

MECANISMOS DE LA OXIDACIÓN TROPOSFERICA DE DIENOS

**TESIS
QUE PRESENTA
MISAELA FRANCISCO MÁRQUEZ
PARA OBTENER EL GRADO
DE DOCTORA EN QUÍMICA
México, D. F., Octubre 2006**

Jurado

Dr. Marcelo Galván Espinosa
UAM-I

Dr. Francisco Méndez Ruiz
UAM-I

Dr. Rosa María Velasco Belmont
UAM-I

Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy
UNAM

Dr. Minhuy Hó Nguyen
UAEM

Este trabajo se realizo en el Área de Química Cuántica del Departamento de Química de la UAM-Izpalapa, bajo la dirección de la Dra. Annik Vivier Jégoux

A las personas que han iluminado mi vida:

mis padres, huella indeleble en mi ser.

mi tía Angélica, por todo el apoyo

mis hermanos

A la Dra. Annik Vivier Jégoux, Por sus consejos y orientación en la elaboración de la presente tesis.

Un agradecimiento especial al Dr. Raúl Álvarez-Idaboy y a la Dra. Annia Galano Jiménez, por la ayuda que me han brindado en el desarrollo de esta tesis.

A mis amigos.

Agradezco a CONACYT y al IMP por el apoyo que me han brindado.

Índice

1. Introducción	2
2. Antecedentes	5
La emisión de isopreno y butadieno a la troposfera	5
Reacciones de dienos con radicales.	9
Adición de radicales a dienos	10
3. Metodología	16
Método de Hartree-Fock	16
Método Hartree-Fock Restringido de capa abierta (ROHF) y de Hartree-Fock No Restringido (UHF)	20
Método Perturbativo Moller-Plesset (MPn)	21
Funcionales de la Densidad	23
Funciones de base	27
Análisis vibracional	30
Estructuras y energías	32
Cálculo de constantes de velocidad de reacción	35
Funciones de partición y contribuciones a la energía	38
4. La Adición del Radical OH• a <i>trans</i> y <i>cis</i> Butadieno e Isopreno	42
Confórmeros <i>trans</i> y <i>cis</i> de isopreno y butadieno	44
La reacción de isopreno con OH•	46
Constantes de velocidad de la reacción OH• + isopreno	56
La reacción de butadieno con OH•	60
Conclusiones	67
5. Posible Mecanismo para la Formación de Furano en la Oxidación	69
Butadieno + OH•	73
Isopreno + OH•	85
Conclusiones	86
6. La adición del Radical SH• a <i>trans</i> Butadieno e Isopreno	88
Geometrías	90
Energías	94
Constantes de velocidad de reacción	99
Conclusiones	103
7. Conclusiones	104
8. Bibliografía	106

1. INTRODUCCIÓN

El isopreno y el butadieno son dienos conjugados que juegan un papel muy importante en la química de la troposfera. El primero es un producto natural emitido en grandes cantidades por las plantas, mientras que el segundo se forma sobre todo en la combustión de gasolinas y en el humo del tabaco.

El isopreno constituye aproximadamente el 40% [1] de todos los hidrocarburos biogénicos no metánicos emitidos a la atmósfera. La producción biogénica de isopreno se deriva de la fotosíntesis y depende de la temperatura y de la radiación solar. También lo producen las industrias de polímeros termoplásticos. No es un compuesto tóxico, pero sus emisiones son relativamente importantes aún en áreas urbanas pues participa significativamente en el efecto invernadero, la formación de ozono y la lluvia ácida que se forma generalmente en las nubes altas donde el SO_2 y los NO_x reaccionan con agua y oxígeno produciendo una solución diluida de ácido sulfúrico y ácido nítrico [2]. La concentración de isopreno varía entre 1 y 20 ppb (generalmente es menor de 10 ppb) [3].

El butadieno en la troposfera, en cambio, es principalmente de origen antropogénico y ha sido clasificado como sustancia tóxica por su potencial carcinogenicidad y mutagenicidad [4]. Sus fuentes son principalmente el humo del tabaco, los incendios forestales, los gases de combustión de motores y las gasolinas [5]. Las concentraciones de butadieno en el aire urbano varían entre 1 y 10 ppb [6].

La oxidación de los dienos se realiza mediante el ataque de una gran variedad de especies oxidantes, que incluye los radicales $\text{OH}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$, $\text{SH}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$ y otros halógenos [7-17], e involucra un gran número de reacciones subsecuentes y especies intermediarias. En general el radical $\text{OH}\cdot$ es el más importante en la oxidación diurna de los compuestos orgánicos, mientras que el radical $\text{NO}_3\cdot$ es el impulsor de la química troposférica durante la noche. Uno de los principales aspectos de las reacciones de los dienos en la troposfera tiene que ver con su capacidad de participar en la formación de ozono [18-21] a través de reacciones

provocadas por la luz solar. También se forman otros productos tóxicos como aldehídos y cetonas. Aunque estas reacciones han sido en general bastante estudiadas, menos del 70 % de sus productos de degradación en el aire han podido cuantificarse mediante experimentos controlados [19].

Por otro lado, los métodos de la química cuántica son especialmente útiles en la determinación de mecanismos de reacción, pues es posible calcular estructuras y propiedades de sistemas independientemente de su estabilidad. Con ellos, se pueden identificar estados de transición y otros intermediarios de vida muy corta para los cuales los métodos experimentales no pueden ser utilizados. Además, las reacciones de la química atmosférica tienen otras particularidades que las hacen especialmente susceptibles de ser estudiadas por métodos teóricos. En primer lugar, se trata de reacciones en fase gaseosa. A presión atmosférica, las interacciones entre moléculas de un gas son relativamente débiles y es posible estudiar las moléculas aisladas sin preocuparse por los efectos del entorno. En segundo lugar, las moléculas gaseosas son, en general, relativamente pequeñas y es posible emplear los métodos ab-initio más precisos.

Por lo anterior, el objetivo de esta tesis es estudiar la oxidación troposférica de dienos utilizando métodos de la química cuántica. Este trabajo se enmarca en un proyecto más amplio del Área de Química Cuántica para estudiar reacciones de oxidación troposférica de compuestos orgánicos volátiles y determinar nuevos caminos de reacción, con el fin de contribuir a la determinación de pautas generales en la selectividad de adición de diferentes radicales libres a dobles enlaces en alquenos, dienos y compuestos aromáticos. Las reacciones que se considerarán en esta tesis son las adiciones de los radicales libres $\text{OH}\cdot$ y $\text{SH}\cdot$ a dienos. Se analizarán diferentes mecanismos en cada caso, tratando de encontrar caminos factibles que lleven a la formación de los productos observados experimentalmente. Los métodos de la química cuántica que se utilizarán para las reacciones con el radical $\text{OH}\cdot$ son los mismos que en la tesis de Maestría [22], ya que dieron excelentes resultados para el isopreno con $\text{OH}\cdot$. Para la reacción con $\text{SH}\cdot$ se ensayarán otros métodos y otras bases. También se determinarán las constantes de velocidad de reacción.

En el Capítulo 2 se describen brevemente los antecedentes teóricos y experimentales generales de las reacciones de dienos en la troposfera. La metodología se describe en el Capítulo 3. En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos para las reacciones de adición de radicales OH• a *cis* y *trans* butadieno e isopreno. El Capítulo 5 corresponde al estudio del mecanismo de formación de furanos a partir de las reacciones de dienos + OH•. En el Capítulo 6 se analiza el mecanismo de reacción de dienos con radicales SH•. En cada capítulo se describen los objetivos particulares y los antecedentes de cada tipo de reacción. Las conclusiones generales y el trabajo a futuro se presentan en el Capítulo 7.

2. ANTECEDENTES

2.1. La emisión de isopreno y butadieno a la troposfera

El isopreno es generado por los procesos metabólicos de las plantas. Las emisiones procedentes de la vegetación dependen de la cantidad de árboles y arbustos en el área [23,24]. El isopreno es producido en los cloroplastos de las plantas y es emitido directamente a la atmósfera debido a que no existe ningún mecanismo de almacenamiento dentro de las hojas y la presión de vapor de isopreno dentro de la hoja permanece por debajo de la de saturación.

La velocidad de emisión de isopreno es igual a su velocidad de biosíntesis [25]. La biosíntesis depende fuertemente de la luz, la temperatura, y la etapa de desarrollo de las hojas de la planta [26]. Guenther et al. observaron que el aumento en la emisión de isopreno depende directamente de la intensidad de la luz y de la temperatura, con una velocidad máxima de emisión a una temperatura de alrededor de los 40°C. La velocidad de emisión puede ser medida por un método sencillo que consiste en colocar una bolsa de teflón sobre la planta y medir la cantidad de isopreno en la bolsa en función del tiempo [24]. En la Figura 2.1, se observa la relación entre la temperatura ambiente y la velocidad de emisión de isopreno.

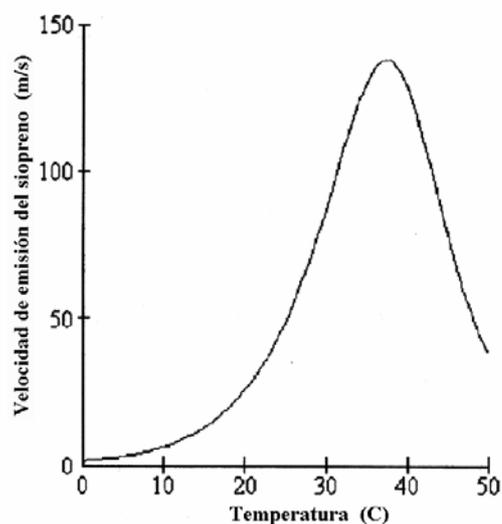


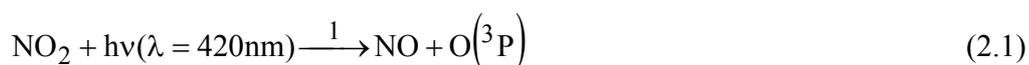
Figura 2.1. Variación de la velocidad de emisión de isopreno en función de la temperatura.

El isopreno (C_5H_8 , MM=68.1) es un líquido incoloro con una densidad de 0.6805 g/cm^3 a 20°C , una presión de vapor de 550 mmHg a 25°C , un punto de fusión de -145.95°C y un punto de ebullición de 34.067°C . Es insoluble en agua fría pero soluble en etanol y dietil éter. El coeficiente de partición en octanol-agua es 2.42. Una concentración de 2.79 mg/m^3 en el aire es equivalente a 1 ppm. Es fácil de encender con chispas o flamas. La mezcla de los vapores con el aire puede ser explosiva y se forman polímeros [27,28].

El butadieno es un producto de la destilación del petróleo y ocupa el lugar número 36 entre las sustancias químicas de mayor producción. Es un gas incoloro de olor levemente parecido al de la gasolina. Cerca del 75% de la producción de butadieno se usa para obtener caucho sintético para fabricación de neumáticos. También se utiliza para fabricar plásticos, entre los que se incluyen los acrílicos. La gasolina contiene pequeñas cantidades de butadieno.

El butadieno se evapora al aire principalmente a causa de escapes durante su producción, uso, almacenamiento, transporte o disposición. En el aire, la luz solar lo degrada rápidamente. En días de sol, su vida media en el aire es de aproximadamente 2 horas, mientras que en ausencia de luz solar, es de varios días. La inhalación de butadieno puede ocasionar serios daños al sistema nervioso central, visión borrosa, náusea, fatiga, dolor de cabeza, disminución de la presión sanguínea y del pulso y pérdida de conocimiento. A bajos niveles puede causar irritación en ojos, nariz y garganta. La **Norma Oficial Mexicana** (NOM) establece un límite ocupacional de 1000 ppm, pero recomienda que se mantenga el nivel lo más bajo posible, ya que este compuesto puede también producir cáncer [29]. El butadieno es uno de los cuatro compuestos tóxicos más importantes en el aire de la ZMCM, los otros tres son formaldehído, acetaldehído y benceno. Aunque éstos no son contaminantes “criterio”, se monitorean continuamente a nivel laboral, y las normas corresponden a ocho horas de exposición.

Uno de los aspectos más importantes de las reacciones de los dienos en la troposfera tiene que ver con su capacidad de participar en la formación de ozono [30]. La formación de ozono se inicia con la fotólisis de NO_2 en presencia de radiación ultravioleta en el intervalo de 300 a 420 nm. La fotodisociación de NO_2 es muy rápida, por lo que la concentración de NO_2 se reduce a la mitad en menos de dos minutos. En la troposfera se establece el ciclo estacionario del ozono [19]:



donde M es una molécula que favorece la estabilización del ozono formado en la ecuación 2.2. La fotólisis de NO_2 produce oxígeno atómico en su estado fundamental, el triplete ${}^3\text{P}$, que al reaccionar con O_2 constituye el mecanismo principal para la producción de O_3 en la troposfera. En atmósferas urbanas contaminadas, la alta concentración de ozono se utiliza como indicador de la contaminación del aire por esmog fotoquímico. Una fracción del NO

emitido reacciona con O_3 para generar NO_2 y esta última reacción cierra el ciclo fotoestacionario de NO , NO_2 y O_3 .

En atmósferas que contienen únicamente NO y NO_2 , las reacciones que controlan las concentraciones de estos contaminantes son las reacciones (2.1) a (2.3). Estas reacciones representan un patrón cíclico iniciado por la radiación solar. Durante el día, el flujo de radiación solar cambia con el movimiento del sol. No obstante, si se consideran períodos de tiempos cortos (~ 10 minutos), el flujo puede ser considerado constante, en cuyo caso la velocidad de la reacción (2.1), puede ser expresada como:

$$\text{Velocidad} = k_1[NO_2] \quad (2.4)$$

Si se considera la cinética de un sistema en el que las reacciones (2.1), (2.2) y (2.3) son las únicas que tienen lugar, y bajo la suposición de que se conocen las concentraciones iniciales de NO y NO_2 en un reactor de volumen y temperatura constantes, se tiene que:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -k_1[NO_2] + k_3[O_3][NO] \quad (2.5)$$

Si k_2 es la constante de velocidad de la reacción asociada a la ecuación (1.2), la ecuación cinética de la concentración de oxígeno atómico se puede escribir como:

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[NO_2] - k_2[O][O_2][M] \quad (2.6)$$

El oxígeno atómico es tan reactivo que desaparece en la reacción (2.2) tan rápido como se forma en la reacción (2.1). De esta manera es posible utilizar la aproximación del estado estacionario para este componente y suponer que la velocidad de formación es exactamente igual a la velocidad de desaparición:

$$k_1[NO_2] = k_2[O][O_2][M] \quad (2.7)$$

La concentración de oxígeno atómico en el estado estacionario, se expresa como:

$$[O] = \frac{k_1[NO_2]}{k_2[O_2][M]} \quad (2.8)$$

Suponiendo también un estado estacionario para el ozono, se llega a que la concentración de O_3 está dada por la siguiente expresión:

$$[O_3] = \frac{k_1[NO_2]}{k_3[NO]} \quad (2.9)$$

que indica que la concentración de ozono depende de la relación $[NO_2]/[NO]$ para cualquier valor de k_1 . El valor máximo de k_1 depende de la latitud, época del año y hora del día. En la reacción de los dienos en la troposfera se forman peroxilos que oxidan NO y NO_2 , aumentando el cociente en la ecuación 2.9.

2.2. Reacciones de dienos con radicales.

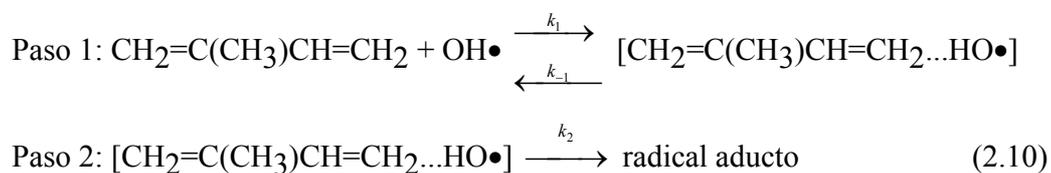
Las reacciones de dienos con radicales $OH\cdot$ han sido ampliamente estudiadas tanto teórica como experimentalmente [5,7,11-21,31,32] pero aún subsisten muchas incógnitas en los mecanismos de formación de los productos observados. Los datos experimentales reportados de constantes de velocidad de reacción para butadieno e isopreno [33,34] se resumen en la Tabla 2.1, junto con los parámetros de Arrhenius conocidos. Para el radical mercapto existe un solo trabajo experimental de la reacción de $SH\cdot$ + butadieno en el que se establece que la constante de velocidad a 298 K es del mismo orden, e incluso un poco mayor, que la del radical $OH\cdot$ [17]. No se han determinado las constantes de la reacción $SH\cdot$ + dienos a otras temperaturas.

Tabla 2.1. Constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius, determinados experimentalmente para butadieno e isopreno. Entre corchetes se indica el intervalo de valores de la k experimental reportados en el NIST [95]. A y Ea corresponden a valores medios.

	k	A	Ea	concentración
Butadieno	[cm ³ moléculas ⁻¹ s ⁻¹]	[cm ³ moléculas ⁻¹ s ⁻¹]	(kcal mol ⁻¹)	10x10 ⁶ moléculas cm ⁻³
OH•	[1.4 a 7.72] x 10 ⁻¹¹	1.48 X 10 ⁻¹¹	-0.89	1
SH•	9.96 x 10 ⁻¹¹			

Isopreno				
OH•	[6.79 a 23.87] x 10 ⁻¹¹	2.54 X 10 ⁻¹¹	-0.82	1

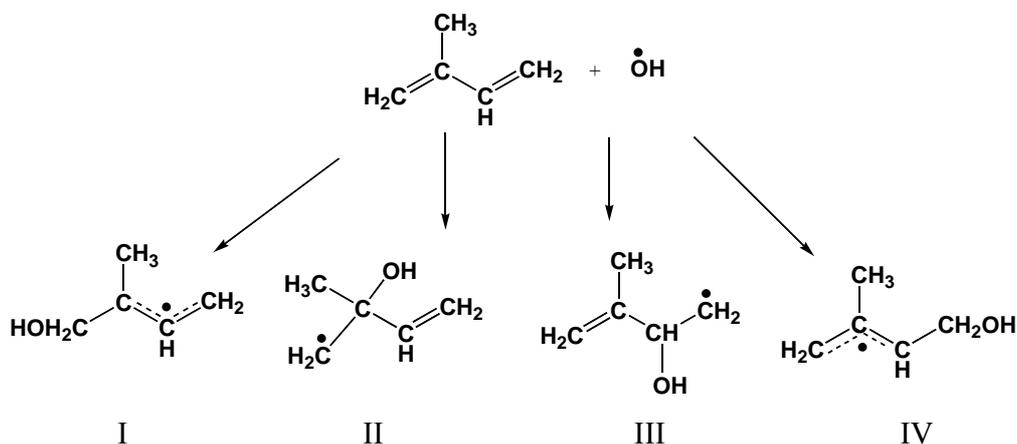
Es interesante resaltar que las energías de activación para la reacción de los dienos con OH• son negativas (Tabla 2.1), o sea que su velocidad disminuye cuando aumenta la temperatura. En el caso de la reacción con SH• no se conocen los parámetros de Arrhenius pero se esperaría que la energía de activación fuera también negativa. Esta característica es común en adiciones de radicales a moléculas no saturadas, las cuales inician con la adición de los compuestos oxidantes a un doble enlace para formar un aducto estable de vida corta. Se ha demostrado [35] que estas reacciones ocurren de acuerdo a un mecanismo complejo que involucra la formación de un complejo prereactivo estable que está en equilibrio con los reactivos, seguido por la adición del radical a un átomo de carbono del doble enlace. Para el caso de la reacción de isopreno + OH•, el mecanismo es el siguiente:



2.3. Adición de radicales a dienos

La adición de radicales a dienos en general conduce a la formación de cuatro radicales aductos diferentes, correspondientes a la adición en cualquiera de los carbonos de los dobles

enlaces. En el Esquema 2.1, se ejemplifica la adición del radical OH• a isopreno, y es análogo para los demás radicales estudiados. Si la adición ocurre en los carbonos externos los aductos formados tienen carácter resonante y son los más estables.



ESQUEMA 2.1

La reacción de isopreno con OH• ha sido la más estudiada. Stevens et al. [36] encontraron evidencia experimental indirecta de la formación de los cuatro productos (que llamaremos I a IV según se adicione el radical OH• a los carbonos 1, 2, 3 ó 4, respectivamente). Sus cálculos teóricos de la estabilidad de los aductos indican que los productos I y IV tienen energías considerablemente más bajas que II y III, siendo el producto I el más estable de todos. Jenkin et al. [37] a partir de resultados de un estudio de relaciones estructura-actividad obtuvieron los siguientes resultados: 59%, 4.7%, 4.7% y 31%. En una serie de artículos recientes [38-42], la proporción isomérica se calculó con la teoría del estado de transición variacional canónica (CVTST) [43] aplicada a la disociación de los productos obteniéndose la siguiente distribución: 56%, 2%, 5% y 37% para la adición de OH• a los cuatro carbonos. Lei et al. [40] calcularon las energías para la formación de los seis radicales hidroxiperoxilo que se indican a continuación, y utilizaron cálculos CVTST para determinar las constantes de velocidad asociadas con la adición de O₂.

En la troposfera, los radicales I a IV formados reaccionan con oxígeno molecular para formar seis radicales peroxilo:



V

VI

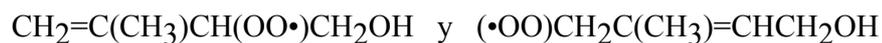
originados en la adición de $\text{OH}\cdot$ a C_1



VII

VIII

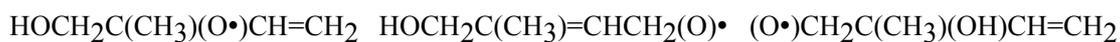
formados a partir de la adición de $\text{OH}\cdot$ a los radicales hidroxialquilo **II** y **III** respectivamente, y



IX

X

que se obtienen por adición de O_2 a la estructura **IV**. En ausencia de NO_x , ocurren reacciones de terminación entre los radicales peroxilo, incluyendo el peroxilo de hidrógeno. Cuando la concentración de NO_x es elevada, la reacción de los hidroxiperoxilos con NO produce NO_2 y los correspondientes radicales alcoxi:



XI

XII

XIII

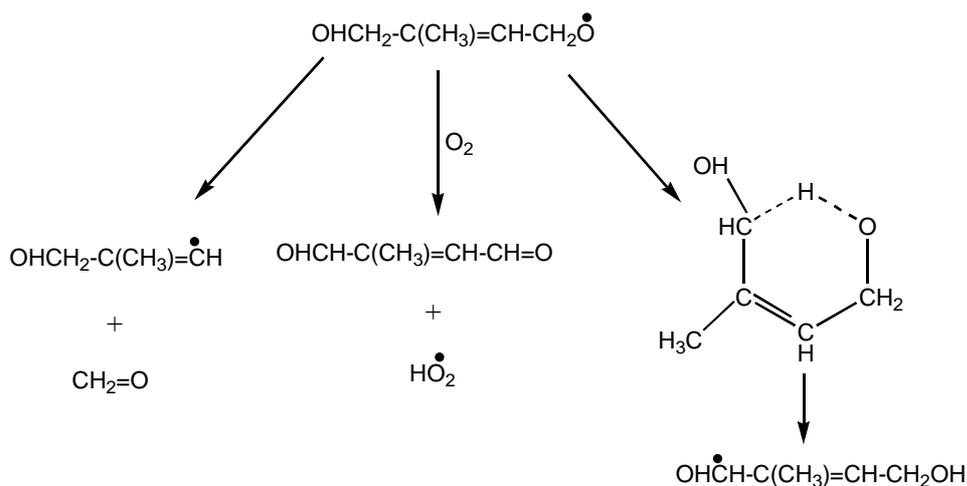


XIV

XV

XVI

En condiciones troposféricas los radicales alcoxi reaccionan fundamentalmente de acuerdo a alguno de los siguientes caminos: (1) la ruptura de uno de los enlaces C-C vecinos del grupo alcoxi, (2) la abstracción de un átomo de hidrógeno por O₂ para formar un carbonilo, y (3) la isomerización, que consiste en la migración 1,5 de un átomo de hidrógeno [44]. Estos procesos se ilustran en el Esquema 2.2 para el caso del hidroxialcoxi **XII**:



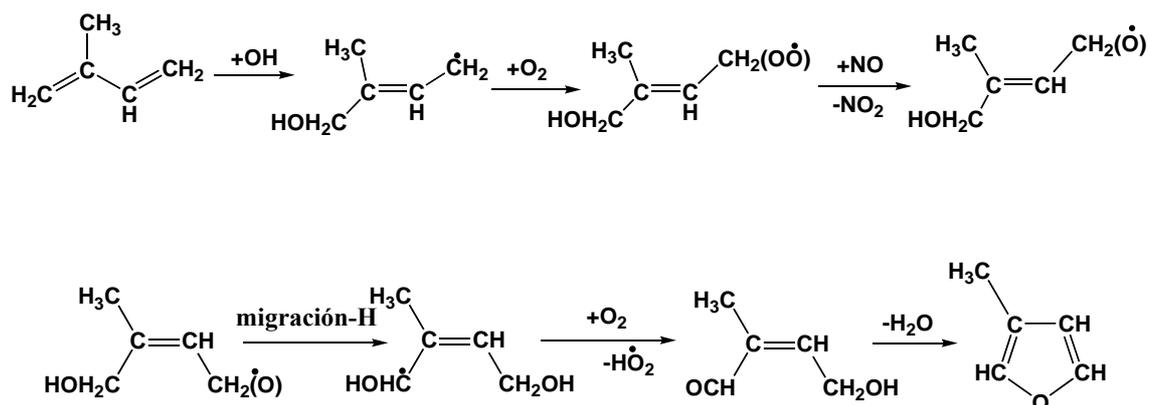
ESQUEMA 2.2

Para el hidroxialcoxi **XII** el camino más favorable es el tercero, la migración 1,5 de un átomo de hidrógeno, aprovechando la posibilidad de formación de un estado de transición cíclico. Los demás radicales alcoxi reaccionan preferentemente por ruptura de un enlace C-C y forman los productos mayoritarios: metilvinilcetona (CH₃COCH=CH₂), metacroleína (CH₂=C(CH₃)CHO) y formaldehído (H₂CO). También se observa la formación de un pequeño porcentaje (menos de 5%) de 3-metilfurano.

En trabajo previo [22] se calcularon las barreras energéticas del primer paso en la reacción de adición del radical OH• a isopreno. A partir de cálculos cuánticos realizados con el método MP2/6-311G(d,p) se estableció que los estados de transición para la adición de OH• a los carbonos de los extremos de la cadena es 5 a 7 kcal/mol menor que para la adición a los carbonos internos. Se identificaron dos complejos prereactivos de tipo Van der Waals

correspondientes a la adición sobre los dobles enlaces $C_1=C_2$ y $C_3=C_4$ respectivamente, que explican la energía de activación negativa determinada experimentalmente.

La formación de furanos es una incógnita. En la reacción de isopreno con $OH\cdot$ Atkinson y colaboradores [44,45] han propuesto un mecanismo en varias etapas:



Mecanismo 1

que presenta una etapa de eliminación de agua que se ve difícil de realizar. Además, la ciclización de la cadena de carbonos para formar el furano implica que dicha cadena esté de antemano en una conformación *cis*, que no es la más común. En el Capítulo 4 analizamos el proceso de adición de radicales $OH\cdot$ a *cis* y *trans* butadieno e isopreno. En el Capítulo 5 proponemos varios posibles mecanismos para la formación de furanos.

Para la reacción de los dienos con el radical mercapto $SH\cdot$ no se ha encontrado ninguna información teórica. Existen estudios experimentales recientes sobre el radical mercapto en soluciones acuosas [46], pero el único estudio en fase gas se remonta al año 1969 y no tuvo continuidad. Sin embargo, esta reacción puede ser muy importante en regiones donde la concentración de radicales $SH\cdot$ es relativamente grande, como por ejemplo en zonas volcánicas, cerca de pantanos o de plantas de tratamiento de aguas residuales. En esta tesis se estudió por primera vez teóricamente el primer paso en la reacción de isopreno y butadieno con radicales $SH\cdot$ y se determinaron sus constantes de velocidad a temperatura

ambiente y en función de la temperatura. También se determinaron los correspondientes parámetros de Arrhenius. El estudio de las reacciones de dienos con radicales SH• es el tema del Capítulo 6.

3. METODOLOGÍA

En la aplicación de métodos de la química cuántica al estudio de moléculas, se utilizan modelos bien definidos para resolver la ecuación de Schrödinger y obtener la función de onda y la energía de los sistemas, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Ésta consiste en fijar la posición de los núcleos de los átomos mientras se resuelve la ecuación correspondiente al movimiento de los electrones en el campo de los núcleos. Se obtiene así la energía total de los electrones, incluyendo la repulsión entre los núcleos fijos. Los programas de cálculo permiten ir variando automáticamente la posición de los núcleos, volver a calcular la energía en cada conformación, y determinar así la geometría que corresponde a la mínima energía. El conjunto de las energías de todos los puntos constituye la superficie de energía potencial del sistema. En esta tesis, los cálculos de estructura electrónica se llevaron a cabo fundamentalmente utilizando los paquetes de programas como el Gaussian 98 [47], NWChem [48] y, más recientemente, Gaussian 03 [47].

A fin de calcular las estructuras y energías de las moléculas y radicales libres involucrados en las reacciones estudiadas, se emplearon métodos computacionales basados en la teoría de perturbaciones Møller-Plesset y la teoría de funcionales de la densidad (TFD), utilizando la versión no restringida en el caso de los radicales libres. Estos métodos se describen brevemente a continuación junto con el método de Hartree-Fock. También se anexa una Sección en la que se describen las funciones de base que se utilizan para la descripción de los orbitales.

Los resultados del análisis vibracional se describen en la Sección 3.6 y se utilizan para obtener la corrección de punto cero de las energías totales. En la Sección 3.7 se describe el cálculo de las energías de activación y de las entalpías de reacción. La cinética de las reacciones se estudia utilizando la Teoría Convencional del Estado de Transición (Sección 3.8). Las funciones de partición vibracionales que se utilizan en el cálculo de las constantes de velocidad son las obtenidas en el cálculo de frecuencias y se describen en la Sección 3.9.

3.1. Método de Hartree-Fock

La esencia del modelo Hartree-Fock [49] radica en reemplazar el problema N -electrónico por N problemas monoeléctricos en los que la repulsión electrón-electrón es tratada de modo promediado. Para ello se considera que cada electrón se mueve bajo la acción de los núcleos y del potencial promedio de los otros $N-1$ electrones. La ecuación de Schrödinger del sistema es:

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.1)$$

donde cada r_i representa las coordenadas del i -ésimo electrón. La función de onda se representa como un determinante de Slater [50] compuesto por los espín-orbitales de cada electrón. El operador Hamiltoniano es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.2)$$

donde N es el número de electrones y M el número de núcleos.

La última sumatoria de la Ec. 3.2 corresponde a la repulsión internuclear y se considera constante dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer; sumándose su valor a la energía electrónica para obtener la energía total. El Hamiltoniano electrónico es el siguiente:

$$\hat{H}^{el} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \right] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

Para sistemas de capas cerradas, todos los orbitales ocupados contienen dos electrones, y las sumatorias tienen límite superior igual a $N/2$ que es el número de orbitales espaciales ϕ ocupados. Los orbitales que minimizan la energía se obtienen variacionalmente, sujetos a las condiciones de normalización y de ortonormalidad, y la energía puede expresarse como:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_i^0 + \sum_{i=1}^{N/2-1} \sum_{j=i+1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.4)$$

donde H_i^0 , J_{ij} y K_{ij} son las integrales de Coulomb y de intercambio, respectivamente:

$$H_i^0 = \int \phi_i^*(1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \right] \phi_i(1) dr_1 \quad (3.5)$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) dr_1 dr_2 \quad (3.6)$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) dr_1 dr_2 \quad (3.7)$$

Las condiciones para optimizar la función de onda según el principio variacional fueron deducidas por J. C. Slater, V. Fock y Hartree [51], independientemente. Se obtienen N ecuaciones integrodiferenciales acopladas de la forma:

$$\hat{H}_i^{ef} \phi_i(1) = E_i \phi_i(1) \quad (3.8)$$

donde \hat{H}_i^{ef} es conocido como operador de Fock (\hat{F}) y su expresión es:

$$\hat{H}_i^{ef} \equiv \hat{F} = \hat{H}_i^0(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (3.9)$$

En el caso de átomos, las ecuaciones (Ec. 3.8) se pueden resolver numéricamente dentro del modelo de campo central que permite la descomposición de los orbitales como producto de una función angular (armónicos esféricos) y una función radial que es la que se determina numéricamente.

Para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock de manera analítica, Roothaan [52] introdujo un procedimiento que consiste en expresar los orbitales como combinación lineal de un conjunto de funciones conocidas φ :

$$\phi_i = \sum_{v=1}^k c_{vi} \phi_v \quad (3.10)$$

De este modo las ecuaciones integrodiferenciales se convierten en un conjunto de ecuaciones algebraicas:

$$\hat{F}(1) \sum_{v=1}^k c_{vi} \phi_v = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k c_{vi} \phi_v \quad (3.11)$$

que pueden ser escritas matricialmente como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (3.12)$$

donde: \mathbf{F} es la matriz de Fock, cuyos elementos son: $F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \hat{F}(1) \phi_{\nu}(1) dr_1$,

\mathbf{S} es la matriz de traslape: $S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) dr_1$,

\mathbf{C} es la matriz de los coeficientes de expansión, donde cada columna corresponde a un orbital molecular y cada fila se refiere a los coeficientes de una misma función de base en los diferentes orbitales moleculares, y

\mathbf{E} es la matriz de energías orbitales ε_i .

Si el conjunto de funciones fuera completo la expansión sería, en principio, exacta, pero en la práctica el conjunto a emplear es siempre incompleto lo que provoca que la selección de la base condicione la calidad de los resultados obtenidos. En general, una base más amplia da mejores resultados, pero la selección de la base adecuada para cada caso se convierte en sí misma en un problema de investigación particular.

Para resolver la Ec. 3.12 es necesario un proceso iterativo ya que \hat{F} también depende de los coeficientes. Se parte de unos coeficientes de prueba con los que se construye una primera matriz densidad (\mathbf{P}), cuyos elementos son:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{N/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^* \quad (3.13)$$

Utilizando esta matriz y las integrales mono y bielectrónicas, se calcula la matriz de Fock, la cual se diagonaliza para obtener \mathbf{C} . Con esta última, se calcula una nueva matriz densidad, se determina si el proceso ha convergido o no y, de ser necesario, se repite hasta la autoconsistencia de los coeficientes, de la matriz densidad o de la energía. Este es el llamado procedimiento autoconsistente (SCF).

3.2. Modelos de Hartree-Fock Restringido de Capa abierta (ROHF) y de Hartree-Fock No Restringido (UHF).

Se considera que un sistema es de capa cerrada cuando todos sus electrones están apareados. En el modelo Hartree-Fock Restringido (RHF) el número de ocupación de los orbitales es siempre igual a dos y se emplean funciones espaciales idénticas para cada par de electrones con espines opuestos. Cuando cada electrón está descrito por su propio espín-orbital el modelo es el de Hartree-Fock No Restringido (UHF). El modelo RHF, en cambio, proporciona una función de onda que es autofunción de los operadores de espín S_z y S^2 .

En el modelo UHF los electrones con espín α son descritos por un conjunto de orbitales espaciales $\{\phi_j^\alpha\}$ con $j=1, 2, \dots, k$, y los electrones con espín β por un conjunto $\{\phi_j^\beta\}$ con $j=1, 2, \dots, k'$. Como estos dos conjuntos de orbitales son diferentes, hay que resolver dos sistemas de ecuaciones:

$$\hat{F}^\alpha \phi_j^\alpha = \varepsilon_j^\alpha \phi_j^\alpha \quad (3.14a)$$

$$\hat{F}^\beta \phi_j^\beta = \varepsilon_j^\beta \phi_j^\beta \quad (3.14b)$$

donde \hat{F}^α y \hat{F}^β contienen la energía cinética, la de atracción nuclear y el potencial efectivo para los electrones de espín α y β respectivamente. En este caso los potenciales efectivos

incluyen las interacciones de Coulomb de un electrón con todos los otros electrones que forman el sistema y las de intercambio solamente con aquellos de igual espín que el que se considera. Para resolver las Ec. 3.14 se utiliza un procedimiento análogo al desarrollado por Roothaan para el modelo RHF.

En el modelo de Hartree- Fock no restringido se calculan por separado los orbitales α y β . En consecuencia, los electrones α y β no tienen la misma distribución espacial, y la función de onda resultante no es autofunción del operador \hat{S}^2 . La diferencia entre el valor medio del operador \hat{S}^2 y el valor $S(S+1)$ del estado que se busca se denomina *contaminación de espín*.

Otra forma de construir las funciones de onda para moléculas de capa abierta, es el de Hartree-Fock restringido de capa abierta, ROHF. En este método, los electrones apareados tienen el mismo orbital espacial, simplemente hay uno más en α que en β . Aquí no hay contaminación de espín pero la energía es diferente de la de UHF. El ROHF se usa principalmente para casos en los que la contaminación de espín es grande en UHF.

3.3. Método Perturbativo Møller-Plesset (MPn).

La teoría de perturbaciones fue desarrollada en 1934 [53] y se basa en asumir que las propiedades físicas de un sistema dado pueden obtenerse por perturbaciones a un sistema de referencia suficientemente próximo al de interés. En el caso de la solución de la ecuación de Schrödinger, el hamiltoniano se divide en dos partes: una parte llamada de orden cero, correspondiente al sistema de referencia o no perturbado ($\hat{H}^{(0)}$), y otra parte correspondiente a la perturbación (\hat{H}'):

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}' \quad (3.15)$$

donde λ es un parámetro que se introduce para poder aplicar la perturbación sistemáticamente, de modo que cuando $\lambda=0$ el sistema no está perturbado y cuando $\lambda=1$ representa al sistema perturbado.

En el método de Moller-Plesset (MP), el operador $\hat{H}^{(0)}$ de un sistema de N electrones y M núcleos se toma como la sumatoria de los operadores monoeléctricos de Fock. La perturbación es la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico promedio Hartree-Fock, o sea:

$$\hat{H} = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \hat{g}(i) \quad (3.16)$$

donde:

$$\hat{g}(i) = [\hat{J}(i) - \hat{K}(i)],$$

siendo $\hat{J}(i)$ y $\hat{K}(i)$ los operadores de Coulomb y de intercambio, respectivamente.

En cuanto a la energía y a la función de onda, ambas se expresan como sumatorias de términos de creciente complejidad de acuerdo a la serie de Taylor, donde cada término constituye la contribución de orden n . Llegándose a las siguientes expresiones:

$$E_i^{(0)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (3.17)$$

$$E_i^{(1)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (3.18)$$

$$E_i^{(2)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(1)} \rangle \quad (3.19)$$

$$E_i^{(3)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(2)} \rangle \quad (3.20)$$

⋮

De las expresiones anteriores se deduce que la energía del estado base corregida hasta primer orden es:

$$\begin{aligned}
E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \langle \phi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \phi^{(0)} \rangle + \langle \phi^{(0)} | \hat{H}' | \phi^{(0)} \rangle \\
&= \langle \phi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' | \phi^{(0)} \rangle \\
&= \langle \phi^{(0)} | \hat{H} | \phi^{(0)} \rangle
\end{aligned}
\tag{3.21}$$

que es la integral variacional de la energía Hartree-Fock. Así, la corrección de primer orden no contribuye a mejorar esta energía y consecuentemente la primera corrección posible es la de segundo orden (MP2).

Debido a su eficiencia computacional y a los buenos resultados que da para propiedades moleculares, así como a que converge en la gran mayoría de los casos, el método MPn es uno de los métodos más utilizados para tratar efectos de correlación electrónica en las propiedades moleculares de estados base.

Para especies de capa abierta que, en general, no son autofunciones de \hat{S}^2 , es posible emplear un operador de proyección que, actuando sobre la función de onda MP2 de un estado de espín total S, aniquila la componente S+1. Las energías proyectadas se denominan PMP2.

3.4. Funcionales de la Densidad

Los métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad (TFD) derivan de los trabajos de la mecánica cuántica hechos durante los años 20, particularmente el modelo de Thomas-Fermi-Dirac y los estudios de Slater durante los años 50 [54]. Esta teoría permite reemplazar la función de onda de un sistema, que depende de las 3N coordenadas de las N partículas, por la densidad electrónica $\rho(r)$, que es una función de tres coordenadas solamente. Se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn [55] que demuestran que:

(1) La densidad electrónica del estado basal de un sistema está determinada por el potencial externo $v(r)$ a menos de una constante.

(2) Dada una densidad aproximada $\rho_{\text{aprox}}(\mathbf{r})$ tal que $\int \rho_{\text{aprox}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$

$$E_0 \leq E_{\nu}[\rho_{\text{aprox}}]$$

donde E_0 es la energía exacta del estado basal para el potencial externo ν y $E_{\nu}[\rho_{\text{aprox}}]$ es la energía calculada con la densidad aproximada.

Los teoremas de Hohenberg-Kohn demuestran la existencia de un funcional único de la densidad, que determina la energía del estado basal de un sistema.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})]$$

donde $F[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$$

En esta ecuación, $T[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía cinética y el funcional de la energía de interacción electrón-electrón, esta dado por:

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = J[\rho(\mathbf{r})] + \text{términos no-clásico}$$

$J[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de la interacción coulombica clásica:

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

y el término no-clásico es desconocido.

En la metodología de Kohn y Sham [56], la densidad electrónica se expresa en términos de los orbitales de Kohn-Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\mathbf{r}, s)|^2$$

y la energía cinética se aproxima por la de un sistema de partículas no interactuantes:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle$$

Entonces, el funcional aproximado se puede escribir como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$$

donde E_{XC} es el funcional de la energía de intercambio y correlación:

El funcional de la energía finalmente se escribe como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{CX}[\rho(\mathbf{r})]$$

donde el término $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ contiene:

- la energía de intercambio, que resulta de la antisimetría de la función de onda de la mecánica cuántica.
- la correlación dinámica entre los movimientos individuales de los electrones.

En la práctica, $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ se aproxima por medio de una integral que involucra las densidades de espín y sus gradientes:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla \rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla \rho_\beta(\mathbf{r})) d^3(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

donde ρ_α es la densidad de espín α , ρ_β es la densidad de espín β y ρ es la densidad electrónica total ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ se puede separar en dos partes, una que se refiere a la correlación de electrones con el mismo espín ($E_X[\rho(\mathbf{r})]$), y la otra contiene la correlación entre electrones de espines diferentes $E_C[\rho(\mathbf{r})]$:

$$E_{XC}[\rho(r)] = E_X[\rho(r)] + E_C[\rho(r)] \quad (3.23)$$

Todos los términos en la ecuación anterior son funcionales de la densidad electrónica. Tanto $E_X[\rho(r)]$ como $E_C[\rho(r)]$ pueden ser de dos tipos diferentes: funcionales locales, que dependen solamente de la densidad electrónica ρ , o funcionales corregidos, que dependen tanto de la ρ como de su gradiente $\nabla\rho$.

Los cálculos se ejecutan por medio de un método iterativo, el de Kohn-Sham autoconsistente, el cual es análogo al SCF de Hartree Fock.

Becke [57] formuló funcionales híbridos que son una combinación de las expresiones de intercambio en Hartree-Fock y TFD, y de la correlación TFD. El funcional híbrido que se utiliza en este trabajo es el BHandHLYP:

$$E_{XC}^{BHandHLYP}[\rho(r)] = 0.5E_X^{Slater} + 0.5E_X^{HF} + 0.5E_X^{Becke} + E_c^{LYP}$$

donde

E_X^{Slater} es un funcional de intercambio local [54, 55, 57]

E_X^{HF} corresponde al intercambio en el modelo HF,

E_X^{Becke} es un funcional de intercambio corregido por gradiente, o funcional no local [58,59], y

E_X^{LYP} es el funcional de correlación [60,61].

Los métodos TFD utilizados en este trabajo necesitan integraciones numéricas de los funcionales y sus derivadas a cada paso de iteración, por lo que para la mayoría de los sistemas, toman más tiempo que un cálculo HF.

3.5. Funciones de Base

Los orbitales moleculares de un sistema se expresan como combinación lineal de un conjunto predefinido de funciones moleculares mono-electrónicas, ó funciones de base, generalmente centradas sobre un núcleo atómico.

Un orbital molecular individual está definido por:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3.24)$$

Las funciones de base $\chi_1, \chi_{\mu}, \dots, \chi_N$ están normalizadas.

Se utilizan fundamentalmente dos tipos de funciones de base: las funciones tipo Slater, que tienen la forma general:

$$\phi(r) = cr^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.25)$$

donde ζ es el exponente de Slater, y las funciones tipo Gaussiano:

$$g(r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2}$$

En ambas ecuaciones, los parámetros α y ζ son constantes que determinan el tamaño (extensión de radios) de la función. La constante c es la constante de normalización que depende de α , l , m y n .

La diferencia principal entre los tipos de funciones radica en la parte exponencial, $e^{-\zeta r}$ y $e^{-\alpha r^2}$ respectivamente, que afecta su comportamiento cuando $r = 0$ y a valores de r grandes. Cuando $r = 0$, la función de Slater tiene una pendiente finita y la función Gaussiana tiene una pendiente igual a cero.

$$\left(\frac{d}{dr} e^{-\zeta r} \right)_{r=0} \neq 0 \quad (3.26)$$

$$\left(\frac{d}{dr} e^{-\alpha r^2} \right)_{r=0} = 0 \quad (3.27)$$

A valores grandes de r , la función Gaussiana decae mucho más rápidamente que la función de Slater.

A pesar de que las funciones de base tipo Slater son las que tienen el comportamiento correcto en el núcleo, la evaluación de la integral general de cuatro centros:

$$(\mu\nu\lambda\sigma) = \int dr_1 dr_2 \phi_\mu^{A*}(r_1) \phi_\nu^B(r_2) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^{C*}(r_2) \phi_\sigma^D(r_2) \quad (3.28)$$

utilizando funciones de Slater es muy complicada e ineficiente en términos de tiempo de cómputo. En cambio, las funciones gaussianas tienen la propiedad de que el producto de dos funciones Gaussianas, cada una sobre un centro diferente, es igual, salvo por una constante, a una función gaussiana centrada en un centro intermedio entre los primeros. Así, utilizando estas funciones, las integrales de cuatro centros se reducen a integrales de dos centros.

Una solución consiste en utilizar funciones de base en la forma de combinaciones lineales de Gaussianas primitivas (ϕ_p^{FG}). Estas combinaciones lineales son llamadas Gaussianas contraídas:

$$\phi_\mu^{CFG}(r) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{FG}(\alpha_{p\mu}, \vec{r}) \quad (3.29)$$

Las constantes $d_{p\mu}$ se ajustan para que la función resultante tenga el comportamiento correcto en el núcleo y a grandes distancias.

Los conjuntos de base mínima contienen el menor número de funciones necesarias para representar todos los electrones de un átomo y mantener la simetría esférica. El STO-3G es un conjunto de base mínima que usa tres funciones Gaussianas primitivas para representar cada orbital atómico de tipo Slater.

Los conjuntos de valencia dividida, como el 3-21G y el 6-31G, tienen dos o más funciones de base por cada orbital de valencia. Los conjuntos de base doble-zeta donde cada orbital se escribe por dos funciones, como el de Dunning-Huzinaga (D95), construyen todos los orbitales moleculares a partir de combinaciones lineales de dos funciones tipo Slater por cada orbital atómico. Similarmente los conjuntos de base como el 6-311G, usan tres funciones tipo Slater para cada tipo de orbital en la capa de valencia. En ambos casos las funciones tipo Slater se ajustan por medio de una combinación lineal de funciones gaussianas.

Como las funciones de base están restringidas a estar centradas en los núcleos, esto limita su flexibilidad para describir las distribuciones electrónicas internucleares. Los conjuntos de bases polarizadas eliminan esta limitación, pues para cada átomo se añaden funciones con momentos angulares mayores que el requerido por el estado basal. Por ejemplo, los conjuntos de bases polarizadas adicionan funciones tipo d a las bases de los átomos de la segunda fila de la tabla periódica, de tipo f a los metales de transición (6-31G*, 6-311G*) y de tipo p a los átomos de hidrógeno.

Dunning [62] y sus colaboradores desarrollaron las bases cc-pVTZ, cc-pVQZ y cc-pV5Z, diseñadas para el uso de métodos de cálculo que incluyen la correlación electrónica. Una base doble zeta (DZ) se obtiene reemplazando cada STO de base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales zeta. Así, se emplean dos funciones tipo s para el hidrógeno ($1s$ y $1s'$), cuatro funciones tipo s ($1s$, $1s'$, $2s$ y $2s'$) y dos funciones tipo p ($2p$ y $2p'$) para los elementos de la segunda fila, en tanto que para los elementos de la tercera fila se utilizan seis funciones tipo s y cuatro funciones tipo p . El conjunto de base triple zeta (TZ) contiene tres veces más funciones de base que la base mínima, y en ésta se utilizan seis funciones tipo s y tres funciones tipo p para los elementos de la segunda fila. Los términos

cuádruple zeta (QZ) y quintuple zeta (5Z) tienen la misma estructura. El término cc- significa que los conjuntos de bases son construidos de tal forma que las funciones con energía de correlación similar son incluidas en el mismo estado, independientemente del tipo de función que se trate. La adición de funciones difusas origina las series aumentadas, las cuales consisten en adicionar una función extra con un exponente muy pequeño por cada momento angular, de tal forma que el aug-cc-pVTZ tiene funciones adicionales tipo s, p, y d, cuyo máximo está a grandes distancias.

3.6. Análisis vibracional

Las moléculas siempre están en movimiento, sin embargo, vibran alrededor de sus estructuras de equilibrio, con pequeñas oscilaciones alrededor de un mínimo en la superficie de energía potencial. Bajando la temperatura, decrece la energía media de la molécula y también la amplitud de las oscilaciones. En mecánica clásica, todas las vibraciones cesan en el cero absoluto. Sin embargo, en mecánica cuántica, los osciladores continúan vibrando en el cero absoluto, de conformidad con el principio de incertidumbre de Heisenberg. La energía asociada con las vibraciones a 0K es la energía en el punto cero (ZPE, zero point energy);

$$ZPE = \frac{1}{2} h \sum_i \nu_{0i} \quad (3.30)$$

donde la sumatoria va sobre todos los modos normales de vibración del sistema. La contribución a la ZPE puede valer desde 0.5 kcal/mol, para un modo de rotación interna, hasta cerca de 5 kcal/mol para el estiramiento de un enlace fuerte. Aún para una molécula pequeña, la ZPE total puede ser considerable.

En química es de especial interés calcular diferencias de energía. Como los reactivos y los productos normalmente poseen diferentes tipos de enlace, las diferencias de ZPE contribuyen entre 0 y ± 5 kcal/mol a los calores de reacción. Además, los enlaces en las

estructuras de transición suelen ser bastante diferentes de los de las estructuras de equilibrio, de manera que las ZPE también afectan a las energías de activación.

El tratamiento mecánico cuántico de la vibración se restringe usualmente a un movimiento armónico sobre una superficie de energía potencial. En esta aproximación, la superficie de energía en los alrededores de un mínimo, un máximo o de un punto de silla se expande en serie de Taylor hasta el término cuadrático:

$$E(q) \approx E_{(0)} + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} \right)_{0,q^0} dq_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{0,q^0} dq_i dq_j \quad (3.31)$$

donde q_i se refiere a las coordenadas en la geometría de interés y q_i^0 son las coordenadas del punto estacionario. En un punto crítico todas las primeras derivadas son cero, y la ecuación anterior se puede escribir como:

$$E(q) \approx E_{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} (q_i - q_i^0)(q_j - q_j^0) dq_j \quad F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{0,q^0} \quad (3.32)$$

La matriz de segundas derivadas, \mathbf{F} , es la matriz de constantes de fuerza o matriz Hessiana.

Las frecuencias vibracionales armónicas de una molécula se pueden calcular a partir de la matriz hessiana, la geometría de la molécula y las masas de los átomos, resolviendo la ecuación de Wilson:

$$\det(\mathbf{FG} - \epsilon \mathbf{I}) = 0 \quad (3.33)$$

donde \mathbf{G} es la matriz relativa a las masas y a ciertas relaciones espaciales entre los átomos, \mathbf{I} es la matriz unidad. Los valores propios, ϵ , están relacionados con las frecuencias vibracionales ν :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon} \quad (3.34)$$

Las coordenadas normales de vibración son aquellas combinaciones lineales de las coordenadas que diagonalizan la matriz **FG**.

En un mínimo, todas las segundas derivadas en **F** son positivas. En un punto de silla de primer orden, una y solo una derivada es negativa y todas las demás son positivas, y la energía es un máximo en una sola dirección. En todas las otras direcciones perpendiculares a ésta, la segunda derivada es positiva, esto es, la superficie de energía es un mínimo con respecto a estas direcciones. Como las frecuencias vibracionales son proporcionales a la raíz cuadrada de los valores propios de la matriz de constantes de fuerza, un valor propio negativo conduce a una frecuencia imaginaria. El vector propio asociado con el valor negativo, es decir, el modo normal relacionado con la frecuencia imaginaria, corresponde al movimiento en la dirección en la cual la superficie es un máximo, y representa el vector de transición. El vector de transición es también el camino de la coordenada de reacción intrínseca a través del punto de silla. Los puntos de silla de orden mayor que uno, son máximos locales y se caracterizan por tener dos o más valores propios negativos del hessiano.

3.7 Estructuras y Energías

En esta tesis, se optimizaron las estructuras de todos los puntos estacionarios involucrados en las reacciones de isopreno y butadieno con los diferentes radicales utilizando los métodos MP2 y BHandHLYP. Para ello se escogió una base de orbitales 6-311G(d,p), que contiene orbitales de polarización sobre todos los átomos y en la que la capa de valencia se representa con funciones triple Z.

En el caso del método de teoría de perturbaciones a segundo orden MP2 no se utilizó la opción *FULL* que toma en cuenta las excitaciones de los electrones internos tanto como de

los de valencia. En la tesis de maestría [22] se compararon los resultados obtenidos con y sin dicha opción en el caso de la reacción de isopreno con el radical OH•, y se mostró que en el caso de la adición a los carbonos externos, ambos son muy parecidos.

Además, en los cálculos con la teoría de perturbaciones hemos utilizado la corrección de Sosa y Schlegel [63] a la energía para eliminar parcialmente la contaminación de espín. En esta corrección, se elimina de la función de onda la componente de espín total S+1 de la función de onda mediante un operador de proyección. Las energías totales utilizadas son las proyectadas (PMP2).

A fin de mejorar las energías totales, éstas fueron recalculadas para las geometrías optimizadas en el paso anterior, utilizando una base de orbitales más completa, la triple zeta cc-pVTZ de Dunning [62]. En ésta, cada orbital está expresado como una combinación lineal de tres funciones tipo Slater [50] por cada orbital atómico de valencia. Las funciones tipo Slater se ajustan por medio de una combinación lineal de funciones gaussianas [62]. Sekusak et al. [64] encontraron que la base cc-pVTZ da la mejor concordancia entre valores experimentales y teóricos en el caso de la adición del radical hidroxilo a etenos halogenados.

El carácter de los puntos estacionarios se confirma mediante un cálculo de frecuencias realizado al mismo nivel que la optimización de geometría. Las estructuras estables corresponden a un mínimo en la superficie de energía potencial y se caracterizan por tener todas sus frecuencias positivas. Los estados de transición deben presentar una, y solo una, frecuencia imaginaria, correspondiente al vector de transición esperado.

La energía total del sistema a 0K se obtiene sumando a la energía total electrónica la corrección correspondiente al punto cero vibracional en todos los modos de vibración (ZPE). Para obtener la energía a una temperatura T, se utiliza la corrección térmica (TCE), que contiene, además de la ZPE, la corrección por el efecto de la temperatura [65].

La energía se puede expresar como:

$$E_a \approx E_{TS} - E_R + ZPE_{TS} - ZPE_R \quad (3.35)$$

donde las energías E_{TS} y E_R son las energías totales del estado de transición y de los reactivos, respectivamente.

Las entalpías de reacción a 298 K se calculan mediante la expresión siguiente:

$$\Delta H = E_P - E_R + TCE_P - TCE_R + RT\Delta n \quad (3.36)$$

donde E_P se refiere a la energía de los productos, E_R es la energía de los reactivos y las TCE son las correcciones térmicas a la energía. La cantidad Δn es la diferencia entre los moles de gas de los productos y los de los reactivos.

La corrección TCE se obtiene considerando, que, a una temperatura T , además de la ZPE, contribuyen a la energía los grados de libertad traslacionales y rotacionales, así como estados vibracionales excitados. Las contribuciones de la traslación y de la rotación se aproximan con las expresiones para un gas ideal:

$$E_{\text{traslacional}} = 3/2 RT \quad \text{y} \quad E_{\text{rotacional}} = 3/2 RT \quad (3.37)$$

La distribución de las moléculas en los diferentes niveles de energía vibracionales accesibles se puede obtener suponiendo que el sistema obedece a una distribución de Boltzmann. El número de moléculas N_i en el estado E_i está dado por:

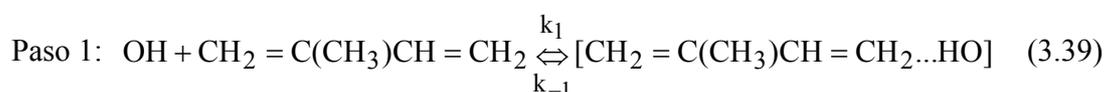
$$N_i = g_i N_0 e^{-(E_i - E_0)/kT} \quad (3.38)$$

donde N_0 es el número de moléculas en el estado fundamental E_0 , y g_i es la degeneración del estado i .

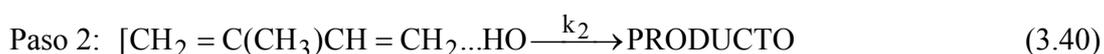
3.8. Cálculo de las Constantes de Velocidad de Reacción

La reacción del radical OH• con isopreno se caracteriza por presentar una energía de activación negativa (E_a), es decir que la velocidad a la cual se consume el radical OH• decrece al aumentar la temperatura. Este tipo de comportamiento es bastante frecuente en las reacciones de adición de radicales libres a dobles enlaces. Las reacciones de OH• con alquenos, por ejemplo, son muy rápidas, y sus velocidades, alcanzan, para alquenos mayores, el límite impuesto por el control por difusión, o sea que casi todas las colisiones son efectivas [66].

Se han propuesto varias posibles explicaciones para justificar la medición experimental de un parámetro de Arrhenius, E_a , negativo. La más aceptada [67-70] propone que la reacción es compleja, y que ocurre en dos pasos que se pueden ejemplificar, para el caso de isopreno + OH•, de acuerdo al mecanismo que se describe a continuación. En el primer paso, se forma un complejo pre-reactivo, o asociación molecular, cuya estabilidad depende de interacciones a largas distancias entre los reactivos:



Se postula que se establece un equilibrio rápido entre los reactivos y el complejo pre-reactivo, y que éste es un mínimo en la superficie de energía potencial. A presiones suficientemente altas, el complejo que se forma, en general, en un estado vibrorotacional excitado se estabiliza por las colisiones con las moléculas del medio. El segundo paso corresponde a la formación irreversible del producto:



Si k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad para el primer paso, y k_2 corresponde al segundo paso, la aproximación del estado estacionario aplicada al complejo pre-reactivo lleva a una expresión para la constante de velocidad de la reacción total que se puede escribir como:

$$k \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (3.41)$$

La barrera energética para k_{-1} es aproximadamente del mismo tamaño que la de k_2 , sin embargo, el cambio de entropía es mucho mayor en la reacción inversa que en la formación de los productos. Suponiendo entonces que k_{-1} es considerablemente más grande que k_2 se obtiene:

$$k \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{\frac{(E_1 + E_2 - E_{-1})}{RT}} \quad (3.42)$$

Como E_1 es cero, la energía de activación neta para la reacción total es:

$$E_a = E_2 - E_{-1} = (E_{TS} - E_{P-R}) - (E_R - E_{P-R}) = E_{TS} - E_R \quad (3.43)$$

donde P-R es el complejo pre-reactivo, TS es el estado de transición y R es la suma de los reactivos. Esta expresión es idéntica a la que surge de la teoría del estado de transición en procesos elementales. La energía de activación puede entonces calcularse sin necesidad de tomar en cuenta el complejo pre-reactivo. Si la energía del estado de transición es menor que la de los reactivos aislados, la energía de activación resultante del proceso completo es negativa.

La metodología que hoy conocemos como la Teoría Convencional del Estado de Transición (TCST), fue publicada casi simultáneamente por Eyring [71] y por Evans y Polanyi [72], en 1935, como la teoría de las velocidades de reacción. Aunque han surgido muchas mejoras y extensiones de esta teoría, todas las modificaciones son mucho más complicadas que la TST y no pueden expresarse de forma compacta. El gran valor de la TST es que la ecuación resultante, aunque simple, ofrece un marco en el cual incluso reacciones muy complicadas pueden ser estudiadas al menos cualitativamente. La ecuación para una reacción bimolecular puede escribirse como:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}^\ddagger(T)}{Q_{OH}(T)Q_{Isop}(T)} e^{-E^\ddagger / RT} \quad (3.44)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y h es la constante de Planck. Las Q son las funciones de partición por unidad de volumen y E^\ddagger es la diferencia de energías entre los reactivos y el estado de transición. Las funciones de partición y las energías E^\ddagger se obtienen de cálculos mecánico cuánticos: los resultados de la optimización de las estructuras dan la energía electrónica y el cálculo de frecuencias permite obtener las funciones de partición. Las cantidades E_a y E^\ddagger representan diferentes propiedades, E^\ddagger es la diferencia entre reactivos y estado de transición a 0K, mientras que la energía de activación E_a se obtiene de la pendiente de la gráfica de Arrhenius de $\ln k$ contra $1/T$.

Es interesante analizar cuál es la precisión que se puede esperar en los valores de las constantes de velocidad de reacción obtenidos con métodos de la química cuántica computacional. De acuerdo con la formulación termodinámica de la teoría del Estado de Transición [73], la constante de velocidad se puede expresar en términos de la energía libre de activación, ΔG^\ddagger , por medio de la expresión:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (3.45)$$

Se estima que una precisión de 1 kcal/mol en la energía es aceptable. A nivel de constantes de velocidad, una diferencia de 1 kcal/mol en el valor de ΔG^\ddagger equivale a un factor de aproximadamente 5 en la constante de velocidad.

3.9. Funciones de partición y contribuciones a la energía

En un sistema de N moléculas en equilibrio, el número de ellas que tienen la energía E_j es proporcional al factor de Boltzmann, $e^{-E_j/kT}$, donde k_B es la constante de Boltzmann. La probabilidad de que un sistema se encuentre en el estado j viene dada por [74,75]:

$$P_j = \frac{e^{-E_j/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}} \quad (3.46)$$

La cantidad en el denominador ocurre en todas las ecuaciones termodinámicas y se denomina *función de partición*, Q :

$$Q = \sum_j e^{-E_j/kT} \quad (3.47)$$

Es una cantidad adimensional que resume la forma en la que la energía de un sistema de N moléculas se divide entre las moléculas.

En términos de esta función, las funciones termodinámicas de energía E y de entropía S se expresan como:

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (3.48)$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k \ln Q \quad (3.49)$$

La función de partición total es el producto de las funciones de partición en cada grado de libertad del sistema. La función de partición asociada a la traslación en tres dimensiones está dada por:

$$q_t = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (3.50)$$

y la contribución a la energía interna térmica, por mol, es:

$$E = 3/2RT \quad (3.51)$$

La función de partición electrónica q_e es:

$$q_e = \omega_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + \omega_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + \omega_2 e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots \quad (3.52)$$

donde ω es la degeneración del nivel de energía, y ε_n es la energía del nivel n .

Como, en general, a temperatura ambiente la energía del primer estado excitado electrónico es mayor que $k_B T$, entonces los estados excitados son inaccesibles. Si la energía del estado basal se toma como cero de energía, la función de partición electrónica queda como:

$$q_e = \omega_0, \quad (3.53)$$

La derivada de q_e es cero y la contribución de los movimientos electrónicos a la energía interna térmica E_e es cero.

La función de partición rotacional de una molécula poliatómica es:

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left(\frac{T^{3/2}}{(\Theta_{r,x} \Theta_{r,y} \Theta_{r,z})^{1/2}} \right) \quad (3.54)$$

donde $\Theta_r = h^2/8\pi^2 I k_B$, σ_r es el número de simetría que indica el número de geometrías equivalentes, e I es el momento de inercia. Entonces,

$$\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2T} \quad (3.55)$$

y la contribución a la energía térmica por mol es:

$$E_r = 3/2RT \quad (3.56)$$

La función de partición del movimiento vibracional es el producto de las funciones de partición correspondientes a los modos vibracionales, K . Solo se consideran los modos de vibración con frecuencias de vibración positivas, ya que los modos con valores negativos en los estados de transición corresponden a traslaciones a lo largo de la coordenada de reacción.

Escogiendo como cero de energía el valor en el mínimo de la superficie de energía potencial, la función de partición de cada uno de los $3N - 6$ modos normales es:

$$q_{v,K} = \frac{e^{\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \quad (3.57)$$

donde $\Theta_{v,K} = hv_K/k_B$

La función de partición vibracional total es:

$$q_v = \prod_K \frac{e^{\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \quad (3.58)$$

La contribución a la energía interna térmica es:

$$E_v = R \sum_K \Theta_{v,K} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right) \quad (3.59)$$

Con los resultados anteriores, la energía interna total está dada por:

$$E_{tot} = E_t + E_r + E_v + E_e \quad (3.60)$$

la cual se utiliza para calcular la entalpía:

$$H = E_{tot} + kT \quad (3.61)$$

y la energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS_{tot} \quad (3.62)$$

donde

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_e \quad (3.63)$$

Un caso particular en el cálculo de las funciones de partición vibracionales es el caso de las rotaciones internas, o movimientos torsionales de un grupo de átomos (rotor) de la molécula, alrededor de uno de los enlaces como eje. Dependiendo de la magnitud de la barrera de la rotación interna, existen tres formas diferentes de tratar el movimiento del rotor: (1) si la barrera es alta ($\gg kT$) la rotación interna se considera como una vibración y la función de partición asociada a su movimiento se calcula según el modelo del oscilador armónico, (2) en el límite de una barrera de rotación cercana a cero ($\gg kT$) la función de partición se calcula como la correspondiente a una rotación libre, y por último, (3) cuando la barrera de rotación interna es intermedia ($\approx kT$) se utiliza el modelo del rotor impedido [76,77]. En los programas de cálculo de frecuencias (en particular el del programa Gaussian), las funciones de partición de los $3N-6$ modos de vibración se calculan en la aproximación del oscilador armónico con la fórmula de la ecuación 3.51. Si alguno de esos modos corresponde a una rotación interna con una barrera menor de 2.5 kcal/mol (caso (2)), la expresión correcta de la función de partición es la de una rotación, y por lo tanto se debe hacer la correspondiente corrección en el resultado proveniente del programa. El no hacer esta corrección conlleva a una subestimación de las funciones de partición, principalmente para el complejo pre-reactivo, con lo cual se subestima la constante de velocidad.

4. LA ADICIÓN DEL RADICAL OH A *trans* Y *cis* BUTADIENO e ISOPRENO

La oxidación troposférica de isopreno y butadieno se inicia principalmente con la adición de radicales OH• a la cadena de los átomos de carbonos. Ambas moléculas pueden existir en las conformaciones *trans* y *cis*. Utilizando espectroscopia vibracional y difracción de electrones, Trattenberg et al. [78] determinaron que aproximadamente 95% de estos dienos existen normalmente en la forma *trans* por lo que, en general, se asume que sus reacciones ocurren fundamentalmente con este conformero. En la tesis de Maestría [22] se determinaron las estructuras de los estados de transición para la adición de OH• a los cuatro carbonos de la cadena de *trans* isopreno, y se mostró que las barreras de adición a los átomos de carbono internos eran demasiado grandes, en comparación con las de los carbonos terminales, para que estos caminos de reacción fueran relevantes. La adición a C₁ y C₄ para *trans* isopreno explica satisfactoriamente la formación de los productos más abundantes observados experimentalmente (formaldehído, metil vinil cetona, metacroleína y formaldehído), aunque no la de 3-metilfurano que se obtiene en pequeña cantidad (5%) [79-81]. Lo interesante es que, para que se forme el furano, es necesario que la cadena de los carbonos esté en la conformación *cis*.

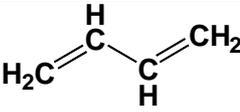
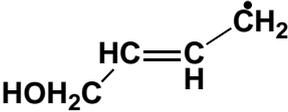
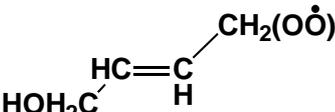
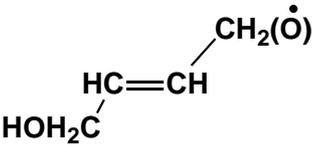
A fin de explicar la formación de furano, se podría considerar que la adición del radical OH• ocurre directamente sobre el conformero *cis*. Alternativamente, la conversión de *trans* a *cis* podría ocurrir en alguno de los pasos siguientes de la reacción:

- en el producto OH-dieno (**B**)
- en el radical peroxilo (**C**)
- en el radical alcoxi (**D**)

En todos los casos tiene que haber una rotación alrededor del enlace C₂-C₃. En la Tabla 4.I se comparan las distancias C₂-C₃ calculadas con el método BHandHLYP en el *trans*-butadieno y en los radicales *trans*-hidroxi, *trans*-hidroxiperoxi e *trans*-hidroxialcoxi

butadieno. Se puede ver que el carácter del enlace C₂-C₃ se acerca más a un enlace doble a medida que avanza la reacción. Dibble [83] calculó la barrera de rotación para la conversión del aducto *trans*-hidroxi isopreno en el correspondiente isómero *cis* y encontró un valor de aproximadamente 15 kcal/mol. Aunque esta barrera es considerable, Dibble propone que la energía liberada en la formación del aducto es suficiente para llevar a cabo la conversión.

Tabla 4.I. Distancias de enlace C₂-C₃, en Å, calculadas a nivel BHandHLYP/6-311G(d,p), en los puntos estacionarios en la reacción de OH• con *trans*-butadieno.

Isómeros	C ₂ -C ₃
	1.454
	1.376
	1.320
	1.320

En un artículo reciente, Park et al. [83] estudiaron las reacciones de ciclización de los aductos OH•-isopreno correspondientes a la adición de OH• en los carbonos centrales C₂ y C₃. Asumiendo que esta adición fuera posible, el enlace C₂-C₃ sería un enlace sencillo y la conversión de *trans* a *cis* involucraría una barrera pequeña.

Aunque experimentalmente se sabe que los conformeros *cis* de los dienos solo existen en una proporción de aproximadamente 5% [78], vale la pena analizar cuál podría ser su papel en las reacciones con OH• si las energías de activación fueran bastante más bajas que las correspondientes al isómero *trans*. En ese caso, los mecanismos para esta reacción llevarían

a la formación de nuevos productos. Así, en este capítulo se estudia la adición directa de radicales OH• a los conformeros *cis* y *trans* de isopreno y butadieno. Los estados de transición se determinan con los métodos BHandHLYP y MP2. Las constantes de velocidad parciales y totales se calculan usando la Teoría Convencional del Estado de Transición.

RESULTADOS

4.1 Isopreno y Butadieno

Las estructuras optimizadas de los conformeros *trans* y *cis* de isopreno y butadieno se determinaron utilizando los métodos MP2 y BHandHLYP con la base 6-311G** y se calcularon sus energías. Los parámetros estructurales determinados con ambos métodos son semejantes, y en la Figura 4.1 se representan las estructuras obtenidas con el método BHandHLYP. Se indican las principales distancias internucleares y el ángulo diedro de la cadena C₁-C₂-C₃-C₄. Se puede ver que, tanto para el isopreno como para el butadieno, la forma *cis* no es plana, sino que presenta un ángulo diedro de $35 \pm 5^\circ$. Experimentalmente el valor de este ángulo se ha reportado entre 15° y 70° [78].

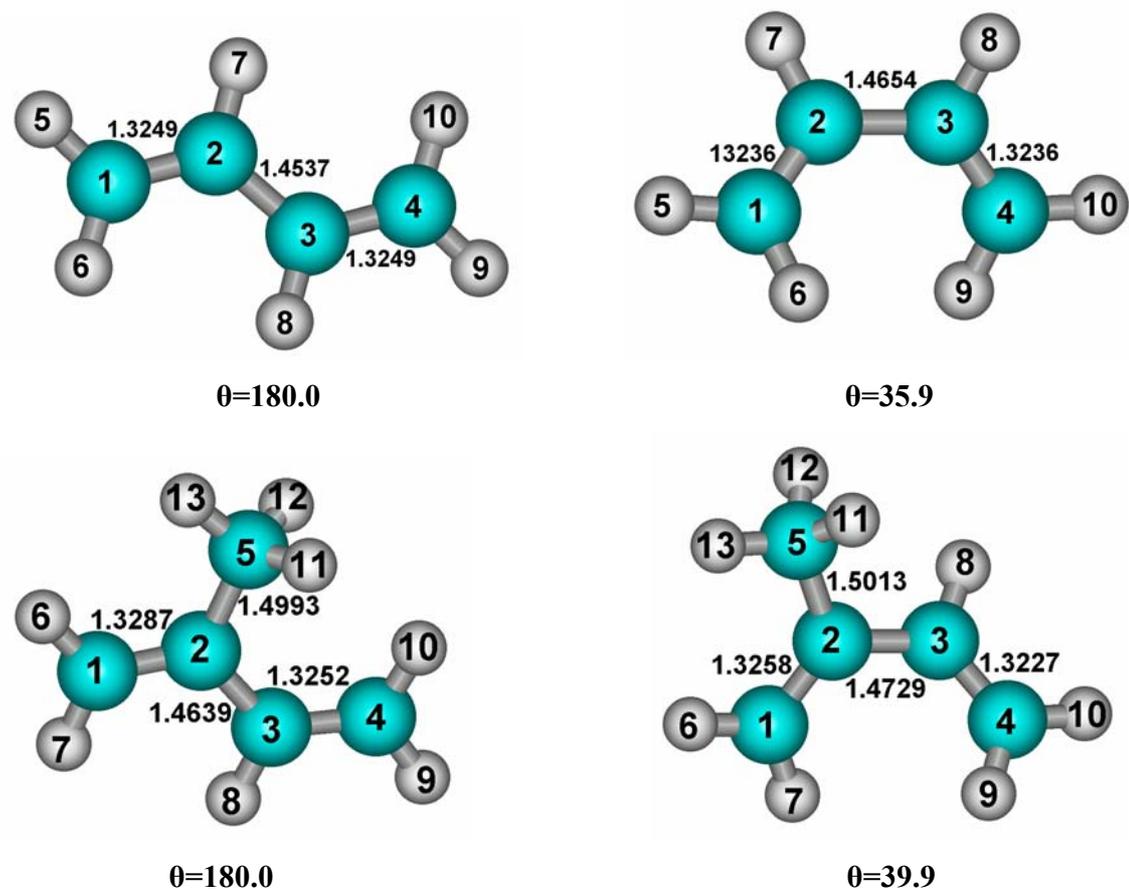


Figura 4.1. Geometrías de los conformeros *trans* y *cis* de isopreno y butadieno, optimizadas con el método BHandHLYP/6-311G**.

Las diferencia de energías entre los conformeros *trans* y *cis* para isopreno y butadieno son pequeñas, siendo las estructuras *trans* alrededor de 2 a 3 kcal/mol más estables que las *cis*. Las energías PMP2 y BHandHLYP y resultados experimentales [78,84-89] se reportan en la Tabla 4.II.

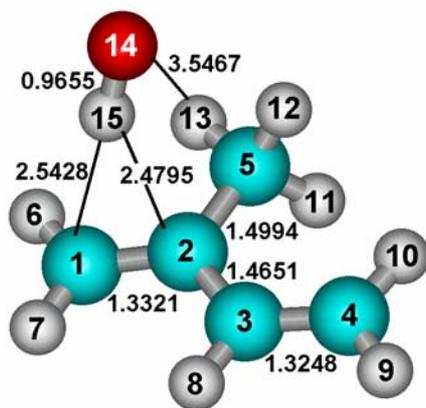
Tabla 4.II. Energía de los isómeros *cis* respecto a los isómeros *trans* (en kcal/mol).

	BHandH LYP/6- 311G(d,p)	MP2/6- 311G(d,p)	Datos experimentales
<i>cis</i> -isopreno	2.7	2.2	1.5 [84], 1.8 [78,85]
<i>cis</i> -butadieno	3.3	2.7	1.6 [86], 2.1 [87], 2.95 [88]

4.2. La reacción de isopreno con OH•

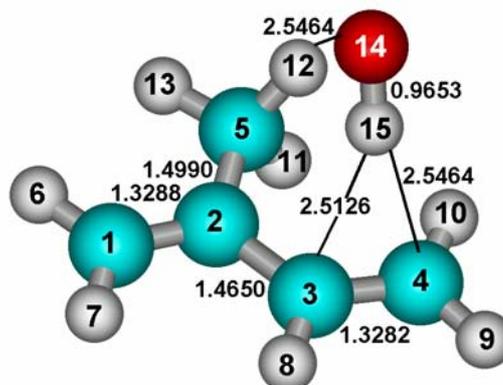
Las geometrías de los puntos estacionarios de la reacción del radical OH• con isopreno se obtuvieron con los métodos MP2 y BHandHLYP utilizando las de funciones base 6-311G**. Además, las energías fueron refinadas a esas geometrías con la base más extensa cc-PVTZ.

La reacción del radical OH• con isopreno es muy similar a la observada en monoalquenos [39,41] y en compuestos aromáticos [90]. Al principio el átomo de hidrógeno del radical OH•, que es el extremo positivo del dipolo, se aproxima a alguno de los dobles enlaces para formar una estructura de Van der Waals estable que se llama comúnmente complejo pre-reactivo. Se han identificado dos complejos, llamados PR₁₋₂ y PR₃₋₄, correspondientes a la interacción de OH• con los carbonos de los dobles enlaces C₁=C₂ y C₃=C₄ respectivamente. En estas estructuras, el radical OH• apunta hacia el doble enlace en un plano aproximadamente perpendicular al plano de la cadena de los carbonos y a una distancia de alrededor de 2.5 Å de estos átomos (Figura 4.2). Los complejos se estabilizan por la atracción coulombica entre el átomo de hidrógeno H15 del radical OH• y la densidad electrónica π sobre el doble enlace. Además, existe una atracción de largo alcance entre el átomo de oxígeno y un átomo de hidrógeno del grupo metilo, la cual causa una cierta inclinación del radical OH• hacia el grupo metilo. En el caso de PR₁₋₂, la orientación del radical OH• es más asimétrica que en PR₃₋₄, debido al efecto estérico del grupo metilo.



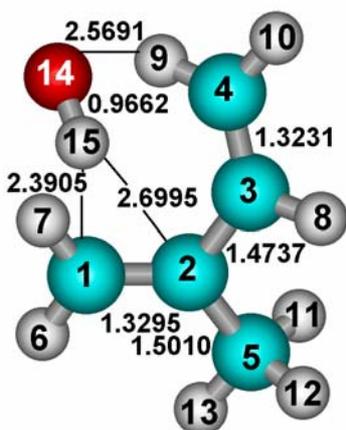
-2.8 kcal/mol

trans-isopreno PR₁₋₂



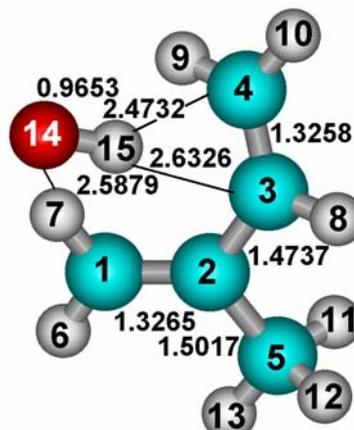
-3.0 kcal/mol

trans-isopreno PR₃₋₄



-2.9 kcal/mol

cis-isopreno PR₁₋₂



-3.1 kcal/mol

cis-isopreno PR₃₋₄

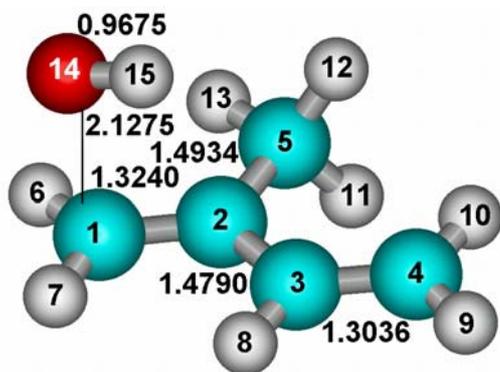
Figura 4.2. Estructuras de los complejos prereactivos (PR) de isopreno + OH•, optimizadas a nivel BHandHLYP/6-311G**. Las energías están referidas a los reactivos separados.

Para el isómero *cis*, el grupo OH• se encuentra sobre los dobles enlaces y cerca del carbono 4. El átomo de oxígeno interactúa con el átomo de hidrógeno unido al carbono terminal del otro extremo; esto es posible en este caso porque la cadena de los carbonos forma un ángulo diedro de aproximadamente 40°. En cambio, no se observa la interacción del átomo de

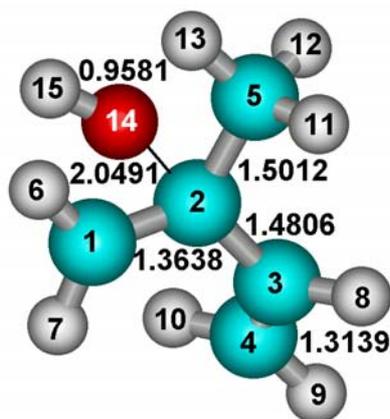
oxígeno con los H del grupo metilo, ya que éste se encuentra del lado opuesto de la cadena de átomos de carbono con respecto al grupo OH•.

Las energías relativas de los complejos pre-reactivos, calculadas con BHandHLYP/6-311G** e incluyendo la corrección al punto cero vibracional, se indican también en la Figura 4.2. En todos los casos las energías de estabilización de los complejos se encuentran entre -2.2 y -3.1 kcal/mol con respecto a los reactivos aislados. Los complejos pre-reactivos de los isómeros *cis* son más estables que los de los isómeros *trans*. El complejo pre-reactivo PR_{3,4} es ligeramente más estable que PR_{1,2} para los dos conformeros.

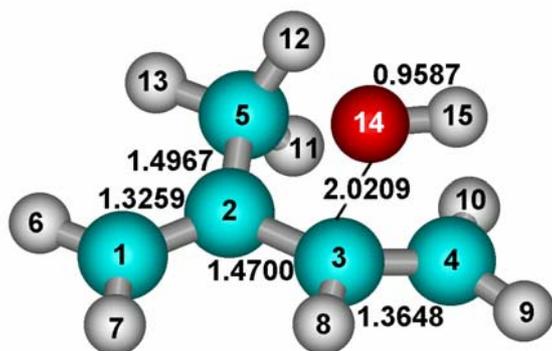
Se estudió la adición de OH• a las cuatro posiciones de *trans* y *cis* isopreno y se obtuvieron los ocho estados de transición. Las correspondientes estructuras optimizadas con BHandHLYP se presentan en las Figuras 4.3 y 4.4. Los parámetros más relevantes se indican en la misma figura. El radical OH• se encuentra en un plano aproximadamente paralelo al plano de la cadena de los átomos de carbonos. Cuando la adición ocurre en los carbonos externos, el átomo de H del OH• se coloca en la dirección de los dobles enlaces, mientras que en el caso de los carbonos internos el H se aleja de los enlaces entre carbonos. El carácter de los dobles enlaces se mantiene casi intacto en los estados de transición: a nivel BHandHLYP los enlaces C₁-C₂ y C₃-C₄ miden entre 1.35-1.36 Å, que es mucho más cercano al de un doble enlace (1.32-1.33 Å) que al de un enlace simple (1.50 Å), lo que indica que se trata de estados de transición tempranos. Estos resultados son muy parecidos a los obtenidos con otros alquenos [91].



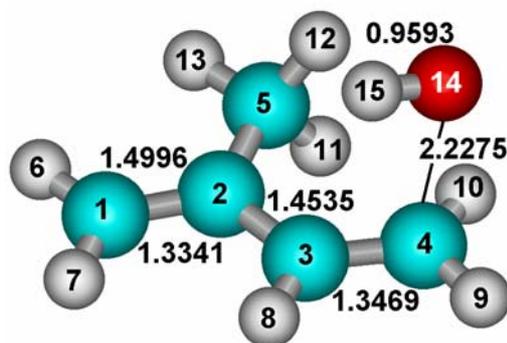
trans-isopreno TS₁



trans-isopreno TS₂

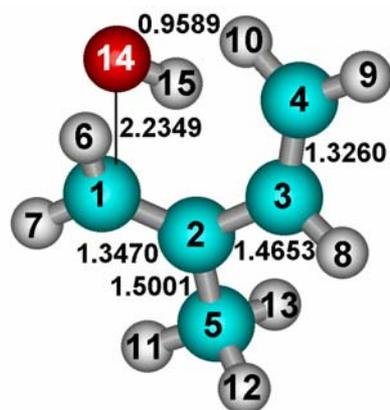


trans-isopreno TS₃

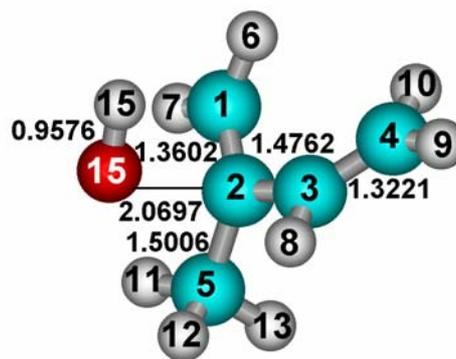


trans-isopreno TS₄

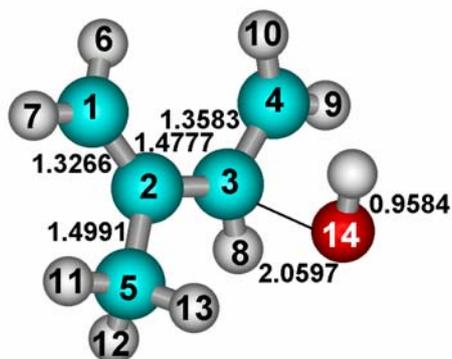
Figura 4.3. Geometría BHandHLYP/6-311G(d,p) de los estados de transición de OH• con *trans*-isopreno.



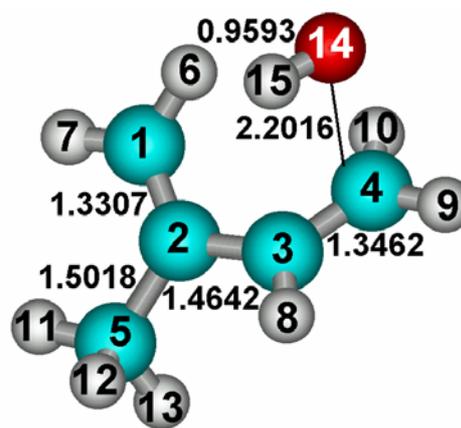
cis-isopreno TS₁



cis-isopreno TS₂



cis-isopreno TS₃



cis-isopreno TS₄

Figura 4.4. Geometría BHandHLYP/6-311G(d,p) de los estados de transición de OH• con *cis*-isopreno.

Los vectores de transición corresponden al movimiento esperado para el átomo de oxígeno, que se aproxima claramente a cada uno de los átomos de carbono. Las frecuencias imaginarias para el *cis* y *trans* isopreno con el método BHandHLYP se reportan en la Tabla 3.III. Para los estados de transición correspondientes a la adición a carbonos externos, las frecuencias imaginarias son apreciablemente más chicas que para los carbonos internos.

Estas diferencias son más marcadas para el conformero *trans*. Las frecuencias más fuertes siempre corresponden a los carbonos internos.

Tabla 4.III. Frecuencias imaginarias de los estados de transición de isopreno +OH• obtenidas con el método BHandHLYP/6-311G(d,p).

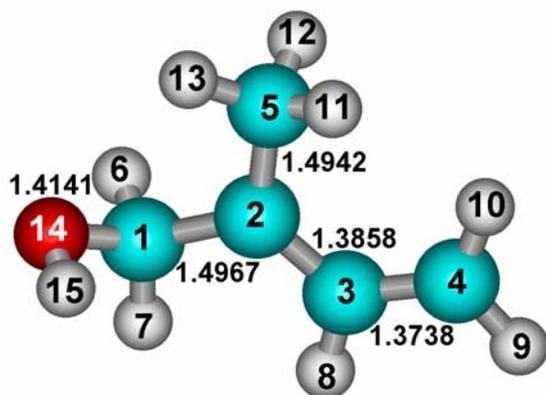
	MP2/6-311G**	BHandHLYP/6-311G**
<i>trans</i> -isopreno	ν_i (cm ⁻¹)	ν_i (cm ⁻¹)
TS ₁	-493	-149
TS ₂	-572	-402
TS ₃	-549	-415
TS ₄	-506	-197
<i>cis</i>-isopreno		
TS ₁	-593	-187
TS ₂	-599	-357
TS ₃	-579	-364
TS ₄	-596	-233

Las barreras energéticas se reportan en la Tabla 4.IV para ambos métodos y diferentes bases y para todos los posibles caminos en la reacción de los isómeros de isopreno con OH•. Los valores incluyen la corrección del punto cero vibracional. Con el método PMP2 se observa que, al aumentar la base, los valores de las energías de activación van haciéndose más pequeños y, para el isómero *trans*, se obtienen los valores negativos de las energías experimentales a diferencia del isómero *cis*. Con el método BHandHLYP, en cambio, y con la base 6-311G**, se obtienen resultados que reproducen correctamente tanto el signo como el valor de la energía de activación experimental. Cualitativamente, todos los métodos coinciden en indicar que las barreras son aproximadamente iguales para C₁ y C₄ en ambos isómeros, y que la barrera más alta corresponde a la adición en C₃ en *cis*-isopreno, y en C₂ en *trans*-isopreno.

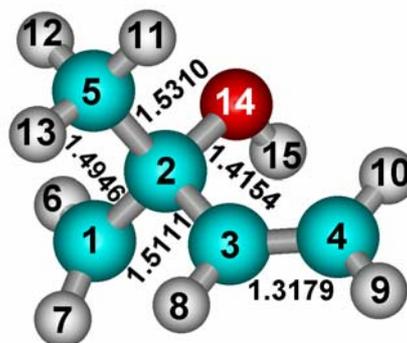
Tabla 4.IV. Barreras de energías, en kcal/mol, para la adición a C₁, C₂, C₃ y C₄ en *trans* y *cis*-isopreno, calculadas por diferentes métodos.

<i>trans</i> -isopreno	PMP2/ 6-311G(d,p)	PMP2/cc-pVTZ //MP2/6-311G(d,p)	BHandHLYP/ 6-311G(d,p)
C ₁	0.9	-0.4	-1.7
C ₂	7.4	6.9	5.3
C ₃	5.0	3.7	2.7
C ₄	0.7	-0.6	-1.8
<i>cis</i>-isopreno			
C ₁	3.0	0.7	-1.9
C ₂	3.7	1.2	0.7
C ₃	4.8	2.3	0.8
C ₄	2.9	0.8	-1.6

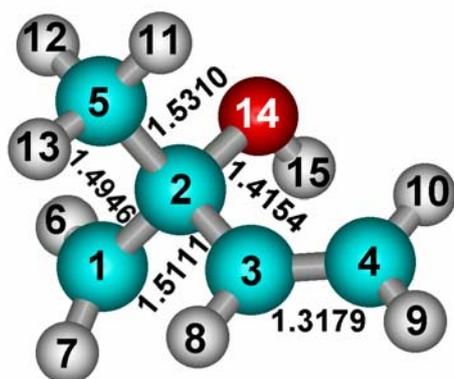
Las estructuras optimizadas de los aductos OH•-*trans*-isopreno y OH•-*cis*-isopreno se representan en las Figuras 4.5 y 4.6. Para el isómero *trans* son muy parecidos a los obtenidos por Stevens et al. [38], y para el *cis* es la primera vez que se reportan.



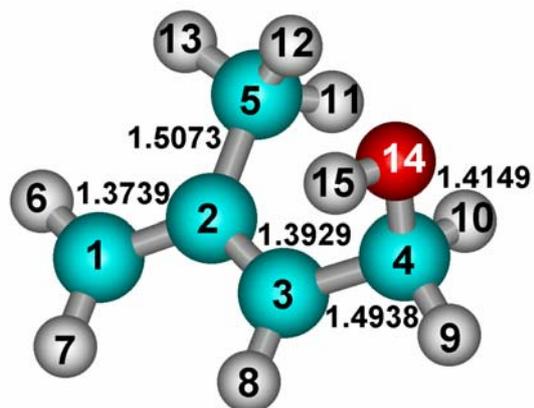
trans-isopreno P₁



trans-isopreno P₂



trans-isopreno P₃



trans-isopreno P₄

Figura 4.5. Geometría BHandHLYP/6-311G(d,p) de los productos para el *trans*-isopreno.

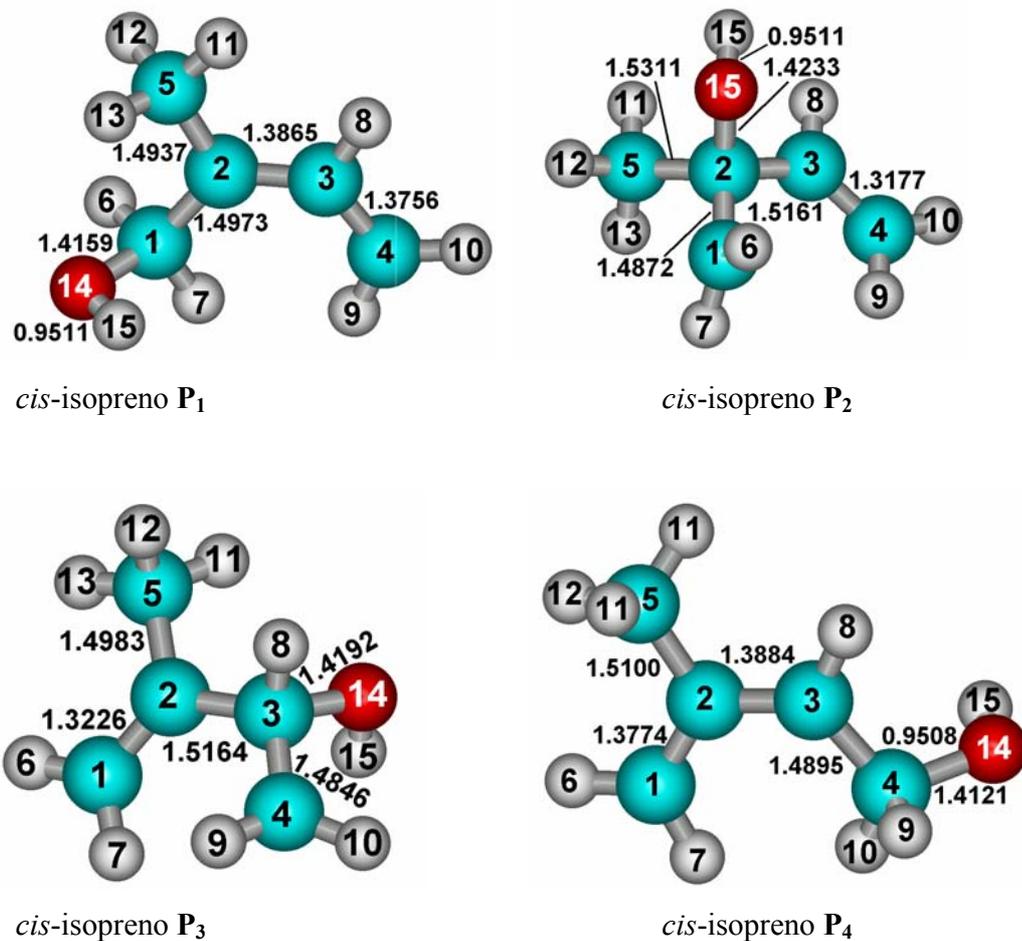


Figura 4.6. Geometría BHandHLYP/6-311G(d,p) de los productos para el *cis*-isopreno.

Las energías de reacción a 298 K, en kcal/mol, para la reacción de *trans* y *cis*-isopreno con OH• por los cuatro caminos posibles, se reportan en la Tabla 4.V para los dos métodos utilizados y las diferentes bases. No existen valores experimentales para comparar. Los valores obtenidos con los diferentes métodos son parecidos. La adición a C₁ es la más favorecida para ambos isómeros, y la diferencia entre carbonos internos y externos es siempre de aproximadamente 17 kcal/mol.

Tabla 4.V. Entalpías de las reacciones a 298 K en kcal/mol, para la adición de OH• a C₁, C₂, C₃ and C₄, para *trans* y *cis*-isopreno. Los datos incluyen las correcciones TCH.

<i>trans</i> -isopreno	PMP2/ 6-311G(d,p)	PMP2/cc-pVTZ //PMP2/6-311G**	BHandHLYP /6-311G(d,p)
C ₁	-41.0	-42.1	-36.8
C ₂	-27.3	-27.2	-21.8
C ₃	-26.7	-27.3	-21.7
C ₄	-38.9	-39.7	-34.4
<i>cis</i>-isopreno			
C ₁	-42.3	-44.7	-38.0
C ₂	-28.7	-27.3	-21.0
C ₃	-27.3	-26.6	-21.7
C ₄	-39.8	-42.8	-36.1

En las Figuras 4.7 y 4.8 se representan los perfiles de energía BHandHLYP para las cuatro trayectorias de *trans* y *cis*-isopreno. En ambos casos se observa la formación de los complejos pre-reactivos, seguidos por los estados de transición, dos de los cuales (los que corresponden a la adición a los carbonos externos) tienen una energía menor que la de los reactivos. Es interesante notar que la diferencia entre las barreras de adición para los carbonos externos e internos es considerablemente más pequeña para el isopreno *cis* que para el *trans*. Una posible explicación de este comportamiento es que, como la geometría *cis* no es plana, la deslocalización del electrón desapareado es menor que en la forma *trans*, y como consecuencia la estabilización de los aductos en los carbonos externos es menos pronunciada, disminuyendo la diferencia entre carbonos internos y externos.

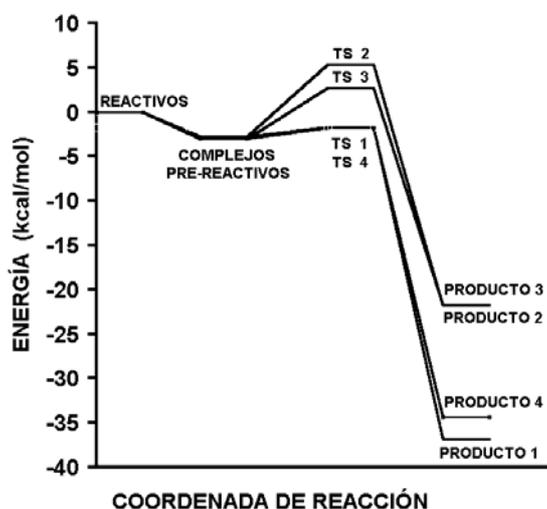


Figura 4.7. Perfiles completos de energías correspondientes a la adición de $\text{OH}\cdot$ a los cuatro carbonos de *trans*-isopreno.

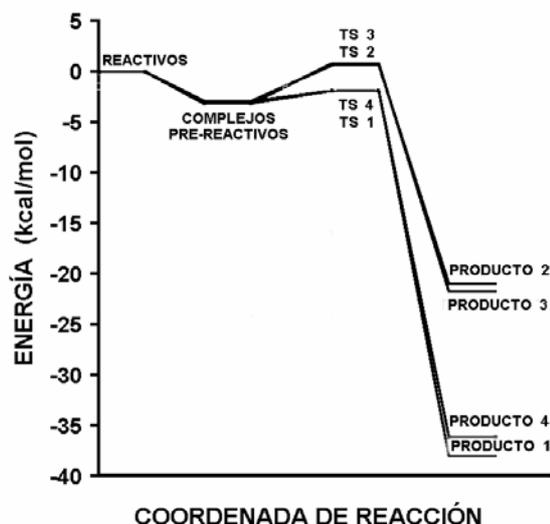


Figura 4.8. Perfiles completos de energías correspondientes a la adición de $\text{OH}\cdot$ a los cuatro carbonos de *cis*-isopreno.

4.2. Constantes de velocidad de la reacción $\text{OH}\cdot + \text{isopreno}$

Los cálculos de constantes de velocidad se realizaron con la teoría del estado de transición de acuerdo al mecanismo complejo propuesto en la Metodología y tomando en cuenta los diferentes caminos en cada caso [92]. Cada camino de reacción se considera independiente de los demás. Las constantes de velocidad total (k) experimentales miden la velocidad de desaparición de los radicales $\text{OH}\cdot$ y se pueden comparar con la suma de las constantes de velocidad para la adición en los diferentes carbonos de los dos isómeros del isopreno [93-95]. Las constantes de velocidad dependen de las funciones de partición de los estados de transición y de los reactivos. Como se explicó en el capítulo de Metodología, es necesario verificar si la rotación del grupo $\text{OH}\cdot$ en los estados de transición es realmente una vibración o debe considerarse como una rotación interna, ya que la contribución de estos dos movimientos a las funciones de partición es diferente. Se determinaron las curvas de energía potencial en función del ángulo diedro correspondiente

al giro del grupo OH•, para todos los estados de transición (Figura 4.9). En todos los casos se encontraron barreras de 4.3 a 5.6 kcal/mol, estos valores son mucho mayores de 2.5 kcal/mol correspondientes a rotaciones internas, por lo que la rotación del grupo OH• corresponde a una rotación interna impedida y, a temperatura ambiente, debe considerarse como una vibración en el cálculo de las funciones de partición.

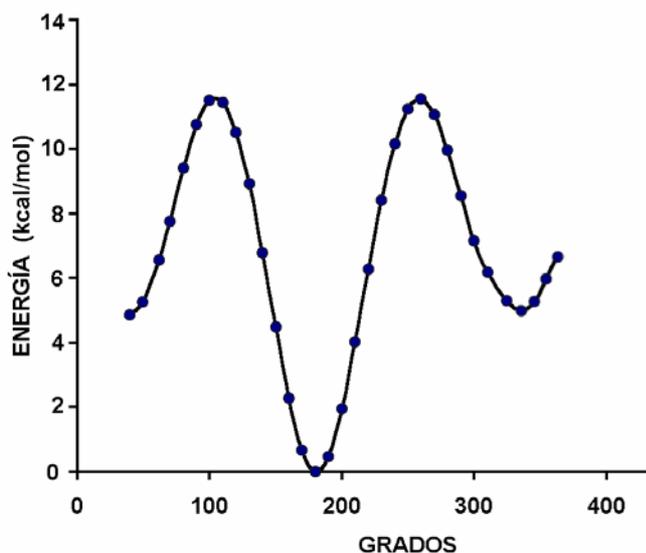


Figura 4.9. Curva de energía potencial para la rotación del grupo HO• en el estado de transición de isopreno + HO•.

Se estudió la dependencia de k con la temperatura en el intervalo de 290 a 500 K. Los valores de k se reportan en la Tabla 4.VI para la reacción de OH• con *trans* y *cis*-isopreno. El porcentaje $\Gamma_1 = k_1/k_{tot}$ para la adición a C_1 se reporta en la misma tabla. Como las constantes de velocidad para la adición a C_2 y C_3 no se tomaron en cuenta debido a que son apreciablemente menores, por dos órdenes de magnitud, que las trayectorias por C_1 y C_4 , el cociente Γ_2 es simplemente $100 - \Gamma_1$. El camino de adición más favorable, tanto en *trans* como en *cis* isopreno es el de C_1 . Sin embargo, se observa que, a temperaturas altas, el comportamiento de los dos isómeros es completamente diferente: mientras que la contribución de k_1 a k_{tot} en el conformero *trans* aumenta, para el *cis* ésta disminuye. La

contribución de los mecanismos 2 y 3 a la constante global en el intervalo de temperaturas estudiado va de 0.6 a 3.1% en el *cis* isopreno y de solo 0.001 a 0.54 % en el *trans* isopreno. Por lo tanto, de acuerdo a estos resultados, la posibilidad de adición a los carbonos centrales es mayor en la conformación *cis*.

Tabla 4.VI. Constantes de velocidad $\times 10^{12}$, ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), y porcentaje de adición al carbono C₁, para la reacción de isopreno con OH•, a partir de los resultados de cálculos BHandHLYP/6-311G(d,p).

<i>T</i> (K)	<i>trans</i>		<i>cis</i>		<i>k</i> _{tot-trans}	<i>k</i> _{tot-cis}	$\Gamma_{1-trans}$	Γ_{1-cis}
	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₄	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₄				
290	48.8	34.5	13.99	7.77	83.2	21.76	59	64
298.15	47.3	21.3	13.01	7.30	68.6	20.31	69	64
300	47.2	21.0	11.81	6.73	68.3	18.54	69	63
350	45.6	15.4	8.64	5.17	61.0	13.81	75	62
400	43.8	12.7	7.30	4.49	56.5	11.79	78	61
450	42.4	11.2	6.29	4.00	53.6	10.29	79	60
500	41.6	10.4	5.78	3.75	52.0	9.53	80	59

Para comparar nuestros resultados con los datos experimentales disponibles a 298.15 K, la constante de velocidad total de isopreno con OH• se calculó tomando en cuenta la abundancia experimental de los isómeros (95% de *trans* y 5% de *cis*):

$$k_{\text{isopreno}} = 0.95k_{\text{trans}} + 0.05 k_{\text{cis}}$$

donde k_{trans} y k_{cis} son los coeficientes calculados sumando la contribución de las cuatro adiciones posibles (Tabla 4.VI). El valor que se obtiene para la constante total a 298 K es $6.62 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ el cual concuerda muy bien con los datos experimentales. De acuerdo a los datos recopilados en la base de datos de NIST [96] las constantes de

velocidad medidas para isopreno + OH abarcan un rango entre 6.79×10^{-11} y 2.38×10^{-10} $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dada la incertidumbre en los cálculos experimentales, y la dificultad de calcular constantes de velocidad con mayor precisión que un orden de magnitud (ver Metodología, p. 37), este resultado puede considerarse muy satisfactorio.

Las expresiones de Arrhenius para los caminos de reacción individuales y para la reacción total se reportan en la Tabla 4.VII. Se observa que las constantes para C_1 , C_4 y para la reacción total dependen muy poco de la temperatura y presentan un comportamiento anti-Arrhenius, es decir que las energías de activación son negativas, lo cual concuerda con los resultados experimentales.

Tabla 4.VII. Expresiones de Arrhenius para las constantes de velocidad de reacción parciales y total en la reacción de isopreno con $\text{OH}\cdot$, calculadas en el intervalo de temperatura 290 – 500 K.

k = A exp (-Ea/RT)		
trans-isopreno	k_{total}	$2.25 \times 10^{-11} \exp(503/RT)$
	k ₁	$2.25 \times 10^{-11} \exp(503/RT)$
	k ₂	$2.87 \times 10^{-11} \exp(-2394/RT)$
	k ₃	$1.81 \times 10^{-12} \exp(-3114/RT)$
	k ₄	$2.37 \times 10^{-12} \exp(1343/RT)$
cis-isopreno	k_{total}	$3.05 \times 10^{-12} \exp(1112/RT)$
	k ₁	$1.61 \times 10^{-12} \exp(1226/RT)$
	k ₂	$4.01 \times 10^{-13} \exp(-1184/RT)$
	k ₃	$5.89 \times 10^{-13} \exp(-1263/RT)$
	k ₄	$1.29 \times 10^{-12} \exp(1012/RT)$

En la Figura 4.10 se comparan las gráficas de $\ln k$ contra la inversa de la temperatura para los valores calculados y los datos experimentales de la reacción de isopreno + $\text{OH}\cdot$. Las pendientes son muy parecidas y ambas positivas, características del comportamiento anti-Arrhenius.

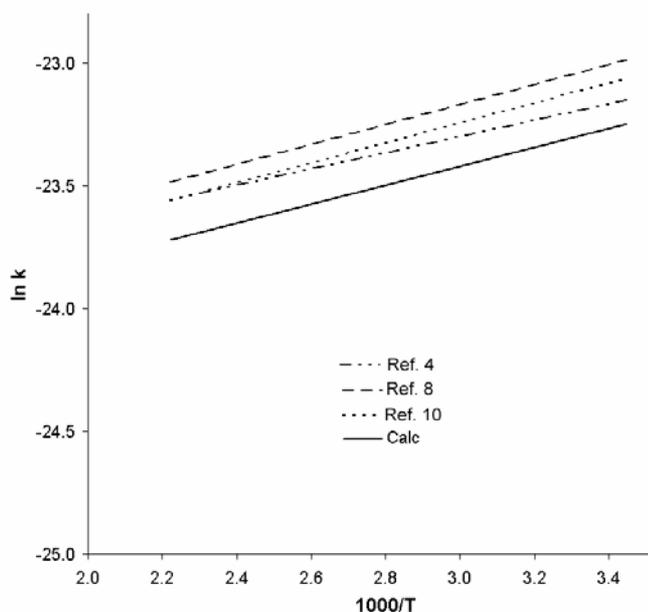


Figura 4.10. Variación de la constante de velocidad calculada y experimental en función de la inversa de la temperatura, para la reacción isopreno + $\text{OH}\cdot$.

4.4. La reacción de butadieno con $\text{OH}\cdot$

En el estudio de la reacción de isopreno con radicales $\text{OH}\cdot$ se encontró que el método de cálculo que reproduce mejor los resultados experimentales es el BHandHLYP/6-311G**. La constante de velocidad obtenida concuerda muy bien con la constante determinada experimentalmente. Por ese motivo, se extendieron los cálculos a la reacción del butadieno con $\text{OH}\cdot$ utilizando el método BHandHLYP/6-311G**. El butadieno es una molécula simétrica y solo es necesario considerar la adición a los carbonos C_1 y C_2 .

Los resultados obtenidos para esta reacción siguen las mismas tendencias que las de la reacción de isopreno con OH•. Las estructuras de los complejos pre-reactivos PR₁₂ para *cis* y *trans* butadieno se representan en la Figura 4.11, los estados de transición correspondientes a las adiciones a carbonos internos y externos de los dos isómeros en la Figura 4.12. El complejo pre-reactivo para el *trans* butadieno es el menos estable de todos los estudiados en este trabajo porque, en este caso, los átomos del oxígeno no pueden interaccionar con ningún átomo de hidrógeno.

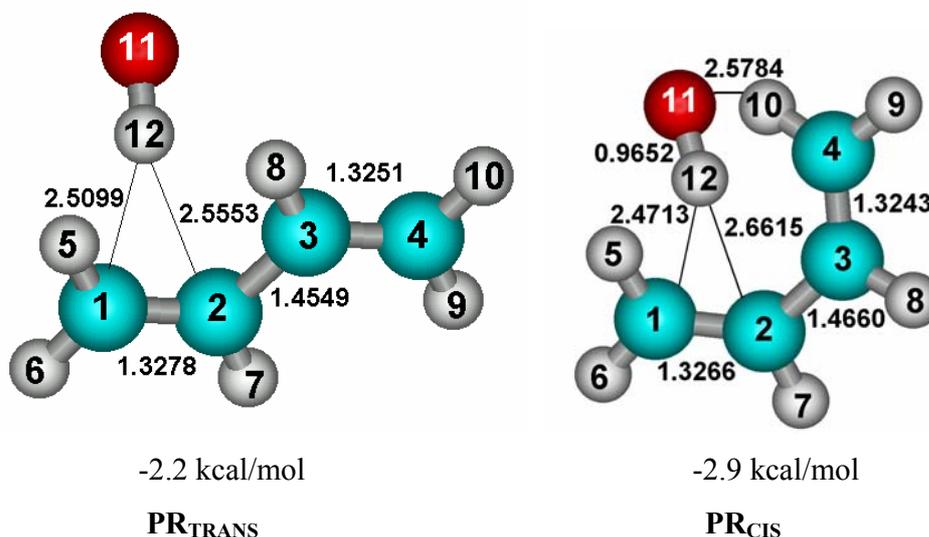


Figura 4.11. Estructuras de los complejos prereactivos optimizados a nivel BHandHLYP/6-311G**. Las energías están referidas a los reactivos separados.

Las estructuras de los estados de transición para *trans* y *cis* butadieno fueron optimizadas con BHandHLYP, se presentan en la Figura 4.12 para butadieno. Los parámetros más relevantes se indican en la misma figura. La adición de OH• a butadieno es similar al isopreno. Los vectores de transición corresponden claramente al movimiento esperado para el átomo de oxígeno que se aproxima a cada uno de los átomos de carbonos. los conformeros *cis* son más estables que los *trans*. Las energías de activación y las de

reacción se han agrupado en la Tabla 4.VIII y también se reportan las frecuencias imaginarias correspondientes a los estados de transición.

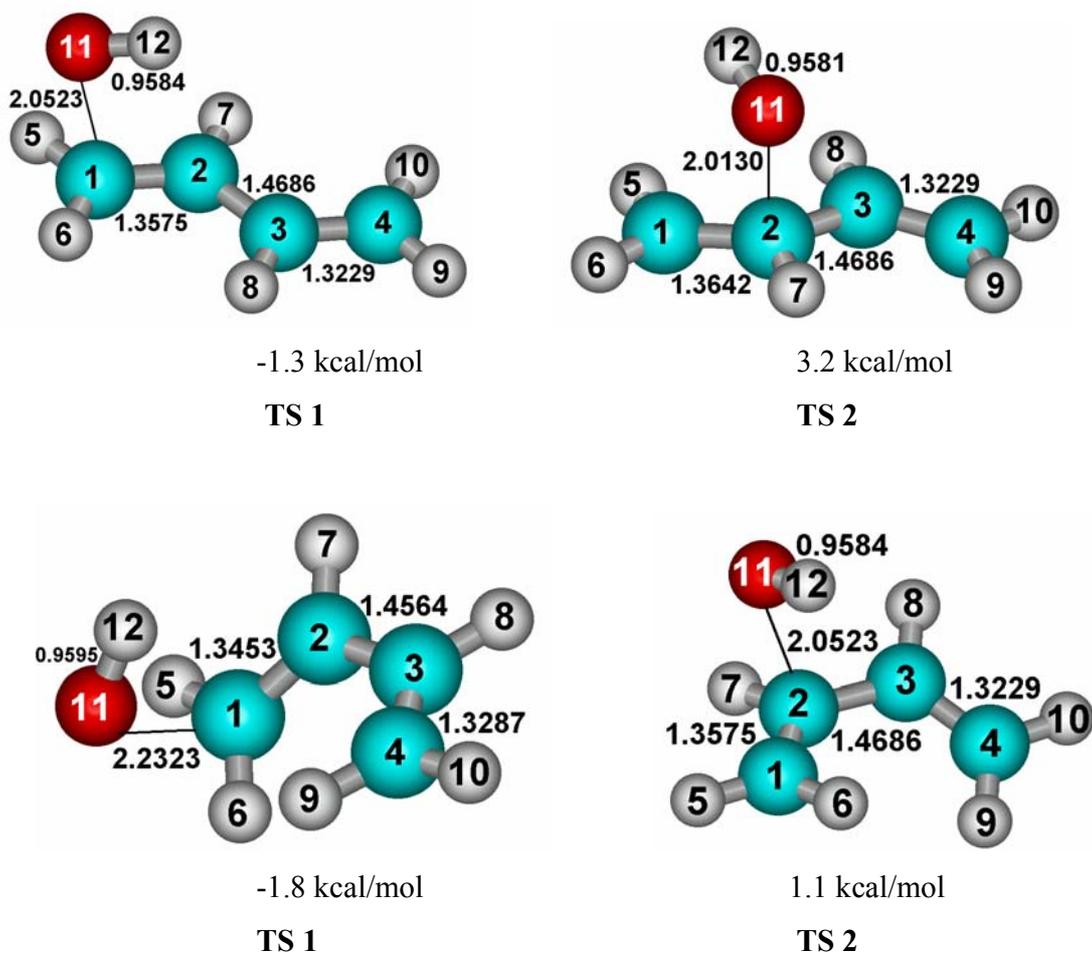


Figura 4.12. Geometría BHandHLYP/6-311G(d,p) de los estados de transición de OH• con *trans* y *cis*-butadieno.

Tabla 4.VIII. Energías de activación, en kcal/mol y frecuencias imaginarias para el butadieno calculadas con BHandHLYP/6-311G**.

	BHandHLYP/ 6-311G(d,p)		vcm ⁻¹	
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
C ₁	-1.3	-1.8	-206	-165
C ₂	3.2	1.1	-374	-427

Las energías de activación para la reacción de *trans* y *cis* butadieno con el método BHandHLYP se reportan en la tabla 4.VIII y las geometrías de los productos para butadieno se muestran en la figura 4.13. Como era de esperarse, los productos correspondientes a la adición en C₁ son considerablemente más estables que los de los carbonos internos para los conformeros *trans* y *cis* butadieno.

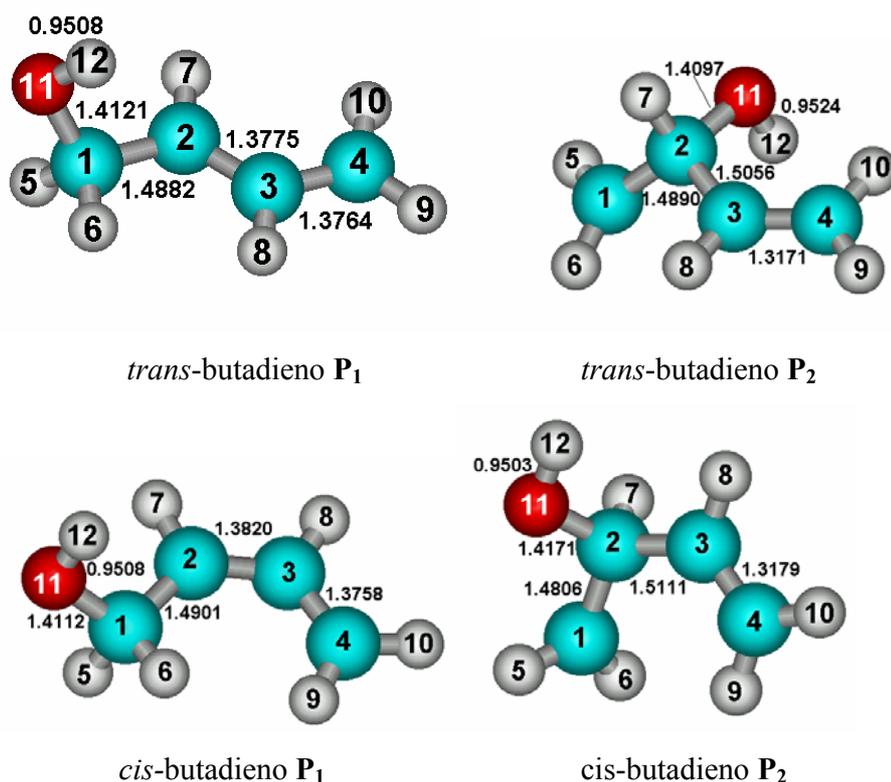


Figura 4.13. Geometrías de los cuatro productos OH•-butadieno, optimizados con el método BHandHLYP/6-311G**.

Lo más relevante de estos perfiles es que la diferencia entre las barreras de adición para los carbonos externos e internos es más pequeña para la estructura *cis* que para la *trans*. Una posible explicación para este comportamiento es que la geometría *cis* no es plana, entonces la deslocalización del electrón desapareado disminuye y como consecuencia la estabilización de los aductos con OH• en los carbonos externos es menor. Como en los aductos de adición a los carbonos internos no hay deslocalización, la diferencia de estabilidad relativa se reduce. Este hecho se ve reflejado en los cálculos de las constantes de velocidad para la adición a los cuatro carbonos.

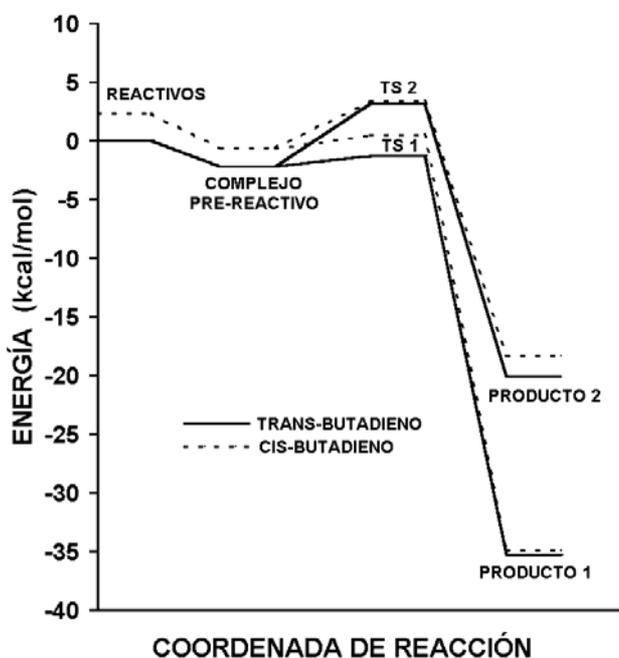


Figura 4.14. Perfiles completos de energía correspondientes a la adición de OH• a los carbonos 1 y 2 de butadieno.

En la Tabla 4.IX se reportan los valores de las constantes de velocidad de las reacciones parciales y total en función de la temperatura para *cis* y *trans* butadieno. De acuerdo a nuestros resultados la adición en C₁ es la más favorable para los isómeros *trans* y *cis*

butadieno, las constantes de velocidad disminuyen con el aumento de la temperatura en ambos casos, y la constante de velocidad total k_{tot} es de $2.51 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este resultado concuerda bastante bien con los valores experimentales en el banco de datos del NIST [96], los cuales oscilan entre 4.74 y $7.72 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabla 4.IX. Constantes de velocidad $\times 10^{11}$, ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), y porcentaje de adición al carbono C_1 , para la reacción de *cis* y *trans* butadieno con $\text{OH}\cdot$ con el método BHandHLYP/6-311G(d,p).

T (K)	k_{cis}	Γ_I	k_{trans}	Γ_I	$k_{\text{butadiene}}$
290	2.42	99.58	2.63	99.99	2.62
298.15	2.25	99.52	2.52	99.98	2.51
310	2.05	99.43	2.38	99.98	2.37
320	1.91	99.34	2.29	99.97	2.27
340	1.68	99.15	2.14	99.96	2.11
360	1.51	98.94	2.02	99.94	2.00
380	1.39	98.71	1.93	99.92	1.91
400	1.29	98.45	1.87	99.90	1.84
420	1.21	98.18	1.83	99.87	1.79
440	1.15	97.89	1.79	99.83	1.76
460	1.11	97.59	1.77	99.79	1.74
480	1.07	97.28	1.76	99.74	1.73
500	1.04	96.95	1.76	99.69	1.72

En la figura 4.15 se representa la variación de la constante de velocidad calculada y experimental en función de la temperatura, para la reacción butadieno + $\text{OH}\cdot$. Se observa

que las pendientes son muy parecidas, reflejando que el cálculo reproduce correctamente el valor de la energía de activación experimental. El valor de la constante calculada difiere aproximadamente en un factor de 2.6 del valor experimental. En este caso, la diferencia se puede atribuir principalmente al factor pre-exponencial.

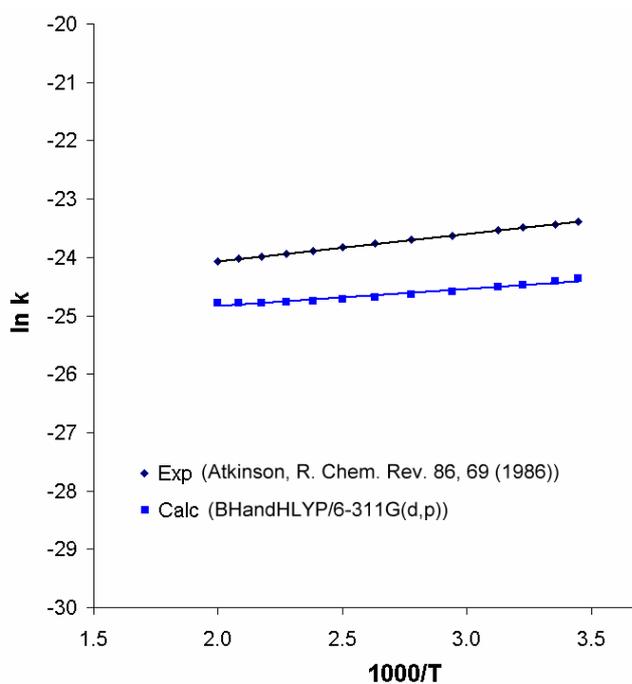


Figura 4.15. Variación de la constante de velocidad calculada y experimental en función de la temperatura, para la reacción butadieno + OH•.

Finalmente, las expresiones de Arrhenius para cada mecanismo de la reacción total se reportan en la Tabla 4.X. De acuerdo a estos resultados, las constantes totales y las que corresponden a la adición a carbonos externos en ambos isómeros presentan un comportamiento anti-Arrhenius, mientras que las adiciones a los carbonos internos tienen energía de activación positiva. La dependencia de la temperatura es ligeramente mayor en k_{trans} que en k_{cis} .

Tabla 4.X. Expresión de Arrhenius para los coeficientes de velocidad de reacción parcial y total, calculados en el intervalo de temperatura 290 – 500 K.

k = A exp (-Ea/RT)		
Cis-butadieno	k_{total}	3.05 x 10⁻¹²exp(1169/RT)
	k ₁	2.87 x 10 ⁻¹² exp(1205/RT)
	k ₂	1.44 x 10 ⁻¹² exp(-1546/RT)
Trans-butadieno	k_{total}	9.46 x 10⁻¹²exp(566/RT)
	k ₁	9.40 x 10 ⁻¹² exp(570/RT)
	k ₂	2.39 x 10 ⁻¹² exp(-3805/RT)

CONCLUSIONES

Se determinaron las estructuras de todos los estados estacionarios en el primer paso de las reacciones de los conformeros *trans* y *cis* de isopreno y butadieno con radicales OH•. Los resultados muestran que, para los isómeros *trans*, y con todos los métodos empleados, las barreras de adición a los carbonos centrales son considerablemente más altas que las de adición a los carbonos externos. Es posible entonces afirmar que los caminos de adición a los carbonos internos de *trans*-isopreno y *trans*-butadieno no contribuyen a la velocidad de la reacción y no participan en la formación de productos.

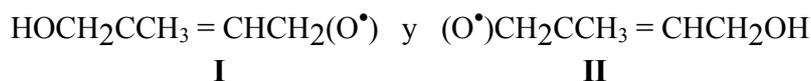
La situación es un poco diferente en el caso de los isómeros *cis*. Aunque las tendencias globales son las mismas que en los isómeros *trans*, las barreras de adición son consistentemente menores, y, en particular, la diferencia entre carbonos externos e internos es menos marcada, de modo que es concebible que se pueda dar la adición a los carbonos internos. Este resultado es interesante en vista de un posible mecanismo para la formación de furanos a partir de los radicales alcoxi que se obtienen después de la adición de radicales OH a los carbonos internos de los dienos *cis*.

Los valores obtenidos con el método BHandHLYP/6-311G** para las energía de activación y para las constantes globales de butadieno + OH y de isopreno + OH concuerdan muy bien con los datos experimentales.

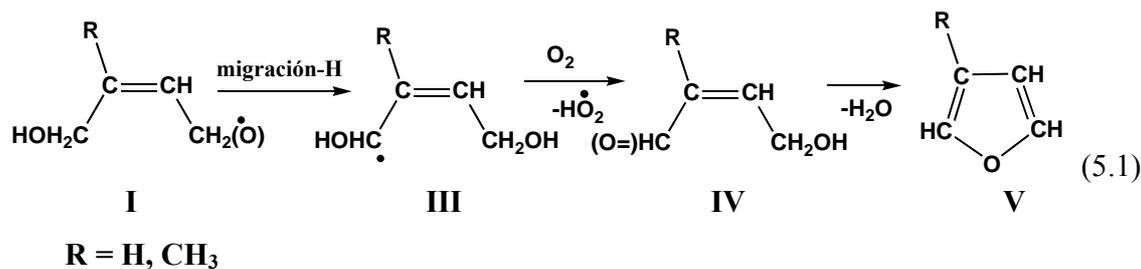
5. POSIBLE MECANISMO PARA LA FORMACIÓN DE FURANOS EN LA OXIDACIÓN TROPOSFÉRICA DE DIENOS.

En el capítulo anterior demostramos que la adición del radical OH• a dienos ocurre significativamente solamente en los carbonos externos. Se forman radicales hidroxialquilo que, en condiciones troposféricas, reaccionan con oxígeno molecular para formar radicales peroxilo y posteriormente, en presencia de NO, se transforman en radicales alcoxi (ver página 11). Productos minoritarios en la oxidación de dienos son los furanos, que se han identificado entre los productos de reacción, en proporciones de aproximadamente 5%. Establecer el mecanismo de formación de los furanos es importante por su característica de ser muy tóxicos, y activos fisiológicamente en dosis extremadamente pequeñas [97]. Los furanos son persistentes, es decir que no se degradan fácilmente, y pueden durar años en el medio ambiente. Son bioacumulables en los tejidos grasos de los organismos, y se biomagnifican, esto significa que aumentan su concentración a lo largo de las cadenas alimenticias. Por su persistencia pueden viajar grandes distancias, siendo arrastrados por las corrientes atmosféricas, marinas o de agua dulce, y mediante la migración de los organismos que los han acumulado. Tal es el caso de ballenas y aves. La principal vía de exposición a estos compuestos para los seres humanos es la ingestión de alimentos contaminados, especialmente carne y productos lácteos. La presencia de furanos en estos alimentos se debe a que el ganado consume forraje vegetal contaminado, provenientes principalmente de la deposición y transporte atmosférico a grandes distancias desde las fuentes de emisiones atmosféricas .

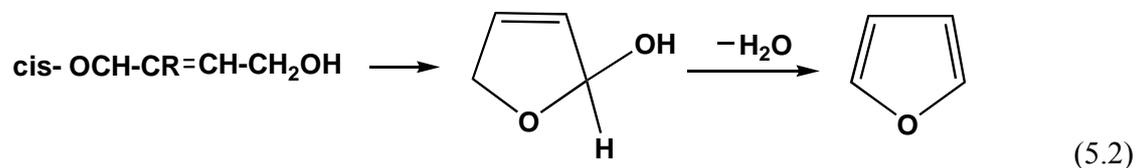
Solamente dos de los seis posibles radicales alcoxi podrían participar en la formación de furanos, y son los siguientes:



Los mecanismos propuestos por Gu et al., Atkinson et al. y Tuazon et al. [79,80,94] para obtener 3-metil furano a partir del radical alcoxi I, involucran la formación de 1,4-hidroxicarbonilo, *cis*-OCH-C(CH₃)=CH-CH₂OH (estructura IV), el cual eliminaría una molécula de agua y formaría el ciclo del furano:



De acuerdo con Atkinson et al [80], la ciclización es directa y la eliminación de una molécula de agua involucra un átomo de H y un grupo OH•, ambos del mismo carbono C₄. En cambio, Gu et al. [94] y Tuazon et al. [5], proponen un mecanismo en el cual se elimina la misma molécula de agua pero en dos pasos, como se indica en el esquema siguiente:

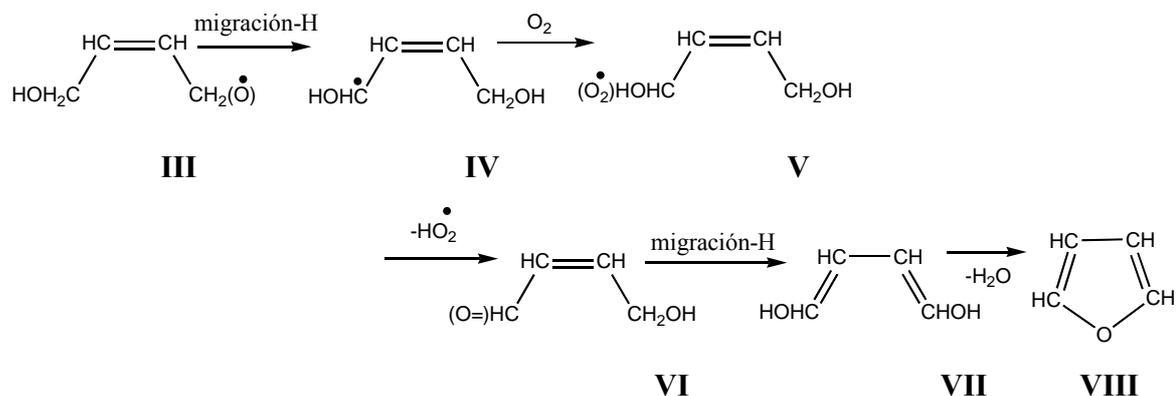


En los dos mecanismos anteriores la ciclización de la estructura *cis*-OCH-CR=CH-CH₂OH sería espontánea y podría presentar una barrera grande. De hecho, Tuazon et al. sugieren que la reacción debería ser lenta y la cantidad de furano formado debería aumentar con el tiempo de reacción, lo cual contradice los resultados experimentales. Atkinson et al. han mencionado la posibilidad de que la reacción sea catalizada en la superficie de las paredes del recipiente [5].

En este capítulo se analizan cinco diferentes mecanismos posibles para la formación de furano, todos empezando desde la conformación *cis* del radical hidroxil alcoxi análogo al de la estructura I. Por ser muy semejante a la reacción del isopreno con OH•, aunque con

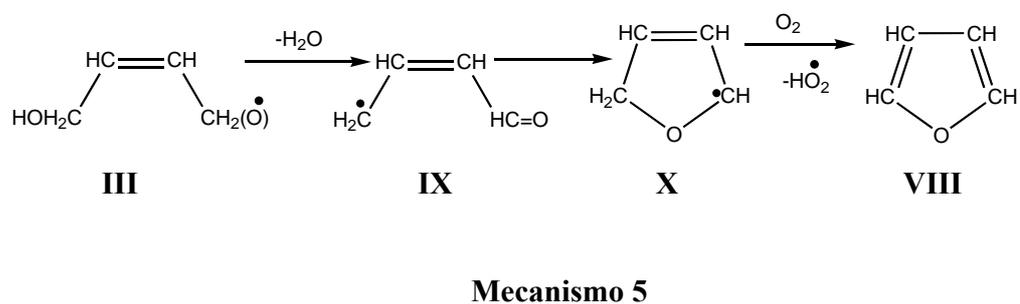
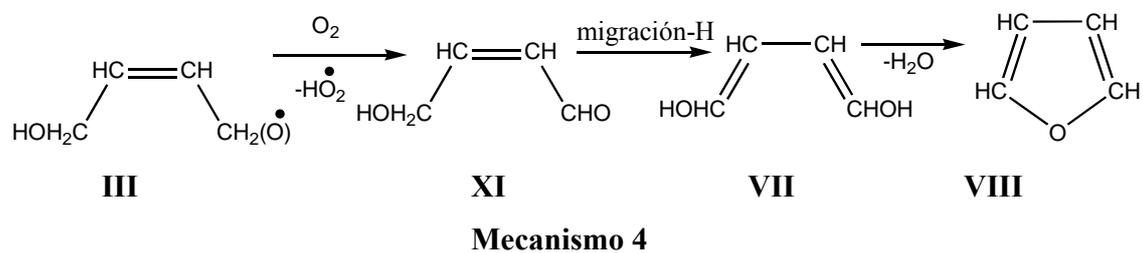
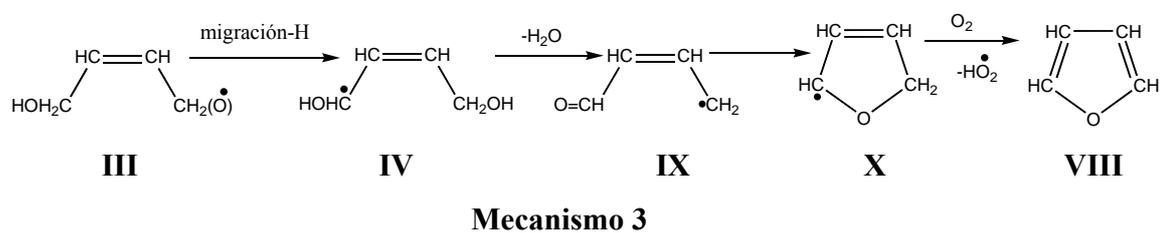
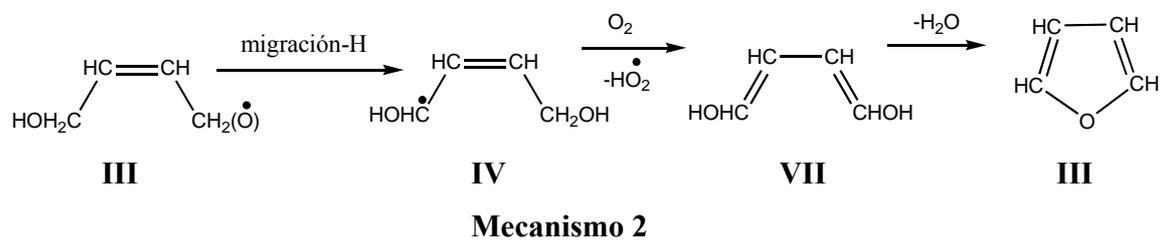
un número menor de átomos, los cálculos se realizaron primero para la reacción de butadieno con OH•. En un principio se intentó modelar los últimos pasos de los mecanismos de Atkinson et al., y Gu et al. y Tuazon et al. pero no fue posible obtener los estados de transición para el proceso de eliminación de agua. Aparentemente lo que ocurre es que ese estado de transición involucraría la ruptura simultánea de dos enlaces sin que se forme un nuevo enlace O-H, ya que los grupos H y OH• están demasiado alejados. En cambio, cuando OH• y H que forman la molécula de agua están en carbonos diferentes, el nuevo enlace empieza a formarse simultáneamente con la ruptura de los enlaces originales, lo cual conlleva una disminución en la barrera de energía. Existen reacciones en solución en las cuales se elimina agua con OH• y H provenientes de un mismo carbono, pero es probable que sean procesos iónicos asistidos por catálisis ácida o básica.

Proponemos un primer mecanismo, que es análogo al propuesto por Atkinson et al. [80] y Gu et al. y Tuazon et al. para el caso del isopreno, excepto que involucra una migración de hidrógeno previa a la eliminación de agua:



Mecanismo 1

Los mecanismos 2 a 5 son los siguientes:



Los mecanismos 2 y 3 empiezan igual que el mecanismo 1, con la migración de un átomo de hidrógeno de C₁ al átomo de oxígeno del alcoxi. El mecanismo 2 difiere del mecanismo de Atkinson solamente en la posición del átomo de H que se elimina en el segundo paso, pero la ciclización es la misma. En el mecanismo 3, primero ocurre la eliminación de agua y después una molécula de oxígeno abstrae un átomo de H. En los mecanismos 4 y 5 no ocurre la migración 1-5 de un hidrógeno del radical alcoxi: en el mecanismo 4 el alcoxi reacciona por medio de la abstracción de un hidrógeno de C₄, mientras que en el mecanismo 5 se elimina una molécula de agua.

RESULTADOS

5.1. Butadieno + OH•

El estado de transición TS1(M123) corresponde a la migración 1-5 de un hidrógeno en el primer paso de los mecanismos 1, 2 y 3, y se representa en la Figura 5.1. Para esta estructura la energía es solo de 8.8 kcal/mol respecto al radical alcoxi (estructura **III**). En el estado de transición se forma un ciclo de seis miembros con los átomos C₁, C₂, C₃, C₄, O₁₃ y H₆. El vector de transición muestra claramente el movimiento de H₆ entre los átomos C₁ y O₁₃. La frecuencia imaginaria de 1753i cm⁻¹ indica un estado de transición con una barrera de curvatura grande para la cual es de esperarse que el efecto túnel también sea grande y facilite la migración del H.

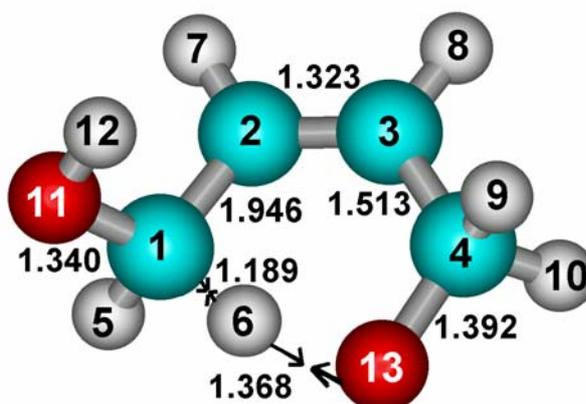


Figura 5.1. Estado de transición TS1(M123) para el primer paso de los mecanismos 1, 2 y 3, obtenido con el método BHandHLYP/6-311G(d,p).

Los estados de transición del primer paso de los mecanismos 4 y 5 se representan en la Figura 5.2. En TS1(M4), una molécula de oxígeno abstrae el átomo de hidrógeno H₁₂ para formar peroxilo de hidrógeno HO₂. La frecuencia imaginaria para este movimiento es de 2409 cm⁻¹. La posición de H₁₂ indica que el estado de transición ocurre al principio de la reacción, su geometría es parecida a la del alcoxi III. Para TS1(M5), se presentaron muchas dificultades en la búsqueda de la estructura correspondiente a la eliminación directa de una molécula de agua. El proceso de optimización de la geometría o bien nos llevaba a reactivos, o bien al producto con una molécula de agua y un radical de cadena abierta. Finalmente se logró obtener el estado de transición para TS1(M5) con una frecuencia imaginaria de 1114 cm⁻¹, el producto es el intermediario IX, el mismo que se obtiene en el mecanismo 3. Las energías de activación BHandHLYP para TS1(M4) Y TS1(M5) son 15.4 y 36 kcal/mol respectivamente, respecto del radical alcoxi III. Estos valores son mucho más grandes que la energía de la barrera para la migración de H del alcoxi III TS1(M123), por lo que los mecanismos 4 y 5 pueden descartarse sin necesidad de refinar los cálculos ni de calcular la contribución de entropía.

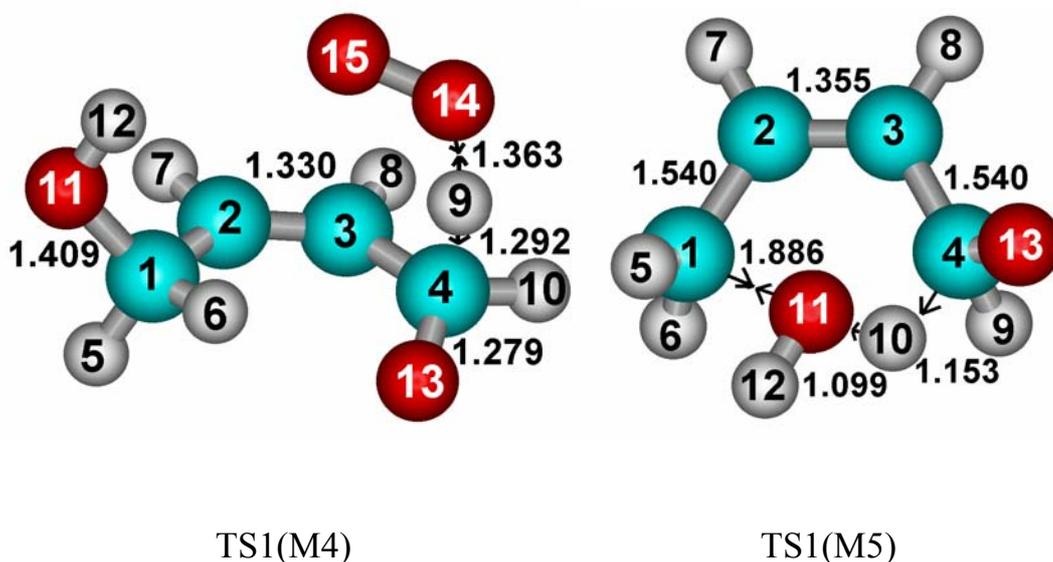


Figura 5.2. Estados de transición para los mecanismos 4 y 5, optimizados con BHandHLYP/6-311G(d,p).

Para los mecanismos 1, 2 y 3 de la reacción de butadieno con OH•, todas las geometrías fueron optimizadas a nivel BHandHLYP/6-311G(d,p). Los resultados de las energías totales y las correcciones al punto cero vibracional (ZPE) se dan en las Tablas 5.I, 5.II y 5.III. En el caso del mecanismo III además se indican los resultados obtenidos con otros métodos y bases.

Tabla 5.I. Energías totales BHandHLYP/6-311G(d,p), correcciones de la energía del punto cero vibracional (ZPE) y correcciones térmicas a la energía libre de Gibbs en unidades atómicas y frecuencias imaginarias en los estados de transición, para el mecanismo 1 en la reacción butadieno + OH•.

	Energía	ZPE [TCG]	vi (cm ⁻¹)
III	-306.884364	0.108279 [0.076236]	
TS 1	-306.866385	0.104262 [0.073645]	-1753.7
IV	-306.921107	0.109536 [0.087607]	
TS 2	-457.204171	0.115877 [0.080913]]	-360.4
V	-457.237221	0.120319 [0.085428]	
TS 3	-457.209058	0.114803 0.080388]	-1155.3
VI	-306.345293	0.098467 [0.067684]	
TS 4	-306.290323	0.093710 [0.064681]	-1969.7
VII	-306.345614	0.099939 [0.069912]	
TS 5	-306.230989	0.091188 [0.060398]	-196.2
FURANO	-229.942915	0.072545 [0.046347]	

Tabla 5.II. Energías totales BHandHLYP/6-311G(d,p), correcciones de la energía del punto cero vibracional (ZPE) y correcciones térmicas a la energía libre de Gibbs en unidades atómicas y frecuencias imaginarias en los estados de transición, para el mecanismo 2 en la reacción butadieno + OH•.

	Energía	ZPE [TCG]	ν_i (cm ⁻¹)
III	-306.884364	0.108279 [0.076236]	
TS 1	-306.866385	0.104262 [0.073645]	-1753.7
IV	-306.921107	0.109536 [0.078607]	
TS 2	-457.185172	0.113511 [0.079350]	-1709.7
VII	-306.345614	0.099939 [0.069912]	
TS 3	-306.230989	0.091188 [0.060398]	-196.2
FURANO	-229.942915	0.072545 [0.046347]	

Tabla 5.III. Energías totales BHandHLYP/6-311G(d,p), correcciones de la energía del punto cero vibracional (ZPE) y correcciones térmicas a la energía libre de Gibbs en unidades atómicas, para el mecanismo 3 en la reacción butadieno + OH•.

	BHandHLYP/ 6-311G(d,p)		PUMP2/ 6-311G(d,p)		PUMP4(SDTQ)/ 6-311G(d,p) //MP2/ 6-311G(d,p)	CCSD(T)/6-311G** //MP2/ 6-311G(d,p)	PUMP2/ AUG-cc-pVTZ //MP2/ 6-311G(d,p)
	Energía	ZPE [TCG]	Energía	ZPE [TCG]	Energía	Energía	Energía
III	-306.884364	0.108279 [0.076236]	-306.193467	0.108720 [0.076633]	-306.280785	-306.282532	-306.417520
TS 1	-306.866385	0.104262 [0.073645]	-306.181471	0.105053 [0.074768]	-306.266232	-306.270116	-306.408325
IV	-306.921107	0.109536 [0.078607]	-306.253602	0.109068 [0.078775]	-306.326405	-306.331044	-306.479928
TS 2	-306.890549	0.106615 [0.076940]	-306.218187	0.104909 [0.075289]	-306.295917	-306.294685	-306.448044
IX	-230.512593	0.079437 [0.050848]	-229.976516	0.079198 [0.050396]	-230.033519	-230.041606	-230.138346
TS 3	-230.462711	0.079658 [0.052253]	-229.934012	0.080245 [0.052870]	-229.998600	-230.000808	-230.103374
X	-230.507130	0.081485 [0.054915]	-229.973201	0.080089 [0.052563]	-230.032857	-230.038626	-230.140967
TS 4	-380.777851	0.085874 [0.054915]	-379.992261	0.087141 [0.056787]	-380.074627	-380.068263	-380.268796
FURANO	-229.942915	0.072547 [0.046347]	-229.428040	0.069884 [0.043586]	-229.489665	-229.485409	-229.592641
O ₂	-150.2888154	0.004134 [-0.015790]	-150.029947	0.021849 [0.004211]	-150.0421848	-150.0374211	-150.1283986
HO ₂ •	-150.8716275	0.015047 [-0.007076]	-150.587984	0.014676 [-0.007470]	-150.6004819	-150.6141499	-150.6956039
H ₂ O	-76.405353	0.022195 [0.004586]	-76.263972	0.021849 [0.004211]	-76.2763376	-76.2761892	-76.328842

En el paso 2 de los mecanismos 1 y 2 ocurre la abstracción de hidrógeno por una molécula de oxígeno. En el estado de transición TS2(M2), la abstracción es directa y presenta una barrera de 15 kcal/mol. La estructura correspondiente se muestra en la Figura 5.3. Se observa que la posición de H₉ es muy simétrica con respecto a los átomos O₁₄ y C₅, lo cual no es común e indica un estado de transición tardío. En este caso, el átomo de hidrógeno que se abstrae del intermediario **IV** no está unido a un átomo de carbono radical sino a un

carbono saturado. En el mecanismo 1, en cambio, la abstracción de hidrógeno ocurre en dos pasos. Primero, una molécula de oxígeno ataca al C₁ (TS2 (M1)), y después se abstrae el átomo de hidrógeno H₁₂ del grupo OH• (TS3(M1)). El estado de transición de abstracción de hidrógeno TS3(M1) es menos simétrico que TS2(M2) porque el H está unido a un átomo de oxígeno que a la vez está unido a un carbono no saturado, mientras que en TS2(M2), el H que se abstrae está originalmente unido a un carbono saturado. Las barreras para TS2 Y TS3 del mecanismo 1 son 5 y 18 kcal/mol, respectivamente. Los estados de transición correspondientes se muestran en la Figura 5.4. Aunque la segunda barrera es bastante alta, está claro que el intermediario alcoxi se forma en un estado vibracionalmente excitado y que su exceso de energía es suficiente para que se pueda llevar a cabo la reacción.

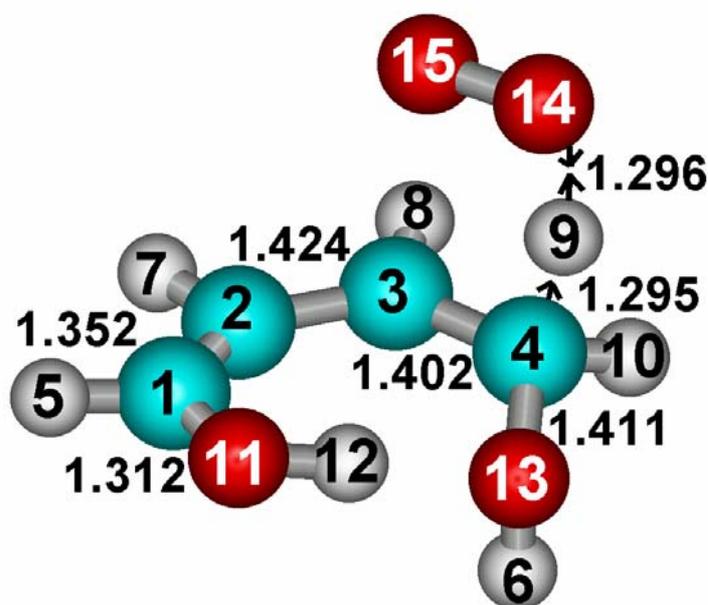


Figura 5.3. Estado de transición TS2(M2) correspondiente a la abstracción de H en el mecanismo 2, optimizado a nivel BHandHLYP/6-311(d,p).

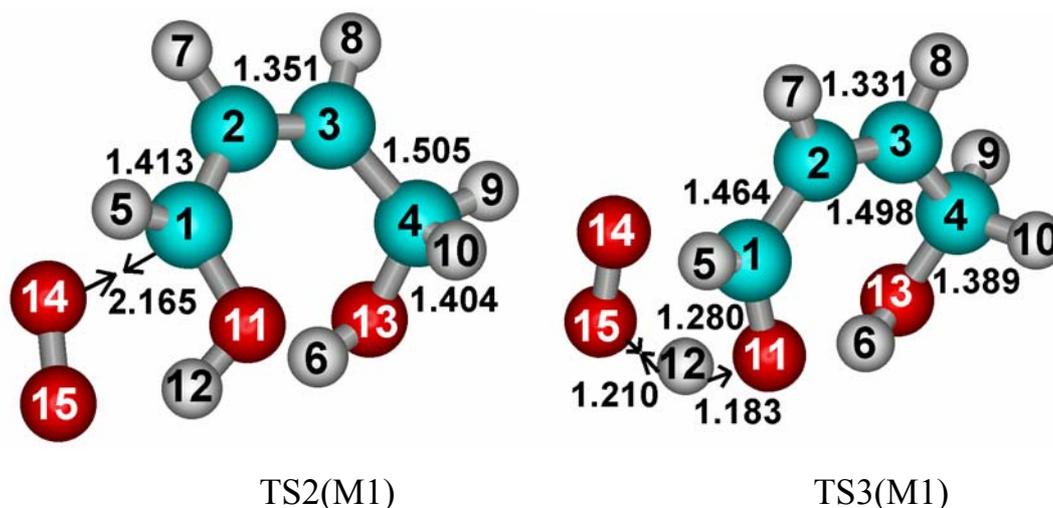


Figura 5.4. Estados de transición BhandHLYP/6-311(d,p), TS2 y TS3 para el mecanismo 1, correspondientes a la abstracción de H en dos pasos.

El paso final de los mecanismos 1, 2 (y también de M4) es la eliminación directa de una molécula de agua a partir de 1,4-dihidroxybutadieno (estructura **VII**), dando como resultado la ciclización de la cadena de carbonos para formar el furano. La barrera para este paso es de 66.2 kcal/mol, la cual es demasiado grande y no puede ser superada con el exceso de energía almacenado en las excitaciones vibracionales de los intermediarios anteriores. El estado de transición correspondiente TS5(M12) se muestra en la Figura 5.5. Por la relevancia de este paso, se realizó un cálculo de IRC [21] al mismo nivel, el cual se presenta en la misma Figura 5.5. Se observa claramente que TS5 conecta al intermediario **VII** con el furano. De formarse el 1,4-dihidroxybutadieno, es posible que reaccione de otra manera y forme otros productos.

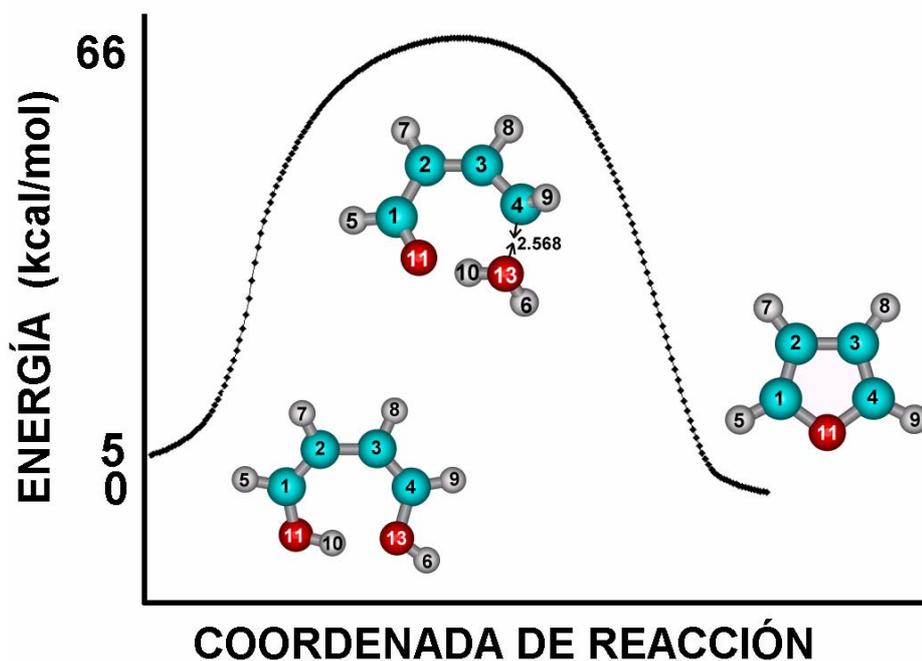


Figura 5.5. Variación de la energía total a lo largo de la coordenada de reacción intrínseca del estado de transición TS5(M12) para la eliminación de una molécula de agua en el último paso de los mecanismos 1 y 2.

En el mecanismo 3 se supone que la eliminación de agua ocurre inmediatamente después de la migración del átomo de H. La barrera (TS2(M3)) para la eliminación de la molécula de agua es de 17.3 kcal/mol. Sin embargo, la eliminación de agua no conduce directamente a la formación de un ciclo. En este caso se observa que se forma primero el radical **IX**, y después ocurre la ciclización, con una barrera para el estado de transición TS3(M3) de 31.4 kcal/mol, medido con respecto al intermediario anterior. Ambos estados de transición se muestran en la Figura 5.6.

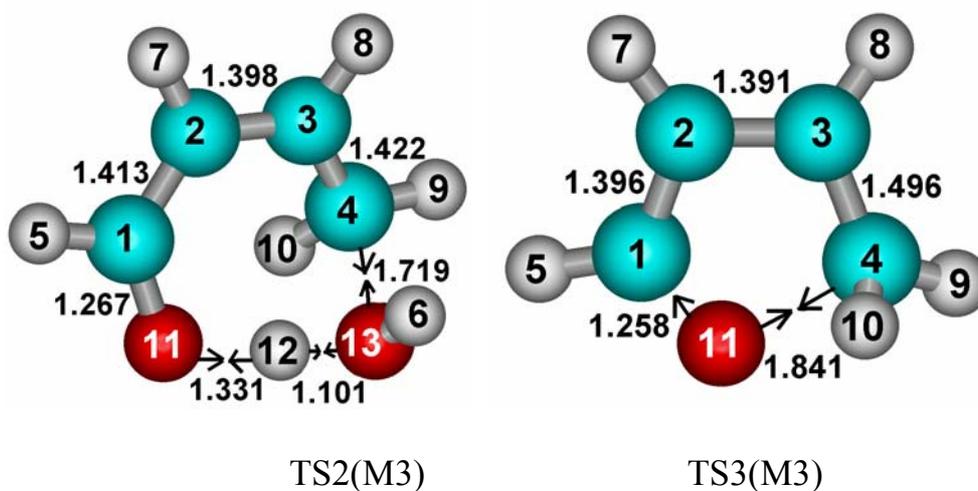


Figura 5.6. Estados de transición para el mecanismo 3, la eliminación de una molécula de agua y la ciclización, optimizados con BHandHLYP/6-311(d,p).

La energía del estado de transición TS3(M3) para cerrar el ciclo es considerable, sin embargo es menor que el posible exceso de energía vibracional del compuesto **IV**, como se puede ver en el perfil de energía en la Figura 5.8. La energía relativa más grande en el perfil de la reacción total corresponde al estado de transición TS1. Refinando los cálculos e incluyendo la contribución entrópica se puede determinar si el proceso es factible. El último paso en el mecanismo 3 involucra la abstracción de H₉ que tiene una barrera de 11.5 kcal/mol. El estado de transición TS4(M3) se presenta en la Figura 5.7.

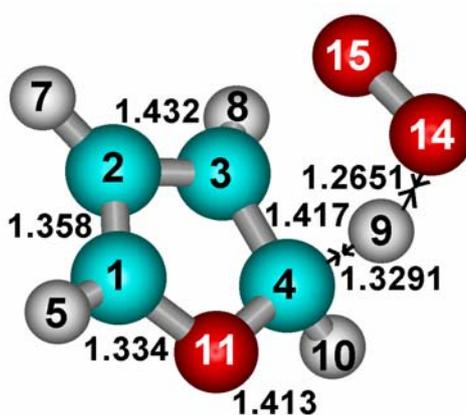


Figura 5.7. Estado de transición TS4(M3) a nivel BHandHLYP/6-311G(d,p), correspondiente a la abstracción de H en el mecanismo 3.

Los perfiles para los mecanismos 1, 2 y 3 para la reacción de butadieno + OH• se presentan en la Figura 5.8. Se puede observar claramente que el mecanismo 3 es el más favorable porque todo el proceso ocurre con energías menores que las del primer estado de transición que corresponde a la migración 1-5 de un hidrógeno en el alcoxi III.

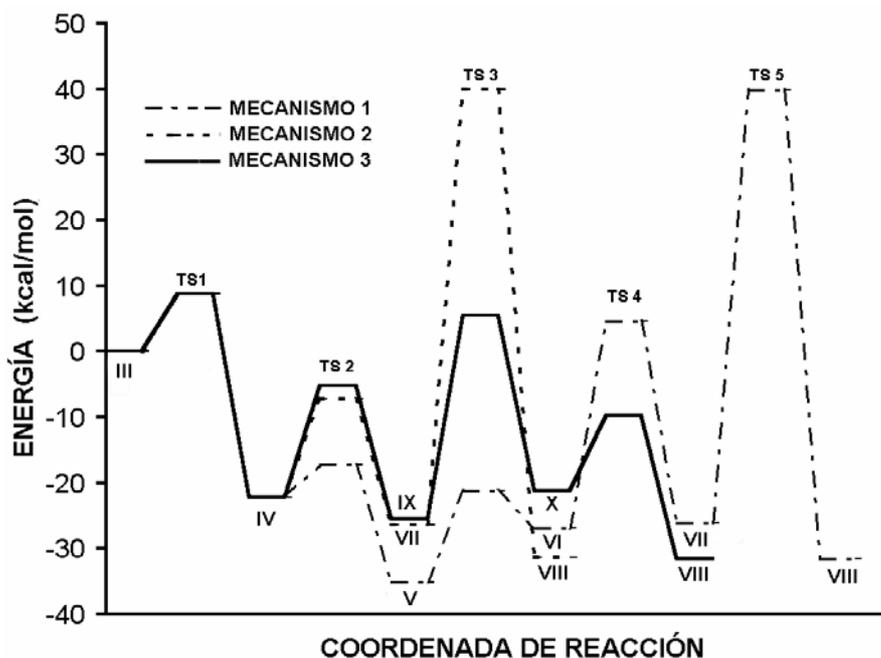


Figura 5.8. Perfiles completos de energías BHandHLYP/6-311G(d,p) para butadieno+OH• correspondientes a los mecanismos 1, 2 y 3. El cero de energía es la energía del intermediario III.

Se podría pensar que la inclusión de la contribución entrópica tal vez modificaría cualitativamente el perfil de reacción. Por ese motivo, en la Figura 5.9 se presentan los perfiles de energías libres de Gibbs calculadas a nivel PMP2 y BHandHLYP con la base 6-311G(d,p). Se observa que las tendencias son las mismas que para la energía, y que la contribución entrópica no afecta nuestras conclusiones. El perfil de energía libre muestra claramente una tendencia hacia energías libres marcadamente menores en cada paso, y que el mecanismo propuesto es muy posible si los intermediarios no se estabilizan colisionalmente. Si, por ejemplo, el intermediario IX se estabilizara por colisiones, le sería imposible vencer la barrera del TS3 a la temperatura ambiente. En ese paso, que tiene una

barrera de aproximadamente 23 kcal/mol, no hay efecto túnel que pudiera ayudar, ya que no se trata de una migración de hidrógeno. Por lo tanto, está claro que la formación de furanos por el mecanismo 3 implica necesariamente que los intermediarios no se estabilicen a lo largo de la reacción, y esto conlleva a que la cantidad de furano formado debe disminuir con el aumento de la presión.

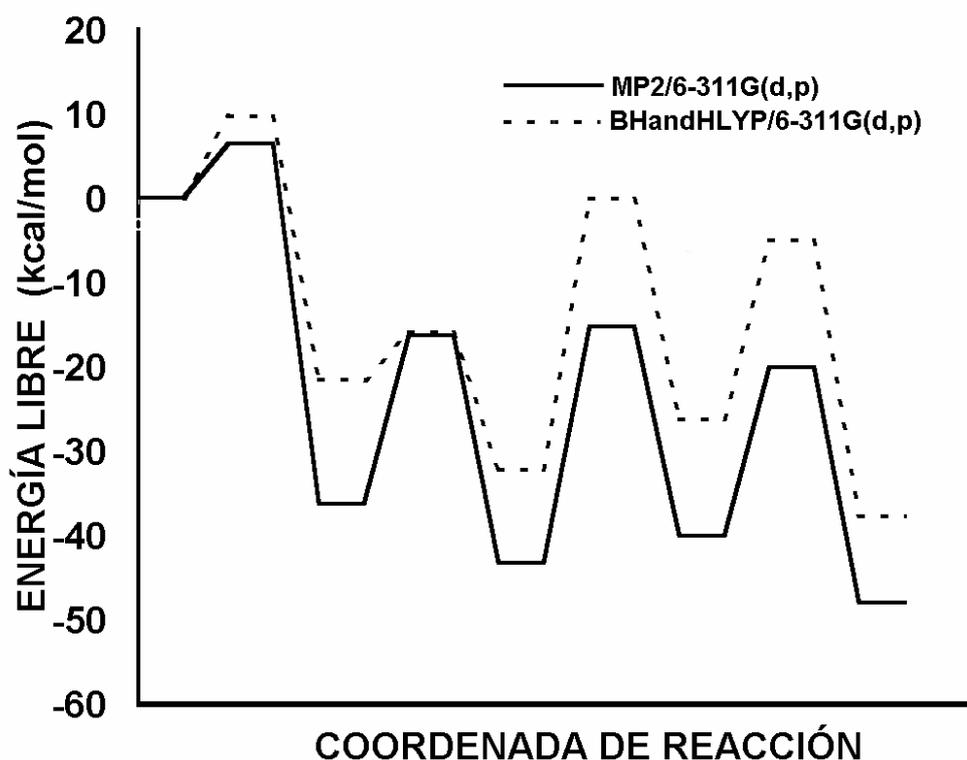


Figura 5.9. Perfil completo de energía libre correspondientes al mecanismo 3, calculado con los métodos PMP2 Y BHandHLYP para la reacción de butadieno + OH•.

Una vez identificado el mecanismo de menor energía, se quiso investigar si algún método daba un valor más bajo para la energía de la barrera de TS3(M3), la cual, con el método BHandHLYP/6-311G(d,p) es muy alta, de 31.4 kcal/mol. Las estructuras a lo largo del mecanismo 3 fueron recalculadas usando los siguientes métodos y bases: MP2/6-

311G(d,p), MP4(SDTQ)/ 6-311G(d,p)//MP2/6-311G(d,p), CCSD(T)/ 6-311G(d,p)//MP2/6-311G(d,p) y MP2/AUG-cc-pVTZ//MP2/6-311G(d,p). Las energías de los intermediarios y los estados de transición para el mecanismo 3 con todos los métodos y bases utilizados, y relativas a la energía del alcoxi III calculada con el mismo método, se presentan en la Tabla 5.IV, así como las frecuencias imaginarias de los estados de transición y las correcciones térmicas a las energías libres de Gibbs. La altura de la barrera correspondiente a TS3 es aproximadamente 23 kcal/mol en todos los casos.

Tabla 5.IV. Energías relativas al alcoxi III en kcal/mol y frecuencias imaginarias para los intermediarios en el mecanismo 3 de la reacción de butadieno + OH•.

	BHandHLYP/ 6-311G(d,p)		PMP2/ 6-311G(d,p)		PMP4(SDTQ)/ 6-311G(d,p) // MP2/ 6-311G(d,p)		CCSD(T)/ 6-311G(d,p) // MP2/ 6-311G(d,p)		PMP2/ AUG-cc- pVTZ // MP2/ 6-311G(d,p)	
	E	vi (cm ⁻¹)	E	vi (cm ⁻¹)	E		E		E	
TS 1	8.8	-1753.7	5.2	-1785.7	6.8		5.5		3.5	
IV	-22.8		-37.5		-28.4		-30.2		-38.9	
TS 2	-5.5	-779.5	-17.9	-955.1	-11.9		-10.0		-21.5	
IX	-25.8		-34.3		-23.1		-26.9		-36.0	
TS 3	5.6	-774.2	-7.6	-1394.0	-0.5		-0.6		-13.4	
X	-21.1		-31.7		-22.1		-24.4		-37.1	
TS 4	-9.6	-1299.6	-22.5	-1097.7	-19.5		-17.2		-34.7	
FURANO	-31.5		-39.0		-30.9		-38.5		-48.8	

Finalmente, en la Figura 5.9 se representan los perfiles de energías libres de Gibbs calculados con los diferentes métodos.

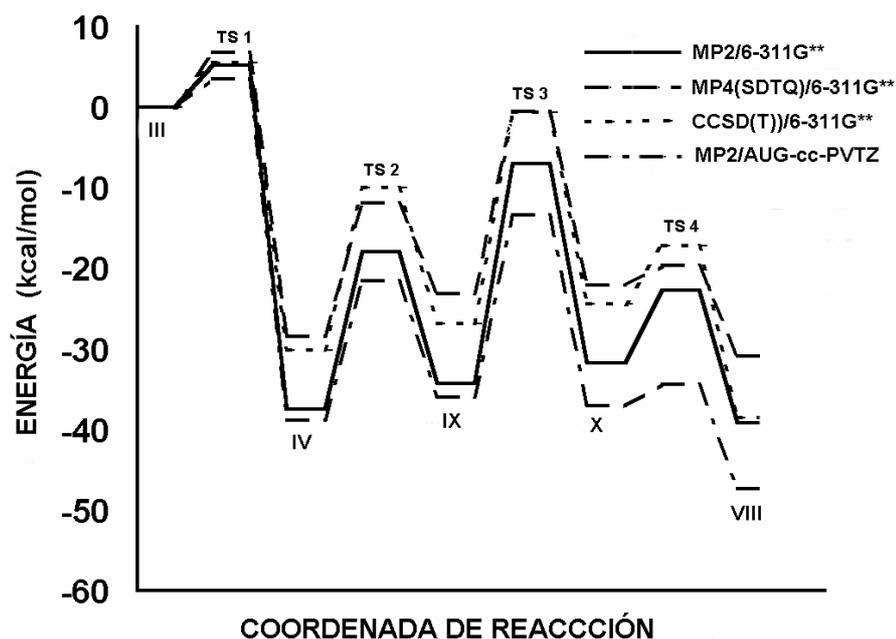


Figura 5.9. Perfiles completos de energías libres correspondientes al mecanismo 3, calculados con diferentes métodos y bases para la reacción de butadieno + OH•.

Se observa que el método PMP2 con la base grande es el que da las menores energías libres relativas para todo el proceso.

5.2. Isopreno + OH•

Para el isopreno, solamente se investigó el mecanismo 3 con los métodos MP2 y BHandHLYP. En este caso, los carbonos terminales C_1 y C_4 son diferentes, y se deben considerar ambos caminos de reacción. Las energías totales de los intermediarios y estados de transición se dan en la Tabla 5.V. Los perfiles de energía libre BHandHLYP para C_1 y C_4 se representan en la Figura 5.10. Se puede ver que las energías son muy parecidas y ambos caminos deben contribuir casi lo mismo a la formación de 3-metilfurano.

Tabla 5.V. Energías relativas a la energía del alcoxi (III), en kcal/mol, y frecuencias imaginarias de los estados de transición para el mecanismo 3 en la reacción de isopreno + OH•.

	BHandHLYP/ 6-311G(d,p) C ₁		BHandHLYP/ 6-311G(d,p) C ₄		PMP2/ 6-311G(d,p) C ₁	
	E	vi (cm ⁻¹)	E	vi (cm ⁻¹)	E	vi (cm ⁻¹)
TS 1	8.0	-1782.4	7.5	-1695.2	4.5	-1820.6
IV	-20.5		-22.3		-35.1	
TS 2	-4.0	-807.6	-3.6	-924.8	-16.9	-1016.7
IX	-25.7		-24.5		-33.9	
TS 3	5.8	-782.5	6.00	-789.3	-6.1	-1462.5
X	-21.0		-21.5		-30.7	
TS 4	-10.0	-1271.8	-11.2	-1124.9	-22.4	-1055.7
3-METILFURANO	-31.4		-31.2		-38.0	

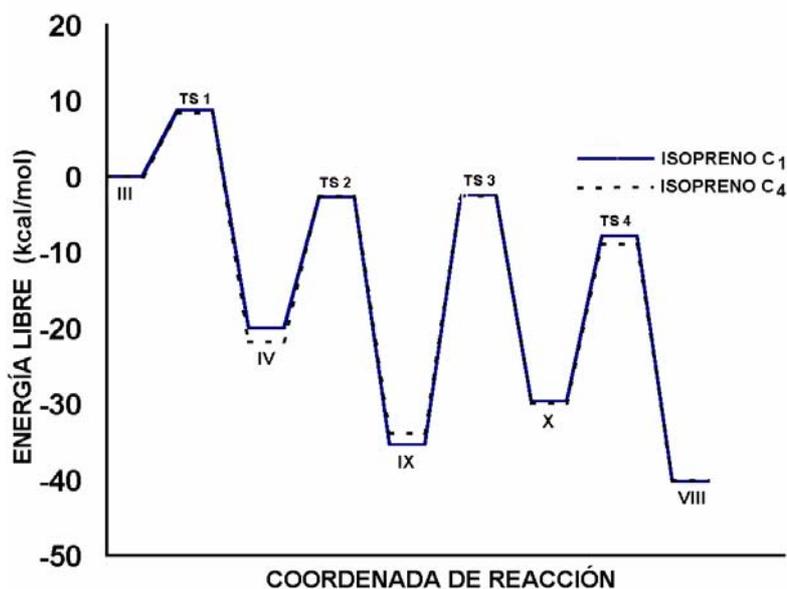


Figura 5.10. Perfiles completos de energía libre para el mecanismo 3 a partir de la adición de OH al isopreno en las posiciones C₁ y C₄, calculados a nivel BHandHLYP/6-311G(d,p).

CONCLUSIONES

Hemos modelado cinco mecanismos diferentes para tratar de explicar la formación de furanos en la oxidación de dienos. Dos de ellos se descartaron debido a que no compiten energéticamente con la migración del átomo de hidrógeno en el primer paso de los mecanismos 1, 2 y 3. De acuerdo con nuestros resultados, el mecanismo más probable es el mecanismo 3, en el cual la eliminación de una molécula de agua ocurre inmediatamente después de la migración de hidrógeno en el radical alcoxi. Los perfiles de energía libre del mecanismo 3 muestran que la reacción puede ocurrir, siempre y cuando los intermediarios no se estabilicen por colisiones, por lo cual el rendimiento de furanos debe depender de la presión. Efectivamente, la aparente discrepancia entre los resultados experimentales de Atkinson et al. [80] (que observaron 5% de 3-metilfurano a 740 Torr) y los de Gu et al. [94] (que obtuvieron 7.5% a 10 Torr) se explica si la formación de los furanos disminuye con la presión.

6. LA ADICIÓN DEL RADICAL SH• A *trans* ISOPRENO Y BUTADIENO

En la atmósfera terrestre el azufre existe principalmente en tres formas: sulfato en aerosol, dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno, siendo esta última la más abundante [95]. El sulfuro de hidrógeno (H₂S) es un gas incoloro, con un umbral de olor muy bajo, más denso que el aire. Es emitido por fuentes naturales, tales como la descomposición de materia orgánica en pantanos y las erupciones volcánicas, y antropogénicas, como la combustión de combustibles fósiles ricos en S y otros procesos industriales (papeleras, hornos de coque, fabricación de acero, refinerías de petróleo) [98-101].

La vida media del sulfuro de hidrógeno en la atmósfera es de pocas horas. Es una de las principales fuentes de radical mercapto (SH•), que es el compuesto molecular más sencillo del azufre. Se ha sugerido que este radical podría ser muy abundante en atmósferas de estrellas gigantes ricas en oxígeno [102]. La primera detección astronómica de SH• fue realizada recientemente por Yamamura et al., identificación de sus bandas en el espectro infrarrojo [103]. Su detección en la atmósfera solar fue realizada por Berdyugina et al. analizando su espectro UV de alta resolución [104].

En la tropósfera el radical SH• se forma principalmente por la reacción de sulfuro de hidrógeno con radicales OH•:



También se le ha identificado como un producto minoritario de las reacciones de OH• con CS₂ y con OCS, aunque estas reacciones son lentas y no constituyen fuentes importantes del radical SH•. En el laboratorio, el SH• se produce a partir de las reacciones: F• + H₂S, H• + H₂S, OH• + H₂S y H• + C₂H₄SH, y por fotólisis de H₂S. En la tropósfera la reducción de sulfuro de hidrógeno a SH• compite con su oxidación a óxidos de azufre

(SO_x), siendo esta última la ruta predominante. No obstante lo anterior, en lugares remotos sobre la superficie del mar, el radical mercapto se encuentra en concentraciones suficientes como para que su reactividad sea relevante. En la estratósfera y en algunas atmósferas extraterrestres se ha detectado la presencia del radical SH• en concentraciones mayores que en la tropósfera terrestre [105-107].

Se han reportado muy pocos datos experimentales acerca de las reacciones del radical mercapto con alquenos y dienos. Sólo se conocen las constantes de velocidad de reacción a 298 K de este radical con eteno, propeno, propadieno y butadieno [16,17]. Las constantes de velocidad no han sido determinadas en función de la temperatura por lo que se desconocen las energías de activación. La reacción de adición a butadieno ha sido estudiada en función de la temperatura para un radical similar al SH•, el metilmercapto, CH₃S•. La energía de activación experimental para la reacción de adición de CH₃S• a butadieno es negativa como en el caso de la adición del radical OH•: es de -0.60 kcal/mol con CH₃S• [101] y de -0.89 kcal/mol con OH• [44].

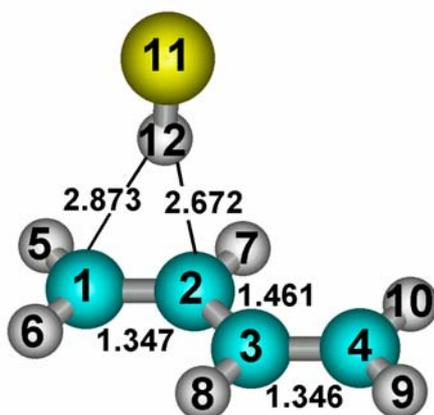
].

No se ha reportado ningún trabajo teórico sobre las reacciones de adición de estos radicales a dobles enlaces. Por esta razón, y por la similitud entre estas reacciones y las que hemos estudiado previamente para los mismos hidrocarburos con el radical OH• [108], en este trabajo se calculan las constantes de velocidad de la adición de radicales mercapto a butadieno e isopreno en función de la temperatura. El valor teórico para butadieno a 298 K se compara con el dato experimental reportado por Perner et al. [17], y la coincidencia entre los dos resultados permite validar el dato teórico obtenido en este trabajo para la constante de velocidad de isopreno + SH•. También se determina aquí, por primera vez, la dependencia de las constantes de velocidad de butadieno + SH• e isopreno + SH• con la temperatura, y se obtiene un valor para sus energías de activación.

RESULTADOS

6.1. Geometrías

Se encuentra que el ataque del radical mercapto ($\text{SH}\cdot$) a los dienos, *trans*-butadieno e isopreno, es muy parecido al observado en la reacción con $\text{OH}\cdot$. Al principio, como el átomo de hidrógeno del radical $\text{SH}\cdot$ es el extremo electrofílico, se aproxima a la nube π de alguno de los dobles enlaces para formar un complejo de Van der Waals, o complejo pre-reactivo (PR), en el que el radical $\text{SH}\cdot$ apunta hacia el doble enlace (Figuras 6.1 y 6.2). Las estructuras PR se estabilizan por la atracción coulombica entre el átomo de hidrógeno del radical $\text{SH}\cdot$ y la densidad electrónica π en la región del doble enlace, y las energías de estabilización obtenidas con el método MP2 son de -1.7 kcal/mol para el butadieno y de -2.1 kcal/mol para el isopreno por debajo de la energía de los reactivos aislados. Para el caso de isopreno, se obtienen dos PR diferentes (Figura 6.2), correspondientes al acercamiento del radical mercapto a los dobles enlaces $\text{C}_1=\text{C}_2$ y $\text{C}_3=\text{C}_4$, ambos con energías de estabilización idénticas.



PR_{TRANS}

$E = -1.7$ kcal/mol

Figura 6.1. Estructura del complejo pre-reactivo de butadieno + SH•, optimizada a nivel MP2/6-311G(d,p). La energía indicada en la figura es la relativa a los reactivos aislados.

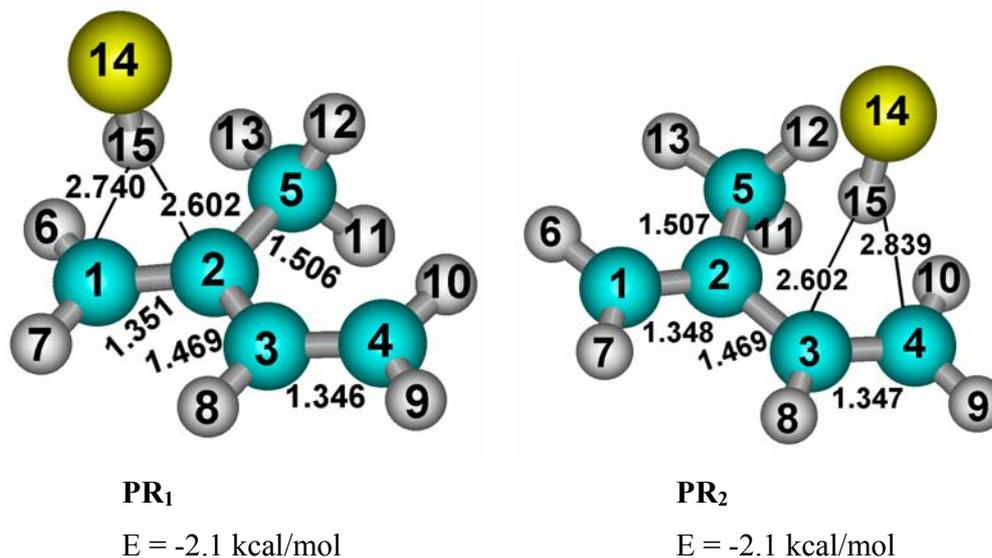
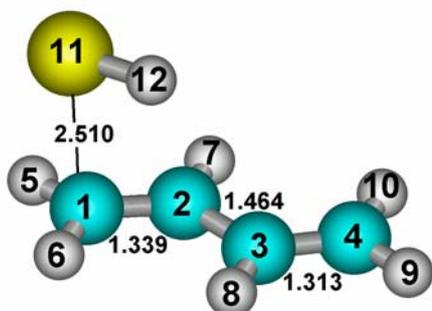


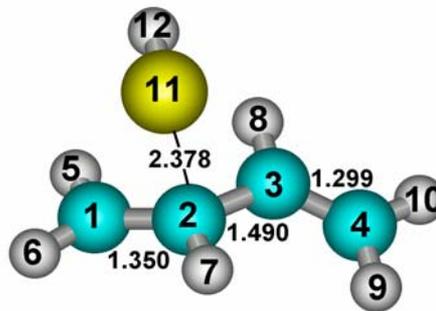
Figura 6.2. Estructuras de los complejos pre-reactivos de isopreno + SH•, optimizadas a nivel MP2/6-311G(d,p).

A partir de las estructuras de los complejos pre-reactivos, el radical SH• gira en el plano perpendicular al de la cadena de carbonos de los dienos y se aproxima a uno de los átomos de carbono, a medida que la energía aumenta hasta llegar a un máximo en el estado de transición (TS). En las estructuras optimizadas de los TS para butadieno e isopreno, el átomo de azufre apunta directamente hacia el átomo de carbono al cual se irá a enlazar. Las distancias S...C son de alrededor de 2.4 Å para el caso de los carbonos internos y un poco mayores para los externos (2.5 Å). Un cálculo de frecuencias de vibración muestra que el vector de transición corresponde al movimiento esperado, es decir que se observa claramente el movimiento del átomo de azufre aproximándose a alguno de los carbonos. En las Figuras 5.3 y 5.4 se representan los estados de transición para la adición a C₁, C₂, C₃ y C₄ para butadieno e isopreno.



Ea = 0.6 kcal/mol

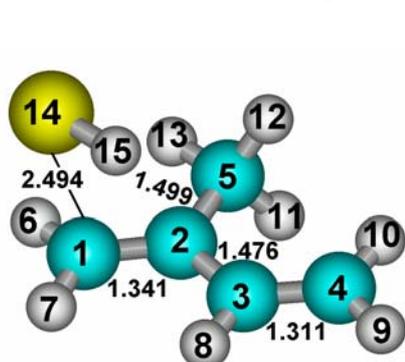
TS 1



Ea = 6.8 kcal/mol

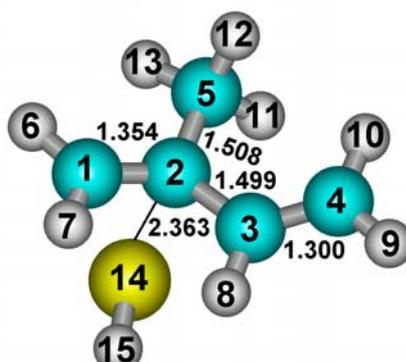
TS 2

Figura 6.3. Geometrías de los estados de transición para el *trans* butadieno, optimizadas con el método MP2/6-311G(d,p).



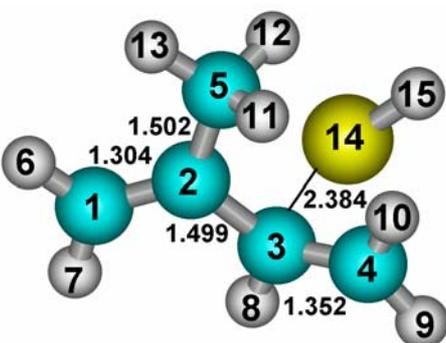
Ea = 0.17 kcal/mol

TS 1



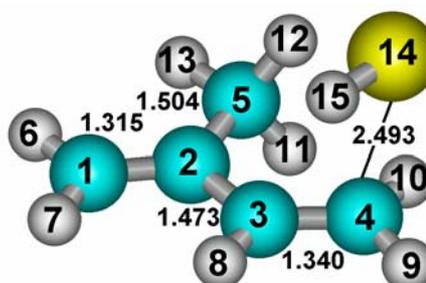
Ea = 6.3 kcal/mol

TS 2



Ea = 5.7 kcal/mol

TS 3



Ea = 0.1 kcal/mol

TS 4

Figura 6.4. Geometrías de los estados de transición para el *trans* isopreno, optimizadas con el método MP2/6-311G(d,p). Los vectores de transición corresponden al movimiento esperado, en el que el átomo de azufre se aproxima a cada uno de los carbonos. Las frecuencias imaginarias obtenidas con el método MP2 para butadieno son: -340.2 y -453.4 cm^{-1} y para isopreno son: -358.9 , -477.2 , -437.4 y -356.2 cm^{-1} para la adición del radical $\text{SH}\cdot$ a los carbonos C_1 , C_2 , C_3 y C_4 , respectivamente. De acuerdo a estos resultados las frecuencias más grandes corresponden a la adición a los carbonos internos.

Las geometrías de los productos de la reacción de adición del radical mercapto a butadieno e isopreno se representan en las Figuras 6.5 y 6.6. Resultan ser muy parecidas a las de las mismas moléculas con $\text{OH}\cdot$, la principal diferencia está en la distancia C-S que es considerablemente más larga que la correspondiente distancia C-O, debido al mayor tamaño del átomo de azufre.

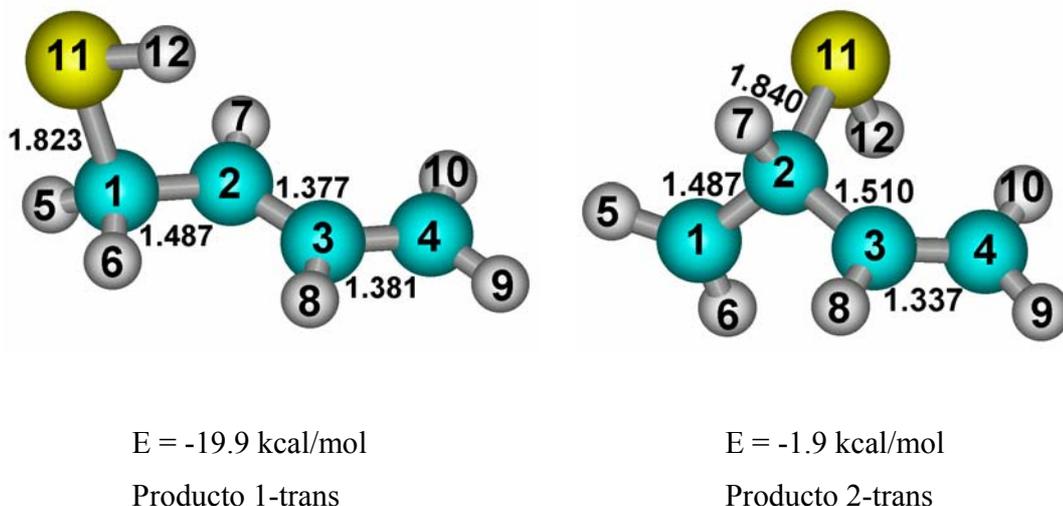
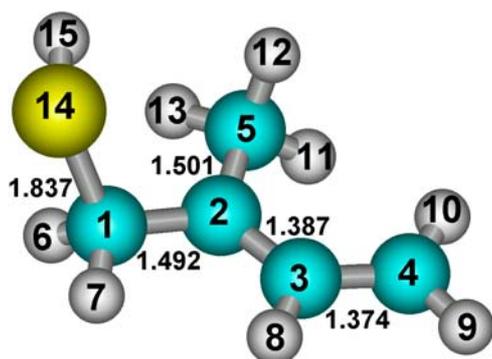
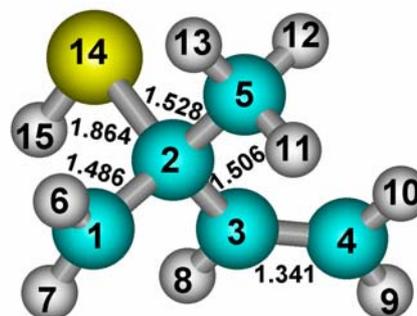


Figura 6.5. Geometrías de los dos productos $\text{SH}\cdot$ -butadieno, optimizados con el método MP2/6-311G(d,p).



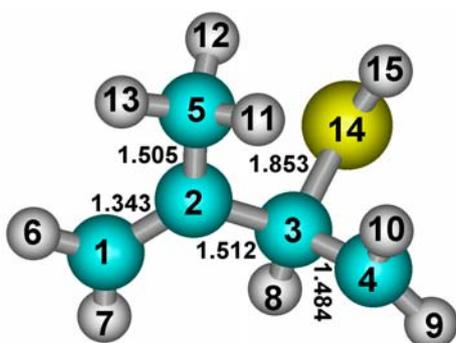
E = -20.0 kcal/mol

Producto 1



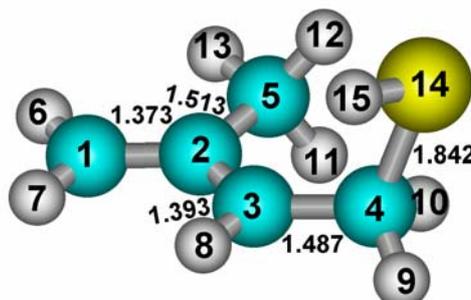
E = -2.1 kcal/mol

Producto 2



E = -0.5 kcal/mol

Producto 3



E = -18.2 kcal/mol

Producto 4

Figura 6.6. Geometrías de los cuatro productos SH•-isopreno, optimizados con el método MP2/6-311G(d,p).

Los resultados reportados anteriormente fueron obtenidos con el método MP2/6-311G(d,p). Para ambos dienos con SH• también se usó el método BHandHLYP con la misma base 6-311G(d,p), obteniéndose geometrías muy parecidas a las anteriores.

5.2. Energías

A fin de verificar que los estados de transición efectivamente conectan los productos con el complejo pre-reactivo, se realizó un cálculo a lo largo de la coordenada de reacción

intrínseca (IRC) para el estado de transición correspondiente a la adición del radical SH• al C₁ de butadieno (TS1). El perfil correspondiente a la energía en función de la coordenada de reacción se muestra en la Figura 6.7, en la que se observa claramente que a partir del TS1 se llega, por un lado, al pre-reactivo y, por el otro, al producto 1.

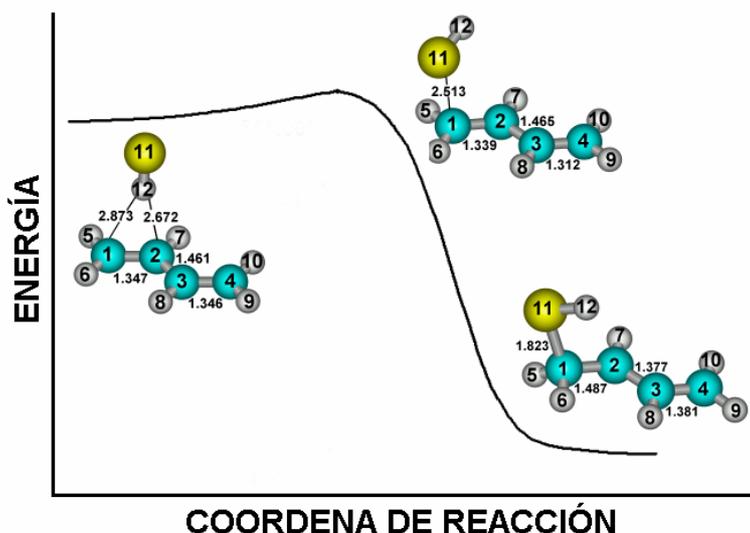


Figura 6.7. Variación de la energía total a lo largo de la coordenada de reacción intrínseca del estado de transición TS1 para la reacción butadieno + SH•, con el método MP2/6-311G(d,p).

La diferencia entre las barreras de adición obtenidas para los carbonos internos y externos es considerable, del orden de 6 kcal/mol (Tabla 6.I) para ambos dienos, por lo que se considera que la reacción ocurre fundamentalmente por adición de SH• a los carbonos externos. Este resultado es completamente análogo al observado en el capítulo 4 [34,93] para la reacción OH• + dienos. Las energías de activación, calculadas para la adición de SH• a todas las posiciones de la cadena de carbonos de *trans*-butadieno y *trans*-isopreno, se reportan en la Tabla 6.I. Como en el caso de OH• + dienos y de CH₃S• + dienos se espera que las energías de activación sean negativas para la adición a los carbonos externos. Efectivamente, el método MP2 con la base grande y el método BHandHLYP

dan E_a negativa para la adición en los carbonos externos en todos los casos. Los valores obtenidos son comparables a los calculados con los mismos métodos para $\text{OH}\cdot + \text{dienos}$, de acuerdo con el hecho de que las pocas constantes de velocidad conocidas para las reacciones con $\text{SH}\cdot$ son muy similares a las de $\text{OH}\cdot$: a 298 K, los valores experimentales reportados de la constante de velocidad de reacción para $\text{OH}\cdot + \text{butadieno}$ oscilan entre 2.52×10^{-11} y $6.69 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [14], mientras que el valor experimental de la constante para $\text{SH}\cdot + \text{butadieno}$ es de $9.96 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [17]. Es decir, la constante de velocidad con $\text{SH}\cdot$ es ligeramente mayor que con $\text{OH}\cdot$.

También se estudió la reacción de butadieno con $\text{SH}\cdot$ utilizando una base de funciones desarrollada por Dunning et al. [109] especialmente para el átomo de azufre, llamada cc-pwCVTZ. Esta base pertenece a la familia de bases cc-pV(n+d)Z optimizadas para mejorar la convergencia de las energías de disociación de moléculas diatómicas de átomos de la segunda fila. Para el azufre, se utilizó la molécula de SO. Con respecto a las bases cc-pVnZ, la base cc-pwCVTZ contienen una función d adicional con un exponente grande, para representar mejor la capa K, y modificaciones a las otras funciones de tipo d específicamente en las capas L y M. En este trabajo, se utilizó esta base para recalcular las energías a las geometrías MP2 y se obtuvieron energías de activación negativas con valores comparables a los esperados. Los resultados se presentan también en la Tabla 6.I.

Tabla 6.I. Energías de activación en kcal/mol, para la adición de SH• a los carbonos internos y externos en *trans*-isopreno y butadieno.

	PMP2/ 6-311G(d,p)	PMP2/cc-pVTZ // MP2/6-311G(d,p)	PMP2/cc-pwCVTZ //MP2/6-311G(d,p)	BHandHLYP/ 6-311G(d,p)
Isopreno				
C ₁	0.17	-0.99	-0.7	-1.2
C ₂	6.3			6.6
C ₃	5.7			5.0
C ₄	0.12	-0.97	-0.6	-1.7
Butadieno				
C ₁	0.24	-0.86	-0.5	-1.5
C ₂	6.8			5.5

Las entalpías de reacción a 298 K, incluyendo las correcciones térmicas TCE se indican en la Tabla 6.II para los métodos empleados. La estabilidad de los aductos formados con SH• es aproximadamente la mitad de la de los correspondientes aductos con OH• lo cual se puede explicar por la menor electronegatividad del azufre y por su mayor tamaño. Sin embargo la diferencia en estabilidad entre los productos externos e internos es parecida: 18 kcal/mol para SH•, y aproximadamente 15 kcal/mol para OH•.

Tabla 6.II. Entalpías de reacción a 298 K en kcal/ mol para isopreno y butadieno con SH•.

	PMP2/ 6-311G(d,p)	PMP2/ cc-pVTZ	BHandHLYP/ 6-311G(d,p)
Isopreno			
C ₁	-20.2	-20.0	-17.4
C ₂	-2.1		1.4
C ₃	-0.5		0.38
C ₄	-18.2	-18.9	-16.4
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
Butadieno			
C ₁	-19.9	-20.9	-18.6
C ₂	-1.9		0.86

Los perfiles de reacción para la formación de los diferentes productos de adición de SH• al *trans* butadieno se representan en la Figura 6.8. Se observa claramente la formación del complejo pre-reactivo estable seguido por un estado de transición cuya energía es más baja que la de los reactivos en el caso de TS1, sin embargo para el TS2 se ve claramente que es mayor. Para el isopreno se obtienen perfiles similares a los del butadieno.

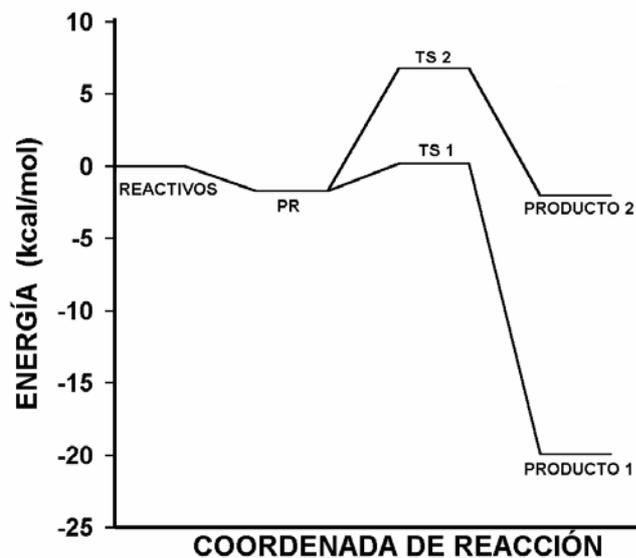


Figura 6.8. Perfiles completos de energía correspondientes a la adición de $\text{SH}\cdot$ a los carbonos 1 y 2 de butadieno.

6.3. Constantes de Velocidad de Reacción

Se calcularon las constantes de velocidad para la reacción de butadieno e isopreno con el radical $\text{SH}\cdot$ a diferentes temperaturas para las trayectorias C_1 y C_4 y para la constante global. Las trayectorias C_2 y C_3 no se incluyeron por tener velocidades mucho menores.

Los estados de transición presentan una rotación interna alrededor del eje $\text{S}\cdots\text{C}$ como se muestra en la Figura 6.9.

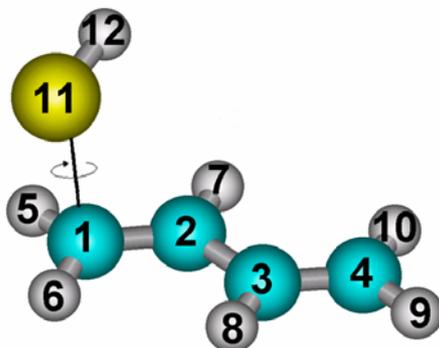


Figura 6.9. Rotación interna alrededor del enlace C-S, para el TS1 de butadieno-SH•.

La barrera correspondiente a este movimiento se calculó con los métodos MP2/6-311 G(d,p) y BHandHLYP/6-311G(d,p) obteniéndose valores de 1.9 kcal/mol y 1.3 kcal/mol respectivamente. Aunque varía un poco de acuerdo al método empleado, en ambos casos la barrera es menor que 2.5 kcal/mol por lo que, para el cálculo de las constantes de velocidad, fue necesario substituir la función de partición vibracional por la de una rotación interna. Es interesante notar que, en el caso de las mismas reacciones con el radical OH• esta corrección no fue necesaria porque las barreras se encuentran entre 4.3 y 5.6 kcal/mol. En efecto, en los sistemas con OH•, el átomo de hidrógeno de OH• se encuentra más cerca de los átomos de hidrógeno del dieno y la repulsión es mayor, lo cual explica que la barrera de giro sea mayor que en el caso de SH•. La curva de energía potencial para la rotación del grupo SH• en el estado de transición de butadieno + SH• se representa en la Figura 6.10.

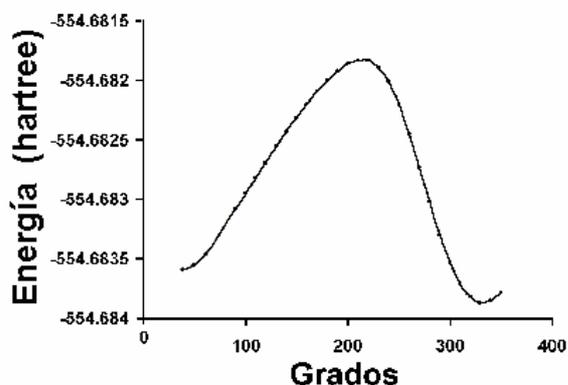


Figura 6.10. Curva de energía potencial para la rotación del grupo SH• en el estado de transición de butadieno + SH•

La constante de velocidad de la reacción de butadieno + SH• se calculó con los dos métodos utilizados. Para el método MP2 la geometría y las frecuencias se calcularon con la base 6-311G(d,p), pero se dispone de un mejor valor de la energía obtenido con una base mayor. En estos casos es común utilizar las funciones de partición del cálculo con la base chica y la energía del cálculo más preciso. De esta manera, se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad de reacción para butadieno + SH•, en función de la temperatura, que se reportan en las tablas 6.III y 6.IV. A 298 K, con el método MP2 el valor de la constante es de $1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y $6.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con el método BHandHLYP para el butadieno. Los resultados, sobre todo los segundos, concuerdan muy satisfactoriamente con el valor experimental reportado, que es de $9.96 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabla 6.III. Constantes de velocidad $\times 10^{11}$, ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), para la adición a los carbonos externos en la reacción de butadieno con SH•.

<i>T</i> (K)	MP2/6-311G**	BHandHLYP/6-311G**
	<i>k</i> _{butadieno}	<i>k</i> _{butadieno}
250	1.14	8.21
298.15	1.09	6.00
300	1.08	5.94
400	1.01	4.31
450	0.99	4.02
500	0.99	3.87

La validación del método utilizado para el cálculo en la reacción de butadieno + SH• permite dar confiabilidad al resultado obtenido para la misma reacción con isopreno. Esta es la primera vez que se reporta la constante de velocidad para isopreno + SH•. El resultado tentativo obtenido con el método BHandHLYP es de $6.72 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ligeramente mayor que la *k* de butadieno + SH•. Efectivamente, para la adición de OH• a dienos se observa que la constante es ligeramente mayor para isopreno que con butadieno [15] y es de esperarse un resultado similar en el caso de SH•.

Tabla 6.IX. Constante de velocidad $\times 10^{11}$, ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), de adición a los carbonos C_1 y C_4 , para la reacción de isopreno con $\text{SH}\cdot$.

<i>T</i> (K)	MP2/6-311G**		BHandHLYP /6-311G**		MP2 /6311G**	BHandHLYP /6-311G**
	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₄	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₄	<i>k</i> _{isopreno}	<i>k</i> _{isopreno}
	200	2.45	0.68	6.30	6.37	2.92
250	1.79	0.45	4.88	3.51	2.24	8.39
298.15	1.40	0.41	4.27	2.45	2.81	6.72
300	1.39	0.41	4.25	2.42	1.80	6.68
400	0.99	0.36	3.91	1.65	1.35	5.57
450	0.89	0.35	3.95	1.51	1.24	5.46
500	0.83	0.35	4.07	1.43	1.18	5.50

Las gráficas de Arrhenius para k_1 (butadieno) y k_4 (isopreno) se muestran en la Figura 6.9. La constante muestra poca dependencia con la temperatura y una energía de activación pequeña y negativa. La energía de activación que se obtiene a partir de la pendiente de $\ln k$ contra la inversa de la temperatura es de -0.85 para butadieno y de -1.0 kcal/mol para el isopreno.

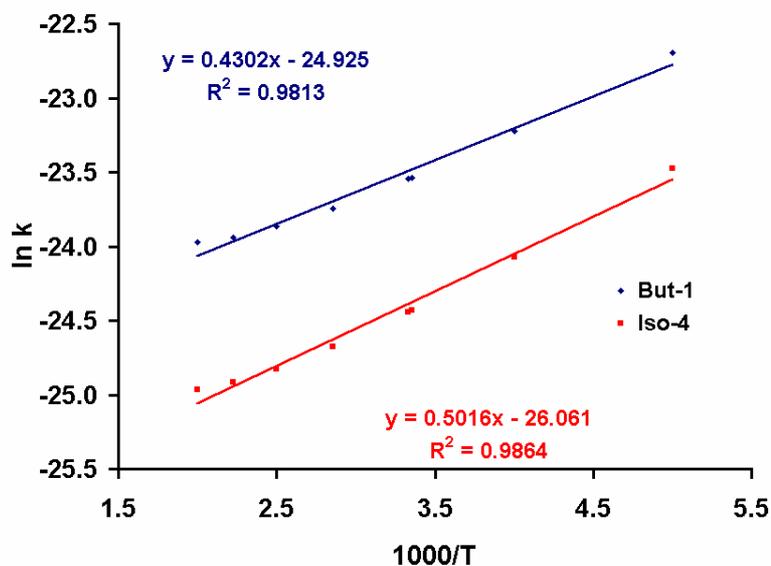


Figura 5.11. Variación de la constante de velocidad en función de la temperatura, para las reacciones butadieno + SH• e isopreno + SH•.

CONCLUSIONES

En este capítulo, se calcularon las constantes de velocidad de reacción de butadieno e isopreno con el radical SH•. Para ello, se consideró la posibilidad de adición del radical a las cuatro posibles posiciones de los dienos y se encontró que, al igual que en el caso del radical OH• estudiado anteriormente, solamente la adición a los carbonos externos es significativa. El valor de la constante obtenida para la reacción de butadieno + SH• concuerda satisfactoriamente con el único valor experimental reportado, que corresponde a la constante a 298 K. El valor calculado para isopreno se reporta por primera vez.

Las constantes de velocidad se calcularon a diferentes temperaturas, y se reportan aquí por primera vez las energías de activación. Se encontró que éstas son muy parecidas a las de la reacción de los dienos con radicales OH•, lo cual puede tener importantes consecuencias atmosféricas en zonas en las que la concentración de H₂S es grande.

7. CONCLUSIONES

En esta tesis se utilizaron varios métodos de la química cuántica para estudiar la reacción de adición de los radicales OH• y SH• a los conformeros *trans* y *cis* de isopreno y butadieno, tomando en cuenta la posibilidad de adición a las cuatro posiciones. Los resultados de las geometrías *trans* muestran que solamente la adición a los carbonos terminales es factible ya que las barreras de adición a los carbonos internos son considerablemente más altas. En el caso de la reacción con OH• se encontró que, en los conformeros *cis*, la diferencia entre carbonos externos e internos es bastante menor y que la posibilidad de adición a los carbonos internos no puede ser despreciada. Sin embargo, no se espera que éstos jueguen un papel relevante en la química troposférica, ya que constituyen apenas el 5 % del total de dienos. Estos resultados son importantes en vista de que se han hecho especulaciones en artículos recientes en cuanto a los mecanismos para la formación de 3-metilfurano, el cual se ha observado entre los productos finales de la reacción isopreno + OH•.

Los cálculos teóricos reproducen muy bien la energía de activación negativa observada experimentalmente en la reacción de dienos con OH•, así como los valores de las constantes de velocidad de reacción. Se encontró que para este tipo de reacción una metodología adecuada es la BHandHLYP con una base 6-311G**.

Las constantes de velocidad de las reacciones de dienos con SH•, se calcularon solamente para los conformeros *trans*. Con la misma metodología que en el caso de las reacciones con OH•, se logró reproducir muy bien el único valor experimental reportado, que corresponde a la reacción de butadieno + SH• a 298 K: la constante de velocidad teórica obtenida para esta reacción es de $6.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que concuerda perfectamente con la experimental, $9.96 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [17]. El estudio de la variación de esta constante con la temperatura permitió determinar, por primera vez, la energía de activación de la reacción de butadieno + SH• y observar que es negativa e incluso un

poco menor que la de la misma reacción con $\text{OH}\cdot$, lo cual puede tener importantes consecuencias atmosféricas en zonas en las que la concentración de H_2S es grande.

La constante de velocidad y los parámetros de Arrhenius de la reacción de isopreno con $\text{SH}\cdot$ se reportan en esta tesis por primera vez.

Se modelaron cinco mecanismos diferentes para tratar de explicar la formación de furano en la oxidación de dienos. Se logró identificar un mecanismo de reacción a partir de un hidroxialcoxi terminal, que involucra, como primer paso, la migración 1-4 de un átomo de hidrógeno, seguida de la eliminación de una molécula de agua. Los perfiles de energía libre del mecanismo propuesto muestran que la reacción puede ocurrir siempre y cuando los intermediarios no se estabilicen por colisiones, por lo cual se concluye que el rendimiento de furanos debe depender de la presión. Efectivamente, la aparente discrepancia entre los resultados experimentales de Atkinson et al. (que observaron 5% de 3-metilfurano a 740 Torr) y los de Gu et al. (que obtuvieron 7.5% a 10 Torr) se explica si la formación de los furanos disminuye con la presión.

El trabajo de investigación realizado en esta tesis sugiere varias líneas de investigación a futuro. Algunas de éstas se enumeran a continuación:

- La determinación del mecanismo de reacción de dienos con el radical $\text{NO}_3\cdot$ para la formación de furanos, que se observan experimentalmente en una proporción mayor que en la reacción con $\text{OH}\cdot$.
- El estudio de las reacciones del radical mercapto y metil mercapto con alquenos y otros compuestos orgánicos volátiles.
- El estudio de las reacciones de la adición directa del radical $\text{Cl}\cdot$ a isopreno y butadieno, y la determinación de sus constantes de velocidad. Estas reacciones son importantes en regiones marinas y pueden contribuir significativamente a la química de la troposfera a nivel global.
- En colaboración con la Universidad de Florida se está estudiando la reacción de hexaclorobutadieno con $\text{OH}\cdot$.

8. BIBLIOGRAFIA

1. Simpson, D., Guenther, A., Hewitt, C. N., Steinbrecher, R., *J. Geophys. Res.*, **1995**, 100, 2287.
2. Shallcross, D. E., Wang, K. Y., Gray, D.J., Prince, C. S., Rivett, A. C., Monks, P. G., Pyle, J. A., *A Changing Atmosphere. Proceedings of the Eighth European Symposium, of the Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants; Joint Research Centre of the European Commission; Environment Institute Ispra, Italy* **2001**.
3. Geiger, H., Barnes, I., Bejan, I., Benter, T. y Spittler, M., *Atmos. Environ.* **2003**, en prensa.
4. Clean Air Act Amendments (US EPA), **1990**.
5. Tuazon, E. C., Alvarado, A., Aschmann S. M., Atkinson, R. y Arey, J., *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 3586.
6. Liu, X., Jeffries, H. E., Sexton K. G., *Atmos. Environ.*, **1999**, 33, 3005.
7. Neeb P. y Moortgat, G. K., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 9003.
8. Paulson, S. E., Fenske, J. D., Sen, A. D. y Callahan T. W., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 2050.
9. Fenske, J. D., Hasson, A. S. Paulson, S. E., Kuwata, K. T., Ho, A. y Houk, K. N., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 7821.
10. Khamaganov, V. G. y Hites, R. A., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 815.
11. Zhang, D. y Zhang R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2692.
12. Ragains, M. L. y Finlayson-Pitts B. J., *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 1509
13. Bedjanian, y., Laverdet, G. y Bras L., *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 953.
14. Suh, I. y Zhang, R., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 204, 28.
15. Berndt, T. y Böge, O., *Int. J. Chem. Kin.*, **1997**, 29, 755.
16. Tiee, J. J., Wampler, F. B. Olderborg, R., C. y Rice, W. W., *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, 82, 80.
17. Perner V. D. y Franken T., *Physikalische Chemie.*, **1969**, 17, 897.
18. Sillman, S., Logan, J. A. y Wofsy, S. C., *J. Geophys. Res.*, **1990**, 95, 1837.
19. Carter, W. P., Atkinson, R., *Int. J. Chem. Kin.*, **1996**, 28, 497.

20. McGivern, W.S., Suh, I. A., Clikenbeard, A. D., Zhang, R., North, S. W., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 6609.
21. Kroll, J. H., Sahay, S. R., Anderson, J. G., Demerjian, K. L., Donahue, N. M., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 4446.
22. Francisco-Márquez M., *Tesis de Maestría*, Universidad Autónoma Metropolitana, México, **2002**.
23. Zimmerman, P. R.; Greenberg, J.P. y Westberg, C. E., *J. Geophys. Res.*, **1988**, 93, D2, 1407, 1408.
24. Lamb, B.; Westberg, H. y Allwine, G., *J. Geophys. Res.*, **1995**, 90, D1, 2380-2384.
25. Lerda, M., Keller, M., *Plant Cell and Environment*, **1997**, 20(5), 569.
26. Guenther, A.; Hewitt, C. N.; Erickson, D.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley P.; Kliger, L.; Lerda, M.; Mckay, W. A.; Pierce, T.; Sholes, B.; Steinbrecher, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J.; Zimmerman, P., *J. Geophys. Res.*, **1995**, 100, 8873.
27. Isoprene CAS No. 78-79-5. First Listed in the Ninth Report on Carcinogens.
28. Ozono en la contaminación del aire, Acad. Ing. Quím. Burastero J. J. *Centro de investigaciones Tecnológicas ANCAP*.
29. Norma Oficial Mexicana.
30. Tuazon, E. C., Atkinson, R., *Int. J. Chem. Kin.*, **1990**, 22, 1221.
31. Gutbrod, R., Kraka, E., Schindler, R. N. y Cremer, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7330.
32. Kroll, J. H., Clarke, J. S., Donahue, N. M. Anderson, J. G. y Demerjian, K. L., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 1554.
33. Liu, A., Mulac, W. A. y Jonah, C. D., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 131.
34. Francisco-Márquez M., Alvarez-Idaboy, J. R., Galano A. y Vivier-Bunge, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 1393.
35. Stevens, P. S., L'Esperance, D., Choung, B.; Martin, G. *Int. J. Chem. Kin.*, **1999**, 31, 637.
36. Atkinson, R.; Perry, R. A., and Pitts, J. N., *J. Chem. Phys.*, **1977** 66, 3170.
37. Alvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N., Vivier-Bunge, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3715.

38. Stevens, P. S., Seymour, E., Li, Z. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5989.
39. Jenkin, M. E., Hayman, G. D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 1911.
40. Lei, W., Zhang, R., McGivern, W. S., Derecskei-Kovacs, A., North, S. W., *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 326, 109.
41. Lei, W., Derecskei-Kovacs, A., Zhang, R. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 5354.
42. Lei, W., Zhang, R., McGivern, W. S., Derecskei-Kovacs, A., North, S. W., *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 471.
43. Truhlar, D. G., Garret, B. C., Klippenstein, S. J., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 12771.
44. Atkinson, R., *Int. J. Chem. Kin.* **1997**, 29, 99.
45. Atkinson, R. y Aschmann, S. M., *Int. J. Chem. Kin.* **1989**, 21, 594.
46. Kurbanov, M. A., Mamedov, Kh. F., *Kinetics and Catalysis*, **1995**, 36 (4), 455.
47. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schelegel, H. B., Scuseria, B., G., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V., G., Montgomery, J. A., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprinch, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Karkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennuncci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, G., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ciolowski, J., Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Geomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T. A., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Gonzalz, V., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Che, W.; Wong, M. W., Andres, J. L., Head-Gordon, M., Replogle, E. S., Pople, J. A., Gaussian98, (Revision A. 1); Gaussian, Inc.; Pittsburgh, PA, **1998**.
48. Aprà, E., Windus, T.L., Straatsma, T.P., Bylaska, E.J., de Jong, W., Hirata, S., Valiev, M., Hackler, M., Pollack, L., Kowalski, K., Harrison, R., Dupuis, M., Smith, D.M.A, Nieplocha, J., Tipparaju V., Krishnan, M., Auer, A.A., Brown, E., Cisneros, G., Fann, G., Früchtl, H., Garza, J., Hirao, K., Kendall, R., Nichols, J., Tsemekhman, K., Wolinski, K., Anchell, J., Bernholdt, D., Borowski, P., Clark, T., Clerc, D., Dachsel, H., Deegan, M., Dyall, K., Elwood, D., Glendening, E., Gutowski, M., Hess, A., Jaffe, J., Johnson, B., Ju, J., Kobayashi, R., Kuttel, R.,

- Lin, Z., Littlefield, R., Long, X., Meng, B., Nakajima, T., Niu, S., Rosing, M.; Sandrone, G.; Stave, M., Taylor, H., Thomas, G., van Lenthe, J., Wong, A., Zhang, Z., *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.6* (2004), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.
49. Hartree, D. R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1928**, 24, 89, 11,426,
50. Slater, J. C., *Phys. Rev.*, **1929**, 34, 1293.
51. Slater, J. C., *Phys. Rev.*, **1929**, 35, 210., Fock, V., Z., *Physik*, 1930, 61, 126., Hartree, D., R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1927**, 24, 89.
52. Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, 69.
53. Moller, C. y Plesset M., S., *Phys., Rev.*, **1934**, 46, 618.
54. Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, 69.
55. Parr, R. G., Yang, W., *Density-Functional Theory of atoms and Molecules*, Oxford, New york, **1980**.
56. Hohenber, P., Khon, W., *Phys. Rev. A.*, **1964**, 136, B864.
57. Kohn, W., Sham, L. J., *Phys. Rev. A.*, **1965**, 140, A1133.
58. Becke, *J. Chem.*, **1993**, 98, 1372.
59. Slater, J. C., *Quantum Theory of Molecular and Solids*. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids. McGraw-Hill, New York, **1974**.
60. Becke, A. D., *Phys. Rev.*, **1998**, 38, 3098.
61. Lee, C., Yang, W., Parr, R., G., *Phys. Rev.*, **B, 1998**, 37, 785.
62. Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H., Preuss, H., *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157, 200.
63. Dunning, Jr., T. H., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007; Kendall, R. A.; Dunning, J.; T: H: Harrison, R. J., *J. Chem. Phys.* **1992**, 96. 6796.
64. Sosa, C., Schlegel, H. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1986**, 109, 14.
65. Sekuřak, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem A* **1998**, 102, 1583.
66. Levine, I., N., *Molecular Spectroscopy.*, John Wiley and Sons, United State of America, **1975**.
67. Finlayson-Pitts, J. N. Jr. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley and Sons, Inc. New York, **1986**.
68. Singleton, D, L.; Cvetanovic, R. J. *J. Amer. Chem.*, **1998**, 19, 1039.

69. Mozurkewich, M., y Benson, S. W., *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 6429.
70. Mozurkewich, M.; Lamb, J. J., y Benson, S. W., *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 6435.
71. Zellner, R. y Lorenz, K., *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 984-989.
72. Eyring, H., *J. Phys. Chem.*, **1935**, 3, 107.
73. Evans, M. G., Polanyi, M., *Trans Faraday Soc.*, **1935**, 31, 875.
74. Pilling, M., J., y Seakins, P., W., *Reaction kinetics*, Oxford University Press, **1999**.
75. Moelwyn-Hughes, E., A., *Physical Chemistry*, Pergamon Press, **1996**.
76. McQuarrie, D., A., *Statistical Thermodynamics*, Harper & Row, 1973
77. Pitzer, K. S., Gwinn, W. D., *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 428.
78. McClurg, R. B., Flaga, R. C., Goddard, III, W. A., *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 6675.
79. Traetteberg, D. L., Paulen, G. y Civin, J. S., *J. Mol. Struct.*, **1984**, 116, 141.
80. Paulson, S. E.; Seinfeld, J. E. *J. Geophys. Res.* **1992**, 97, 20703.
81. Atkinson, R., Aschmann, S. A., Tuazon, E. C., Arey, J. y Zielinska, B., *Int. J. Chem. Kin.*, **1989**, 21, 593.
82. Rasmussen, R. A., y Khalil M. A, K. *J. Geophys. Res.*, **1988**, 93, D2, 1417.
83. Dibble, T. S., *J. Phys. Chem. A* **2002**, 21, 594.
84. Park, J., Jongsma, C. G., Zhang, R., y North, S. W.; *Phys Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 3638.
85. Squillacote, M. E., Sheridan, R. S. Chapman, O. L. y Anet, F. A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 3657.
86. Dzhessati, S, Kyazimova A.R., Tyulin V. I. Pentin, Y. A. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. E Khim.*, **1968**, 5, 19.
87. Mui, P.W. Grunwald, E. *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 6240.
88. Smith, WB, Massingill, J.L., *J Am Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4301.
89. Lipnick, R.L. Garbisch E. W. *J Am Chem. Soc.*, **1973**, 95, 6370.
90. Sun Y., P., Sears D.F., Saltiel J., *J Am Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6277
91. Uc, V. H., García-Cruz, I., Hernández-Laguna, A., Vivier-Bunge, A. *J. Phys. Chem. A* **2000**; 104; 7847, Uc, V.H., García-Cruz, I., Vivier-Bunge, A. *Quantum Systems in Chemistry and Physics Vol. 2: Advanced Problems and Complex Systems*, Kluwer Academic Publishers: Great Britain, **2000**, p. 241.

92. Díaz-Acosta, I., Alvarez-Idaboy, J. R., Vivier-Bunge, A. *Int. J. Chem. Kin.* **1999**, 31, 29.
93. Ducan, W.T., Bell, R. L., Truong, T. N., *J. comp Chem.*, **1998**, 19, 1039.
94. Francisco-Márquez M., Alvarez-Idaboy, J. R., Galano A. y Vivier-Bunge, A., *Phys. Chem. Chem. Phys*, **2004**, 6,2237.
95. Gu, C., Rynard, C. M., Hendry, D. G. y Mill T., *Environ. Sci. Technol.*, **1985**, 19, 151.
96. Császár, A. G., Leininger, M. L., Burcat, A., *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2061.
97. NIST, *Chemical kinetics Database on the web*.
98. http://ujed.com.mx/varios/curso_forestales/normas_oficales/STPS/NOM-010-STPS-1999.doc
99. Hynes, A. J., Wine, P. H., *Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Gaseous Sulfur Compounds in Gas-Phase Combustion Chemistry*, Gardiner, W. C., Ed., Springer-Verlag, New York, **2000**.
100. Seinfeld, J. H., *Environmental and Energy Engineering* **2004**, 50 (6), 1097.
100. Holland, D. M., De Oliveira, V., Cox, L. H., y Smith, R. L., *Environmetrics* **2000**, 11, T., H., Peterson, J., K., y Wilson, A., K., *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114 (21)373.
101. Fritz, M., y Bachofen, R., *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **2000**, 28 (4), 185
102. Tsuji, T., *A&A* **1973**, 23, 411.
103. Yamamura, I., Kawaguchi, K. y Ridgeway, *Astrophys. J.* **2000**, L33, 528.
104. Berdyugina S. V. y Livingston. W.C., *A&A* **2002**, 387, L9.
105. Tyndall, G. S. y Ravishankara, A. R., *Int. J. Chem. Kin.* **1991**, 23, 483.
106. Geoffrey, S. T. y Ravishankara A. R., *Int. J. Chem. Kin.*, **1991**, 23, 483.
107. Balla, R.J., Weiner, B.R., Nelson, H. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987** 109, 4804.
108. Atkinson, R., Aschmann, S. M., *Int. J. Chem. Kin.*, **1984**, 16, 1175.
109. Dunning., T., H., Peterson, J., K., y Wilson, A., K., *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114 (21), 9244.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00019

MECANISMOS DE LA OXIDACION
TROPOSFERICA DE DIENOS

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 6 del mes de octubre del año 2006 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA
- DR. JUAN RAUL ALVAREZ IDABOY
- DR. MINHUY HO NGUYEN
- DR. FRANCISCO MENDEZ RUIZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)
DE: MISAELA FRANCISCO MARQUEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES



Casa abierta al tiempo

MISAELA FRANCISCO MARQUEZ
FIRMA DE LA ALUMNA

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERÓNICA MEDINA BANUELOS

PRESIDENTE

DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN
ESPINOSA

VOCAL

DR. JUAN RAUL ALVAREZ IDABOY

VOCAL

DR. MINHUY HO NGUYEN

SECRETARIA

DR. FRANCISCO MENDEZ RUIZ