $C_1-Cl_4$  (67,07 %), por lo que se establece que igualmente es el paso determinante de esta reacción. Los otros enlaces, tienen porcentajes de evolución bastante bajos en comparación al antes mencionado. Esto como efecto del cierre del anillo de tetrahydrofurano, donde el  $O_5$  estabiliza a  $C_1$  mientras se aproxima para la formación del ciclo de 5 miembros. El valor de sincronicidad ( $S_y = 0,691$ ) indica nuevamente un proceso con una elevada asincronicidad, ligeramente menos asincrónico que en el caso de la asistencia, debido al marcado efecto del grupo vecino.

Tabla 17. Índices de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución (%  $Ev$ ) y sincronicidad ( $S_y$ ), para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), obtenidos al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p), para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-B.

Enlace	Estructura				%Ev	$S_y$
	R	ET	P			
$C_1-C_2$	1,027	1,249	1,944		24,22	
$C_2-H_3$	0,905	0,592	0,018		35,25	
$H_3-Cl_4$	0,002	0,252	0,876		28,616	0,662
$Cl_4-C_1$	1,002	0,117	0,012		89,41	

Es de notar en todos los resultados obtenidos que el enlace con un mayor porcentaje de evolución fue el  $C_1-Cl_4$ , paso determinante de la rapidez de la reacción común, este enlace se polarizaba para la posterior abstracción del átomo de hidrógeno correspondiente. Por lo que cualquier efecto que favorezca la elongación y polarización del mismo producirá un aumento de la rapidez de reacción, como es el caso del 4-cloro-1-butanol, donde el incremento de la cadena alquílica le da al compuesto la capacidad de adquirir una conformación adecuada que permite una asistencia espacial, en este caso del grupo -OH, que por proximidad estabiliza la deficiencia electrónica generada sobre

el C<sub>1</sub>. De este resultado se puede racionalizar el hecho de que compuestos con cadenas más cortas no puedan experimentar este efecto, y que, por el contrario, compuestos con cadenas alquílicas mayores puedan sufrir este tipo de aceleración electrónica.

Tabla 18. Índices de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución (%  $E_v$ ) y sincronicidad ( $S_y$ ), para reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P), obtenidos al nivel de teoría wB97XD/6-31G(d,p), para la reacción de descomposición térmica de 4-cloro-1-butanol a través del mecanismo III-C.

Enlace	Estructura				% $E_v$	$S_y$
	R	ET	P			
C <sub>1</sub> -Cl <sub>4</sub>	1,002	0,332	0,003		67,070	
Cl <sub>4</sub> -H <sub>6</sub>	0,000	0,146	0,809		18,012	0,691
H <sub>6</sub> -O <sub>5</sub>	0,745	0,587	0,101		24,530	
O <sub>5</sub> -C <sub>1</sub>	0,001	0,263	0,883		29,696	

De modo que, al hacer la comparación de las energías de reacción de activación de los compuestos en estudio, el alargamiento en la cadena va disminuyendo significativamente su valor, debido a que la partición del grupo -OH directamente sobre el centro de reacción. Sin embargo, es de resaltar que el grupo -OH tiene una partición importante en la estructura, por ejemplo, en el caso CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl el valor de la energía de activación

( $E_a = 241,80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) está por encima de los tres alcoholes en cuestión, esto, debido a que la ramificación de los grupos alquilo en el cloruro de etilo aumenta la rapidez de deshidrocloración de acuerdo con su efecto inductivo de liberación de electrones +I y la formación de un átomo de carbono positivo muy discreto en el estado de transición que es determinante en estas eliminaciones. Mientras que con el grupo -OH en la cadena se va estabilizando la reacción por el efecto que el induce.

No siempre es fácil determinar cuándo se ha incrementado la rapidez de una reacción mediante la asistencia anquimérica. Para tener certeza, es necesario saber cuál sería la rapidez sin la participación del grupo vecino. La forma obvia de examinar esta pregunta

es comparar la rapidez de la reacción con y sin el grupo vecino, por ejemplo,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ . Sin embargo, esto ciertamente no dará una determinación precisa del grado de participación, ya que los efectos estéricos y de campo de H y OH no son los mismos. La primera evidencia importante de la existencia de este mecanismo fue la demostración de que la retención de la configuración puede ocurrir si el sustrato es adecuado.

La efectividad de la asistencia anquimérica es función del grado de flexibilidad permitido por los requisitos geométricos y muestra una fuerte dependencia con la longitud de la cadena que separa a ambos sustituyentes. Al tener libertad de rotación la estructura realiza un proceso de conformación para buscar la estructura que más estabilidad le dé. Es este caso en particular el del 4-cloro-1-butanol, donde se produjo un efecto de asistencia entre el grupo -OH y el carbono con el átomo de cloro enlazado, facilitando así la salida del mismo para la posterior abstracción del protón y formación de HCl. Cabe resaltar que sin duda alguna el proceso de asistencia cuando se tiene una cadena larga (de cuatro átomos de carbono en adelante) para la eliminación de un haluro de alquilo es más favorable que la eliminación lineal, siempre y cuando el átomo para asistencia posea par de electrones libres. La rapidez relativa más alta de 4-cloro-1-butanol en comparación con el cloruro de etilo puede explicarse debido a la participación del grupo -OH vecino a través de una conformación de anillo de cinco miembros favorable. Debido a esto, el mecanismo puede describirse en términos de un par iónico íntimo.

Para profundizar un poco más en los análisis de las estructuras, el mapa de potencial electrostático (MPE) en muchos casos nos permite visualizar la distribución de la carga de los estados de transición de las especies químicas en cuestión. Una atracción grande indica una posición de  $\delta^-$ , mientras que una atracción pequeña indica una posición de  $\delta^+$ . Cabe resaltar que se utiliza una escala de colores para representar la distribución de carga calculada para una molécula. El rojo representa regiones ricas en electrones ( $\delta^-$ ), mientras que el azul representa una región pobre en electrones ( $\delta^+$ ), el naranja, amarillo



y verde representan niveles intermedios de potencial electrostático.

Los mapas de potencial electrostático mostrados en la figura 36, se generan realizando una serie de cálculos incluidos en el paquete computacional G09W.

Como es de notar en todas las estructuras de los estados de transición, el color naranja y algunos ya rojos se encuentra mayormente situado en el átomo de cloro que abstrae al átomo de hidrógeno, inclusive se puede hacer una referencia a la electronegatividad del átomo, ya que esto también nos proporciona información del momento dipolar de los enlaces y en muchos casos para predecir la polaridad de los enlaces covalentes. Los elementos con electronegatividades más elevadas por lo regular presentan más atracción por los electrones de enlace.

En este caso a) y d) particularmente, que corresponde a 2-cloro-1-etanol y 4-cloro-1-butanol sin asistencia, respectivamente; muestran unas zonas verdes llegando a amarillo, haciendo referencia a los pares de electrones libres que posee el átomo de oxígeno, si se observa detalladamente, los átomos de oxígenos en ambas figuras se encuentran conformacionalmente “hacia afuera”, sin una intención de interacción hacia el centro de reacción o cerca del átomo más electronegativo, como si ocurre en b), c) y d), donde de alguna forma los pares de electrones de b) y c), se encuentran distribuidos ligeramente con la densidad de carga que rodea el átomo de que participa en el estado de transición, con un valor del potencial electrostático de casi 0. La figura b), tiene un valor muy particular bastante elevado en comparación con las otras cuatro estructuras, el átomo de hidrógeno unido al oxígeno posee un valor de 0,1 en su zona azul. Mientras que en las otras estructuras el  $\delta^+$  es de 0,06 aproximadamente.

Un caso especial de notar es la estructura e), donde la asistencia del grupo vecino es notable en el ET, el valor de energía potencial electrostática más bajo  $\delta^-$  de color rojo de aproximadamente -0,082, en la parte más externa donde se encuentra ubicado el átomo de cloro. En la zona ligeramente verde, el valor del potencial electrostático, es de

0,001, en casi toda la superficie. La zona azul, la zona más pobre en electrones, se encuentra ubicada junto al grupo  $\text{-OH}$ , que posee un alto potencial electrostático  $\delta^+$  0,097. Ahora bien, al ver la partición del ion-par íntimo, vemos como el átomo de hidrógeno que es abstraído, se encuentra en una especie de “equilibrio” donde la carga de la estructura se encuentra mejor distribuida, inclusive con el átomo de cloro, la distribución de la carga se encuentra distribuida de forma regular, algo que no se observa en ningún otro estado de transición.

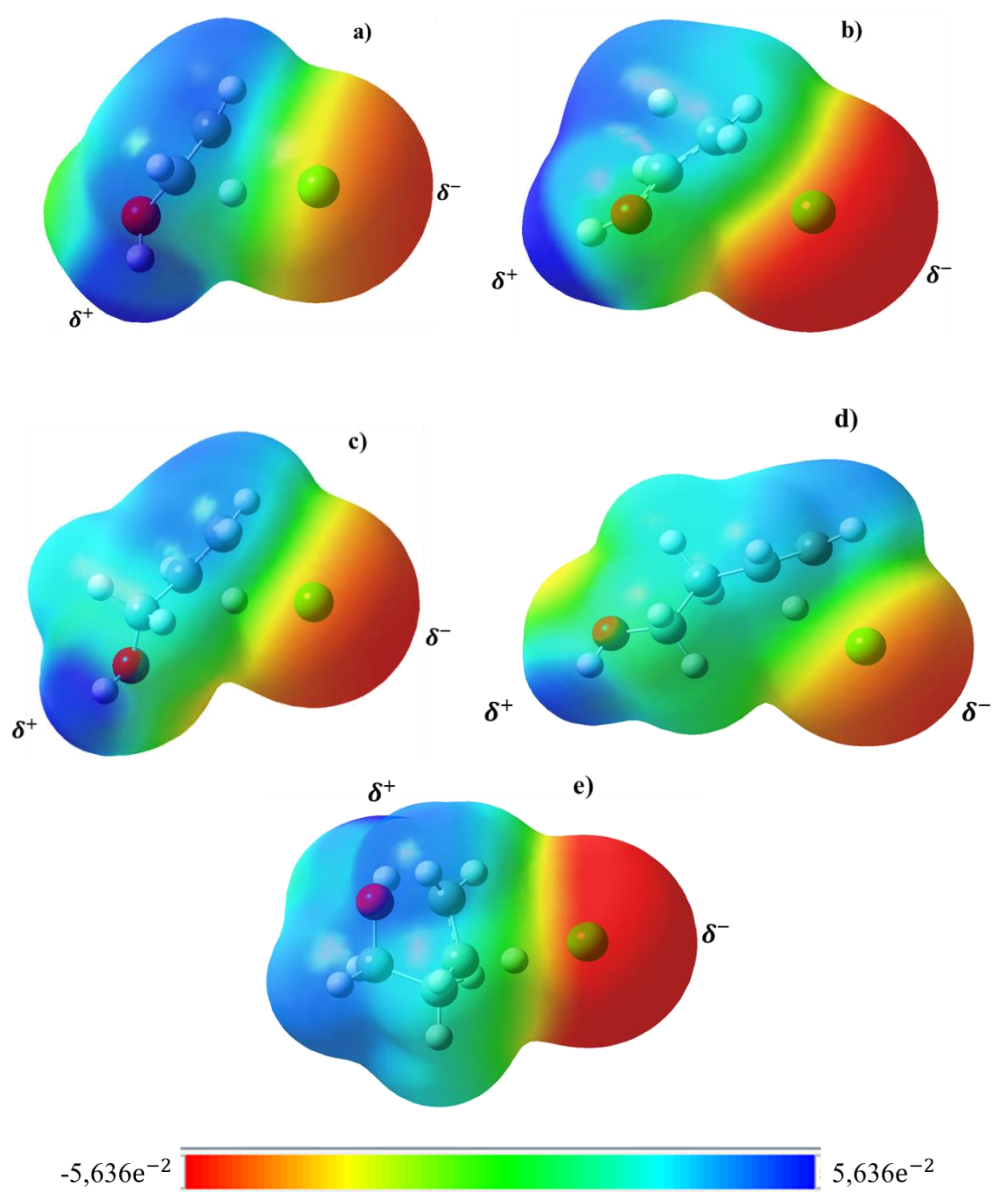


Figura 36. Mapa de potencial electrostático (MPE), para los ET en la descomposición térmica de 2-cloro-1-etanol (a, b), 3-cloro-1-propanol (c) y 4-cloro-1-butanol (d, e).

## CONCLUSIONES

Se realizaron los cálculos teóricos de la descomposición térmica en fase gaseosa de 2-cloro-1-etanol, 3-cloro-1-propanol y 4-cloro-1-butanol.

En el caso del 2-cloro-1-etanol y 3-cloro-1-propanol, la eliminación del cloruro de hidrógeno, procede a través de un estado de transición polar cíclico de cuatro miembros.

Se encontró que los niveles de teoría m06 y B3LYP, con los conjuntos de base 6-31G(2d,2p) y 6-31G(2d,p) para el 2-cloro-1-etanol y 3-cloro-1-propanol, describen razonablemente los posibles mecanismos de reacción.

Los resultados al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2d,p), indican el proceso con asistencia del grupo -OH como la vía de reacción más factible para el 4-cloro-1-butanol con formación del aldehído.

Se puede establecer que el proceso de asistencia anquimérica solo es posible en estructuras con más de tres átomos de carbono en la cadena.

La participación del grupo vecino disminuye considerablemente la energía de activación.

Los perfiles IRC obtenidos indican que los ET de cuatro miembros muestran una similitud en el avance de la reacción, y sugieren que son tardíos en la coordenada de reacción, en comparación al ET obtenido para la reacción con asistencia de grupo vecino.

Los parámetros estructurales, las cargas parciales y el análisis NBO sugieren que la polarización del enlace Cl-C es el factor determinante en las reacciones de eliminación.

El parámetro de sincronización  $S_y$ , indica que todos los mecanismos estudiados son

concertados y asincrónico, vía un ET de naturaleza polar.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Whitesides, G. 2015. "Química físico-orgánica: un suizo navaja." *Isr. J. Chem.* Págs. 66–82.
2. Robert, J. 1996. The Beginning of Physical Organic Chemistry in the United States. *Bull. Hist. Chem.* 19: 48-56
3. Tong, D. 2012. *Kinetic Theory. Department of applied mathematics and theoretical physics.* University of Cambridge Graduate Course. Cambridge, CG3 OBA, UK.
4. Anslyn, E; Dougherty, D. 2006. *Modern Physical Organic Chemistry.* Editorial University Science Books. USA. Págs. 355-370.
5. Chang, R. 2008. *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas.* Tercera edición. McGraw-Hill/Interamericana. México. Pág. 470.
6. Wade, L. 2012. *Química orgánica.* Volumen 1. Séptima edición. Pearson Educación. México. Págs. 141-143.
7. Cramer, C. 2001. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models.* Second Edition. Jhon Wilwy & Ssm Ltd. England.
8. Ramachandran, K y Deepa, K. 2008. *Computational Chemistry and Molecular Modeling Principles and Applications.* Spronger-Verlag, Berlin Heidelberg.
9. Levine, I. 2004. *Química cuántica.* Quinta Edición. Pearson Educación, S. A, Madrid, España.
10. Moore, J. y Pearson, G. 1981. *Kinetics and Mechanism.* Tercera Edición, John Wiley & Sons, New York.
11. Hine, J. 1962. *Physical Organic Chemistry.* Second Edition. McGraw-Hill Book Company, Inc. USA. Págs. 66, 136, 137.
12. Breslow, R. 2003. *Mecanismos de reacciones orgánicas.* Editorial Reverté, S.A. España. Pág. 34.
13. Young, D. 2001. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.* John Wiley & Sons. New York. Págs. 1-3.
14. Nicolas, M. 2006. *Algunos aspectos básicos de la química computacional.* Universidad Nacional de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Comité editorial. Estado de México. Págs. 17-33.
15. Upadhyay, S. 2006. *Chemical kinetics and Reaction Dynamics.* Editorial Springer. New Delhi, India. Págs. 1-2
16. McKerrall, S. *Computacional moderna, Química Orgánica.* Baran Lab.
17. Chakraborty, T; Ranjar, P; y Pandey, A. 2018. *Computational chemistry methodology in structural biology and materials sciences.* Apple Academic Press. Inc. USA.
18. Foresman. B. 1966. *Exploring chemistry with electronic structure methods.* Second Edition. Gaussian, Ing. Pittsburgh, PA.

19. Beltrán, J. y Núñez, J. 2007. *Problemas de Química Física*. Delta publicaciones universitarias. Madrid-España.
20. Nicolas, M. 2006. *Algunos aspectos básicos de la química computacional*. Universidad Nacional de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Comité editorial. Estado de México. Pág. 33.
21. Zhang, M, Cui, Z, Wang, Y, y Jiang H. Hybrid functionals with system-dependent parameters: Conceptual foundations and methodological developments. *Comput Mol Sci*.
22. Jaramillo J. Scuseria G. y Ernzerhof M. 2003. Local hybrid functionals. *J. Chem. Phys.*
23. Becke, D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange. *J. Chem. Phys.*, 98: 5648-5652.
24. Tew, D. y Handy, N. 2004. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.*, 393: 51-57.
25. Cohen, A. y Handy, N. 2001. Dynamic correlation. *Mol. Phys.*, 99: 607-15.
26. Ernzerhof, M. y Scuseria, E. 1999. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional, *J. Chem. Phys.*, 110: 5029-36.
27. Chai, D. y Head-Gordon, M. 2008. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *J. Chem Phys.*, 10: 6615-20.
28. Zhao, Y. y Truhlar D. 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. Acc.*, 120.
29. Quintana, M, y Alain, R. 2016. *Estudios de reactividad química a partir de la teoría del funcional de la densidad conceptual*. Tesis de Doctorado. Universidad de la Habana, Facultad de Química, Departamento de Química Física. La Habana.
30. Lafuente, L. 1997. *Introducción a la química orgánica*. Pág 148
31. Chuchani, G. 1995. *Pyrolysis of organic halides*. Chapter 19. Edited by S. Patai and Z. Rappoport. Caracas, Venezuela.
32. Maccoll, A. 1965. *Gas-Phase Heterolysis*. University Collage, London, England. Págs. 1, 2.
33. Chuchani, G. 1995. *Pyrolysis of organic halides*. John Wiley & Sons Ltd. Págs. 1070, 1071, 1108, 1109.
34. Ballesteros, P. 2013. *Química orgánica avanzada*. Universidad nacional de educación a distancia. Madrid. Pág. 251
35. Márquez, E; Flores, M; Cortes, E; y Puello. C. 2018. Estudio de la Influencia de la polarizabilidad del grupo vecino C=X, en la cinética de eliminación de cloruro de hidrógeno a partir de cloruros de alquilos  $\beta$ - sustituidos (X = CH<sub>2</sub>, S, NH, PH), usando la teoría del funcional de la densidad. *Afinidad.*, 75:52-60.

36. Capon, B. 1976. *Neighboring Group Participation*. Volume 1. Plenum Press. New York. Págs 1, 3, 77, 125.
37. Chuchani G. y Martin I. 1987. Neighboring Group Participation in the Pyrolysis Kinetics of 4-Chloro-1-Butanol in the Gas Phase. *Int. J. Chem. Kinet.* 19: 183-189.
38. Skingle, D. y Stimson, R. 1976. The Thermal Decomposition of 2-Chloroethanol. *Aust. J. Chem.*, 29: 609-15
39. 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.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; *Gaussian 09, Revision A.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
40. Moyano, A.; Pericas, M. y Valenti, E. 1989. A theoretical study on the mechanism of the thermal and the acid-catalyzed decarboxylation of 2-oxetenones ( $\beta$ -lactones). *J. Org. Chem.*, 54: 573-582.



## HOJA DE METADATOS

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

<b>Título</b>	ESTUDIO TEÓRICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL 2-CLORO-1-ETANOL, 3-CLORO-1-PROPANOL Y 4-CLORO-1-BUTANOL EN FASE GAS
<b>Subtítulo</b>	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
<b>Guilarte Vásquez Leonel José</b>	<b>CVLAC</b>	<b>24.740.608</b>
	<b>e-mail</b>	<b>leonelguilarte@yahoo.com</b>
	<b>e-mail</b>	

Palabras o frases claves:

<b>Teoría del funcional de la densidad, mecanismo de reacción, descomposición térmica, computacional, asistencia.</b>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

### Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias	Química
	Fisicoquímica orgánica
	Química Computacional

### Resumen (abstract):

Se realizó el estudio cinético de la descomposición termina en fase gas del 2-cloro-1-etanol, 3-cloro-1-propanol y 4-cloro-1-butanol usando los métodos de estructura electrónica basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT): B3LYP, CAM-B3LYP, B3PW91, PBEPBE, wB97XD, m06 y los conjuntos de base 6-31G(d,p), 6-31G(2d,p), 6-31G(2d,2p) incluidos en el paquete computacional G09W. El estudio de las tres estructuras, indicó que la reacción de descomposición del 2-cloro-1-etanol y 3-cloro-1-propanol procede a través de un mecanismo que involucra un estado de transición cíclico de cuatro miembros planar, con la eliminación de HCl; en ambos casos se descartó la partición de los grupos vecinos debido la restricción estructural que presentan. Mientras que para el 4-cloro-1-propanol, el mecanismo de reacción comprende 2 vías paralelas: una a través de un ET tipo ion par-intimo, con participación de grupo vecino, asistiendo la salida del átomo de cloro para la formación de HCl, y la formación de tetrahidrofurano a través de un anillo cíclico de cuatro miembros con cierre del ciclo de cinco miembros. Los parámetros termodinámicos y cinéticos calculados concuerdan razonablemente con los valores experimentales en el nivel teórico m06/6-31G(2d,2p), B3LYP/6-31G(2d,p), B3LYP/6-31G(2d,p) y wB97XD/6-31G(d,p) para cada mecanismo. Los parámetros geométricos, las cargas de NBO y los índices de enlace mostraron una fuerte polarización en el enlace  $C^{\delta+} \cdots Cl^{\delta-}$  en los estados de transición, lo que sugiere la ruptura del enlace C-Cl como factor determinante de la rapidez para las reacciones de deshidrohalogenación.

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

#### Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail								
Lezama G., Jesús A.	ROL	C	<input type="checkbox"/>	A	<input checked="" type="checkbox"/>	T	<input type="checkbox"/>	J	<input type="checkbox"/>
		A	<input type="checkbox"/>	S	<input type="checkbox"/>	U	<input type="checkbox"/>	U	<input type="checkbox"/>
	CVLAC	13.220.332							
	e-mail	jlezama@sucre.udo.ve							
	e-mail								
Núñez R., Jesús B.	ROL	C	<input type="checkbox"/>	A	<input type="checkbox"/>	T	<input type="checkbox"/>	J	<input type="checkbox"/>
		A	<input type="checkbox"/>	S	<input type="checkbox"/>	U	<input type="checkbox"/>	U	<input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	12.659.666							
	e-mail	jesusbnr@gmail.com							
	e-mail								
Henríquez G., Willian C.	ROL	C	<input type="checkbox"/>	A	<input type="checkbox"/>	T	<input type="checkbox"/>	J	<input type="checkbox"/>
		A	<input type="checkbox"/>	S	<input type="checkbox"/>	U	<input type="checkbox"/>	U	<input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	8.249.952							
	e-mail	whenriquez66@gmail.com							
	e-mail								

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2022	8	10

Lenguaje: SPA \_\_\_\_\_

**Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6****Archivo(s):**

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis_Guilarte_Leonel.docx	Aplication/word

Alcance:

Espacial: \_\_\_\_\_ (Opcional)

Temporal: \_\_\_\_\_ (Opcional)

**Título o Grado asociado con el trabajo:** Licenciado en Química**Nivel Asociado con el Trabajo:** Licenciado**Área de Estudio:** Química**Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:** Universidad de Oriente

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano  
**Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ**  
Vicerrector Académico  
Universidad de Oriente  
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

*Juan A. Bolanos Cuatrecasas*

**JUAN A. BOLANOS CUATRECASAS**  
Secretario

UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
SISTEMA DE BIBLIOTECA  
RECIBIDO POR *Martínez*  
FECHA *5/8/09* HORA *5:30*

C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/manuja

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009): “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



Leonel José Guilarte Vásquez

**Autor**



Prof. Jesús Antonio Lezama García D.Sc.

**Asesor**