



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

**APLICACIÓN DE MÉTODOS DE
ORBITALES MOLECULARES AL ESTUDIO
DE LA OXIDACIÓN TROPOSFÉRICA DE
PARAFINAS E HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS**

Tesis que presenta
Isidoro García Cruz
para obtener el grado de
Doctor en Ciencias
Diciembre, 1999

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**APLICACIÓN DE MÉTODOS DE
ORBITALES MOLECULARES AL ESTUDIO
DE LA OXIDACIÓN TROPOSFÉRICA DE
PARAFINAS E HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS**

Tesis que presenta
Isidoro García Cruz
para obtener el grado de
Doctor en Ciencias
Diciembre, 1999

Revisado por:

Dra. Ana María Vivier (UAM-I)
Director de tesis

Dr. Rodolfo Esquivel Olea (UAM-I)
Presidente

Dr. Marcelo Galván Espinoza (UAM-I)
Secretario

Dra. María Esther Ruiz Santoyo (IMP)
Vocal

Dr. Salvador Cruz Jiménez (UAM-I/IMP)
Vocal

Dr. Miguel Castro Martínez (UNAM)
Vocal

Este trabajo de tesis se desarrolló en el Area de Química Cuántica del Departamento de Química de la UAM Iztapalapa, bajo la dirección de la Dra. Ana María Vivier, en coordinación con la Dra. María Esther Ruiz del Instituto Mexicano del Petróleo.

A María del Carmen mi esposa, por todo el amor que me ha brindado,

A Juanito mi hijo, que es mi alegría y la razón de mi existencia,

A mis padres, hermanos y sobrinos, con quienes siempre estoy en deuda,

...gracias, muchas gracias.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la Dra. Annik Vivier Jegoux, todo el tiempo, el esfuerzo y la dirección siempre adecuada de este trabajo. Gracias Annik, porque a fuerza de entenderme ayudaste a superarme.

Un especial agradecimiento a mis amigos, los Profesores, Pancracio Palting, Alfonso Hernández Laguna y Raúl Álvarez-Idaboy, por toda la ayuda que me brindaron durante el desarrollo de mi tesis.

Mi más sincero reconocimiento y agradecimiento al Dr. Rodolfo Esquivel Olea, Dr. Marcelo Galván Espinoza, Dr. Salvador Cruz Jiménez, Dr. Miguel Castro Martínez y a la Dra. María Esther Ruíz Santoyo, por la revisión, comentarios y sugerencias que han hecho a este trabajo. Gracias.

Quiero agradecer a todo el personal del área de Química Cuántica de la UAM Iztapalapa, todo el apoyo que me han brindado.

Hago patente mi agradecimiento al Instituto Mexicano del Petróleo, por las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

También quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología el apoyo económico que me ha brindado.

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCION	8
OBJETIVO	13

CAPITULO 1

CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

1.1 La atmósfera terrestre	14
1.2 Hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles (COV)	16
1.3 Generalidades de los óxidos de nitrógeno (NO _x)	17
1.4 Esmog fotoquímico	17
1.5 Química y foto-química atmosférica	19
1.6 COV en la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México	20
1.7 Descripción general de los modelos de calidad del aire	24
1.7.1 Modelos de caja	25
1.7.2 Modelos Airshed	26
1.7.2.1 Modelo Euleriano o de malla	26
1.7.2.2 Modelo Lagrangiano o de trayectoria	27
1.8 Reactividad relativa de los COV para formar ozono	28

CAPITULO 2

ANTECEDENTES TEORICOS Y EXPERIMENTALES

2.1 Reacciones atmosféricas de parafinas	31
2.2 Reacciones atmosféricas de compuestos aromáticos	33
2.3 Estudios teóricos para reacciones de parafinas	37
2.4 Estudios teóricos de radicales peroxilo RO ₂ • de las parafinas	42
2.5 Estudios teóricos para reacciones de compuestos aromáticos	43
2.6 Estudios experimentales de compuestos aromáticos	44

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

REACCIONES DE OXIDACIÓN DE LAS PARAFINAS

3.1. Reacción de abstracción de hidrógeno de parafinas por el radical OH•	46
3.2. Reacción de adición de O ₂ en los radicales R•	58

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

REACCIONES DE OXIDACIÓN DEL TOLUENO

4.1 Las reacciones del tolueno con el radical OH•	66
4.1.1 La reacción de abstracción de hidrógeno de tolueno	67
4.1.2 La reacción de adición del radical OH• al tolueno	69
4.2. La formación de radicales peroxilos aromáticos	76
4.2.1 La reacción del radical bencilo con O ₂	76
4.2.2 La reacción del radical MHCHD con O ₂	78
4.2.2.1 Radicales peroxilo	92
4.2.2.2 Radicales biciclo	94
4.2.2.2 Radicales tipo epóxido	95

CONCLUSIONES	98
---------------------	----

ANEXO 1	102
----------------	-----

ANEXO 2	123
----------------	-----

ANEXO 3	128
----------------	-----

BIBLIOGRAFIA	156
---------------------	-----

INTRODUCCION

Como consecuencia de los procesos antropogénicos y biogénicos, se emiten grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles (COV) a la atmósfera, las cuales, después de complejas transformaciones físicas y químicas, generan problemas de contaminación atmosférica, tales como, el smog fotoquímico, la lluvia ácida, la disminución de la capa de ozono en la estratosfera, así como modificaciones del clima global.

En diferentes laboratorios del mundo, desde hace más de tres décadas se han realizado una gran cantidad de estudios experimentales y teóricos para entender la física y química atmosféricas.

Debido a la complejidad de los procesos atmosféricos, se hace necesario el uso de modelos de calidad del aire basados en códigos computacionales para predecir y evaluar los efectos de las emisiones contaminantes en la atmósfera. Una faceta importante de estos modelos, son los mecanismos de reacción. Se han formulado distintos mecanismos de reacción para explicar la formación del ozono y otros compuestos químicos relacionados con el smog fotoquímico. En general estos mecanismos contienen todas las reacciones relacionadas con las especies inorgánicas de la atmósfera, y difieren unos de otros en la manera en que se expresan las reacciones de las especies orgánicas. Con el objeto de facilitar los cálculos computacionales se han elaborado mecanismos condensados, en los que se eligen especies prototipo para representar a los diferentes compuestos orgánicos, tales como parafinas, olefinas lineales y ramificadas, compuestos aromáticos, compuestos carbonilo, etc., con lo que el número de reacciones se reduce notablemente. La base de los mecanismos de reacción la constituye el acervo de datos cinéticos y de reacciones de los compuestos individuales.

En la tropósfera, las parafinas y los compuestos aromáticos reaccionan principalmente con el radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$). No obstante, es bien diferente el conocimiento que se tiene de los mecanismos de reacción de estas dos familias de compuestos. Así, mientras se han determinado con precisión la velocidad y los productos de reacción de las parafinas, sobre todo de los compuestos ligeros, se tiene una gran incertidumbre en las velocidades y productos de reacción de los compuestos aromáticos,

dada la competencia que existe entre los productos que se obtienen a consecuencia del rompimiento del anillo aromático y aquellos que permiten la conservación del mismo.

Como es bien sabido, la atmósfera de la Ciudad de México presenta un grave problema de contaminación ambiental, causada por el esmóg fotoquímico, el cual se forma fácilmente debido a las condiciones atmosféricas y meteorológicas que presenta, dicha atmósfera. Debido a que en ella se emiten grandes cantidades de emisiones antropogénicas causadas por aproximadamente 3 millones de automóviles, 300 mil industrias y las ocasionadas por las diversas actividades de los habitantes. Las emisiones más abundantes corresponden principalmente a los compuestos orgánicos volátiles (COV), monóxido de carbono (CO), y óxidos de nitrógeno (NO_x). También, en dicha atmósfera se presenta una gran cantidad de radiación solar que favorece la reacción entre los COV y los NO_x, formando de esta manera, grandes cantidades de ozono y otros oxidantes fotoquímicos.

Dado que cada compuesto orgánico que se emiten a la atmósfera, presenta un potencial diferente para formar ozono, es necesario estudiar de manera detallada, con base a su reactividad química, cual es el mecanismo de reacción que presenta cada uno de estos compuestos. Una manera adecuada para dilucidar tales mecanismos de reacción, es estudiar la reactividad química de cada compuesto, con base en los diferentes métodos de la química cuántica. En efecto, la química cuántica es una disciplina que proporciona un marco teórico y conceptual que permite interpretar la mayoría de los fenómenos de interés químico a través de la determinación de la función de onda, definida ésta por la ecuación de Schrödinger, $H\Psi = E\Psi$. No obstante que los fundamentos básicos de esta disciplina fueron desarrollados hace más de cincuenta años, es decir desde los inicios de la mecánica cuántica, su aplicación ha estado en función del desarrollo de computadoras de gran velocidad y capacidad de almacenamiento de información. Los métodos de la química cuántica fueron desarrollados inicialmente para describir propiedades de moléculas aisladas en fase gaseosa, pero actualmente existen modelos que toman en cuenta el efecto del entorno. Con el advenimiento de las estaciones de trabajo y las supercomputadoras, en las últimas décadas la química cuántica ha tenido un desarrollo vertiginoso; la validez de sus postulados ha sido probada en muchos sistemas, y se han determinado propiedades moleculares con una gran precisión, correlacionándolos con datos experimentales.

El tema original del trabajo consistió en la investigación del mecanismo de oxidación atmosférica de los compuestos aromáticos, y en particular del tolueno, ya que

este compuesto se emite directamente a la atmósfera en la combustión incompleta de los combustibles fósiles. En efecto, en el mecanismo de oxidación atmosférica los compuestos aromáticos, como el tolueno, no está bien elucidado. Se estima, que del total de carbono reaccionante, se identifica solamente el 50% en los productos que se cuantifican.

El interés por estudiar la oxidación atmosférica de los compuestos aromáticos se debe a que existe incertidumbre sobre la naturaleza y rendimiento de los productos formados en los diferentes posibles caminos de reacción, a partir de la reacción inicial con el radical OH•. En primer lugar, puede ocurrir ya sea la abstracción de un hidrógeno de la cadena lateral, o la adición directa del radical OH• al anillo aromático. Además, después de la adición, ocurre una competencia entre las rutas de reacción que favorecen el rompimiento del anillo aromático y aquellas que favorecen la conservación del mismo. No se conoce con precisión la distribución de alcoholes aromáticos (fenol, *orto*-cresol, *meta*-cresol, *para*-cresol, etc.) y reacciones subsecuentes de las rutas que permiten la conservación del anillo aromático. Tampoco se conoce cual es la distribución de los productos de reacción que se favorecen, después que el anillo aromático se fragmenta.

Iniciamos con un estudio rápido de las reacciones involucradas en el mecanismo de oxidación del tolueno propuesto por Atkinson [1], Figuras 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4 (capítulo 2), utilizando un método semiempírico, el PM3 [2].

A continuación y suponiendo que la reacción de abstracción de hidrógeno del grupo metilo del tolueno es parecida a la de abstracción de un hidrógeno de metano, estudiamos la reacción:



con una variedad de métodos de complejidad creciente [3]. Por el interés que presentó este trabajo, lo ampliamos para estudiar una serie de parafinas [4], tales como el metano, etano, propano, butano, *iso*-butano y *neo*-pentano, abstrayendo un hidrógeno primario, secundario y terciario (Capítulo 3). Las principales razones para estudiar con detalle el mecanismo de reacción de las parafinas son las siguientes:

i) El metano es un hidrocarburo poco reactivo para formar ozono, sin embargo, su concentración en la tropósfera es muy alta. Por otra parte, recientemente se ha descubierto que la concentración en la atmósfera de la Ciudad de México, de etano,

propano, y butano, es anormalmente alta, como consecuencia de la fuga y combustión incompleta del gas LP que se usa como combustible [5].

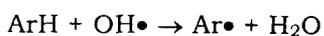
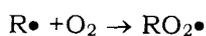
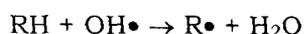
ii) El acervo de datos experimentales sobre la cinética de las reacciones de oxidación de las parafinas es muy grande y complejo de entender. Así por ejemplo, mientras se sabe que un radical secundario es más estable que un radical primario, en muchos casos un radical primario favorece más la formación de ozono que un radical secundario o terciario.

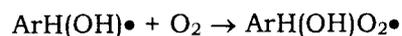
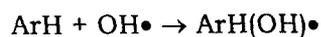
iii) De acuerdo a la relación de Arrhenius, $k = A \exp(-E_a/T)$, al graficar datos experimentales de constantes de velocidad contra el inverso de la temperatura, para las reacciones de hidrocarburos con el radical $\text{OH}\bullet$, se observa una curva característica que indica que el efecto túnel juega un papel muy importante, en estas reacciones, a temperaturas menores de 500 K.

Paralelamente, la estructura electrónica del radical bencil peroxilo obtenida con PM3 inicialmente, se confirmó con un método *ab-initio* con correlación electrónica [6], el MP2, con una base 6-31G** (Capítulo 4). Debido a que con esta base y el número de electrones de esta estructura los cálculos requieren una gran cantidad de recursos informáticos y tiempo de CPU, se probó inicialmente con un sistema más pequeño, no saturado, el alil peroxilo [7a].

Una vez que se probaron sistemas moleculares pequeños, como las parafinas y el radical alil peroxilo, se realizó un estudio muy exhaustivo de los aductos del tolueno con el radical $\text{OH}\bullet$ y la subsiguiente adición de oxígeno molecular con el fin de comparar las energías relativas de los múltiples isómeros posibles y proponer el camino más probable de reacción [7b], (Capítulo 4).

En este trabajo reportamos nuevos resultados energéticos y estructurales de los reactivos, estados de transición y productos para las reacciones de oxidación de parafinas y compuestos aromáticos siguientes:





En las dos reacciones, RH puede ser metano, etano, propano, butano, *iso*-butano y *neo*-pentano, y R• es el radical alquílico correspondiente. En las tres últimas reacciones, ArH es el tolueno, Ar• es el radical aril correspondiente, y ArH(OH)• es el radical metil-hidroxi-ciclo-hexa-dienil, (MHCHD).

Para todas estas reacciones, se estudiaron los caminos de reacción tomando en cuenta los detalles de la superficie de energía potencial. Se explicaron, en algunos casos, las energías de activación negativas, como en el caso de las reacciones de adición del O₂ al radical R• y al radical ArH(OH)•.

El contenido de la tesis se divide en cuatro capítulos. En el Capítulo 1 se describe de manera general la química y fotoquímica de la atmósfera, así como las causas principales de la contaminación atmosférica. En el Capítulo 2 se presenta una revisión sobre los estudios a nivel teórico y experimental de las reacciones de oxidación de las parafinas y los compuestos orgánicos aromáticos, que la fecha se han realizado. En los Capítulos 3 y 4, se presentan los resultados y la discusión de las reacciones de oxidación de las parafinas (Capítulo 3) y de los compuestos aromáticos (Capítulo 4), obtenidos mediante cálculos de estructura electrónica. Después de estos capítulos se presentan las conclusiones generales del trabajo. Además, se han incluido en la tesis tres Anexos. En el Anexo 1, se hace una breve descripción los principales métodos teóricos utilizados. En el Anexo 2, se describe la metodología que se usó para la realización de los cálculos estructura electrónica. En el Anexo 3, se reportan las estructuras optimizadas de los estados de transición.

OBJETIVO

El objetivo principal de este trabajo es establecer rutas de reacción que ayuden a entender el papel de los compuestos orgánicos volátiles en la química atmosférica y, en particular, en la tropósfera de la Ciudad de México, utilizando cálculos de orbitales moleculares para determinar las estructuras de mínima energía de los posibles intermediarios y las superficies de energía potencial de las reacciones.

CAPITULO 1

CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

1.1 La atmósfera terrestre

La atmósfera terrestre es una capa gaseosa que envuelve a la tierra y está compuesta de una gran variedad de moléculas en fase gas y fase líquida, principalmente de nitrógeno, oxígeno y gases nobles, cuyas concentraciones, en algunos casos, permanecen en la atmósfera por mucho tiempo. La composición del aire limpio en la tropósfera ^[8], se muestra en la Tabla 1.1

Tabla 1.1 Composición de la atmósfera de la tierra*

Especies	Concentración promedio [ppm]	Tiempo aproximado de residencia
N ₂	780840	10 ⁶ años
O ₂	209460	10 años
Ar	9340	-
CO ₂	332	15 años
Ne	18	-
He	5.2	10 años
CH ₄	1.65	7 años
Kr	1.1	-
H ₂	0.58	10 años
N ₂ O	0.33	10 años
Xe	0.09	-
H ₂ O	Variable	10 días
SO ₂	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴	40 días
NH ₃	10 ⁻⁴ – 10 ⁻³	20 días
NO+NO ₂	10 ⁻⁶ – 10 ⁻²	1 día
O ₃	10 ⁻² – 10 ⁻¹	-
HNO ₃	10 ⁻⁵ – 10 ⁻³	1 día

*La composición promedio de aire está ordenada de mayor a menor concentración.

Por otra parte, la atmósfera se divide en diferentes regiones ^[9], basándose en el perfil de temperatura y altitud. En la superficie de la Tierra hay una gran variación de temperatura con la altura. Si se considera el caso de latitudes medias, en las que la temperatura a nivel del mar es de alrededor de 290 K, se observa que a medida que la altitud se incrementa la temperatura disminuye en una proporción de 6.5 °C/km. La

región de la atmósfera que se localiza en los primeros 15 km se conoce como la tropósfera y la región donde la temperatura es mínima se conoce como tropopausa. Arriba de ésta se encuentra la estratósfera, una región donde la temperatura se eleva hasta una temperatura máxima de aproximadamente 273 K a 50 Km (en el ecuador y latitudes medias). La región de máxima temperatura se conoce como estratopausa. Posteriormente, un incremento en la altitud de 50 a 85 Km es acompañado por una disminución de temperatura de 273 a 173 K a través de la región conocida como mesósfera, hasta alcanzar una temperatura mínima a 85 Km: esta región se conoce como mesopausa. Y finalmente, un incremento en altitud genera un rápido decremento en la temperatura, en una relación de 5 °C/Km a 150 Km, a través de la región conocida como termósfera, la que se extiende hasta aproximadamente 500 Km de altura.

El perfil de temperatura está relacionado con la composición química de la atmósfera. La disminución de la temperatura con el incremento de la altitud en la tropósfera se debe a que la superficie de la Tierra se calienta por absorción de la radiación visible a longitudes de onda mayores a 300 nm. Además, hay importantes movimientos de corrientes de aire hacia arriba, de tal manera que las partículas y los contaminantes gaseosos del aire pueden ir de la superficie de la Tierra a la parte más alta de la tropósfera en un tiempo de días o meses, aunque esto está en función de las condiciones meteorológicas de cada región.

Por otro lado, en la estratósfera se llevan a cabo una serie de reacciones fotoquímicas que involucran ozono, O_3 , y las reacciones con oxígeno molecular, O_2 . El O_3 absorbe radiación solar en la región de 210 - 290 nm, mientras que el O_2 absorbe a ≤ 200 nm.

En la mesósfera la disminución de la temperatura se debe a la disminución en la concentración de ozono con la altitud, ya que esto reduce el calor liberado a través de las reacciones de fotodisociación de O_3 , O_3 con O_2 , y O_2 con oxígeno atómico.

En la termósfera la temperatura se eleva debido al aumento de la absorción de la radiación solar por el O_2 y el N_2 , a longitudes de onda menores o iguales a 200 nm, al igual que por algunas especies atómicas.

1.2 Hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles (COV)

Los hidrocarburos, son compuestos formados por átomos de hidrógeno y carbono y se clasifican de acuerdo a su grupo funcional, dentro de los cuales se reconoce la misma estructura básica y difieren por el número de átomos de carbono que contienen. De manera general, se establece que los hidrocarburos de 1 a 4 átomos de carbono se encuentran en fase gas en condiciones estándar de temperatura y presión (25 °C y 1 atmósfera), mientras que los hidrocarburos con 5 o más átomos de carbono son líquidos o sólidos bajo las mismas condiciones. La mezcla de hidrocarburos en fase gas, observada en atmósferas urbanas contaminadas, por lo general incluye compuestos que, en su forma pura, se encuentran en fase líquida o incluso en fase sólida.

Con base en diferentes estudios, se ha observado que el número de hidrocarburos presentes en la atmósfera es muy grande. En particular, en atmósferas urbanas contaminadas, se han identificado por la técnica acoplada de cromatografía de gases y espectroscopía de masas (GC/MS) cientos de hidrocarburos [10-12], entre los que se incluyen compuestos orgánicos de diferentes familias tales como: parafinas, olefinas, aromáticos, y compuestos orgánicos clorados y oxigenados. Estos últimos requieren, para su medición y análisis, de métodos analíticos como la cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC). A todos estos compuestos, en conjunto, se les conoce como compuestos orgánicos volátiles (COV).

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos [13], define a los COV como compuestos orgánicos que tienen una presión de vapor mayor de 0.1 mmHg a 25°C y que contienen en su estructura molecular desde 2 hasta 14 átomos de carbono. También, se define a los COV como compuestos orgánicos que, al reaccionar con los óxidos de nitrógeno en presencia de la radiación ultravioleta, forman oxidantes fotoquímicos como el ozono, aldehídos, peroxiacetilnitratos, etc. La volatilidad de los hidrocarburos depende del número de átomos de carbono que contengan y de la temperatura ambiente a la cual están expuestos. El metano es el hidrocarburo más simple y es el hidrocarburo que se encuentra en mayor concentración en la atmósfera, pero su contribución para formar ozono y otros oxidantes fotoquímicos es pequeña por lo que no se considera como un compuesto orgánico volátil.

1.3 Generalidades de los óxidos de nitrógeno (NO_x)

Los óxidos de nitrógeno (NO_x), son compuestos que contienen en su estructura molecular átomos de nitrógeno y oxígeno. Son el óxido nítrico (NO), el dióxido de nitrógeno (NO₂), el óxido nitroso (N₂O), el tetraóxido de nitrógeno (N₂O₄) y el pentóxido de nitrógeno (N₂O₅). En este grupo también se incluyen otros compuestos tales como, los ácidos nitroso, HNO₂, nítrico, HNO₃, y peroxinitrico, HO₂NO₂. Sin embargo, por su alta concentración en la atmósfera y su gran reactividad química, solo se considera como NO_x la suma de los dos primeros óxidos de nitrógeno [14], debido a que ellos constituyen más del 98 % de esta mezcla. La principal fuente de emisión de los NO_x en atmósferas urbanas y limpias son los procesos de combustión incompleta de combustibles fósiles, ampliamente utilizados en automóviles, industrias, centrales termoeléctricas, sistemas de calentamiento residencial, etc. El NO es la especie dominante producida en los procesos de combustión, constituye aproximadamente el 95% del total de NO_x. Esto es consecuencia del uso desmedido de combustibles fósiles y del desgaste de las máquinas, que favorece procesos de combustión incompleta.

Si la combustión fuera completa únicamente se formaría CO₂ y el H₂O, de acuerdo a la reacción (1.1):



1.4 Esmog fotoquímico

La palabra esmog se deriva de *smoke* (humo) y *fog* (niebla). El esmog fotoquímico se refiere a la formación de oxidantes fotoquímicos producidos por las reacciones químicas entre los hidrocarburos y los NO_x iniciadas con la radiación solar, en la troposfera. El proceso de producción de ozono involucra cientos de reacciones químicas que ocurren simultáneamente. El esmog fotoquímico fue observado por primera vez en 1944 [15], en la Ciudad de Los Angeles, EUA. Este esmog es diferente al observado en Londres, Inglaterra, a finales de 1952, el cual se caracterizó por el alto contenido de SO₂ y materia particulada [16]. En los años recientes, otras ciudades con una gran densidad de población como México D. F., Denver, Tokio, Roma y Atenas presentan grandes problemas de contaminación ambiental por ozono [17].

La formación del esmog fotoquímico en la tropósfera se inicia con la fotólisis del NO₂ en presencia de radiación ultravioleta en el intervalo de 300 a 420 nm. La fotodisociación del NO₂ es muy rápida, en condiciones de radiación ultravioleta con un ángulo zenital de 40°, por lo que la concentración de NO₂ se reduce a la mitad en menos de dos minutos. En la troposfera esta reacción se lleva a cabo por medio del ciclo fotoestacionario de NO₂:



donde M es una molécula que favorece los choques por colisión entre las moléculas.

Como se observa, la fotólisis del NO₂ produce oxígeno atómico en su estado fundamental, el triplete ³P, que al reaccionar con O₂ constituye el mecanismo principal para la producción de O₃ en la tropósfera. 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 el O₃ para generar NO₂ y esta última reacción cierra el ciclo fotoestacionario de NO, NO₂ y O₃.

En atmósferas que contienen únicamente NO y NO₂, las reacciones que controlan las concentraciones de estos contaminantes son las reacciones que van de la (1.2) a la (1.4), anteriormente establecidas. 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 tiempo cortos (~ 10 minutos), el flujo puede ser considerado constante, en cuyo caso la velocidad de la reacción (1.2), puede ser expresada como:

$$\text{velocidad} = k_{1,2}[\text{NO}_2] \quad (1.5)$$

donde k_{2,2} es una función de la hora del día. Si se considera la cinética de un sistema en el que las reacciones (1.2), (1.3) y (1.4) son las únicas que tienen lugar, y bajo la suposición de que se conocen las concentraciones iniciales de NO y NO₂, en un reactor de volumen y temperatura constantes, se tiene que:

$$d[\text{NO}_2]/dt = - k_{2,2}[\text{NO}_2] + k_{2,4}[\text{O}_3] [\text{NO}] \quad (1.6)$$

donde $k_{1.2}$ corresponde a la velocidad de reacción del O_3 de acuerdo a la ecuación (1.4).

Considerando la concentración de O_2 como constante, hay cuatro especies en el sistema: NO_2 , NO , O y O_3 . Para cada una de estas especies se pueden escribir sus ecuaciones cinéticas. Si $k_{2.3}$ es la velocidad de reacción asociada a la ecuación (1.3), para la concentración de oxígeno, se tiene:

$$d[O]/dt = k_{2.2}[NO_2] - k_{2.3}[O][O_2][M] \quad (1.7)$$

El oxígeno atómico es tan reactivo que desaparece en la reacción (1.3) tan rápido como se forma en la reacción (1.2). De esta manera es posible utilizar la aproximación del estado pseudo estable, por lo que la velocidad de formación es exactamente igual a la velocidad de desaparición:

$$k_{1.2}[NO_2] = -k_{1.3}[O][O_2][M] \quad (1.8)$$

y la concentración de O en el estado estacionario, se expresa como:

$$[O] = k_{1.2}[NO_2]/k_{1.3}[O_2][M] \quad (1.9)$$

La concentración de O_3 en estado fotoestacionario es:

$$[O_3] = k_{1.2}[NO_2]/k_{1.4}[NO] \quad (1.10)$$

De acuerdo a la última ecuación se observa que la concentración de $[O_3]$ depende de la relación $[NO_2]/[NO]$ para cualquier valor de $k_{2.2}$. El valor máximo de $k_{2.2}$ depende de la latitud, época del año y hora del día.

1.5 Química y foto-química atmosférica

La energía de un fotón para las regiones ultravioleta (UV) y visible (VIS), es del orden de magnitud de los calores de formación o cambios de entalpías de las reacciones químicas incluyendo aquellas en que una molécula diatómica se disocia en átomos. Para la disociación del oxígeno molecular, se necesita un cambio de entalpía de 495 KJ mol^{-1} , de acuerdo a la reacción (1.11):



(1.11)

Cuando una reacción se inicia por medio de la radiación, se dice que ésta es una reacción fotoquímica. En el caso anterior, el oxígeno molecular sufre una descomposición fotoquímica a través de una reacción de fotólisis. Las moléculas que absorben luz no retienen más de 10^{-12} s el exceso de energía que les concede un fotón, dado que en una pequeña fracción de segundo pueden reaccionar fotoquímicamente o disipar esta energía a través de colisiones o choques con otras moléculas [17]. Muchas de las reacciones que se llevan a cabo en la tropósfera se inician por reacciones fotolíticas.

Con radiación ultravioleta, los contaminantes atmosféricos se fotolizan y fragmentan produciendo átomos, iones y radicales libres, o bien en algunos casos sólo se excitan cambiando su reactividad química. La atmósfera actúa como un filtro de radiación de onda corta, ya que las especies que la constituyen absorben radiación en onda corta. La fotoquímica de la troposfera está dominada por especies como: O_3 , NO_2 , SO_2 y formaldehído, HCHO , las cuales absorben radiación ultravioleta.

1.6 COV en la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM)

La ZMCM, abarca una superficie de 2346 km² y en ella habitan aproximadamente 18 millones de personas. Todos los días se vierten a la atmósfera las emisiones de aproximadamente 3 millones de automóviles, 300 mil industrias y las ocasionadas por las diversas actividades de los habitantes. Las emisiones más abundantes corresponden a procesos de combustión incompleta que generan principalmente monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles. Estos últimos llegan también a la atmósfera a través de emisiones biogénicas y por evaporación de combustibles y disolventes.

En la atmósfera de la Ciudad de México las concentraciones atmosféricas de CO, O_3 y NO_x son indicadores de la calidad del aire, por ello en la ZMCM se han medido desde 1986 mediante la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) que actualmente administra el Gobierno de la Ciudad. A pesar de que los COV son precursores en la formación del ozono, no es fácil establecer un criterio que relacione su concentración en la atmósfera con la formación de ozono, debido a que cada especie individual presenta una reactividad química atmosférica diferente. Sin embargo, la determinación tanto de las concentraciones totales de COV como la concentración de las especies individuales es

de gran utilidad para la planeación de estrategias de control de emisiones de COV de diferentes fuentes de emisión.

La red automática de monitoreo atmosférico cuenta con 25 estaciones distribuidas estratégicamente en la ZMCM ^[18]. En esta red de monitoreo se miden ozono, monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre, hidrocarburos no metánicos, y ciertos parámetros meteorológicos: velocidad y dirección del viento, humedad relativa y temperatura (Tabla 1.2). Sin embargo, no todos los contaminantes y parámetros meteorológicos se miden en todas y cada una de las 25 estaciones. Así, el SO₂ es el contaminante que más se mide (17 estaciones), mientras que el H₂S solo se mide en 2 estaciones. El O₃, CO, NO₂ y NO_x se miden en 12, 15, 11 y 11 estaciones respectivamente. Cabe señalar, que aunque los hidrocarburos son precursores importantes de ozono, como se ha establecido anteriormente, éste es uno de los contaminantes que menos se mide, ya que solo se hace en tres estaciones (Tlalnepantla, La Merced y Pedregal).

Además de esta red que mide ozono y sus precursores, existe la red manual de monitoreo atmosférico que consta de 19 estaciones (Tabla 1.3) y mide de manera intermitente la concentración de partículas suspendidas totales (PST), y la concentración de partículas cuyo diámetro es menor a 10 µm (PM₁₀).

Los datos que se obtienen de la red manual complementan las mediciones de la red automática de monitoreo, aunque la frecuencia de medición es menor (una muestra cada seis días aproximadamente), debido a que la técnica de muestreo implica dedicar mayor tiempo de trabajo de laboratorio. Cabe señalar que la red manual, además de medir la concentración de PST y PM₁₀, también puede medir la concentración de plomo, cobre, fierro, cadmio, níquel, cobalto, zinc, nitratos y sulfatos. En la red manual de monitoreo, es posible realizar muestreos programados de otros contaminantes atmosféricos, como los aldehídos, para los que no existe una metodología continua de monitoreo. La Tabla 1.4 describe la metodología de muestreo y análisis de los contaminantes medidos por la RAMA.

Para efectos de control y garantía de calidad del sistema de mediación de la RAMA, esta cuenta con un laboratorio de calibración y certificación único en América Latina, en el que sus equipos de medición son sometidos a pruebas de funcionalidad, eficiencia y confiabilidad, a través de un programa de control y garantía de calidad coordinado entre el gobierno de la Ciudad de México y la EPA. No obstante, la red de monitoreo ambiental

que opera en la Ciudad de México difícilmente cumple con los requerimientos mínimos para generar información necesaria para un modelo de dispersión tridimensional que simule la evolución temporal y espacial de contaminantes fotoquímicos. Por esta razón, desde 1992 a la fecha, el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) junto con la EPA y las autoridades ambientales en México han realizado diferentes campañas de medición de hidrocarburos en el aire, recolectando muestras en canisteros o contenedores metálicos, siguiendo la metodología TO14 de la EPA [13]. Las campañas de monitoreo se han realizado en el mes de marzo, debido a que en este mes es cuando se presentan los más graves episodios de ozono. También se han realizado muestreos adicionales en el mes de noviembre con objeto de comparar los resultados entre las diferentes estaciones del año (Tabla 1.5).

Tabla 1.2 Estaciones de monitoreo ambiental de ozono y sus precursores.

No	^a Ca.	Localización	Zona	SO ₂	O ₃	CO	NO ₂	NO _x	H ₂ S	^b HCM	^c Me.	Total
1	Z	Lagunilla	C		X	X						2
2	E	Vallejo	NO	X								1
3	S	Sta. Ursula	SO	X								1
4	B	Tacuba	NO	X			X	X	X		X	5
5	G	ENEP-Acat	NO	X			X	X			X	4
6	M	Los Laureles	NE	X								1
7	H	La Presa	NE	X								1
8	J	La Villa	NE	X								1
9	N	San Agustín	NE	X	X		X	X			X	5
10	C	Azcapotzalco	NO	X	X							2
11	F	Tlalnepantla	NO	X	X	X	X	X		X	X	7
12	L	Xalostoc	NE	X	X	X	X	X			X	7
13	X	La Merced	C	X	X	X	X	X	X	X	X	8
14	T	Pedregal	SO	X	X	X	X	X		X	X	7
15	Q	C. Estrella	SE	X	X	X	X	X			X	7
16	U	Plateros	SO		X	X	X	X			X	5
17	Y	Hangares	C	X	X		X	X			X	6
18	P	UAM-Izt.	SE		X	X						2
19	K	Aragón	NE	X		X						2
20	O	Neza	NE	X		X						2
21	D	I.M.P.	NO			X						1
22	W	B. Juárez	C			X	X	X				3
23	R	Taxqueña	SE		X	X						2
24	V	Insurgentes	C			X						1
25	A	Cuitláhuac	NO			X						1
				17	12	15	11	11	2	3	10	

^a Caseta, ^b Hidrocarburos no metánicos, ^c Parámetros Meteorológicos

Como se observa en la Tabla 1.5, la concentración promedio de COV en la ZMCM es alta. Cabe señalar que, estas concentraciones varían de acuerdo a la época del año. Así, en primavera (mes de marzo) se observan las concentraciones más altas mientras que

en otoño (mes de noviembre) estas disminuyen. Una razón podría ser, el cambio de combustible que se usa en estas dos diferentes épocas de año.

Tabla 1.3 Estaciones de monitoreo ambiental para partículas suspendidas.

No	Caseta	Localización	Zona	PST	PM ₁₀	Total
1	PO	Portales	CE			
2	PD	Pedregal	SO	X	X	2
3	FA	Felipe Angeles	SO			
4	TX	Taxqueña	SE			
5	ES	Cerro de la Estrella	SE	X	X	2
6	VC	Vicentina	SE		X	
7	NT	Neza	SE		X	1
8	AP	Aeropuerto	NE	X		1
9	VER	Fray Bernardino	SE			
10	MU	Museo de la Ciudad de México	CE			
11	MC	La Merced	SE	X	X	2
12	CFE	Museo Tecnológico	SO			
13	LO	Lomas	SO			
14	SH	Secretaría de Hacienda	NO			
15	TL	Tlanepantla	NO	X	X	2
16	VI	La Villa	NE		X	1
17	XA	Xalostoc	NE	X	X	2
18	LP	La Presa	NE	X		1
19	CHA	Chapingo	NE			

Tabla 1.4 Parámetros y equipos de monitoreo utilizados por la RAMA

Parámetro	Equipo de monitoreo
Partículas	Dispersión Lumínica
SO ₂	Fluorescencia UV pulsante
CO	Absorción IR con filtro gaseoso de correlación
O ₃	Fotometría ultravioleta
Oxidos de Nitrógeno	Quimiluminiscencia en fase gaseosa
H ₂ S	Fluorescencia UV pulsante
HCNM	Fotoionización ultravioleta
Humedad relativa y temperatura	Capacitor de película delgada de polímero/termisor
Velocidad y dirección del viento	Veleta y anemómetro convencional

En términos generales se observa que, la concentración promedio de parafinas es muy alto, del orden de 2 ppbC (partes por billón de Carbono), mientras que la concentración de compuestos oxigenados y halogenados es baja. La concentración de compuestos aromáticos y alquenos es parecida y oscila entre 0.4 y 0.8 ppbC.

La concentración de compuestos desconocidos es de alrededor de 0.2 ppbC. Por cierto, estos compuestos se refieren a compuestos orgánicos no identificados por las técnicas de análisis empleadas en el protocolo T014 de la EPA, la cromatografía de gases acoplada a la espectroscopía de masas (GC/MS).

Tabla 1.5 Concentración de COV en ppbC medidos de 6:00 a 9:00 horas en la ZMCM^a.

GRUPO	Mar-92	Mar-93	Nov-93	Nov-94	Mar-95	Nov-95	Mar-96
Alcanos	1.997	2.764	2.512	1.74	1.736	1.524	1.875
Aromáticos	0.614	0.754	0.815	0.557	0.437	0.48	0.568
Alquenos	0.409	0.448	0.448	0.322	0.319	0.33	0.394
Desconocidos	0.22	0.318	0.215	0.271	0.316	0.225	0.315
Acetileno	0.113	0.169	0.133	0.112	0.137	0.133	0.15
Oxigenados	0.049	0.091	0.063	0.061	0.054	0.038	0.043
Halogenados		0.025	0.043	0.059	0.04	0.028	0.041
COV Totales	3.402	4.569	4.229	3.122	3.039	2.758	3.386

^aFuente: Laboratorio de química ambiental del IMP

1.7 Descripción general de los modelos de calidad del aire

Los modelos de calidad del aire, se basan en una descripción matemática de la difusión, dispersión y transformación de los contaminantes [19,25]. En general, los modelos de calidad del aire se clasifican en dos tipos: físicos y matemáticos.

Los modelos físicos simulan los procesos físicos y químicos que sufren los contaminantes por medio de una representación, a escala, del problema de contaminación atmosférica. Estos modelos pueden hacer uso de experimentos en túneles de viento o bien de experimentos en cámaras de esmog. Estos últimos han sido ampliamente utilizados como medio para estudiar aisladamente diferentes procesos químicos atmosféricos.

Una cámara de esmog, es un reactor químico en el que se introducen diversos contaminantes primarios en concentraciones típicas de la atmósfera y se deja que reaccionen bajo estas condiciones de temperatura, y presión. Cabe señalar que, en los experimentos realizados en cámaras de esmog no se pueden simular la variabilidad, transporte o difusión atmosférica de las emisiones contaminantes. Es decir, en un modelo físico, no es posible relacionar directamente las emisiones con la calidad del aire y

considerar simultáneamente una extensa gama de condiciones meteorológicas y de fuentes de emisión como las existentes en una zona urbana.

Los modelos matemáticos, se dividen en dos grupos: a) modelos basados en el análisis estadístico de datos obtenidos por una red de monitoreo atmosférico; y b) modelos basados en la descripción fundamental de transporte y de los procesos químicos atmosféricos. Los modelos matemáticos simulan los procesos atmosféricos relacionados con la contaminación del aire, y se basan en las ecuaciones de conservación de masa de cada contaminante. Para su desarrollo, estos modelos requieren información sobre factores de emisión, meteorología, química del aire, así como información de los procesos de eliminación de los contaminantes.

Otro tipo de modelos, que se han desarrollado para el control del ozono y otros oxidantes fotoquímicos (contaminantes secundarios), son los modelos fotoquímicos. Estos modelos describen la relación entre las emisiones y concentración de contaminantes secundarios producidos por reacciones químicas en el aire durante el transporte, la dispersión y la acumulación de los contaminantes primarios. Estos modelos, también denominados modelos de simulación de calidad del aire, son descripciones matemáticas del transporte atmosférico, de la difusión y las reacciones químicas que sufren los contaminantes.

Existen diferentes tipos de modelos fotoquímicos, entre los que se encuentran, los modelos de caja y los modelos airshed, los cuales se describen a continuación.

1.7.1 Modelos de caja

Estos modelos consideran la región a modelar como una sola celda, o caja, limitada en la parte baja por el piso y en la parte alta por una inversión térmica u otro límite superior de mezclado. A los lados, se limitan por las dimensiones del área a modelar. Dentro de la caja, las emisiones son vertidas por diversas fuentes y se supone que el mezclado de tales emisiones es instantáneo y uniforme. En este tipo de modelos es fundamental la suposición de que las emisiones son espacialmente homogéneas e instantáneamente mezcladas. Bajo esta suposición, la concentración de contaminantes se describe mediante un balance de materia que considera la rapidez con la cual son transportados los contaminantes hacia adentro y hacia fuera del volumen de aire, la rapidez con la cual se emiten los contaminantes por las fuentes, la velocidad con la cual

el volumen se expande y se contrae (en la vertical), la rapidez con la que entran y salen contaminantes por el techo de la caja, así como la rapidez con la cual los contaminantes reaccionan en la atmósfera o bien se depositan en la superficie.

Por su formulación, los modelos de caja pueden predecir sólo las variaciones temporales de las concentraciones regionales promedio para cada tipo de contaminante. Estos modelos carecen de resolución espacial y no pueden utilizarse en situaciones donde los modelos meteorológicos o de emisiones varían significativamente a través de la región modelada. Cabe señalar que los efectos combinados de patrones de emisiones locales y condiciones meteorológicas, normalmente generan variaciones espaciales significativas en la concentración de los contaminantes estimadas por los modelos.

1.7.2 Modelos airshed

A diferencia de los modelos de caja, los modelos airshed toman en cuenta variaciones temporales, es decir, los modelos de columna o celda de aire (airshed) incorporan descripciones realistas de las emisiones, la meteorología, la química y los sumideros de los contaminantes presentes en un escenario a modelar. Existen dos tipos de estos modelos: el modelo Euleriano y el modelo Lagrangiano.

1.7.2.1 Modelo Euleriano o de malla

Este modelo, se ha desarrollado para una área geográfica fija. Las concentraciones de los contaminantes se calculan en diferentes tiempos. El área geográfica puede abarcar un kilómetro cuadrado o más. Las concentraciones de los contaminantes se estiman a partir de las concentraciones iniciales de los contaminantes dentro del área donde se realiza la modelación, de las emisiones de los contaminantes, del transporte de los contaminantes dentro y fuera de la malla.

La aplicación de estos modelos permite estimar las concentraciones de los contaminantes, para diferentes localidades ubicadas en la región donde se efectúa la modelación, como una función del tiempo. Otra ventaja de estos modelos es la resolución geográfica que poseen; es decir, dado un control de las fuentes emisoras de intensidad parecida, pero localizadas en diferentes sitios, pueden apreciarse mejor los cambios en los efectos que tienen éstas emisiones.

La base de los modelos de malla es la ecuación de difusión atmosférica, que expresa la conservación de la masa de cada contaminante en un fluido turbulento en el cual ocurren las reacciones químicas. Una de las ventajas de los modelos de malla, es que éstos son un medio para predecir la distribución tridimensional de las concentraciones de contaminantes, para una región dada. No obstante, sus limitaciones son derivadas principalmente de los datos de entrada. Cuando se cuenta con datos adecuados, los modelos de malla proporcionan una buena aproximación a la calidad del aire.

Básicamente, los modelos fotoquímicos difieren principalmente en el número de procesos atmosféricos considerados en éstos, el nivel de sofisticación en el tratamiento de tales procesos, así como en los métodos numéricos usados para resolver sistemas de ecuaciones.

1.7.2.2 Modelo Lagrangiano o de trayectoria

Los modelos de trayectoria están basados en la ecuación de difusión atmosférica, que describe el transporte de contaminantes. En estos modelos se define una columna de aire hipotética, limitada en la base por el piso y en su parte superior por la base de una inversión térmica o bien por otro límite establecido. Al inicio, la columna se desplaza bajo la influencia de los vientos prevalecientes sobre las fuentes de emisión con lo cual son incorporados los contaminantes primarios a la columna, y posteriormente se simulan las reacciones químicas dentro la columna. A su vez, la columna puede dividirse en varias capas de aire, suponiéndose en este caso que se presenta un mezclado de las celdas inferiores hacia las celdas superiores. En los modelos de trayectoria de una sola capa, comúnmente se supone un mezclado homogéneo e instantáneo.

Otra suposición que se hace en éstos modelos es que la columna de aire retiene su forma vertical al desplazarse por la acción del viento. Esta consideración, supone una idealización del flujo de vientos, en la cual la velocidad promedio de éstos no cambia a diferentes alturas. Asimismo, algunos modelos de trayectoria suponen que las dimensiones laterales de la columna no varían y tampoco se ven afectadas por la convergencia y divergencia del campo de vientos.

Algunos modelos de trayectoria que sólo consideran una columna de aire, no toman en cuenta la difusión horizontal de los contaminantes. Esto no tiene

repercusiones importantes en los resultados si las fuentes de emisión están idealmente distribuidas de manera uniforme, de no ser así, a menos que la columna de aire pase durante su recorrido por grandes fuentes emisoras, el no considerar el efecto de difusión atmosférica puede ocasionar que se atenúe o elimine el efecto de fuentes de emisión fijas. Es decir, en caso de existir un gradiente de concentraciones significativo, pueden obtenerse resultados pobres al despreciarse la dilución horizontal.

En cuanto a las limitaciones del modelo de trayectoria, éste no puede aplicarse en áreas rugosas o terrenos complejos donde los vientos tienen una componente vertical significativa y una considerable variación en los componentes horizontales con la altura de mezcla.

1.8 Reactividad relativa de los COV para formar ozono

Como se ha establecido anteriormente, el ozono no se emite a la atmósfera, se forma a través de una reacción fotoquímica entre los compuestos orgánicos volátiles y los óxidos de nitrógeno. Dado que, a la atmósfera se emiten diferentes tipos de compuestos orgánicos, cada uno de ellos presenta una constante de velocidad diferente y por lo tanto un potencial diferente para formar ozono [20-21].

Así, se tiene que la reactividad de los COV se define como la fracción de un COV determinado que sufre una reacción química durante un episodio de contaminación ambiental. Generalmente esta reactividad depende de la velocidad con que los COV reaccionan en la atmósfera y de las condiciones mismas del episodio, tales como, la intensidad de la radiación y los niveles de concentración de los radicales libres $\text{OH}\cdot$, $\text{R}\cdot$, $\cdot\text{NO}_3$. No obstante, como los COV reaccionan únicamente con el radical $\text{OH}\cdot$, la reactividad cinética está en función solamente de la constante de velocidad de reacción k_{OH} y es característica del escenario o episodio de contaminación ambiental. Por lo tanto, si se conoce la dependencia de la k_{OH} para un escenario determinado, se puede conocer la reactividad cinética de cualquier COV [22].

Existe un criterio más relevante, que es el cambio en la concentración de ozono causado por una variación de concentración de las emisiones de COV dentro del escenario de contaminación ambiental. Razón por la cual se han derivado diferentes escalas de reactividad de COV para formar ozono. Entre las escalas más importantes, obtenidas a partir de escenarios de contaminación ambiental y experimentos en cámaras

de esmog o de radiación, se tienen: la escala de reactividad en función de la constante de velocidad k_{OH} , y la escala de reactividad incremental máxima o MIR.

La escala OH en un escenario de contaminación ambiental, se define a través de relación de ajuste [20-21],

$$R_{OH}(k_{OH}) = \left(1 - \exp(-k_{OH})^{INTOH}\right) \quad (1.12)$$

donde R_{OH} es la reactividad y INTOH es un parámetro que depende solamente del escenario y refleja principalmente el nivel de concentración del radical OH, es decir que:

$$INTOH = \int_0^t [OH] dt \quad (1.13)$$

La escala MIR [20, 22-24] se define como el cambio máximo de concentración de ozono formado, una vez que se adiciona o modifica la concentración de un COV determinado y se consume una cantidad determinada de NO. Se calcula por medio de la relación:

$$MIR_{COV} = \lim(\Delta[COV] \rightarrow 0) \left\{ \frac{R(\Delta[COV]) - R(0)}{\Delta[COV]} \right\} = \frac{dR}{d[COV]} \quad (1.14)$$

donde MIR es la máxima reactividad de los COV bajo las condiciones propias del escenario, $R(0)$ es la máxima concentración de $[(O_3)-NO]$ calculada en un caso base (inicial), $R(\Delta[COV])$ es la máxima concentración de $[(O_3)-NO]$ calculado en un escenario de simulación con la adición de un COV determinado al caso base, y $\Delta[COV]$ es la concentración (en partes por millón de carbón) de los COV que están presentes al final de la simulación, si el compuesto orgánico adicionado no sufre ninguna reacción química, (ver Tabla 1.6).

La Tabla 1.6 muestra el potencial de cada molécula para formar de ozono. Así, el metano es compuesto que casi no forma ozono. Las demás parafinas presentan un potencial para formar ozono que se incrementa conforme aumenta el número de átomos carbonos. Los compuestos aromáticos, presentan un potencial mayor para formar ozono, con respecto a las parafinas, a excepción de benceno.

Tabla 1.6 Escalas de reactividad OH y MIR.

COV	Escala OH	Escala MIR
Metano	0.1	0.0
Etano	3.2	2.7
Propano	9.3	6.2
n-Butano	15.3	11.7
IsoButano	14.2	15.7
n-Pentano	19.4	12.1
Neo-Pentano	-	-
Benceno	5.7	5.3
Tolueno	23.4	34
o-Xileno	48.3	87
p-Xileno	49.7	89
m-Xileno	80.2	109
1,3,5-Trimetilbenceno	159	140
1,2,3-Trimetilbenceno	89	119
1,2,4-Trimetilbenceno	107	119

CAPITULO 2

ANTECEDENTES TEORICOS Y EXPERIMENTALES

En este capítulo se presenta una revisión de lo que se ha realizado hasta ahora en el tratamiento teórico y experimental más relevante con respecto a las reacciones de oxidación de parafinas e hidrocarburos aromáticos.

Las reacciones de abstracción de átomos de hidrógeno por radicales libres son procesos importantes en muchos aspectos de la química orgánica y de polímeros, así como en procesos atmosféricos y de combustión, y han sido ampliamente estudiadas, tanto experimental como teóricamente.

2.1 Reacciones atmosféricas de parafinas

Las reacciones de las parafinas con el radical $\text{OH}\bullet$ proceden a través de la abstracción de un átomo de hidrógeno, para formar el radical metilo ($\text{R}\bullet$) y el agua, i. e;



Por otra parte, se sabe que bajo condiciones atmosféricas, el radical $\text{R}\bullet$ reacciona con el oxígeno molecular para formar radicales peroxilo ($\text{RO}_2\bullet$):



La Tabla 2.1 muestra las constantes de velocidad de algunas reacciones de parafinas con el radical $\text{OH}\bullet$, así como del radical $\text{R}\bullet$ con el O_2 .

En atmósferas contaminadas, donde existe una alta concentración de NO_x , los radicales $\text{RO}_2\bullet$ pueden reaccionar con óxido nítrico, formando el radical alcoxi ($\text{RO}\bullet$) y el dióxido de nitrógeno:



o también pueden formar compuestos alquilnitratos,



Tabla 2.1 Constantes de velocidad a presión alta para la reacción $\text{R} + \text{OH}\bullet$ y $\text{R}\bullet + \text{O}_2$ a temperatura ambiente^a.

Compuesto	$\text{R} + \text{OH}\bullet$ $10^{12} \times k_{2.1}$ ($\text{cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Radical	$\text{R}\bullet + \text{O}_2$ $10^{12} \times k_{2.2}$ ($\text{cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
		Primario	
Metano	0.00618	Metil	1.8
Etano	0.254	Etil	7.8
Propano	1.12	1-Propil	8.0
n-Butano	2.44	1-Butil	7.5
iso-Butano	2.19	2-Metil-1-Propil	2.9
		Secundario	
		2-Propil	11.0
		2-Butil	16.6
		Terciario	
		2-Metil-2-Propil	23.4

^a R. Atkinson. J. Phys. Chem. Ref. Data. 26, 215, (1997).

Mientras que en atmósferas limpias, donde la concentración de NO_x es mínima o no existe, el radical $\text{RO}_2\bullet$ pueden reaccionar con otro $\text{RO}_2\bullet$ a través de auto-reacciones, para formar:



Las reacciones (2.3) y (2.4) son las responsables de alterar la relación NO_2/NO , aunque normalmente se acepta que las reacciones (2.1) y (2.2) son las que determinan el potencial de las parafinas para formar ozono, debido a la alta velocidad de reacción que presentan, del orden de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [25-26].

El RO_4R formado en la reacción (2.5), es un aducto o intermediario propuesto por algunos autores [27-28], para explicar algunos resultados experimentales, sugiriendo la existencia de un puente con cuatro oxígenos, cuya estructura podría ser lineal. T. Minato et al. [29] a través de cálculos por orbitales moleculares, proponen que el sistema con el puente de cuatro oxígenos podría ser un estado de transición.

2.2 Reacciones atmosféricas de compuestos aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos reaccionan con el radical $\text{OH}\bullet$ por dos posibles caminos [1,25]: a) la reacción de abstracción de un átomo de hidrógeno del grupo metilo por el radical $\text{OH}\bullet$, produciendo el radical bencilo más agua y b) la reacción de adición del radical $\text{OH}\bullet$ al anillo aromático, produciendo el radical metil-hidroxi-ciclohexadienil (MHCHD):



Los radicales $\text{Ar}\bullet$ y $\text{ArH}(\text{OH})\bullet$, son muy estables, el primero (radical bencilo) se estabiliza por resonancia de los dobles enlaces en el anillo aromático, mientras que el segundo (radical MHCHD) se estabiliza a través de la resonancia del electrón desapareado dentro del anillo aromático (Figura 2.1).

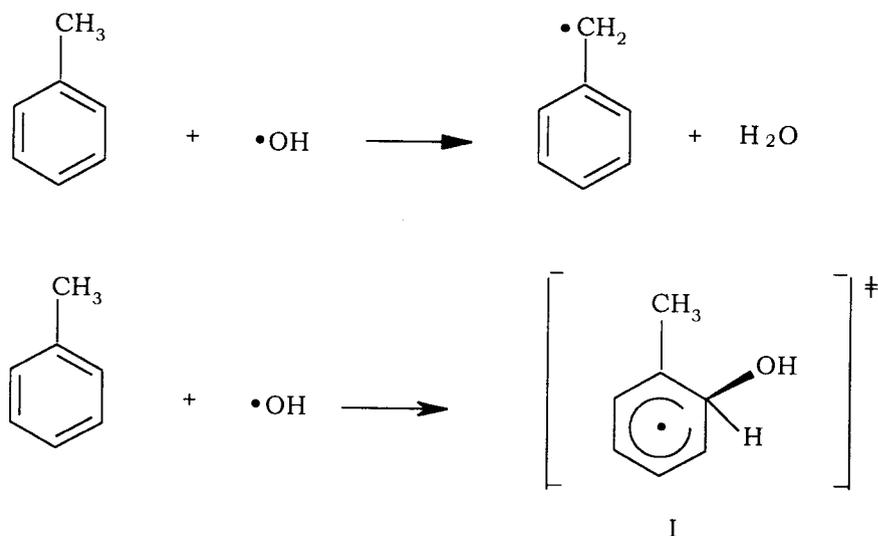


Figura 2.1 Reacciones de abstracción y de adición del tolueno con el radical $\text{OH}\bullet$ [25].

En la reacción de tolueno con el radical $\text{OH}\cdot$ por abstracción de hidrógeno, después de formarse el radical bencilo se obtienen productos de reacción que conservan la estructura del anillo aromático, (Figura 2.2).

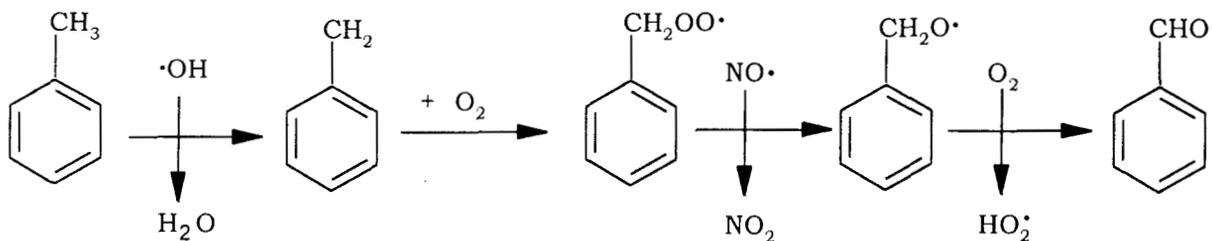


Figura 2.2 Productos de reacción que conservan la estructura del anillo aromático [25].

En la reacción de adición del radical $\text{OH}\cdot$ al anillo aromático, se obtienen diferentes aductos (Figura 2.3) y productos de reacción derivados del rompimiento del anillo aromático (Figura 2.4).

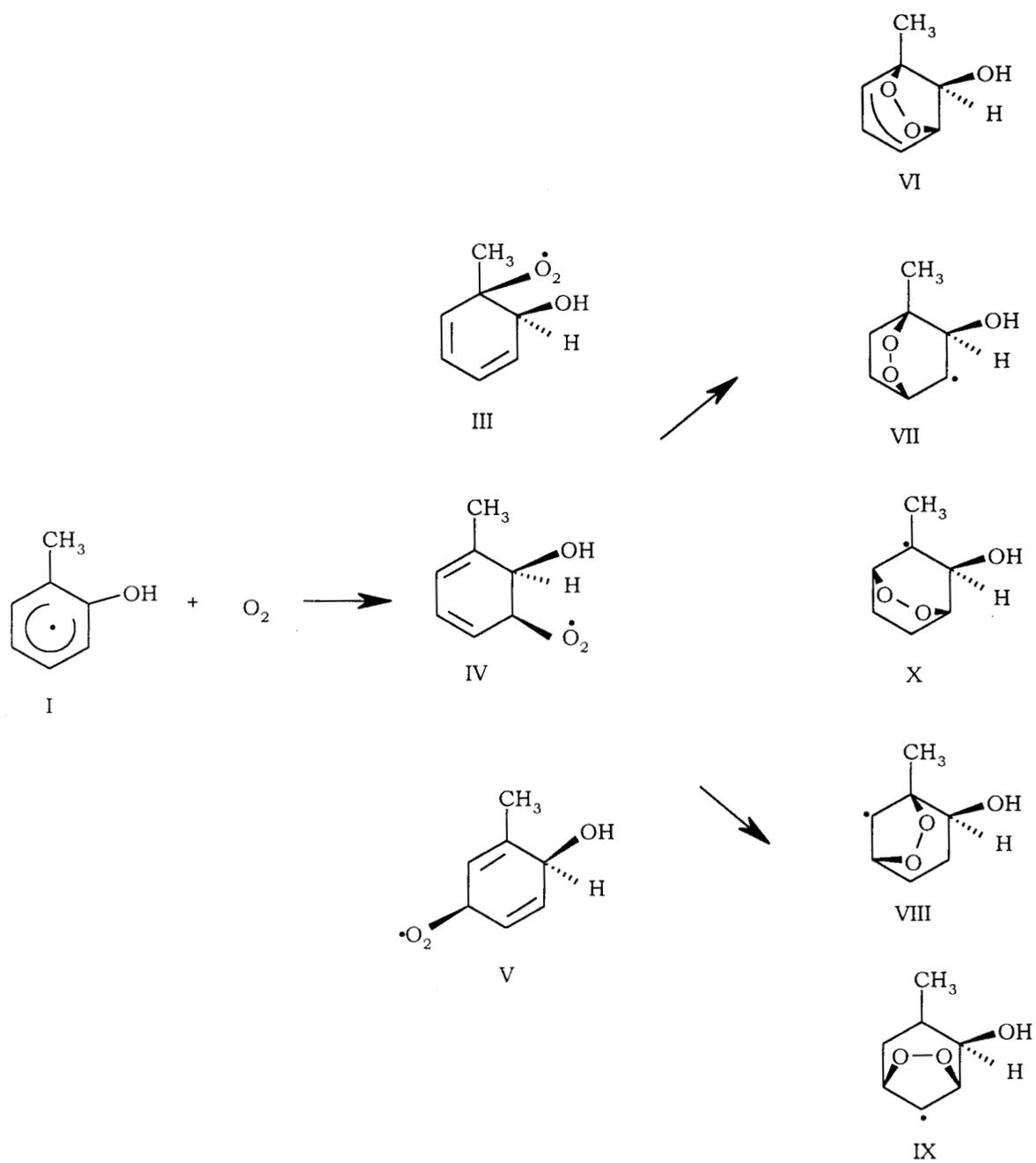


Figura 2.3 Aductos y biciclos de las reacciones de oxidación que sufre el tolueno [14].

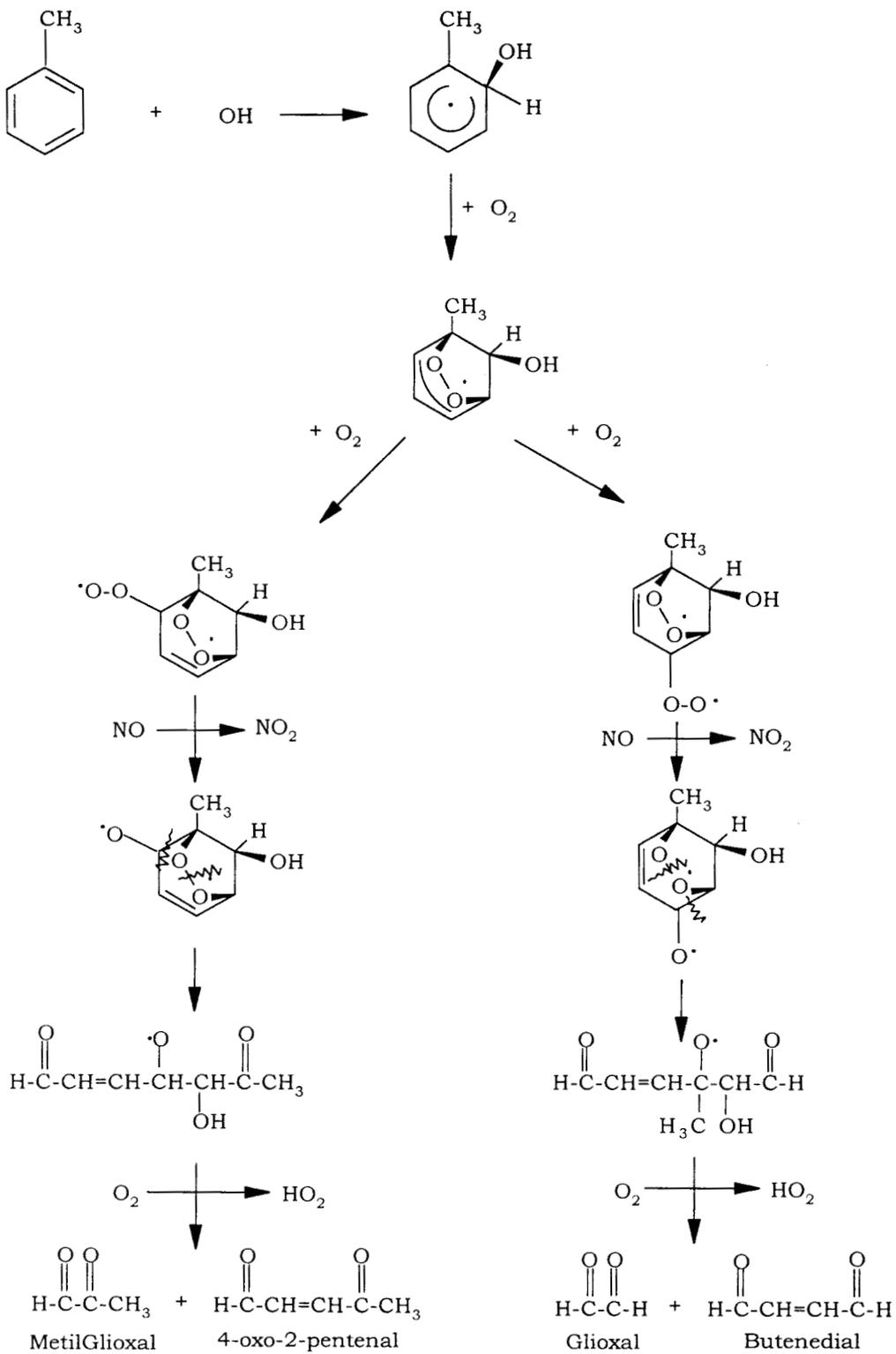


Figura 2.4 Productos de reacción después del rompimiento del anillo aromático [1].

2.3 Estudios teóricos para reacciones de parafinas

Ya en 1967 Kaufman et al. [30] realizaron cálculos de orbitales moleculares para la reacción,



por medio del método de Hückel extendido. Morokuma y Davis [31] estudiaron la superficie de energía potencial para la misma reacción y también para el intercambio de hidrógeno, por medio de cálculos SCF con interacción de configuraciones (CI). Señalaron que la geometría calculada a nivel SCF es aproximadamente correcta pero que la introducción de los efectos de correlación es indispensable para la determinación de las energías. Los resultados obtenidos para las barreras de activación permitieron hacer predicciones cualitativas en cuanto a los caminos de reacción a diferentes temperaturas: así, a temperaturas bajas, sólo ocurre la reacción de abstracción, mientras que a altas temperaturas, también ocurre la de intercambio, aunque predomina la reacción de abstracción.

Para la reacción de metano con diferentes radicales ($\text{R}\bullet$),



existen cálculos más recientes, como el de Sana et al. [32], que optimizaron la geometría del estado de transición con el método UHF/6-31G, corrigiendo las energías con el método CIPSI-INO, (Tabla 2.2). En este trabajo, $\text{R}\bullet$ es, alguno de los siguientes substituyentes: $\text{H}\bullet$, $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{NH}_2$, $\text{OH}\bullet$, $\bullet\text{F}$. Los cálculos se realizaron con métodos *ab-initio* SCF para optimizar la geometría y con interacción de configuraciones para el cálculo de las energías. Los puntos más importantes de la curva de potencial a lo largo de la coordenada de reacción fueron ajustados con funciones cuadráticas y además se realizó un análisis vibracional. Se estimó el efecto túnel del átomo de hidrógeno a través de la barrera de reacción usando la aproximación de Wigner [33]. En este trabajo se encontró que el estado de transición presenta un ángulo de enlace C---H---X, de 180° , cuando X es H, C, y F, mientras que cuando es N, y O, el ángulo ya no es lineal y presenta una desviación de 6° y 7° , respectivamente. Además, en dicho trabajo, las frecuencias de vibración están sobreestimadas en un 10% al compararlas con las

frecuencias experimentales. Para corregir esa sobreestimación realizaron un ajuste por regresión lineal, entre las frecuencias calculadas y las experimentales, encontrándose una relación de $v_{\text{exp}} = 0.90887v_{\text{calc}} + 37.36 \text{ cm}^{-1}$, con un coeficiente de correlación de 0.991.

Sana et al. [32] observaron que, en todos sus cálculos del estado de transición, se presenta una frecuencia imaginaria (negativa) de aproximadamente 1800 cm^{-1} que indica la localización de un estado de transición real. Las energías de activación tanto a nivel CI como con correcciones por el efecto túnel están sobreestimadas con respecto a las experimentales, alcanzándose desviaciones de más del 100%. Los autores atribuyen estas desviaciones a un comportamiento no Arrhenius de la reacción estudiada.

Lluch et al. [34] compararon las reacciones de abstracción de un átomo de hidrógeno del metano, por diferentes radicales, $\text{H}\bullet$, $\text{OH}\bullet$, $\text{Cl}\bullet$ y $\bullet\text{CH}_3$, en un trabajo cuyo objetivo principal fue evaluar la capacidad del método semiempírico AM1 corregido con una versión modificada de la teoría de Marcus, para calcular barreras de activación. Los resultados son razonablemente adecuados comparándolos con resultados experimentales.

Para la reacción,



Dorigo y Houk [35] calcularon la estructura electrónica del estado de transición con el método HF/3-21G, y la compararon con la estructura obtenida por Whiteside et al. [36] con MP2/6-31G**, (Tabla 2.2). El objetivo de Dorigo y Houk fue estudiar el efecto causado en las energías de activación al distorsionar ligeramente la estructura del estado de transición, aumentando la distancia C---O, o cerrando el ángulo C---H---O, para el desarrollo de un potencial para el estudio de la transferencia de átomos de hidrógeno intermolecular en sistemas grandes, tal como en el caso de la formación de tetrahidrofuranos a partir de alcoholes.

Truong y Truhlar [37] estudiaron la misma reacción de metano con OH con los modelos UHF (Unrestricted Hartree-Fock) y MP2 (Møller-Plesset de segundo orden) y con diferentes bases, optimizando las estructuras y calculando, energías, y frecuencias vibracionales de los reactivos, estados de transición y productos. Para mejorar el cálculo de energías utilizaron un factor de escala, de acuerdo a la ecuación:

$$E_{\text{corregida}} = E_{\text{UHF}} + \frac{E_{\text{UMP2}} - E_{\text{UHF}}}{F} \quad (2.11)$$

que incluyen las correcciones Møller-Plesset provenientes de excitaciones de los electrones del carozo, utilizadas para estimar la barrera de activación (Tabla 2.2) y la constante de velocidad de dicha reacción. Cabe señalar que, los cálculos a nivel MP2 anteriores a 1995, en general reportan energías menores, ya que incluyen las excitaciones de los electrones internos.

Tabla 2.2 Parámetros geométricos de los reactivos, productos y estado de transición calculados con diferentes modelos reportados en la literatura.

Método	CH ₄ (T _d)		H ₂ O(C _{2v})		CH ₃ (D _{3h})	H ₃ C---H---OH(C _s)			
	C-H	O-H	O-H	HOH	C-H	C--H _a	O--H _a	C--H--O	HOH
*UHF/3-21G	1.0829	0.9858	0.9667	107.6	1.0717	1.3640	1.1714	171.49	102.25
*UHF/6-31G	1.0882	0.9670	0.9480	111.50	1.0720	1.3340	1.1920	186.50	106.50
◊HF/6-31G**	1.0816	0.9549	0.9431	105.97	1.0728	1.2986	1.2052	176.10	99.91
◊HF/6-311G**	1.0842	0.9514	0.9410	105.50	1.0735	1.2960	1.2065	173.68	99.30
◊HF/ 6-311G(2d,p)	1.0877	0.9523	0.9418	105.56	1.0722	1.2950	1.2081	173.48	99.30
◊HF/ 6-311(3d,2p)	1.0818	0.9496	0.9396	105.60	1.0706	1.2899	1.2120	175.05	99.38
◊MP2/6-31G**	1.0843	0.9711	0.9608	103.87	1.0735	1.2034	1.2817	170.56	98.43
⊗UMP2/ 6-31G**						1.2040	1.2810	169.18	98.52
◊MP2/ 6-311G**	1.0894	0.9658	0.9572	102.51	1.0786	1.1986	1.2938	168.81	96.73
◊MP2/ 6-311G(2d,p)	1.0877	0.9687	0.9597	103.65	1.0765	1.1976	1.2977	168.10	97.28
◊MP2/ 6-311(2d,2p)	1.0828	0.9646	0.9563	103.38	1.0720	1.1906	1.3037	170.82	97.14
◊MP-SAC2/ 6-311(2d,p)	1.0885	0.9712	0.9626	103.34	1.0772	1.1834	1.3239	166.94	96.85

♣M. G. Sana, G. Leroy, and J. L. Villaveces. *Theoret. Chim. Acta* (Berl.) 65, 109, (1984).

♦A. E. Dorigo, and K. N. Houk. *J. Org. Chem.* 53, 1650, (1988).

◊T. N. Truong, and D. G. Truhlar. *J. Chem. Phys.* 93, 1761, (1990).

⊗C. Gonzalez, J. J. W. McDouall, and H. B. Schlegel. *J. Phys. Chem.* 94, 7467, (1990).

Gonzalez et al. [38], estudiaron la reacción de abstracción del metano, abstrayendo un átomo de hidrógeno con •H, •O, y OH•, con el objeto de estimar las constantes de velocidad de reacción, a través del formalismo del estado de transición no variacional, incluyendo correcciones de Wigner, para el efecto túnel. Los resultados de este trabajo, se reportan también en la Tabla 2.2.

Melissas y Truhlar ^[39] probaron su teoría variacional interpolada del estado de transición con la reacción del metano con el radical OH•. En este trabajo, los cálculos para los reactivos, productos y el estado de transición, los realizaron con el método MP2 y una base triple-Z no estándar escalada por un factor adecuado a cada enlace. Melissas y Truhlar obtienen dos posibles estructuras para el estado de transición, una con el hidrógeno del OH en posición eclipsada y otra en posición alternada, con respecto a los hidrógenos del grupo metilo. En trabajos previos, realizados por Gordon y Truhlar ^[40], y Gonzalez et al. ^[38], se había encontrado que la estructura más estable, a nivel UHF, era la alternada.

Con estos resultados, se originó la controversia acerca de cual era la estructura más estable, a nivel UHF o a nivel MP2. Melissas y Truhlar ^[44], resolvieron este problema, calculando la barrera de rotación entre ambas estructuras, encontrando que esta barrera es tan pequeña, de aproximadamente 0.02 kcal/mol, que el estado de transición es prácticamente un rotor interno libre. No obstante, cabe señalar que la estructura eclipsada es la más estable a nivel MP2, si se utilizan bases cuidadosamente ajustadas. En el trabajo de Melissas y Truhlar ^[39], utilizan bases ajustadas de orbitales a las que llaman adj-cc-pVTZ (adjusted correlation consistent polarized Valence Triple Z), que contienen, para el átomo de C y O, un conjunto de [10s 5p 2d 1f] orbitales gaussianas primitivas contraídas a [4s 3p 2d 1f], y para el átomo de hidrógeno orbitales gaussianas [5s 2p 1d] contraídas a [3s 2p 1d]. Según estos autores, este conjunto de orbitales gaussianas ajusta de manera óptima y balanceada la correlación electrónica, tanto en la formación como en la ruptura de enlaces.

Para esta misma reacción (metano con OH), se han reportado, en la literatura, constantes de velocidad y energías de activación calculados por el método semiclásico CVT-SCT (Canonical Variational Transition State theory with Small Curvature Tunneling corrections), desarrollado por Gonzalez-Lafont et al. ^[41]. Los resultados de este trabajo muestran una buena correlación con los datos experimentales de la constante de velocidad de reacción en función de la temperatura. En este trabajo, de manera particular, se establece que el efecto túnel es muy importante entre 300 y 500 K y que más de la mitad de los eventos que culminan en la formación de productos ocurren por efecto túnel.

Para la reacción,



Melissas y Truhlar ^[42] realizaron cálculos de estructura electrónica usando la teoría de perturbaciones Møller-Plesset de segundo orden y bases ajustadas de orbitales adj-cc-pVTZ. En este estudio, la energía de correlación se escala con MP2-SAC (scaling all correlation energy), para mejorar el cálculo de la barrera de reacción. Estos autores obtienen que, la altura de la barrera directa e inversa es de 4 y 21.6 kcal/mol, respectivamente, con una diferencia de 17.30 kcal/mol que está de acuerdo con resultados experimentales. Aplicando su teoría variacional interpolada del estado de transición y utilizando la información de las alturas de las barreras, determinan la constante de velocidad, para esta reacción, en un rango de temperaturas de 200 a 3000 K. Los resultados teóricos obtenidos por Melissas y Truhlar ^[17] concuerdan con los resultados experimentales en el mismo rango de temperatura, reportados en la literatura.

Sekusak et al. ^[43] estudiaron la reacción de abstracción de un átomo de hidrógeno de etano y etano halogenado con el radical OH•, para calcular las velocidades de reacción en un rango de temperatura de 200 a 1000 K, empleando el método CVT-SCT. Las estructuras de mínima energía fueron calculadas a un nivel de teoría MP2(full)/6-31G**, haciendo correcciones para la altura de la barrera con la metodología G2(MP2), implementada en el paquete de programas Gaussian94. Observaron que, en las reacciones de abstracción de hidrógeno el efecto túnel juega un papel muy importante, ya que incrementa la velocidad de reacción por un factor de 5 a 200 K, y por un factor de 2 a 320 K. Cabe señalar que este rango de temperatura, es donde se llevan a cabo la mayoría de las reacciones de oxidación de los hidrocarburos en la tropósfera.

Para la reacción,



es necesario diferenciar la abstracción un átomo de hidrógeno primario de la de un átomo de hidrógeno secundario. Hu et al. ^[44], modelaron el proceso de combustión del propano con el radical OH•, usando la teoría variacional del estado de transición, en conjunto con métodos de dinámica molecular y cálculos de estructura electrónica con el método MP2/aug-cc-pVDZ (Dunning's augmented correlation-consistent polarized Valence Double Z).

Para esta reacción, se encuentran tres estructuras correspondientes al estado de transición. La abstracción de un átomo de hidrógeno primario, presenta dos estructuras, una alternada y otra eclipsada, siendo esta última la más estable, mientras que la abstracción de un átomo de hidrógeno secundario presenta una estructura eclipsada. La reacción de abstracción de un átomo secundario, presenta la barrera más baja. Las alturas de las barreras obtenidas se introdujeron en métodos de dinámica molecular, para determinar las velocidades de reacción. Los resultados teóricos son comparables con resultados experimentales.

Jungkamp et al. [45] estudiaron el mecanismo de oxidación atmosférica del n-butano que se inicia con la reacción:



Estos autores utilizaron la teoría de funcionales de la densidad y encontraron dos rutas principales de reacción: i) la formación del radical 1-butoxi y ii) la formación del radical 2-butoxi, los cuales dan origen a productos que se miden experimentalmente: el 4-hidro-1-butanal y 4-hidroperoxy-1-butanal.

Más recientemente, Aliagas y Gronert [46] estudiaron con métodos *ab-initio*, la reacción de metano, etano, propano (radical secundario), e isobutano (radical terciario) con el radical OH•, utilizando los modelos G2 y G2(MP2) implementados en el programa Gaussian94. Los dos métodos generan resultados similares, aunque lo más interesante en ambos métodos es que subestiman tanto las entalpías como las energías de activación por más de 10 kcal/mol.

2.4 Estudios teóricos de radicales peroxilo RO₂• de las parafinas

La estructura electrónica y otras propiedades moleculares de los radicales RO₂• de hidrocarburos, se han estudiado mediante cálculos de orbitales moleculares que han permitido establecer propiedades electrónicas del estado basal y de los primeros estados excitados. Desde el punto de vista de los orbitales moleculares que participan en la formación de los radicales peroxilo, se establece que éstos se forman a través de la interacción de un radical orgánico con su electrón desapareado que se encuentra en un orbital σ enlazante y el orbital π con dos electrones desapareados de una molécula de oxígeno en su estado basal, lo que da lugar a la formación del radical peroxilo en el que el

electrón desapareado finalmente se encuentra en un orbital del tipo π del oxígeno terminal.

S. Benson [47], con sus reglas de aditividad de grupos termodinámicos ha estimado la estabilidad y la cinética química de radicales alquil peroxilo. Lightfoot et al. [48] hicieron una revisión detallada sobre estudios teóricos y experimentales de los radicales peroxilo.

Los radicales alquil peroxilo más estudiados a la fecha por los métodos de la química cuántica son el metil, etil, propil, alil, butil, e isobutil peroxilos. Boyd et al. [49] estudiaron las propiedades de alguno de esos peroxilos, con especial énfasis en la importancia de la correlación electrónica. Jafri y Phillips [50] utilizaron cálculos *ab-initio* para encontrar los principales canales de disociación del radical metil peroxilo. Wetmore y Boyd [51] más recientemente determinaron con teoría de funcionales de la densidad y diferentes funciones base, las constantes de acoplamiento hiperfino de algunos radicales alquil peroxilo.

2.5 Estudios teóricos para reacciones de compuestos aromáticos

A la fecha, la reacción de abstracción de hidrógeno de la cadena lateral de los compuestos aromáticos por el radical $\text{OH}\bullet$, no ha sido estudiada teóricamente. En este trabajo, presentamos los primeros resultados de esta reacción a nivel *ab-initio* donde obtenemos una energía de activación muy alta (Capítulo 4). Estos resultados están en desacuerdo con los pocos datos experimentales de energía de activación de 0.9 kcal/mol, para esta reacción.

En 1991 Tanaka et al. [52], estudiaron la reacción de abstracción de un átomo de hidrógeno de antioxidantes fenólicos, en procesos de auto-oxidación en cadena, a través de cálculos *ab-initio*. En este estudio, se observó que los grupos electrodonadores o aquellos que pueden deslocalizar el electrón desapareado en el anillo aromático, incrementan la actividad antioxidante, mientras que los grupos electroatrayentes la disminuyen.

La reacción inicial más importante en la oxidación de los compuestos aromáticos, es la adición del radical $\text{OH}\bullet$ al anillo aromático. Así, en 1995 Bartolotti y Edney [53] con teoría de funcionales de la densidad (DFT), estudiaron la oxidación atmosférica del tolueno, a través de esta reacción. La adición del radical $\text{OH}\bullet$ al anillo aromático, en una

primera etapa, forma el radical MHCHD. En este estudio se observó que el radical MHCHD presenta una gran estabilidad a través de la resonancia del electrón desapareado dentro del anillo aromático. El radical MHCHD puede reaccionar con O₂, en las posiciones 1, 3 y 5, con respecto al grupo metilo, para formar el radical peroxilo correspondiente. En este caso, la estructura que más se favorece es la adición del O₂ en la posición 3. Los radicales peroxilo forman un biciclo a través de un puente de oxígeno, que finalmente dan origen a un radical tipo epóxido.

En 1996 Andino et al. [54] estudiaron el mecanismo de adición del radical OH• y del O₂ a hidrocarburos alquil-bencénicos. En estos estudios la geometría de los reactivos, productos y estados de transición, se optimizaron inicialmente a nivel UHF/PM3. Posteriormente las energías se mejoraron con B3LYP/6-31G** (SP, single point). Al igual que Bartolotti y Edney [53], Andino et al. [54] establecen que la adición del O₂ se favorece principalmente en la posición 3. En este trabajo no se menciona la posibilidad de formar estructuras tipo epóxido, como en el estudio de Bartolotti y Edney [53].

Más recientemente, Ghigo y Tonachinni 1998 [55] estudiaron con métodos de DFT, tres canales de reacción del radical hidroxi-ciclo-hexa-dienil (HCHD) con el O₂. En el primer canal, el O₂ abstrae al hidrógeno del carbono donde está enlazado el radical OH• (hidrógeno geminal), para posteriormente formar fenol. En el segundo canal, el O₂ se adiciona al radical HCHD para formar el radical peroxilo aromático (ArOO•). Y en el tercer canal, el O₂ abstrae al átomo de hidrógeno del OH para formar un epóxido, el cual, al romperse el enlace C-C del grupo epóxido genera un epóxido cíclico de ocho átomos, u oxepina, cuya formación no es muy favorecida.

2.6 Estudios experimentales de compuestos aromáticos

Se han reportado una gran cantidad de datos experimentales [56-63] para las reacciones de abstracción de hidrógeno por el radical OH•, así como para las reacciones de adición del radical OH• a los hidrocarburos tanto en hidrocarburos saturados como en no saturados. Atkinson [57-59] ha medido experimentalmente la constante de velocidad de reacción de estos sistemas, ajustándola a la expresión empírica $k=CT^n \exp^{-D/T}$.

Respecto a los compuestos aromáticos se sabe que tienen una gran importancia en atmósferas urbanas altamente contaminadas. En particular, el tolueno representa más del 80% de los compuestos aromáticos que se emiten a la atmósfera. El proceso más importante para eliminar a los compuestos aromáticos de la atmósfera, es a través de su

reacción con el radical OH•. A temperatura ambiente la reacción de adición predomina sobre la de abstracción, como lo indican dos evidencias experimentales. La primera evidencia es que la velocidad de reacción de OH• con el tolueno deuterado C₆D₅CD₃, a temperatura ambiente es similar (dentro del error experimental) a la del tolueno sin deuterar C₆H₅CH₃, mientras que a 423 °K la constante de velocidad del tolueno sin deuterar es 2 veces más alta [64-65]. Esta observación indica que a temperatura ambiente, en la ruta de reacción de abstracción no se presenta ruptura de enlace C-D o C-H. La segunda evidencia experimental, es que los productos que se obtienen a través del mecanismo de abstracción, constituyen menos del 20% del total de productos cuantificados, esto sin embargo, requiere de más investigación, ya que solo el 50% del tolueno inicial se cuantifica en dichos productos.

Knispel et al. [66] determinaron experimentalmente las constantes de velocidad de los hidrocarburos aromáticos con el radical OH•, bajo condiciones atmosféricas, a través de la formación de los aductos OH-Aromático-O₂ y OH-Aromático-NO₂. En este estudio observaron que la reacción con el NO₂ es lenta, mientras que con el O₂ es muy rápida, por lo que concluyen que en condiciones atmosféricas, los radicales aril peroxilos, Ar•, reaccionan casi exclusivamente con oxígeno molecular.

Klotz et al. [67] proponen que la oxidación atmosférica del benceno se lleva a cabo a través del aducto OH-Benceno-O₂, favoreciéndose en más del 50 % la formación del fenol (estructura que no rompe el anillo aromático), mientras que el resto se distribuye entre la formación del radical hidroxí-ciclo-hexa-dienil peroxilo y la formación del óxido de benceno/oxepina, que posteriormente, llevan a productos de fragmentación del anillo aromático.

Más recientemente, en 1998, Klotz et al. [68] presentaron nuevos resultados sobre la fotooxidación atmosférica del benceno y del tolueno, con base en el mecanismo propuesto en la referencia anterior, a través de los intermediarios óxido de benceno/oxepina para el benceno y 1,2-óxido de tolueno/2-metiloxepina para el tolueno. Lo interesante de este trabajo es que mientras el benceno favorece la formación de fenol en aproximadamente (43.2 ± 4.5) %, el tolueno únicamente forma el orto-cresol en aproximadamente (2.7 ± 2.2) %. Esto implica, que más bien favorece la formación de productos que rompen la estructura del anillo aromático.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

REACCIONES DE OXIDACIÓN DE LAS PARAFINAS

En este capítulo, reportamos los resultados del estudio de las estructuras y energías de los reactivos, productos y estados de transición de las principales reacciones de una serie de parafinas, metano, etano, propano, butano, *iso*-butano, y *neo*-pentano. Dichas reacciones son la abstracción de hidrógeno por el radical OH•, y la posterior adición de oxígeno molecular para formar un radical peroxilo. Los cálculos fueron realizados a nivel UMP2/6-31G** y B3LYP/6-31G**.

3.1. Reacción de abstracción de hidrógeno de parafinas por el radical OH•

La reacción de abstracción de hidrógeno por OH• es la siguiente:



Se reconoce que, en todas las reacciones de abstracción de hidrógeno de las parafinas por el radical OH•, la coordenada principal de reacción es esencialmente la distancia entre el oxígeno del radical OH• y un hidrógeno del carbono del grupo metilo CH₃, o metileno -CH₂-, a través del puente C---H---O. En la Figura 3.1 se representa el estado de transición de la reacción para el caso del metano. Los estados de transición TS1 para la abstracción de un hidrógeno primario y secundario del butano y del hidrógeno terciario del *iso*-butano, se muestran en las Figuras 3.2a, 3.2b y 3.2c respectivamente. En estas figuras también se indican las principales características geométricas, distancias y ángulos de enlace.

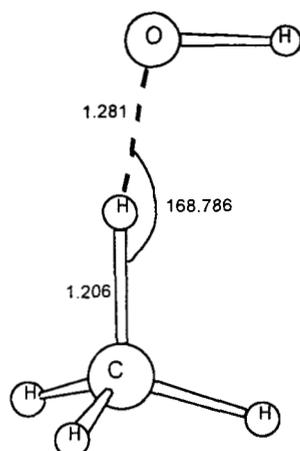


Figura 3.1 Optimización del estado de transición de la reacción de metano con el radical $\text{OH}\bullet$ con UMP2/6-31G**.

Encontramos que los valores de las distancias en las geometrías optimizadas del estado de transición TS1, para reacciones equivalentes (es decir, abstracción de un hidrógeno primario, secundario o terciario) de etano, propano, butano, *iso*-butano y *neo*-pentano son muy similares, con diferencias de tan solo 0.003 \AA en las longitudes de enlace y de 0.1° en los ángulos de enlace. En general, todos los estados de transición TS1 calculados en este trabajo presentan las siguientes características:

1) La distancia C-H es más pequeña que la distancia H-O. Esto indica un estado de transición temprano, cuando el radical $\text{OH}\bullet$ todavía está lejos. Este resultado concuerda con el postulado de Hammond, según el cual los estados de transición de reacciones exotérmicas deben ser más cercanos a los reactivos que a los productos. Además encontramos que el estado de transición es más temprano cuanto más sustituido está el carbono. Así, para el caso de la reacción de abstracción de un hidrógeno primario del butano con el radical $\text{OH}\bullet$, la distancia C-H es de 1.188 \AA y la distancia O-H es 1.330 \AA , para la abstracción de un hidrógeno secundario la distancia C-H es 1.176 \AA y la distancia O-H es 1.367 \AA , mientras que para la abstracción de un hidrógeno terciario la distancia C-H es 1.166 \AA y la distancia O-H es 1.392 \AA .

2) El ángulo de enlace C-H-O en el TS1 es cercano a 180° . El oxígeno del radical $\text{OH}\bullet$, se inserta de forma perpendicular para abstraer al hidrógeno del hidrocarburo, mientras que el hidrógeno de éste radical queda en posición *cis* con respecto a la cadena

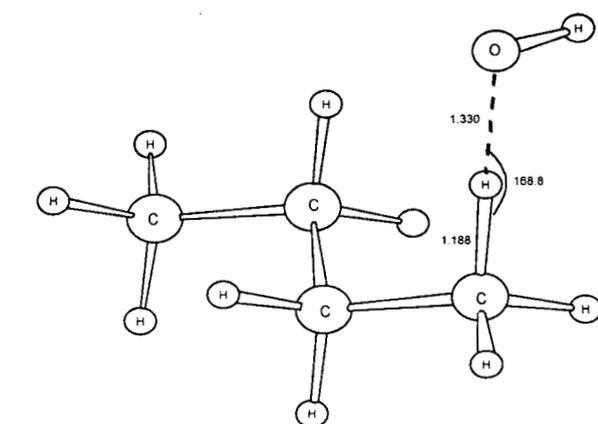
de carbonos. Para la abstracción de un hidrógeno primario el ángulo C-H-O de 168.8° , para la abstracción de un hidrógeno secundario es de 168.9° y para la abstracción de un hidrógeno terciario es de 175.1° . Este último es casi lineal debido al efecto estérico de los sustituyentes.

3) La distancia total C---H---O para el TS1 de todos los sistemas estudiados es de alrededor de 2.5 Å, característico de un puente de hidrógeno, y concuerda con los resultados obtenidos por Dorigo et al. [35].

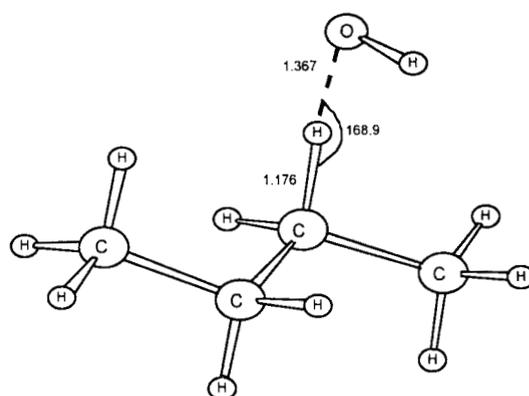
4) El TS1 para la abstracción de un hidrógeno primario presenta una sola frecuencia imaginaria, de aproximadamente -1730 cm^{-1} . En el caso de la abstracción de un hidrógeno secundario la frecuencia es un poco menor, alrededor de -1421 cm^{-1} , y para la abstracción de un hidrógeno terciario la frecuencia de vibración es aún menor, de -1092 cm^{-1} . La presencia de una sola frecuencia negativa indica que hemos localizado un estado de transición real. Las frecuencias de vibración menores en la abstracción de un hidrógeno secundario y terciario, indican una menor curvatura en la superficie de energía potencial, con respecto a la abstracción de un hidrógeno primario.

5) Un análisis de población de Mulliken utilizando la función de onda MP2 permite determinar las cargas y las densidades de espín sobre los átomos. En particular, para el TS1, para los tres átomos directamente involucrados en la coordenada de reacción, se obtienen las siguientes cargas: -0.35 para el carbono, -0.49 para el oxígeno, y de $+0.25$ para el hidrógeno. Las densidades de espín son 0.040 , 0.72 y -0.09 respectivamente, para los mismos átomos, indicando una concentración importante del espín en el átomo de oxígeno. Para la abstracción de un hidrógeno secundario y terciario, la separación de cargas es menor y la densidad de espín sobre el oxígeno es menor también.

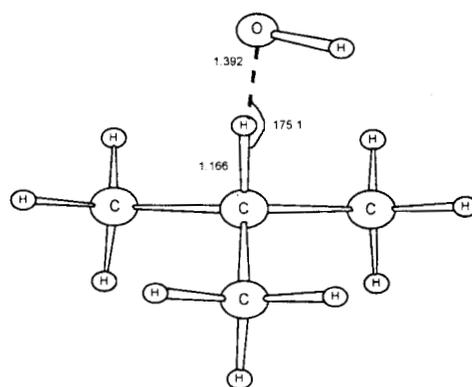
En la Figura 3.3 se muestran las geometrías optimizadas para las estructuras de los radicales alquílicos del butano y del iso-butano. Estas estructuras fueron investigadas cuidadosamente, para estar seguros de que correspondan a la estructura de mínima energía. En particular, para el radical n-butil, la curva de energía potencial para la torsión del grupo metilo alrededor del enlace C3-C4 se obtuvo calculando la optimización completa de la geometría como una función de valores fijos del ángulo diedro, $\tau=\text{HC4C3C2}$. La estructura de mínima energía es la que se presenta en la Figura 6.3.



a)



b)



c)

Figura 3.2 Determinación del estado de transición de la reacción de abstracción de hidrógeno del butano y del iso-butano, por el radical $\text{OH}\cdot$ a nivel UMP2/6-31G^{**}: a) hidrógeno primario, b) hidrógeno secundario y c) hidrógeno terciario.

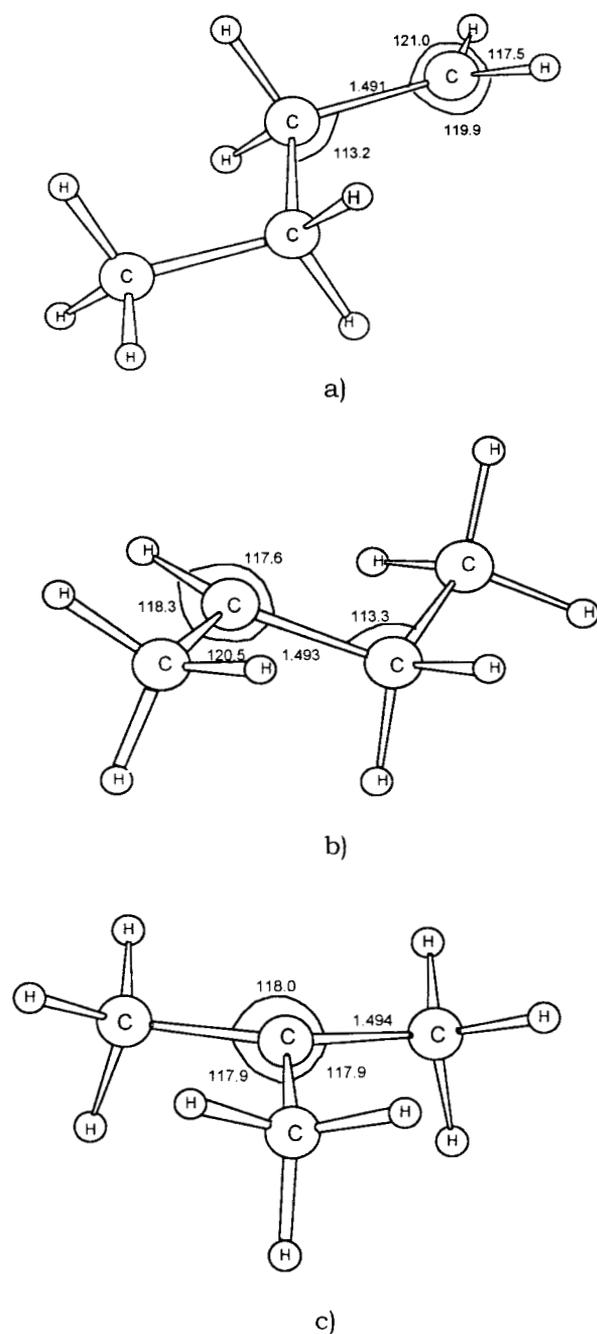


Figura 3.3 Estructuras optimizadas de los radicales R• del butano y del *iso*-butano a nivel UMP2/6-31G**:

a) Radical primario, b) Radical secundario y c) Radical terciario.

La Tabla 3.1 muestra las energías PMP2/6-31G** que se obtienen después de proyectar la función de onda a nivel UMP2/6-31G**. En esta tabla, también se muestran los valores del cuadrado del momento angular intrínseco (S^2) antes y después de proyectar la componente del cuarteto. También se incluyen en esta tabla las frecuencias imaginarias que caracterizan los estados de transición. Además de las energías electrónicas totales, se presentan las correcciones del punto cero de las vibraciones y las correcciones térmicas, obtenidas al mismo nivel de cálculo. Se observa que el estado de transición para la reacción de abstracción de H, TS1, presenta una contaminación de espín antes de la proyección de la función de onda, cuyo valor de S^2 oscila entre 0.776 y 0.779 dependiendo de la reacción, y una vez proyectada la función se obtiene siempre el valor esperado para un doblete, de 0.750.

La Tabla 3.2 muestra los resultados de las energías (single point) con B3LYP/6-31G** calculadas a las geometrías optimizadas con MP2, así como los correspondientes valores de S^2 antes y después de la proyección de la función de onda, para los reactivos, estados de transición y productos. Con este método la contaminación de espín es muy pequeña.

En la Tabla 3.3 se muestran las energías de reacción y energías de activación en kcal/mol, para la reacción de abstracción de hidrógeno de parafinas con el radical OH•, a nivel UMP2/6-31G**. Los resultados teóricos se comparan con dos series de datos experimentales. En esta tabla, las energías relativas han sido calculadas con respecto a los reactivos aislados, e incluyen la corrección térmica. Los resultados están agrupados de acuerdo al tipo de hidrógeno abstraído, a fin de resaltar las tendencias que muestran claramente la mayor reactividad de un hidrógeno terciario en comparación con las de hidrógenos secundarios y primarios.

Como se puede observar, en la Tabla 3.3, los valores absolutos de las energías de activación a nivel PMP2 difieren por un factor de más de 2 con respecto a los resultados experimentales reportados por Donahue et al. [99]. Además de las aproximaciones involucradas en el método de cálculo, tales como las limitaciones en las funciones base y una descripción incompleta de la correlación electrónica, estas diferencias se pueden atribuir al hecho bien conocido de que estas reacciones ocurren, en buena medida por efecto túnel, de acuerdo a Melissas y Truhlar [39].

Tabla 3.1 Energías PMP2 en hartrees, correcciones de vibración en el punto cero (ZPE), correcciones térmicas (TE), valores de $\langle S^2 \rangle$ antes y después de la proyección de los reactivos, productos y estados de transición.

Sistema	PMP2/ 6-31G**	ZPE	TE	$\langle S^2 \rangle$ Antes	$\langle S^2 \rangle$ Después	Frec. Imag. vi
OH•	-75.533571	0.008753	0.011113	0.755	0.75	
H ₂ O	-76.219788	0.021879	0.024714	0.0	0.0	
O ₂	-149.955768	0.003211	0.005579	2.0	2.0	
RH						
Metano	-40.364626	0.046544	0.049405	0.0	0.0	
Etano	-79.543400	0.077462	0.080885	0.0	0.0	
Propano	-118.725385	0.107094	0.111524	0.0	0.0	
Butano	-157.907453	0.136492	0.142158	0.0	0.0	
Iso-butano	-157.910074	0.136057	0.141617	0.0	0.0	
Neo-pentano	-197.096688	0.164663	0.171380	0.0	0.0	
TS1						
Metano	-115.882515	0.052506	0.057200	0.781	0.75	-2061
Etano	-155.065167	0.083291	0.088907	0.779	0.75	-1768
Propano 1°	-194.248608	0.113254	0.119709	0.779	0.75	-1730
Propano 2°	-194.249914	0.112822	0.119726	0.777	0.75	-1467
Butano 1°	-233.430798	0.142208	0.150341	0.779	0.75	-1760
Butano 2°	-233.433217	0.142614	0.150542	0.777	0.75	-1421
Iso-butano 1°	-233.433382	0.142160	0.149864	0.779	0.75	-1731
Iso-butano 3°	-233.437124	0.141798	0.150043	0.776	0.75	-1092
Neo-pentano 1°	-272.620825	0.170859	0.179691	0.778	0.75	-1690
Radical						
Metano	-39.694621	0.030707	0.033866	0.761	0.75	
Etano	-78.877941	0.061740	0.065588	0.762	0.75	
Propano 1°	-118.059025	0.090945	0.095202	0.763	0.75	
Propano 2°	-118.063891	0.091668	0.096610	0.763	0.75	
Butano 1°	-157.241358	0.120962	0.126980	0.762	0.75	
Butano 2°	-157.245399	0.122270	0.127353	0.749	0.75	
Iso-butano 1°	-157.243199	0.120702	0.126596	0.762	0.75	
Iso-butano 3°	-157.251674	0.121130	0.127270	0.763	0.75	
Neo-pentano 1°	-196.428909	0.149486	0.156556	0.762	0.75	
TS2						
Metano	-189.644941	0.039355	0.043799	1.495	0.817	-791
Etano	-228.839237	0.070255	0.075358	1.501	0.827	-633
Propano 1°	-268.020834	0.099631	0.106026	1.495	0.817	-791
Propano 2°	-268.028750	0.099297	0.105943	1.501	0.826	-633
Butano 1°	-307.203242	0.129019	0.136682	1.507	0.827	-639
Butano 2°	-307.210876	0.128629	0.136620	1.532	0.835	-556
Iso-butano 1°	-307.204525	0.128684	0.136363	1.501	0.827	-637
Iso-butano 3°	-307.219523	0.127892	0.137178	1.535	0.836	-571
Neo-pentano 1°	-346.385082	0.157053	0.166092	1.509	0.824	-667
ROO•						
Metano	-189.684616	0.044565	0.048397	0.760	0.75	
Etano	-228.872799	0.074295	0.079082	0.760	0.75	
Propano 1°	-268.054468	0.103772	0.109778	0.761	0.75	
Propano 2°	-268.061565	0.103230	0.109213	0.761	0.75	
Butano 1°	-307.236511	0.133142	0.140523	0.761	0.75	

Continuación de la Tabla 3.1						
Butano 2°	-307.244170	0.132639	0.139920	0.761	0.75	
Iso-butano 1°	-307.239039	0.132658	0.139967	0.761	0.75	
Iso-butano 3°	-307.251754	0.131619	0.138898	0.761	0.75	
Neo-pentano 1°	-346.426026	0.161285	0.169780	0.761	0.75	

Tabla 3.2 Energías en hartrees B3LYP/6-31G** (Single Point), valores de $\langle S^2 \rangle$ antes y después de la proyección de los reactivos, productos y estados de transición.

Sistema	B3LYP/6-31G**	$\langle S^2 \rangle$ Antes	$\langle S^2 \rangle$ Después
OH•	-75.728419	0.752	0.75
H ₂ O	-76.419702	0.0	0.0
O ₂	-150.318617	2.007	2.0
RH			
Metano	-40.523907	0.0	0.0
Etano	-80.838539	0.0	0.0
Propano	-119.155053	0.0	0.0
Butano	-158.471582	0.0	0.0
Iso-butano	-158.472415	0.0	0.0
Neo-pentano			
TS1			
Metano	-116.243579	0.756	0.75
Etano	-155.566877	0.756	0.75
Propano 1°	-194.884827	0.756	0.75
Propano 2°	-194.886376	0.756	0.75
Butano 1°	-234.201447	0.756	0.75
Butano 2°	-234.203996	0.756	0.75
Iso-butano 1°	-234.202106	0.756	0.75
Iso-butano 3°	-234.206021	0.756	0.75
Neo-pentano 1°			
Radical			
Metano	-39.842774	0.754	0.75
Etano	-79.164965	0.754	0.75
Propano 1°	-118.481079	0.754	0.75
Propano 2°	-118.487869	0.754	0.75
Butano 1°	-157.797579	0.754	0.75
Butano 2°	-157.804049	0.754	0.75
Iso-butano 1°	-157.798163	0.754	0.75
Iso-butano 3°	-157.810434	0.754	0.75
Neo-pentano 1°			
TS2			
Metano	-192.172942	0.96	0.752
Etano	-229.502023	0.893	0.751
Propano 1°	-268.817722	0.913	0.752
Propano 2°	-268.825407	0.926	0.752
Butano 1°	-308.134327	0.915	0.752
Butano 2°	-308.141344	0.958	0.752
Iso-butano 1°	-308.134005	0.931	0.752
Iso-butano 3°	-308.148284	0.974	0.753
Neo-pentano 1°			
ROO•			
Metano	-190.218989	0.753	0.75
Etano	-229.542099	0.753	0.75
Propano 1°	-268.857883	0.753	0.75
Propano 2°	-268.863984	0.753	0.75
Butano 1°	-308.174989	0.753	0.75
Butano 2°	-308.180378	0.753	0.75
Iso-butano 1°	-308.175171	0.753	0.75
Iso-butano 3°	-308.185109	0.753	0.75
Neo-pentano 1°			

Tabla 3.3 Energías de reacción y energías de activación en, kcal/mol, para la reacción de abstracción de hidrógeno.

Sistema	Ea PMP2	Ea DFT	Ea exp ^a	Ea exp ^b	ΔE_{298} PMP2 ^c	ΔE_{298} DFT	ΔH_{298} exp ^d	ΔH_{298} exp ^e
Metano	7.76	0.90	6.7	6.34 ^f	-11.39		-14.12	-14.38
Etano	5.47	-1.89	4.0	2.084	-14.09		-18.70	-21.39
Propano 1°	4.66	-2.69	3.2	1.64 ^g	-14.17	-12.57	-19.70	-21.39
Butano 1°	4.58	-2.75		1.60 ^g	-13.39	-11.83	-21.30	
iso-butano 1°	4.64	-2.60		1.63 ^g	-13.03	-11.58	-21.20	
neo-pentano 1°	4.16				-12.34			
Propano 2°	3.85	-3.65	2.2	1.232	-16.34	-15.95	-23.00	-24.39
Butano 2°	3.19	-4.22		0.912	-15.92	-15.66	-24.80	-24.39
iso-butano 3°	2.41	-4.94		0.514	-17.92	-18.86	-26.50	-27.39

^aT. N. Truong, and D. G. Truhlar. J. Chem. Phys. 93, 1761-1769 (1990).

^bN. M. Donahue, J. G. Anderson, K. L. Demerjian. J. Phys. Chem. 102, 3121, (1998).

^cComo no hay cambio de número de moles en la reacción de abstracción de hidrógeno entonces $\Delta E_{298} = \Delta H_{298}$.

^dD. L. Baulch, M. Bowers, D. G. Malcolm, R. T. Tuckerman. J. Phys. Chem. Ref. Data 15, 465, (1986).

^eN. Cohen and K. R. Westber. J. Phys. Chem. Ref. Data 12, 531, (1983).

^fD. D. Davis, S. Fisher and R. Schiff. J. Chem. Phys. 61, 2213, (1974)

^gValor estimado

Las energías de activación a nivel UMP2 son positivas y van de 7.76 kcal/mol para el metano, a 2.41 kcal/mol para la abstracción de un hidrógeno terciario del *iso*-butano. A nivel B3LYP, excepto para el metano, todas las energías de activación son negativas, lo cual es incorrecto, pero se sabe que este método en general da barreras de activación demasiado pequeñas. Las tendencias en las energías de activación, sin embargo, para los sistemas estudiados a nivel B3LYP es muy parecida a la observada en los resultados UMP2, donde se optimizó completamente la geometría. Se encuentran valores muy similares para todas las abstracciones de hidrógenos primarios (4.6 kcal/mol para propano, butano, *iso*-butano y *neo*-pentano, y valores un poco más grandes para etano y metano), y para las de hidrógenos secundarios (3.85 para propano, 3.19 para butano). La energía de activación calculada para el hidrógeno terciario del *iso*-butano es de 2.41 kcal/mol.

Estos resultados sugieren la posibilidad de hacer algún tipo de escalamiento de los valores *ab-initio*. De hecho, un gráfico de los valores de la energía de activación experimental reportada por Donahue et al. [99] *versus* los valores de la energía de activación teórica calculada con UMP2 para el camino más probable de cada alcano (es

decir, la abstracción de un hidrógeno secundario de propano y butano, la de un hidrógeno terciario de iso-butano) genera una relación lineal:

$$E_{Exp} = -0.64062 + 0.49369 E_{PMP2}$$

con un coeficiente de correlación de 0.9990, (Figura 3.4).

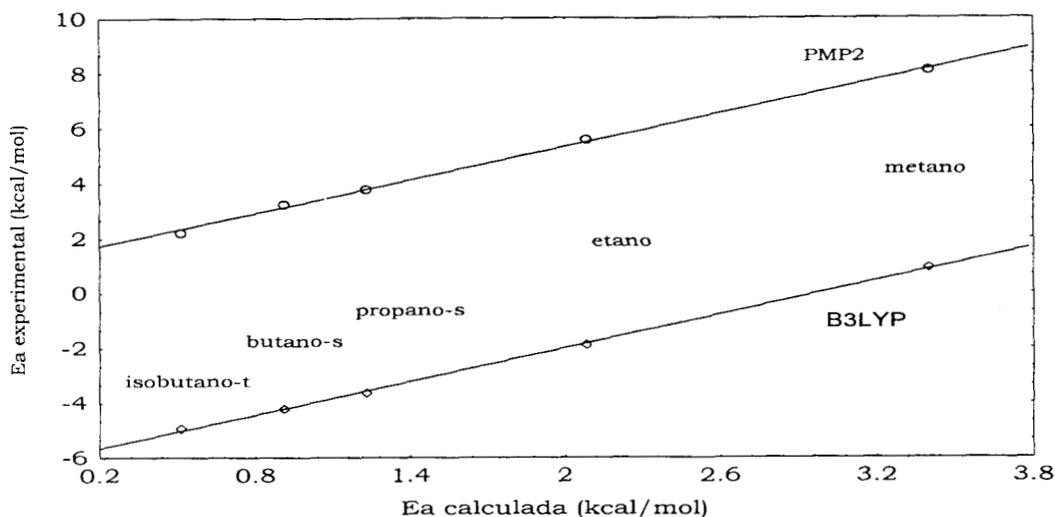


Figura 3.4 Correlación entre las energías de activación experimentales y teóricas.

El factor de escalamiento de 0.49 concuerda con lo estimado por Melissas y Truhlar [39], que encontraron que para las reacciones de abstracción de hidrógeno de las parafinas con el radical OH•, el efecto túnel es muy importante en el intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 500 K, y que más de la mitad de los eventos que culminan en la formación de productos ocurren por tuneleo. Las energías de activación calculadas para la abstracción de un hidrógeno primario de propano, butano, iso-butano y neo-pentano, para las cuales no hay datos experimentales, son aproximadamente constantes e iguales a 4.60 kcal/mol. Utilizando la ecuación anterior, la correspondiente energía de activación escalada sería de 1.6 kcal/mol.

Un gráfico análogo al anterior pero utilizando las energías de activación calculadas con B3LYP (Figura 3.4) muestra la misma tendencia que con UMP2, con un coeficiente de correlación de 0.9995 y una relación lineal de:

$$E_{Exp} = 2.98289 + 0.49057 E_{B3LYP}$$

En este caso, el factor de escalamiento resulta ser también de 0.49.

Las únicas parafinas para los cuales se tienen datos de velocidades de reacción para la abstracción de hidrógenos primarios son el metano, el etano y el *neo*-pentano. Una gráfica de las velocidades de reacción por átomo de hidrógeno primario *versus* las energías de activación calculadas en este trabajo dá una recta con un coeficiente de correlación de 0.990 (Figura 3.5).

Con respecto a las energías de reacción, utilizando los resultados UMP2 encontramos que en la reacción de formación de un radical R• primario del butano se desprenden 13.5 kcal/mol; mientras que para la formación del radical R• secundario del butano la energía de reacción es de -16.0 kcal/mol, y para formarse el radical R• terciario del *iso*-butano la energía de reacción es -18.0 kcal/mol. Con el método B3LYP, para la formación del radical R• primario del butano la energía de reacción es $\Delta E = -12$ kcal/mol, para el radical R• secundario del butano $\Delta E = -15.7$ kcal/mol y para el radical R• terciario del *iso*-butano $\Delta E = -18.8$ kcal/mol. Para los demás parafinas, las energías son aproximadamente constantes aunque cambie el radical R•.

Cabe señalar que, si bien las entalpías experimentales de estas reacciones difieren considerablemente de los resultados teóricos calculados, las tendencias observadas en estos resultados concuerdan muy bien con los resultados experimentales reportados por Baulch et al. [100]. En cambio, los resultados experimentales de Cohen y Westberg [101] muestran una entalpía de reacción a 298 K que se incrementa dentro de cada grupo conforme aumenta el tamaño de la molécula. En los resultados obtenidos teóricamente, tanto a nivel UMP2 como B3LYP, no se observa esta tendencia.

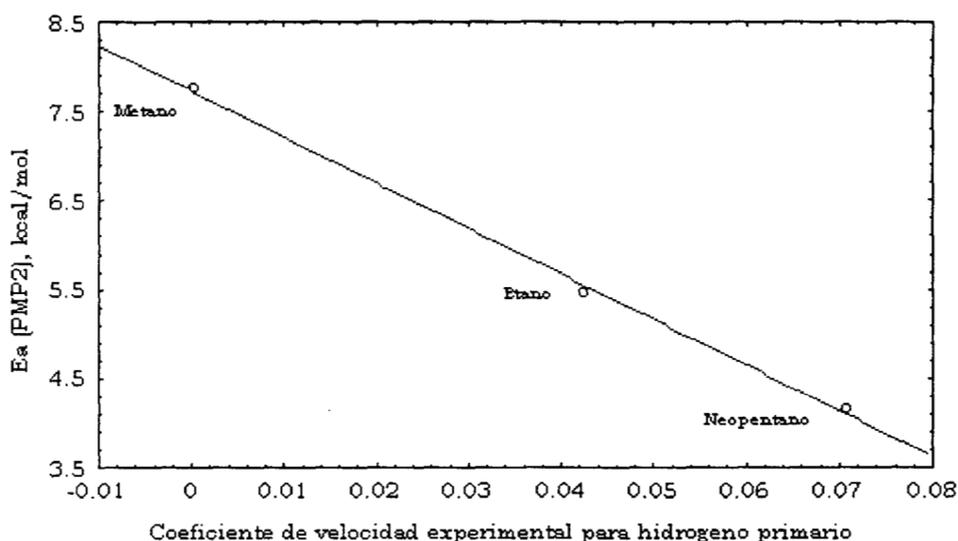


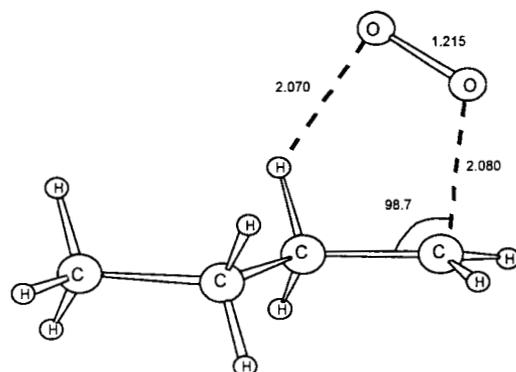
Figura 3.5 Correlación entre las energías de activación teóricas (PMP2) y los coeficientes de velocidad de reacción para hidrógenos primarios.

3.2. Reacción de adición de O_2 en los radicales $R\bullet$

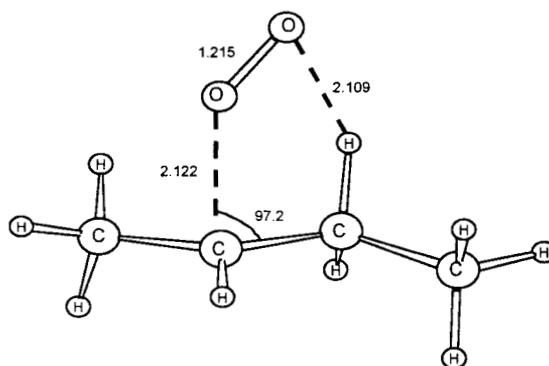
Los radicales alquilo al reaccionar con oxígeno molecular forman radicales peroxilo, de acuerdo con la siguiente reacción:



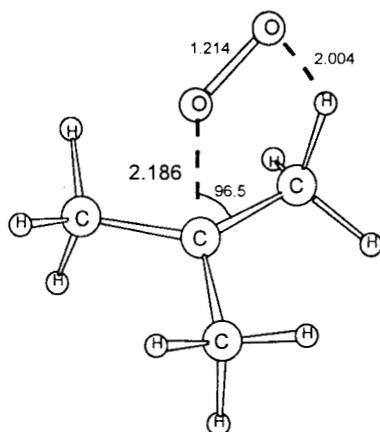
Los estados de transición TS2, para la formación de radicales peroxilo $RO_2\bullet$ tanto primarios, como secundarios y terciarios muestran características similares. En todas las moléculas diferentes al metano, es decir, en el etano, propano, butano, *iso*-butano y *neo*-pentano, se observa que el O_2 se aproxima al hidrocarburo colocándose en una posición aproximadamente paralela al enlace C-C y sobre éste. Un átomo de oxígeno interacciona con el átomo de carbono en el que se encuentra el electrón desapareado y el otro átomo de oxígeno interacciona con un átomo de H del grupo metilo o metileno más cercano, según sea el caso, dando lugar a la formación de un estado de transición TS2 cíclico de cinco miembros. Algunos de éstos están representados en la Figura 3.6.



a)



b)



c)

Figura 3.6 Determinación del estado de transición de la reacción de O_2 al R^\bullet del butano y del iso-butano a nivel UMP2/6-31G^{**}: a) R^\bullet primario, b) R^\bullet secundario y c) R^\bullet terciario.

En el TS2, al adicionarse el O₂ a un radical R• primario, la distancia C-O es menor (2.08 Å) que cuando la adición se realiza en un radical secundario (2.12 Å). Esta distancia C-O se incrementa todavía más cuando el O₂ se adiciona a un radical terciario (2.19 Å), indicando que el estado de transición es más temprano cuanto más sustituido se encuentra el átomo de carbono.

En la adición de O₂ al radical n-butyl secundario, un oxígeno interacciona con el carbono donde está el radical y el otro oxígeno tiene, en principio, dos opciones: puede interaccionar ya sea con un hidrógeno del grupo metilo o con un hidrógeno del grupo metileno. Se observa que esta última interacción es la más favorecida energéticamente. El confórmero correspondiente se muestra en la Figura 3.6.

La Figura 3.7 muestra las estructuras optimizadas de los radicales peroxilos RO₂• estudiados. Cuando el O₂ está unido al mismo tipo de átomo de carbono, todos los radicales RO₂• presentan características similares. Así, por ejemplo, para los radicales RO₂• primarios, el O₂ se adiciona siempre paralelo al plano de los carbonos y en posición *gauche* con respecto a la cadena de carbonos. El átomo de oxígeno externo se encuentra aproximadamente equidistante de los carbonos C1 y C3. La forma del confórmero más estable para este tipo de radicales RO₂•, es similar a la reportada por Ignatyev et al. [87]. Para los radicales peroxilo RO₂• secundarios y terciarios el O₂ se adiciona aproximadamente bisectando el ángulo C-C-C. Algunos de los parámetros geométricos de las estructuras de los radicales peroxilo RO₂• estudiados se indican en la Figura 3.7. Para efectos de comparación, la estructura de estos radicales peroxilo RO₂• también se optimizó a nivel B3LYP/6-31G**. Algunos parámetros geométricos calculados a nivel B3LYP/6-31G** se indican entre paréntesis en la misma figura. Como se puede observar, existen solo pequeñas diferencias entre ambos métodos de cálculo.

El análisis de población de Mulliken para los radicales peroxilo RO₂• (Tabla 3.4) utilizando las funciones de onda UHF, UMP2, y B3LYP muestran diferencias considerables entre sí. Se observa que las densidades de carga y las de espín calculadas con UMP2 y B3LYP no concuerdan con de las obtenidas con UHF y conducen a conclusiones diferentes. Así, por ejemplo, en trabajos teóricos previos [3,7,102] sobre propiedades electrónicas de varios radicales peroxilo RO₂•, calculadas a partir de densidades HF, se había establecido que el oxígeno interno llevaba la mayor carga, negativa, del orden del 70%, mientras que el oxígeno externo tenía casi toda la densidad de espín, del orden del 90%.

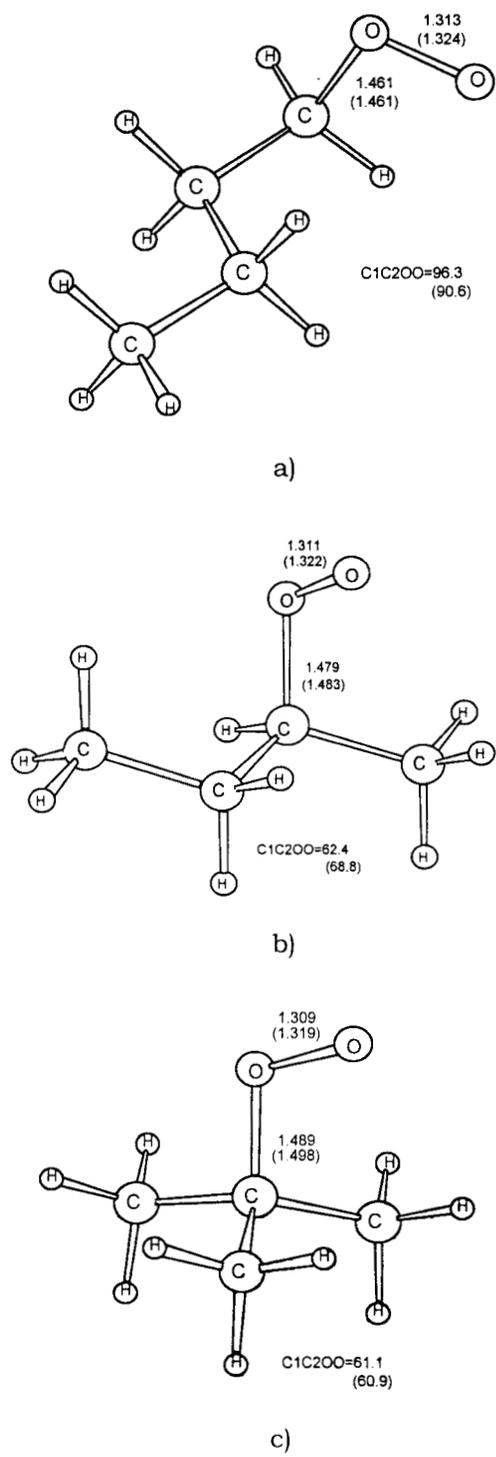


Figura 3.7 Estructuras optimizadas de los radicales RO_2^\bullet del butano y del iso-butano a nivel UMP2/6-31G^{**}: a) RO_2^\bullet primario, b) RO_2^\bullet secundario y c) RO_2^\bullet terciario.

Tabla 3.4 Resultados del análisis de población de Mulliken sobre las cargas y densidades de espín para los radicales peroxilo del n-butano y del iso-butano, a diferentes métodos de cálculo.

Radical	Propiedad	UHF	UMP2	B3LYP
Butil				
	Carga Oxígeno Terminal	-0.08	-0.16	-0.17
	Carga Oxígeno Interno	-0.33	-0.19	-0.17
	Densidad de espín Oxígeno Terminal	0.91	0.68	0.70
	Densidad de espín Oxígeno Interno	0.10	0.33	0.30
Sec-Butil				
	Carga Oxígeno Terminal	-0.08	-0.17	-0.17
	Carga Oxígeno Interno	-0.33	-0.19	-0.18
	Densidad de espín Oxígeno Terminal	0.90	0.67	0.69
	Densidad de espín Oxígeno Interno	0.10	0.34	0.30
Tert-Butil				
	Carga Oxígeno Terminal	-0.08	-0.16	-0.17
	Carga Oxígeno Interno	-0.35	-0.20	-0.19
	Densidad de espín Oxígeno Terminal	0.90	0.67	0.69
	Densidad de espín Oxígeno Interno	0.10	0.34	0.30

En estos nuevos resultados, se observa que, si se utilizan densidades UMP2 y B3LYP la carga se distribuye entre los dos átomos de oxígeno y sólo ligeramente en mayor proporción en el oxígeno interno. El átomo de oxígeno interno presenta una carga alrededor de -0.19 y el externo de -0.16. Análogamente, la densidad de espín se distribuye entre los dos oxígenos, aunque se encuentra en mayor proporción en el átomo de oxígeno externo (con 0.67) y en menor proporción en el átomo interno (con 0.33). En la Tabla 3.4 se presentan los resultados del análisis de población de Mulliken para los radicales peroxilo $RO_2\bullet$ del butano y del iso-butano, obtenidos a nivel UMP2/6-31G**.

Las energías totales de los reactivos (los radicales alquilo), los estados de transición (TS2), y los productos (los radicales peroxilo) para esta reacción están reportados en la Tabla 3.1, junto con los valores de S^2 antes y después de proyectar el cuarteto. En esta tabla también se reportan las frecuencias imaginarias de los TS2. Se observa que, en los TS2, antes de la proyección hay una grave contaminación de espín, de 1.5 a dos veces mayor que la observada en los TS1. Además, dicha contaminación continúa estando presente aún después de la proyección del estado cuarteto de la función de onda, siendo el valor de S^2 alrededor de 0.830, lo cual indica que también el sexteto contribuye a la función de onda MP2. Esto ocurre siempre que interviene la molécula de oxígeno, ya que el estado fundamental del oxígeno molecular es un triplete que, al combinarse con el doblete del radical alquilo puede dar un doblete y un cuarteto.

En los TS2 aparece una frecuencia imaginaria mucho más pequeña que en los TS1, entre -571 y -791 cm^{-1} , dependiendo de la reacción que se trate. La explicación de esto es sencilla. En efecto, las superficies de potencial para esta reacción son mucho más planas que en la reacción anterior. En las reacciones de adición a dobles enlaces, en general, el parámetro de Arrhenius correspondiente a la energía de activación suele ser negativo, lo cual se explica por la formación de un complejo pre-reactivo estable que se forma antes del estado de transición.

En cuanto a los radicales $\text{R}\bullet$ y $\text{RO}_2\bullet$ calculados con el método UMP2/6-31G**, todas las estructuras de mínima energía obtenidas presentan una ligera contaminación de espín con un valor de S^2 que va de 0.761 a 0.779 antes de la proyección de la función de onda, y que se elimina totalmente cuando ésta es proyectada.

La Tabla 3.5 muestra las energías de reacción y las energías de activación en kcal/mol, para la reacción del radical alquílico $\text{R}\bullet$ con O_2 , para formar el radical peroxilo $\text{RO}_2\bullet$, a nivel UMP2/6-31G**. Se observa que, a excepción del metano cuya energía de activación es de 6.15 kcal/mol, todas las demás reacciones presentan energías de activación negativas. La elevada energía de activación del metano se puede atribuir a que éste no presenta un estado de transición TS2 cíclico, como las demás reacciones, disminuyendo así su estabilidad.

Las energías de activación de los radicales alquílicos primarios con el O_2 a nivel UMP2/6-31G** son similares, de alrededor de -1.0 kcal/mol, mientras que para los radicales secundarios es de -3.8 kcal/mol y la energía de activación del radical terciario (que por cierto es la más baja) es de -4.9 kcal/mol. A nivel B3LYP/6-31G** todas las energías de activación son mucho más negativas. Para este último nivel de cálculo, los radicales primarios presentan una energía de activación de -8.0 kcal/mol, mientras que los radicales secundarios y terciarios presentan una energía de activación muy parecida, de alrededor de -9.4 kcal/mol.

Las constantes de velocidad de reacción medidas experimentalmente indican que los radicales alquílicos primarios del etano, propano, butano, y *neo*-pentano reaccionan con O_2 a una velocidad de 7.5×10^{-12} $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, excepto el radical 2-metil-1-propil o isobutil cuya velocidad es más pequeña, del orden de la del metano. El valor de la energía de activación para este radical, obtenido teóricamente, sin embargo, es similar al de los radicales primarios, lo que implicaría que, para explicar los resultados experimentales, el

factor pre-exponencial en la ecuación de Arrhenius debería ser, en este caso, mucho más pequeño. Esto último no parece estar justificado y podría ser un error de los datos experimentales. Cabe señalar que la constante de velocidad experimental del radical 2-metil-1-propil a la que se hace referencia fue obtenida por Wu y Bayes [103], mientras que las de los otros peróxidos fueron obtenidas por Atkinson et al. [104] y por Lenhardt et al. [105] y difieren tanto en el método utilizado como en las condiciones de experimentación.

Si bien las energías de activación teóricas para la adición de oxígeno molecular a los radicales 2-butil y 2-propil son muy similares entre sí, las constantes de velocidad de reacción experimentales difieren significativamente. Una posible explicación de esta discrepancia podría encontrarse en la gran incertidumbre que reportan Atkinson et al. [105] en sus datos.

Con respecto a las energías de reacción para la formación de los radicales peróxido $RO_2\bullet$, los valores calculados son muy parecidos cuando la adición se lleva a cabo en radicales del mismo tipo, y la exotermicidad se incrementa conforme aumenta el número de sustituyentes en el átomo de carbono. Los calores de reacción ΔH_{298} obtenidos tanto a nivel PMP2 como B3LYP, concuerdan con los resultados experimentales reportados. Estos últimos son pocos, sin embargo, porque los calores de formación de los radicales alquilo primarios, en general no están reportados. Utilizando los resultados teóricos es posible predecir que el calor de reacción para la adición de O_2 a los radicales 1-propil, 1-butil y 2-metil-1-propil, debería ser aproximadamente -35 kcal/mol, que es el valor del calor de formación del radical etil peróxido (ver Tabla 3.5).

Tabla 3.5 Energías de reacción y energías de activación en, kcal/mol, para la reacción de adición de O₂ al radical alquílico R• .

Sistema	Ea (PMP2)	Ea (DFT)	Ea Exp	ΔE_{298} (PMP2) ^a	ΔE_{298} (DFT)	ΔH_{298} exp ^b
Metano	6.15			-15.86		-32.4
Etano	-0.84		-5.06 ^c	-19.56		-35.2
Propano 1°	-0.50	-8.02		-19.25	-30.87	
Butano 1°	-1.48	-8.79		-19.72	-31.75	
iso-butano 1°	-0.86	-8.18		-20.26	-31.75	
Neo-pentano 1°	2.22			-21.15		
Propano 2°	-3.35	-9.52		-21.89	-31.67	-38.25
Butano 2°	-3.78	-9.40		-22.60	-31.75	-38.54
iso-butano 3°	-4.86	-9.35		-24.01	-31.38	

^a Para la reacción de adición de O₂ al radical R•, $\Delta E_{298} \cong \Delta H_{298} + 0.6$

^b P. D. Lightfoot, R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat, F. Sabel. Atmos. Environ. 26A, 1805, (1992).

^c T. M. Lenhardt, C. E. McDade and K. D. Bayes. J. Chem. Phys. 72, 304, (1980).

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

REACCIONES DE OXIDACIÓN DEL TOLUENO

4.1. Las reacciones del tolueno con el radical OH•

En este capítulo, reportamos las estructuras y energías de los reactivos, productos y estados de transición de las reacciones de oxidación del tolueno. En una primera etapa se consideraron, la reacción de abstracción de un hidrógeno del grupo metilo por el radical OH• y la adición de éste al anillo aromático. En una segunda etapa se consideraron las reacciones de adición de oxígeno molecular, al radical bencilo y arilo para formar de los radicales peroxilos correspondientes. Y finalmente, en una tercera etapa se consideraron la ciclización de los radicales peroxilo y formación de radicales epóxidos a través de los aductos biciclos. Los resultados obtenidos a nivel UMP2/6-31G** se presentan la Tabla 4.1.

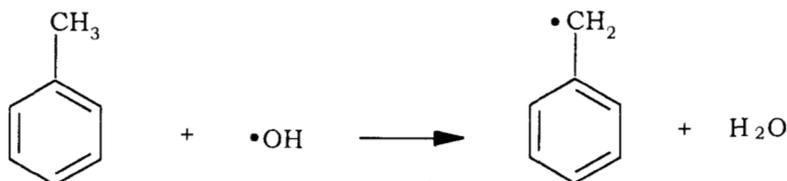
Tabla 4.1 Energías PMP2 en hartrees, correcciones de vibración en el punto cero (ZPE), correcciones térmicas (TE), valores de $\langle S^2 \rangle$ antes y después de la proyección de la función de onda.

Sistema	PMP2/ 6-31G**	ZPE	TE	S ² Antes	S ² Después	Frec. Imag. vi
OH•	-75.533571	0.008753	0.011113	0.755	0.75	
H ₂ O	-76.219788	0.021879	0.024714	0.0	0.0	
O ₂	-149.955768	0.003211	0.005579	2.0	2.0	
Tolueno	-270.692288		0.135824	0.0	0.0	
Abstracción						
TS1 1 ^a	-346.214260	0.139228	0.146904	1.315	1.049	-1914
TS1 1b	-346.209117	0.140565	0.147858	1.159	0.889	-1980
TS1 1c	-346.201474	0.143774	0.151322	0.980	0.796	-1957
Radical Bencilo	-270.043686	0.118147	0.123735	1.309	1.031	
Adición						
Pre-reactivo	-346.233604	0.139771	0.149714	0.761	0.750	
TS2 <i>ipso</i>	-346.225056	0.144722	0.152274	1.339	1.06	-638
TS2 <i>orto</i>	-346.225670	0.144896	0.152583	1.330	1.050	-649
TS2 <i>meta</i>	-346.223377	0.144466	0.152366	1.342	1.060	-676
TS2 <i>para</i>	-346.223620	0.144718	0.152574	1.338	1.060	-668
Aducto <i>ipso</i>	-346.257167	0.145386	0.152777	1.140	0.847	
Aducto <i>orto</i>	-346.256185	0.145793	0.153357	1.137	0.846	
Aducto <i>meta</i>	-346.253164	0.145487	0.153166	1.134	0.845	
Aducto <i>para</i>	-346.253540	0.145561	0.153413	1.138	0.847	

Analizaremos primero los resultados correspondientes a la reacción de abstracción.

4.1.1. La reacción de abstracción de hidrógeno de tolueno

En esta reacción, que es muy parecida a la de abstracción de hidrógeno de una parafina (Capítulo 3), el proceso que tiene lugar es el siguiente:



Dado que existe una transferencia de hidrógeno, se siguió la misma metodología de cálculo que en las reacciones de las parafinas con el radical OH•, es decir que se utilizó el método MP2 con una base de orbitales atómicos que incluye orbitales polarizados sobre los hidrógenos (6-31G**). Como se puede observar en la Tabla 4.1, antes de proyectar la función de onda hay una alta contaminación de espín en el estado de transición (TS1), la cual no se elimina totalmente con la proyección del estado cuarteto. Las energías que utilizamos siempre, en este trabajo, son las proyectadas.

En la estructura optimizada del tolueno, el grupo metilo adopta una conformación en la que un enlace C-H forma un ángulo recto con el plano del anillo aromático y los otros dos átomos de hidrógeno que se encuentran por debajo del plano del anillo aromático forman un ángulo diedro de 31.3°. La abstracción de estos dos tipos de hidrógeno da lugar a diferentes estados de transición, siendo el primero el de menor energía. El producto, el radical bencilo, es una estructura plana.

En la reacción de abstracción la coordenada de reacción es, esencialmente, la distancia entre el oxígeno del radical OH• y un hidrógeno del carbono del grupo metilo, a través del puente C---H---O. Existen tres estructuras correspondientes al estado de transición para la reacción de abstracción. En todas ellas se observan características parecidas a las de la misma reacción en parafinas, en particular en lo que respecta a la aparición de un estado de transición temprano. En dos de ellas, se trata de la abstracción del hidrógeno del metilo que está en ángulo recto con respecto al plano del

anillo. La diferencia entre las dos estructuras radica en la orientación del átomo de H del grupo OH; en una de ellas, este átomo está sobre el anillo aromático, mientras que en la otra el átomo de H está hacia afuera del anillo. El tercer estado de transición corresponde a la abstracción de un hidrógeno que se encuentra casi en el plano del anillo aromático y es el menos favorable. La conformación más estable es la de la Figura 4.1a con el hidrógeno del grupo OH orientado sobre el anillo aromático, siendo su energía 0.47 kcal/mol menor que la que tiene el grupo OH orientado hacia afuera.

La estructura 4.1a presenta una distancia C-H de 1.19 Å, H-O de 1.29 Å, y un ángulo de enlace de 163.5°. La distancia entre el átomo de O del OH• y el C es de 2.48 Å, característica de un puente de hidrógeno, como ya se había observado en el estado de transición de las parafinas con el radical OH•. Un análisis de población de Mulliken para los átomos que intervienen en la coordenada de reacción, en el estado de transición más estable, muestra las siguientes cargas: -0.392 para el carbono, -0.519 para el oxígeno y +0.292 para el hidrógeno. La carga para el H del grupo OH, es de +0.324, lo que permite la interacción entre este hidrógeno muy positivo y la densidad electrónica deslocalizada en el anillo aromático. En cuanto a la densidad de espín, la del átomo de carbono es de 0.306, la del oxígeno de 0.688 y la del hidrógeno de -0.020. Esto indica que, en la estructura del estado de transición más estable, la densidad electrónica de espín se encuentra localizada esencialmente sobre el oxígeno y el carbono involucrados en el vector de transición.

En la Tabla 4.2 se muestran las energías de reacción y de activación calculadas a partir de los datos de la Tabla 4.1, tomando en cuenta las correcciones térmicas. También se reportan varios valores obtenidos experimentalmente.

Tabla 4.2 Energías de reacción y de activación en kcal/mol para la reacción de abstracción y su comparación con datos experimentales.

Sistema	Ea (PMP2)	Ea exp	ΔE_{298} (PMP2)	ΔH_{298} exp	ΔH_{298} exp
Metano	7.76 ^a	3.40 ^b	-11.39 ^a	-14.38 ^c	-14.12 ^d
Etano	5.47 ^a	2.08 ^c	-14.09 ^a	-21.39 ^c	-18.70 ^d
Neo-pentano	4.16 ^f		-12.33 ^f		
Tolueno	7.19 ^f	0.9 ± 1.0 ^g	-23.6		-31.3 ^d

^aI. García-Cruz, M. E. Ruiz-santoyo, J. R. Alvarez-Idaboy and A. Vivier-Bunge. *J. Comp. Chem.* (1999).

^bD. D. Davis, S. Fischer, and R. Shiff. *J. Chem. Phys.* 8, (1976)

^cN. Cohen, and K. R. Westberg. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 12, 531, (1983).

^dD. L. Baulch, M. Bowers, D. G. Malcolm, R. T. Tuckerman. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 15, 465, (1986).

^eN. M. Donahue, J. G. Anderson, and K. L. Dermejian. *J. Phys. Chem.* 102, 3121, (1998).

^fI. García, V. Uc, R. Alvarez and A. Vivier. Resultados sin publicar, (1999).

^gR. A. Perry, R. Atkinson, and J. N. Pitts. *J. Phys. Chem.* 81, 296, (1977).

En esta tabla se han incluido los correspondientes resultados del metano, etano y *neo*-pentano, por ser parafinas que solo tienen hidrógenos primarios, igual que la cadena lateral del tolueno. Se observa que las energías de reacción calculadas concuerdan con las tendencias experimentales, siendo la reacción del tolueno más exotérmica que las de las demás parafinas. Sin embargo, encontramos que la energía de activación del tolueno es significativamente mayor que la esperada, del mismo orden que la del metano, lo cual está en desacuerdo con los datos experimentales. En este trabajo, la conformación del TS1 del tolueno ha sido cuidadosamente verificada, a fin de estar seguros de que se ha obtenido el verdadero estado de transición. Además el vector de transición de las estructuras presentadas en la Figura 4.1 indica claramente que corresponde a los estados de transición buscados.

Considerando que el efecto túnel para la reacción de abstracción de H del grupo metilo del tolueno por el radical OH•, sea muy importante, igual que en el caso de la abstracción de hidrógeno de las parafinas, y aplicando la relación encontrada en el capítulo anterior, obtenemos una energía de activación para el tolueno de:

$$E_{\text{exp}} = -0.64062 + 0.49369 \times 7.19 = 2.9 \text{ kcal/mol}$$

la cual es muy cercana al valor experimental.

Analizando las tendencias, se observa que la energía de la barrera calculada se ubica entre la del metano y la del etano, mientras que de acuerdo a los datos experimentales, el hidrógeno del tolueno debería ser el más fácil de abstraer. Es posible que exista otro mecanismo, diferente a la abstracción directa, por el cual podría formarse el radical bencilo y posteriormente el benzaldehído, que es el que se mide experimentalmente.

4.1.2. La reacción de adición del radical OH• al tolueno

Cuando los reactantes, OH• y tolueno, se aproximan uno al otro, se observa primero un descenso de energía, y a una distancia de aproximadamente 2.5 Å, se obtiene un mínimo poco profundo, cuya energía es casi 5 kcal/mol menor que la suma de las energías de los reactivos. A esta distancia, el efecto más importante es la atracción coulombica, por lo que, en esta estructura, a la que llamamos complejo pre-reactivo, el radical hidroxilo se coloca en posición vertical sobre el anillo aromático, con el extremo

del H (que es muy positivo) apuntando hacia el anillo. A medida que el grupo OH se acerca más al anillo, la energía vuelve a aumentar, mientras el grupo OH gira de manera a colocarse aproximadamente en forma paralela al anillo (TS2), y finalmente forma el enlace entre el átomo de oxígeno y alguno de los carbonos del anillo.

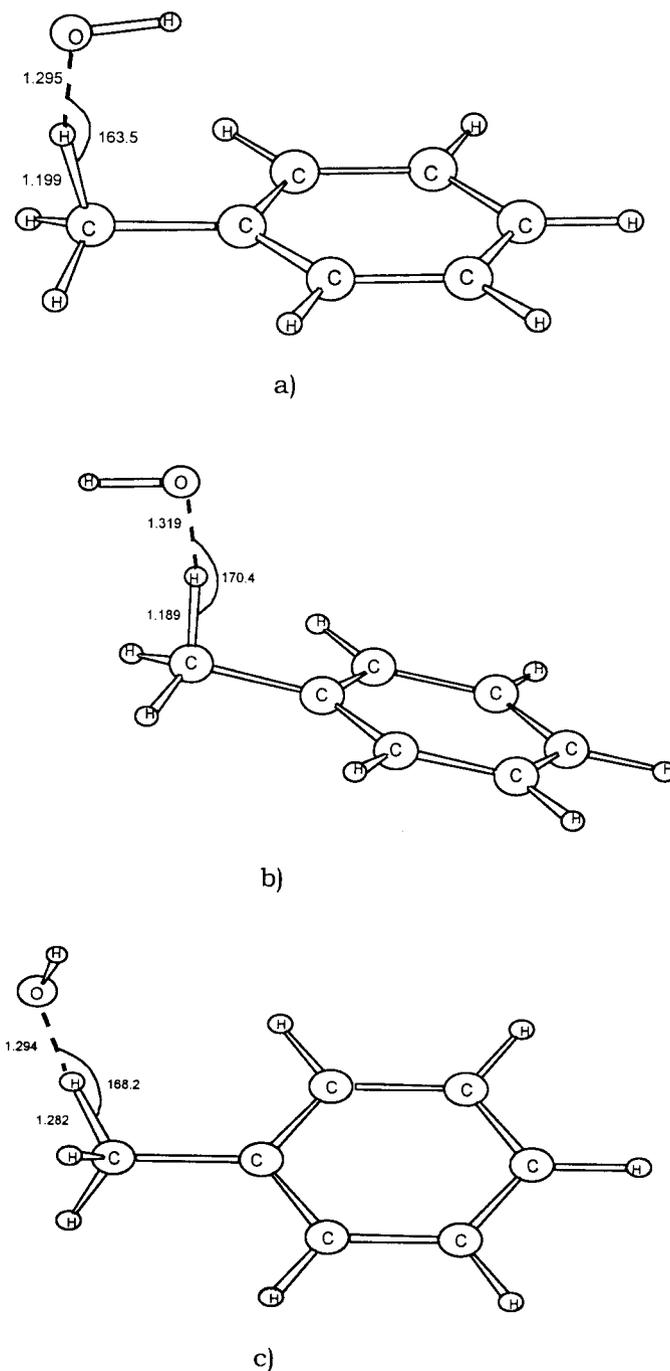


Figura 4.1 Estado de transición del tolueno con el radical OH•, a nivel UMP2/6-31G**.

En la molécula de tolueno, la adición del radical $\text{OH}\bullet$ al anillo aromático puede, en principio, ocurrir en las posiciones *orto*, *meta* y *para*, y también en la posición *ípedo*, uniéndose al carbono del anillo más cercano al grupo metilo. A partir de un análisis de las concentraciones de la formación de cresol, Kenley et al. [106] establecieron la siguiente selectividad de acuerdo a la de posición de adición:

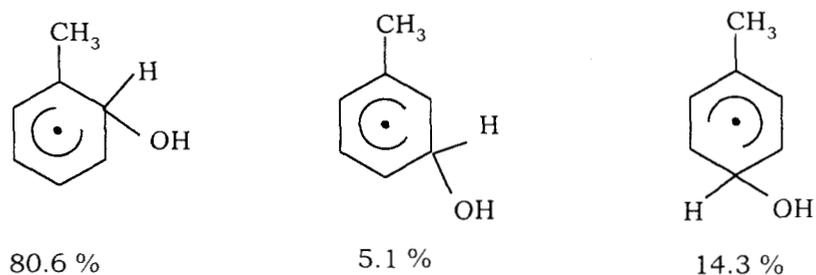


Figura 4.2 Producción de *orto*, *meta* y *para*-cresol a nivel experimental

Como no se puede obtener un cresol a partir de la adición en *ípedo*, la posibilidad de formar el correspondiente aducto no está contemplada en estos porcentajes.

De acuerdo a reglas bien establecidas de la química orgánica para adiciones electrofílicas a anillos aromáticos, se esperaría que la adición del radical $\text{OH}\bullet$ al anillo aromático en el tolueno tuviera lugar en las posiciones *orto* y *para*, con una leve preferencia por la posición *para* debido al impedimento estérico presente en la posición *orto*. Sin embargo, lo que se observa experimentalmente es que la posición *orto* es ampliamente favorecida. De hecho, se obtienen entre 5.6 y 15.8 más productos en *orto* que en las posiciones *para* y *meta*, respectivamente. Esta proporción es mucho mayor que la esperada estadísticamente. A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo es posible proponer una explicación.

Las estructuras de los reactivos, de los estados de transición (TS2) y de los aductos OH-tolueno, se optimizaron a un nivel de cálculo UMP2/6-31G**, para las cuatro posiciones posibles de adición. Las correspondientes energías totales, las correcciones térmicas y del punto cero vibracional, el valor medio de S^2 antes y después de la proyección y las frecuencias imaginarias en los estados de transición se reportan en la

Tabla 4.1. En esta tabla, se observa que la contaminación de espín no se elimina totalmente proyectando la función del cuarteto de la función de onda en los TS2 y en los aductos.

En la Tabla 4.3 se muestran las energías de reacción y de activación calculadas y las reportadas experimentalmente. Los valores experimentales se refieren al conjunto de los aductos y no especifican uno en particular.

Tabla 4.3 Energías de reacción y energías de activación en kcal/mol para la reacción de adición de OH al tolueno, y su comparación con datos experimentales.

Sistema	Ea (PMP2)	Ea exp ^a	ΔE_{298} (PMP2)	ΔH_{298} exp ^a
<i>orto</i> -Tol	0.11	-1.6	-19.03	-16.5 ±5
<i>ipso</i> -Tol	0.50		-19.65	
<i>para</i> -Tol	1.40		-17.37	
<i>meta</i> -Tol	1.56		-17.13	

^aR. A. Perry, R. Atkinson, and J. N. Pitts. J. Phys. Chem. 81, 296, (1977).

De la Tabla 4.3 se observa que el estado de transición *orto* es el que presenta la energía de activación más baja. A partir de este punto, la continuación de la reacción genera el derivado *orto* y posteriormente el producto final, el *orto*-cresol, tal como lo establecen los resultados experimentales reportados en la literatura. El segundo TS en energía, corresponde al de la posición *ipso*. La causa probable de este ligero incremento en la energía, es el impedimento estérico causado por el grupo metilo. En este caso, el átomo de oxígeno se encuentra más cerca de los hidrógenos del metilo que en la estructura del estado de transición *orto*-TS y más alejado del carbono reactivo. Los otros dos estados de transición, *meta*-TS y *para*-TS son más altos en energía, siendo el estado de transición *para*-TS ligeramente más bajo que el *meta*-TS.

El análisis de los resultados PMP2 muestra que ninguno de los cuatro estados de transición descritos previamente presenta una energía más baja que la suma de las energías de los reactivos aislados, de modo que la energía de activación negativa medida experimentalmente no es reproducida mediante estos cálculos. Sin embargo, los resultados PMP2 para los estados de transición *orto*-TS y *ipso*-TS presentan energías de activación muy pequeñas, de solo 0.1 y 0.5 kcal/mol, respectivamente [107]. Cuando los cálculos se repitieron con el método B3LYP sí se obtuvieron energías de los TS más bajas que la suma de las energías de los reactivos aislados, aunque éstas son demasiado negativas. Al contrario del método de perturbaciones Møller-Plesset, es bien sabido que el

método B3LYP tiende a subestimar la altura de las barreras de reacción [4], y que da barreras negativas aún en casos en los que deberían ser positivas.

Con respecto a los aductos, se encontró que el isómero *ipso* es más estable por 0.5 kcal/mol que el isómero *orto*, si se consideran los valores de energía calculados a nivel PMP2 y PMP4 con la base 6-31G**. Sin embargo, a nivel B3LYP, el isómero *ipso* es menos estable que los isómeros *orto* y *para*. Con la finalidad de resolver esta discrepancia, se realizaron cálculos "single point" con el método Coupled Cluster a partir de las geometrías optimizadas a nivel MP2/6-31G** y B3LYP/6-31G**. El resultado a nivel Coupled Cluster mostró que el isómero *ipso* es más estable que el isómero *orto* por 0.25 kcal/mol. Además, en todos los casos, la geometría MP2 resultó ser mucho mejor.

Es interesante hacer notar que las energías de reacción obtenidas a partir de las energías proyectadas PMPn y de los resultados DFT concuerdan con los resultados experimentales. Los resultados Coupled Cluster, sin embargo, muestran valores más bajos, casi a la mitad de los resultados obtenidos con los otros métodos. Hay dos razones que podrían explicar esta discrepancia. Primero, los resultados Coupled Cluster para los aductos presentan una gran contaminación de espín, con $\langle S^2 \rangle = 1.13$ y no hay manera de obtener energías proyectadas. Segundo, los cálculos Coupled Cluster se realizan sin optimización de geometría. El interés por realizar cálculos Coupled Cluster en este trabajo es con el fin de ayudar a decidir sobre la estabilidad relativa de los isómeros *orto* e *ipso*.

El átomo de oxígeno en el aducto *ipso* se encuentra a una distancia de 2.35 Å con respecto al átomo de carbono del grupo metilo. La gran estabilidad de este aducto se debe a la interacción de un par de electrones del átomo de oxígeno con los hidrógenos del metilo en una conformación alternada. En el aducto *orto*, el grupo metilo cambia a una conformación eclipsada a fin de permitir la interacción entre un hidrógeno y el par de electrones del átomo de oxígeno a una distancia de 2.55 Å.

La preferencia de la adición del radical OH• a la posición *ipso* no es sorprendente. De hecho, es equivalente a la observada en las reacciones de adición del radical OH• a dobles enlaces, donde la adición se favorece en el carbono más sustituido. En el caso del propeno, los cálculos a nivel MP2 [105-106] muestran que el producto de adición más favorecido es aquél en el cual el grupo OH se adiciona al carbono central. Más recientemente hemos recalculado las energías de los aductos del propeno con el radical

OH• a nivel B3LYP con optimización completa de la geometría, y, como en el caso del tolueno, la estabilidad de los dos isómeros se invirtió.

Es posible proponer diferentes rutas subsecuentes de reacción para el aducto *ipso*. Por un lado, se podría formar fenol, siguiendo un camino de oxidación idéntico al del cresol. De hecho, experimentalmente se ha encontrado fenol, aunque en menor cantidad [110]. Otra posibilidad sería que el aducto *ipso* sufriera un desplazamiento 1,2 del grupo OH, catalizado tal vez por oxígeno molecular, de acuerdo al mecanismo planteado en la Figura 7.3. Esta reacción podría explicar la cantidad de *o*-cresol, del orden del 80 %, medida experimentalmente.

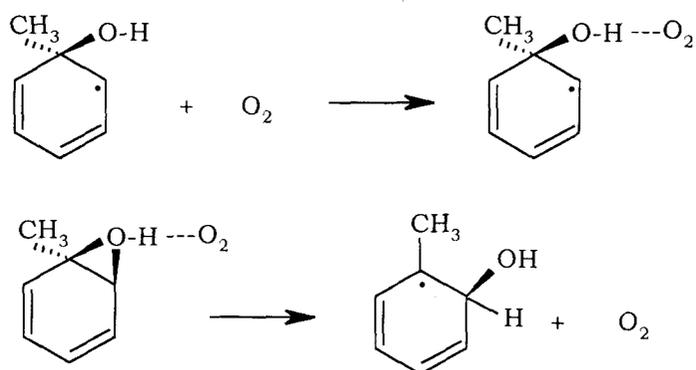


Figura 4.3 Mecanismo de desplazamiento 1,2 del grupo OH en el aducto *ipso* para formar *orto*-cresol.

A partir de la reacción de *orto*-cresol con NO₂, Kenley et al. [106] obtuvieron solamente el 3-NO₂-Tolueno. Para esta misma reacción, otros autores [110-112] obtuvieron también pequeñas cantidades de 2 y 4-NO₂-tolueno. El 2-NO₂-Tolueno podría derivarse del aducto *ipso* (Figura 4.4). El canal de reacción del aducto *ipso* para formar el 2-NO₂-Tolueno, podría ser más reactivo que el canal de reacción para formar fenol, aunque también podría obtenerse fenol en cantidades muy pequeñas.

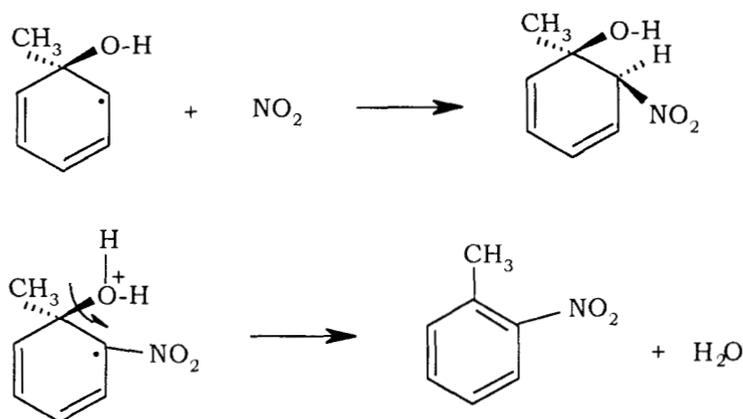


Figura 4.4 Mecanismo de obtención de 2-NO₂-Tolueno a partir del aducto *ipso*.

Aun considerando la posibilidad de que la estabilidad del aducto *ipso* esté exagerada en los resultados energéticos PMPn y Coupled Cluster, y que las interacciones internas con el par de electrones del átomo de oxígeno estén sobrestimadas, es evidente que la formación del aducto *ipso* no es despreciable y que debería producir concentraciones detectables de ciertos productos, por lo menos equivalentes a las observadas experimentalmente para *meta* y *para*-cresol. Además, el aducto *ipso* podría generar productos de oxidación derivados de la ruptura del anillo aromático, tales como el metil-glioxal y el butene-dial [113-114], (ver Figura 4.5). Este esquema es similar al propuesto por Shepson et al. [113], para la oxidación del *orto*-xileno. Los cálculos por orbitales moleculares realizados para los aductos del *orto*-xileno con OH• [115], muestran inequívocamente que el aducto *ipso* es ampliamente favorecido.

Finalmente, se puede sugerir que el aducto *ipso* también podría estar de algún modo relacionado con la formación de benzaldehído. Este último compuesto se obtiene en cantidades considerables y casi siempre se asume que este compuesto es un producto final de la reacción de abstracción de hidrógeno. Sin embargo, en la sección 4.1 de este Capítulo, se estableció que la barrera para la abstracción directa de un átomo de hidrógeno del grupo metilo del tolueno, para formar el radical bencilo y agua, es alta, del mismo orden de magnitud que la abstracción de hidrógeno en el metano.

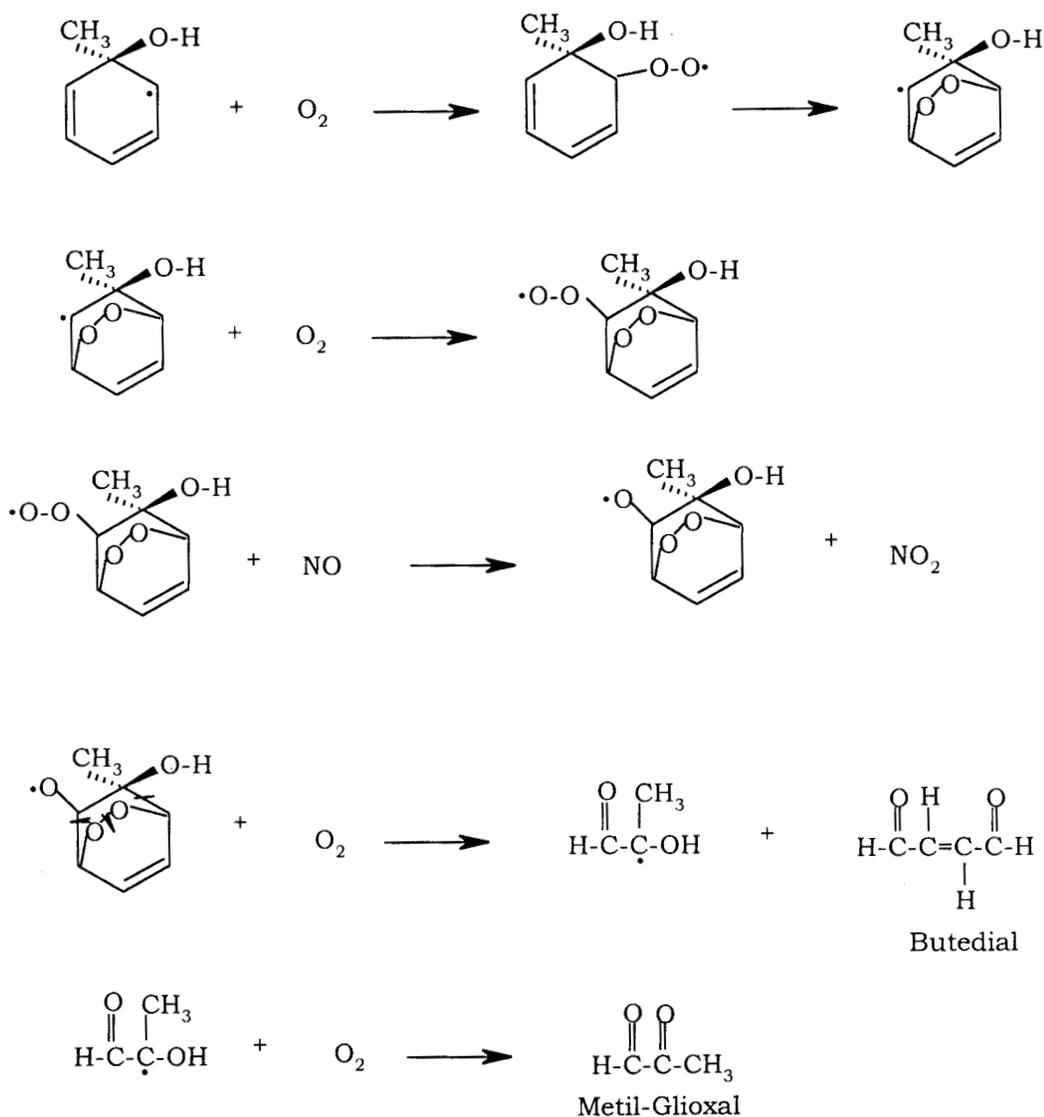


Figura 4.5 Mecanismo de obtención de los productos butedial y metil-glioxal a partir del aducto *ipso*.

4.2. La formación de radicales peroxilos aromáticos

4.2.1. La reacción del radical bencilo con O_2

Una vez que se forma el radical bencilo, este puede reaccionar con O_2 , para formar el radical bencilperoxilo. Esta estructura se estudió en detalle, calculando las barreras de rotación, con respecto al giro alrededor de los diedros $D1=CCCO$ y $D2=CCOO$ (Figura 4.6), a nivel UMP2/631G** [6]. Los resultados se muestran en la Tabla 4.4.

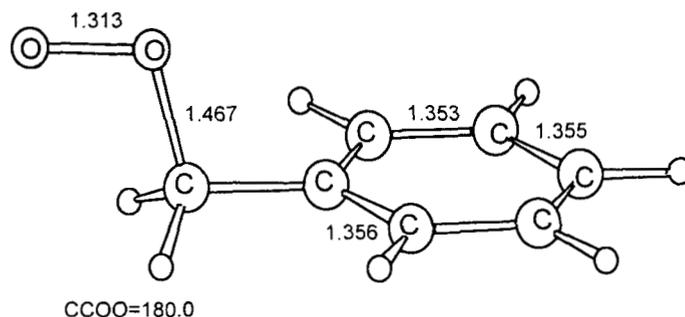


Figura 4.6 Estructura optimizada del radical bencil peroxilo, a nivel UMP2/6-31G**.

Tabla 4.4 Energías en hartrees a nivel UMP2/6-31G** para diferentes conformaciones del radical bencilperoxilo en función de los ángulos diedros D1 y D2. También se indican las energías relativas ΔE , en kcal/mol, calculadas con respecto a la estructura más estable (que corresponde a los ángulos diedros D1=90° y D2=180°).

		D2=CCOO		
		0	90	180
D1=CCCO	0	-420.024235 $\Delta E=10.80$	-420.038124 $\Delta E=2.08$	-420.037647 $\Delta E=2.38$
	90	-420.036445 $\Delta E=3.14$	-420.040711 $\Delta E=0.46$	-420.041446 $\Delta E=0.0$

La Figura 4.6 muestra la estructura más estable, la cual se obtuvo para los ángulos diedros D1=90° y D2=180°. El enlace O-O se encuentra en un plano paralelo al del anillo y apuntando hacia afuera, con una conformación *trans* con respecto al enlace C-C. La molécula de oxígeno se une al orbital semiocupado 2p del carbono del radical bencilo sin causar mucho cambio en la estructura, excepto el cambio de hibridación en el carbono del metileno.

El cálculo de la curva de potencial para la rotación del grupo C-O-O alrededor del enlace C-C de la cadena lateral presenta una barrera de 2.4 kcal/mol. La estructura de máxima energía se obtiene cuando el enlace O-O se encuentra hacia el mismo lado y en el plano del anillo aromático, es decir, cuando los ángulos diedros son D1=D2=0°. La diferencia de energía con respecto a la conformación más estable es de 10.8 kcal/mol. Las dos conformaciones a D1=90° y D2=0° y la conformación a D1=0° y D2=180° corresponden a puntos de silla, mientras que las otras dos conformaciones, D1=0° y D2=90° y D1=90° y D2=90°, corresponden a puntos intermedios entre las estructuras de máxima y mínima energía.

Las distancias, C-O de 1.47 Å y O-O de 1.31 Å, son muy parecidas a las reportadas anteriormente para radicales peroxilo más pequeños [7,55,116-117]. El orden de enlace de O-O calculado en el radical bencil peroxilo es de 0.09, indicando que es un enlace muy débil y que fácilmente puede reaccionar consigo mismo o con otro radical libre como el NO• [118].

Un análisis de población de Mulliken para estos conformeros muestra que la carga negativa está repartida entre los dos oxígenos. El átomo de oxígeno interno tiene -0.19 y el externo tiene -0.16. En contraste, la mayor densidad electrónica de espín se encuentra en el oxígeno externo con 0.67, siendo la del oxígeno interno igual a 0.28.

El radical bencil peroxilo también presenta un poco de contaminación de espín con un valor de $S^2=0.961$ antes de la proyección de la función de onda, pero al proyectar dicha función la contaminación de espín y el valor de S^2 se reduce a 0.785.

El momento dipolar calculado a nivel MP2 para todos los conformeros estudiados es del orden de 2.67 D, que concuerda con el momento dipolar del radical bencil peroxilo medido experimentalmente [119].

4.2.2. La reacción del radical MHCHD con O₂

Después de formado el aducto OH-tolueno, o MHCHD, se postula que, en la tropósfera, la reacción siguiente es la adición de una molécula de oxígeno molecular para formar el radical OH-tolueno-O₂. Atkinson et al. [1] han sugerido que, a continuación, los peroxilos podrían formar un puente O-O a través del anillo, y Edney y Bartolotti [59] han encontrado que también se puede formar un epóxido. Varios isómeros de estos sistemas son posibles. En este trabajo se analizaron veintiocho estructuras del radical OH-tolueno-O₂, formadas a partir de la adición de O₂ al radical MHCHD tanto en la posición *orto* como en la posición *ipso*.

Los métodos de cálculo que se utilizaron en esta parte del trabajo son el B3LYP/6-31G* y el UMP2/6-31G*. Fue necesario reducir un poco la base, debido a que los cálculos son muy largos y costosos y se quería analizar muchos isómeros. El uso de la base 6-31G* en vez de la 6-31G** utilizada en el caso de las parafinas se justifica porque, en esta reacción, no hay transferencia de hidrógeno, por lo cual usamos funciones de polarización en los átomos pesados pero no en el hidrógeno. En esta etapa, se

optimizaron y obtuvieron más de veinte estados electrónicos de mínima energía, empleando el método de cálculo B3LYP/6-31G*. Con el fin de comparar tendencias energéticas, estructurales y electrónicas se optimizaron también algunas estructuras con el método UMP2/6-31G*. En algunos casos este método presentó muchos problemas de convergencia.

La Tabla 4.5 muestra los resultados obtenidos con los dos métodos de cálculo, a nivel B3LYP/6-31G* y el UMP2/6-31G*, para el sistema OH-tolueno-O₂ después de la adición del OH• en posición *orto*.

El orden de numeración de los átomos en todas las posibles estructuras del aducto OH-Tolueno-O₂, tanto en la adición en *orto* como en la adición en el C1, se muestra en la Figura 4.7.

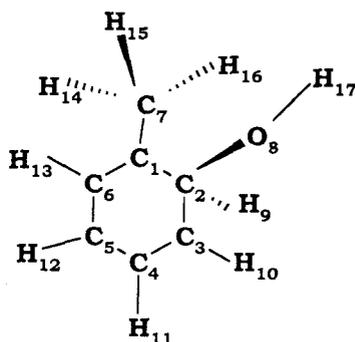


Figura 4.7 Enumeración de los átomos para la optimización de las estructuras

La Figura 4.8 muestra las estructuras optimizadas de los dos aductos iniciales, la adición en *orto*, o-MHCHD, y la adición en el carbono uno, C1-MHCHD, calculados a nivel B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G*.

En la nomenclatura utilizada en la Tabla 4.5 y en este capítulo, m significa que el O₂ y el radical OH• se adicionaron del mismo lado sobre el plano de anillo aromático, mientras que o significa que el O₂ se adicionó del lado opuesto de donde está adicionado el radical OH•.

Como se observa en la Tabla 4.5, las estructuras calculadas a nivel B3LYP/6-31G* casi no presentan contaminación de espín, salvo las estructuras optimizadas para el radical o-MHCHD y para los radicales biciclos VI_m y VI_o. En contraste, la mayoría de las

estructuras calculadas a nivel UMP2/6-31G* presentan una alta contaminación, sobresaliendo la de la estructura del radical C1-MHCHD con un valor de $S^2=1.138$ y las estructuras de los radicales biciclo VIi y VIo con un valor de $S^2=0.960$. Esta alta contaminación permanece aún después de la corrección para la estructura del o-MHCHD, con un valor de $S^2=0.837$, mientras que para las estructuras del radical biciclo la contaminación de espín mejora considerablemente obteniéndose un valor de $S^2=0.758$.

Las estructuras de la IIIIm a la Vo corresponden a los radicales peroxilo, donde el O_2 está adicionado en las posiciones 1, 3 y 5 del anillo aromático. La posición 1, corresponde al carbono donde se encuentra enlazado el carbono del grupo metilo, la posición 3 es adyacente al carbono donde está enlazado el radical $OH\bullet$ y la posición 5 se encuentra en posición *para* respecto al $OH\bullet$ y *meta* respecto al grupo metilo.

Las estructuras de la VIIm a la XIIo, corresponden a los radicales biciclo, los cuales se forman a través de un puente de dos oxígenos.

Las estructuras de XIIm a XIIo corresponden a radicales tipo epóxido, muy estables, que se obtienen una vez que se rompe el puente de oxígenos del radical biciclo más estable (estructura VIIm).

La Tabla 4.6 muestra los resultados obtenidos a nivel B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G* para la adición en el aducto del carbono uno, C1.

En la Tabla 4.6, se observa que la mayoría de las estructuras calculadas a nivel B3LYP/6-31G* no presentan contaminación de espín, salvo la estructura del C1-MHCHD que muestra una ligera contaminación de espín, con valor de $S^2=0.789$, y la de la estructura XVIIm con un valor de $S^2=0.778$. En contraste, la mayoría de las estructuras calculadas a nivel UMP2/6-31G* presentan una alta contaminación de espín, sobresaliendo la del radical C1-MHCHD con un valor de $S^2=1.141$, la del radical peroxilo XIVIm con un valor de $S^2=1.995$ y la del radical biciclo XVIIm con un valor de $S^2=0.965$ antes de proyectar la función de onda. Una vez proyectada la función de onda, para el radical C1-MHCHD y el radical biciclo XVIIm la contaminación de espín mejora sustancialmente con valores de S^2 de 0.848 y 0.759 respectivamente. Sin embargo, para la estructura XIVIm la alta contaminación de espín aún permanece con un valor de $S^2=1.552$, después de proyectar la función de onda.

Tabla 4.5 Energías totales en hartrees a nivel B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G*, correcciones en el punto cero (ZPE), correcciones térmicas (TE), valores de $\langle s^2 \rangle$ antes y después de la proyección de onda, para el sistema OH-Tolueno-O₂ en posición orto.

Radical	Estructura	B3LYP	ZPE (B3LYP) TE (B3LYP)	$\langle S^2 \rangle$	PMP2	ZPE (HF) TE (UHF)	$\langle S^2 \rangle$ Antes $\langle S^2 \rangle$ Después
o-MHCHD							
		-347.323224	0.141963 0.149656	0.788	-346.181176	0.150849 0.157627	1.138 0.847
Peroxilo							
1-O2	III _m	-497.654769	0.150764 0.160144	0.754	-496.139526	0.161594 0.169604	0.762 0.750
1-O2	III _o	-497.650257	0.150584 0.160311	0.753	-496.135194	0.161666 0.169767	0.761 0.750
3-O2	IV _m	-497.657650	0.151088 0.160607	0.753	-496.138669	0.161851 0.170012	0.762 0.750
3-O2	IV _o	-497.653913	0.150988 0.160856	0.753	-496.125854	0.161787 0.169624	0.798 0.751
5-O2	V _m	-497.655493	0.151493 0.161077	0.754	-496.136221	0.162274 0.170519	0.778 0.750
5-O2	V _o	-497.652758	0.150876 0.160762	0.753	-496.133185	0.161960 0.170278	0.774 0.751
Biciclo							
1,3-O2	VI _m	-497.668288	0.151271 0.159956	0.788	-496.167393	0.161692 0.169097	0.961 0.758
1,3-O2	VI _o	-497.664251	0.151252 0.159964	0.778	-496.162693	0.161783 0.169188	0.959 0.758
1,4-O2	VII _m	-497.631552	0.150376 0.159309	0.755			
1,4-O2	VII _o	-497.629064	0.150024 0.159071	0.755			
1,5-O2	VIII _m	-497.636182	0.151196 0.159823	0.754			
1,5-O2	VIII _o	-497.631118	0.150577 0.159482	0.754	-496.128452	0.161992 0.169361	0.768 0.750
3,5-O2	IX _m	-497.637056	0.151536 0.160190	0.754			
3,5-O2	IX _o	-497.631770	0.150948 0.159877	0.754	-496.126862	0.162321 0.169741	0.765 0.750
3,6-O2	X _m	-497.632928	0.151007 0.160046	0.755			
3,6-O2	X _o	-497.630482	0.150970 0.160028	0.755			
Epóxido							
3-O-5,6-epoxi	XI _m	-497.695034	0.151347 0.160259	0.753	-496.187522	0.162770 0.170478	0.776 0.750
3-O-5,6-epoxi	XI _o	-497.686598	0.150328 0.159626	0.753	-496.180543	0.162220 0.170048	0.777 0.750
1-O-3,4-epoxi	XII _m	-497.691585	0.151698 0.160539				
1-O-3,4-epoxi	XII _o	-497.681557	0.150772 0.160100				

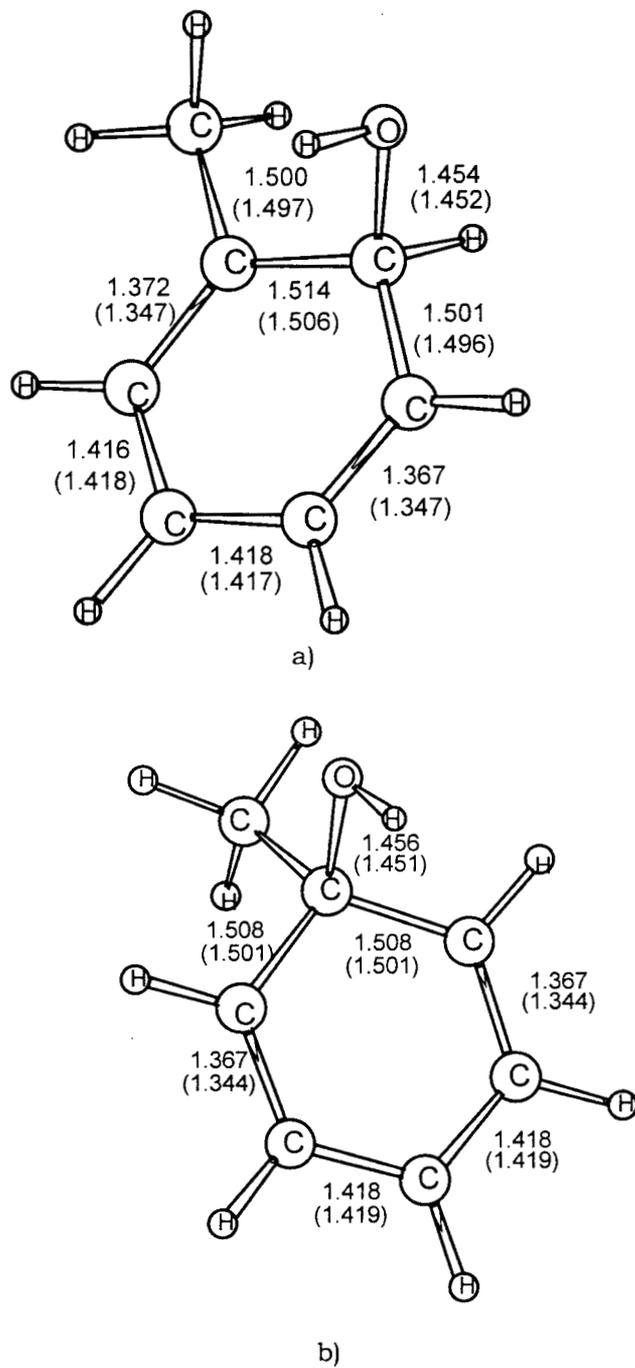


Figura 4.8 Estructuras a) o-MHCHD y b) C1-MHCHD optimizadas a nivel B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G*, cuyos valores están entre paréntesis.

Tabla 4.6 Energías totales en hartrees a nivel B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G*, correcciones en el punto cero (ZPE), correcciones térmicas (TE), valores de $\langle s^2 \rangle$ antes y después de la proyección de onda para el sistema OH-Tolueno-O₂ en el carbono uno, C1.

Radical	Estruc-tura	B3LYP	ZPE (B3LYP) TE (B3LYP)	$\langle S^2 \rangle$	PMP2	ZPE (HF) TE (UHF)	$\langle S^2 \rangle$ Antes $\langle S^2 \rangle$ Después
C1-MHCHD							
		-347.320739	0.141575 0.149117	0.789	-346.181945	0.150335 0.157028	1.141 0.848
Peroxilo							
2-O2	XIII _m	-497.651100	0.150652 0.160162	0.753	-496.133434	0.161439 0.169461	0.762 0.750
3-O2	XIV _m				-496.076269	0.157076 0.165807	1.995 1.552
4-O2	XV _m	-497.653047	0.151016 0.160464	0.754	-496.136319	0.161837 0.169984	0.780 0.751
Biciclo							
1,6-O2	XVI _m	-497.666013	0.151236 0.159854	0.778	-496.165993	0.159885 0.167135	0.965 0.759
1,4-O2	XVII _m	-497.624659	0.150075 0.158747	0.753	-496.123421	0.160729 0.167987	0.762 0.750
Epóxido							
6-O-2,3-epoxi	XVIII _m	-497.691892	0.151068 0.159872	0.753	-496.193333	0.161541 0.169103	0.779 0.751
4-O-2,3-epoxi	XIX _m	-497.689358	0.150705 0.159688	0.753	-496.184564	0.162369 0.170063	0.770 0.750
2-O-3,4-epoxi	XX _m	-497.686006	0.150890 0.159783	0.754	-496.177038	0.162178 0.169824	0.759 0.750

Las estructuras de la XIII_m a la XV_m corresponden a las de los radicales peroxilo, siendo la estructura XV_m la más estable, mientras que la estructura XIV_m es la menos favorecida energéticamente.

Las estructuras XVI_m y XVII_m corresponde a los radicales biciclos. Mientras que las estructuras XVIII_m, XIX_m y XX_m corresponden a los radicales tipo epóxido.

La Tabla 4.7 muestra las energías relativas para la reacción de adición en posición *orto*, a nivel B3LYP/6-31G* y el UMP2/6-31G*. Estas energías fueron calculadas con respecto a la suma de las energías de los reactivos, en este caso el aducto o-MHCHD y el O₂. Para las correcciones a la energía, se consideraron únicamente las correcciones térmicas (TE) calculadas a nivel B3LYP/6-31G*.

La Tabla 4.8 muestra las energías relativas obtenidas a los diferentes niveles de cálculo B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G* para la reacción de adición en posición uno, C1. Estas energías fueron calculadas con respecto a la suma de las energías de los reactivos, en este caso el aducto C1-MHCHD y el O₂. Para las correcciones a la energía, se consideraron únicamente las correcciones térmicas (TE) calculadas a nivel B3LYP/6-31G*, como en la reacción de adición en posición *orto*.

Las estructuras más estables de cada grupo, (III_m, VI_m y XI_m para la adición en *orto*, y XV_m, XVI_m y XIX_m para la adición en el carbono uno), se muestran en las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11. En cada una de estas figuras se presentan las características geométricas más importantes, distancias y ángulos de enlace.

Tabla 4.7 Energías relativas en kcal/mol a nivel B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G* para la adición en *orto*. Las diferencias se obtienen con respecto a la suma de las energías de los reactivos: el radical MHCHD ($E_{B3LYP} = -347.323224$ hartrees, $TE_{B3LYP} = 0.149653$ hartrees; $E_{PMP2} = -346.181177$) y el O₂ ($E_{B3LYP} = -150.320038$ hartrees, $TE_{B3LYP} = 0.005797$ hartrees; $E_{PMP2} = -149.955766$ hartrees).

Radical	Estructura	B3LYP	PMP2
Peroxil			
	1-O ₂ (III _m)	-4.49	-1.62 (-2.39)*
	1-O ₂ (III _o)	-1.56	1.10
	3-O ₂ (IV _m)	-6.01	-1.08 (-1.49)
	3-O ₂ (IV _o)	-3.51	8.41
	5-O ₂ (V _m)	-4.36	0.45
	5-O ₂ (V _o)	-2.84	2.36
Biciclo			
	1,3-O ₂ (VI _m)	-13.09	-19.11
	1,3-O ₂ (VI _o)	-10.55	-16.16
	1,4-O ₂ (VII _m)	9.55	
	1,4-O ₂ (VII _o)	10.96	
	1,5-O ₂ (VIII _m)	6.97	
	1,5-O ₂ (VIII _o)	9.93	5.33
	3,5-O ₂ (IX _m)	6.65	
	3,5-O ₂ (IX _o)	9.77	6.33
	3,6-O ₂ (X _m)	9.15	
	3,6-O ₂ (X _o)	10.7	
Epóxido			
	3-O-6,1-epoxi (XI _m)	-29.69	-31.74
	3-O-6,1-epoxi (XI _o)	-24.79	-27.36
	1-O-3,4-epoxi (XII _m)	-27.35	
	1-O-3,4-epoxi (XII _o)	-21.33	

* Los valores de la energía relativa entre paréntesis se obtuvieron con correcciones térmicas (TE) a nivel UMP2/6-31G*.

Las estructuras optimizadas para cada grupo de radicales muestran geometrías similares: es decir, todos los radicales peroxilo presentan distancias y ángulos de enlace semejantes, lo mismo sucede para los radicales biciclos, y para los radicales epóxidos. Con base en los resultados obtenidos a nivel B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G*, podemos decir que no se aprecian variaciones importantes en las geometrías calculadas en ambos métodos: de hecho la diferencia en las distancias de enlace es del orden de 0.006 a 0.01 Å, y la diferencia en el ángulo de enlace es menor o igual a un grado.

La Tabla 4.9 muestra las cargas y densidades de espín para la adición en *orto*, mientras que la Tabla 4.10 muestra las cargas y densidades de espín para la adición en el carbono uno.

Para la adición en *orto* y para adición en el carbono uno se establece que las estructuras más estables y de mínima energía siempre corresponden a los radicales epóxidos [7].

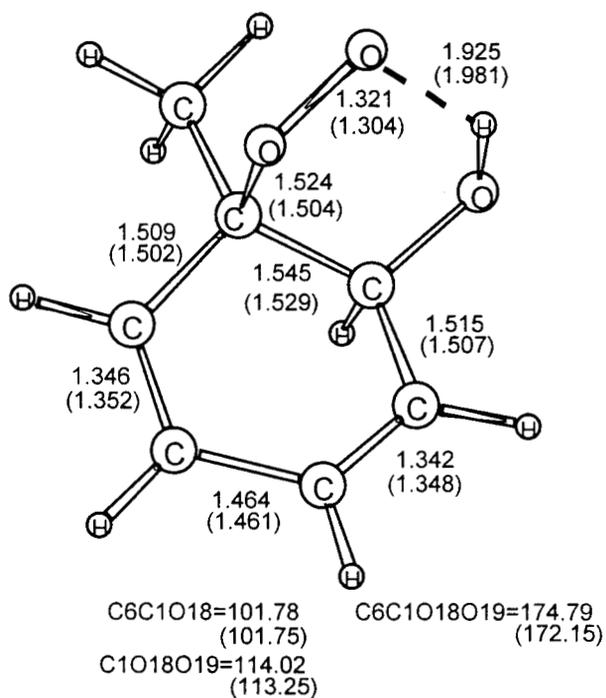
Como se observa en estos resultados, los radicales biciclos son intermediarios importantes, porque a partir de éstos se obtienen los radicales epóxido. En los radicales biciclos la distancia O-O es de alrededor de 1.50 Å y la distancia C-O es de 1.46 Å, independientemente del método de cálculo utilizado. Debido a que la distancia O-O es muy grande, de 1.50 Å, este enlace tiende a romperse fácilmente para dar origen a la formación de radicales tipo epóxido, donde la distancia C-O para el enlace tipo epóxido es de 1.43 Å y la distancia C-O del radical libre es de 1.38 Å.

En las estructuras más estables, un análisis de población de Mulliken muestra que la carga del H del radical OH• exhibe un incremento de +0.40 en los aductos iniciales, a +0.44 en los radicales epóxidos a nivel UMP2/6-31G*, mientras que a nivel B3LYP el incremento es de +0.38 a +0.41. Cabe señalar que el átomo de carbono donde está enlazado el grupo metilo, en todos los casos presenta una carga positiva de alrededor de +0.50 electrones (Tablas 4.9 y 4.10).

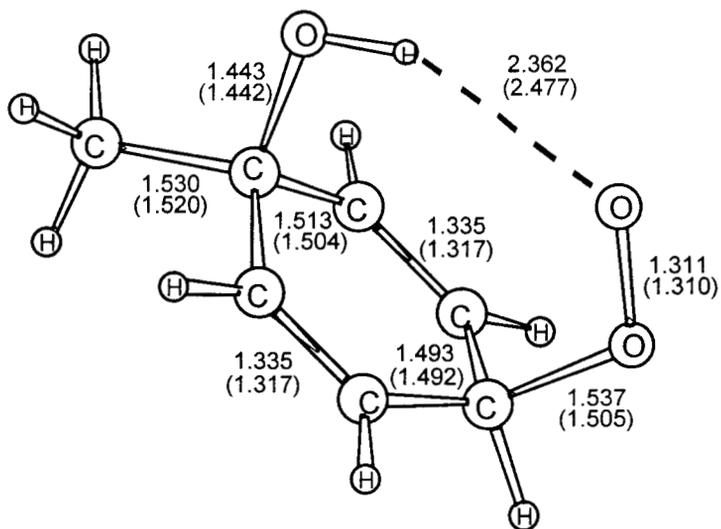
En los radicales peroxilo la carga se encuentra distribuida entre los dos átomos de oxígeno. Así, para el oxígeno interno es de 0.19 y para el oxígeno externo es de 0.16, mientras que la densidad electrónica de espín se encuentra localizada principalmente en el oxígeno externo con un valor de 0.65, y en el oxígeno interno es de 0.33. Esto concuerda con estudios recientes para radicales peroxilos, por Wetmore et al. [51] y García-Cruz et al. [6].

Tabla 4.8 Energías relativas, en kcal/mol, a nivel B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G* para la adición en posición uno, C1. Las diferencias se obtienen con respecto a la suma de las energías de los reactivos: el radical C1-MHCHD ($E_{B3LYP} = -347.320739$ hartrees, $TE_{B3LYP} = 0.149117$ hartrees; $E_{PMP2} = -346.181945$) y el O_2 ($E_{B3LYP} = -150.320038$ hartrees, $TE_{B3LYP} = 0.005797$ hartrees; $E_{PMP2} = -149.955766$ hartrees).

Radical	Estructura	B3LYP	PMP2
Peroxil			
	2-O ₂ (XIII _m)	-3.40	2.68
	3-O ₂ (XIV _m)		38.55
	4-O ₂ (XV _m)	-4.43	0.87
Biciclo			
	2,6-O ₂ (XVI _m)	-12.95	-17.75
	2,4-O ₂ (XVII _m)	12.30	8.97
Epóxido			
	6-O-2,3-epoxi (XIX _m)	-29.18	-34.90
	4-O-2,3-epoxi (XVIII _m)	-27.71	-29.40
	2-O-3,4-epoxi (XX _m)	-25.54	-24.68



a)



b)

Figure 4.9 Optimización de los radicales peroxilos más estables a nivel B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G*, cuyos valores están entre paréntesis: a) Estructura IIIIm y b) Estructura XVm.

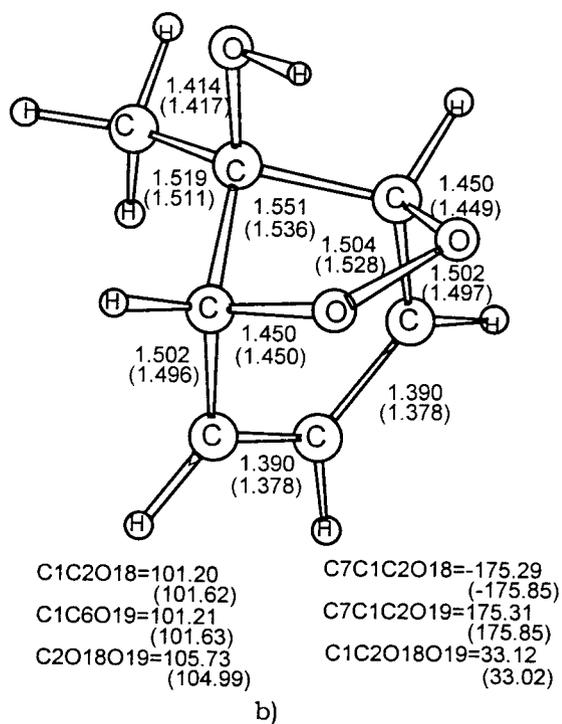
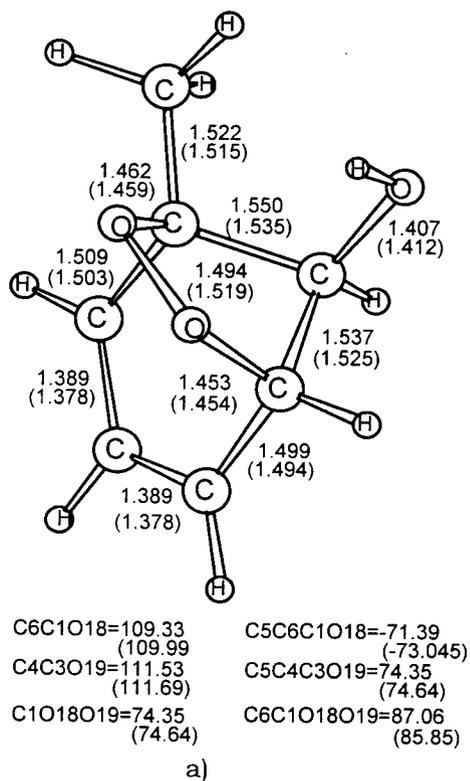
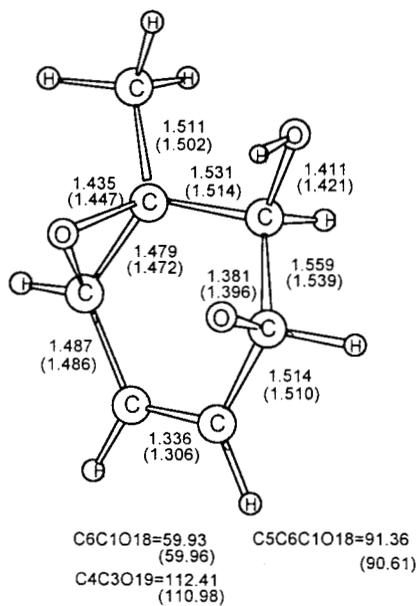
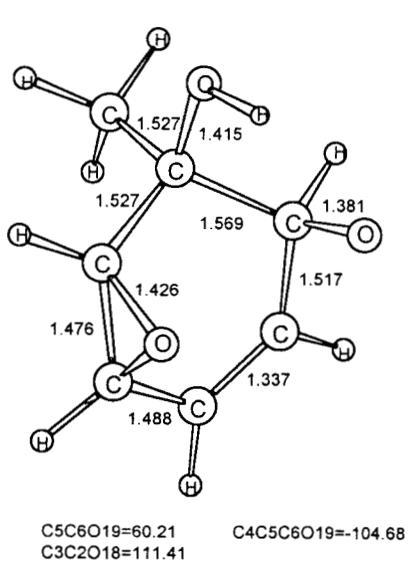


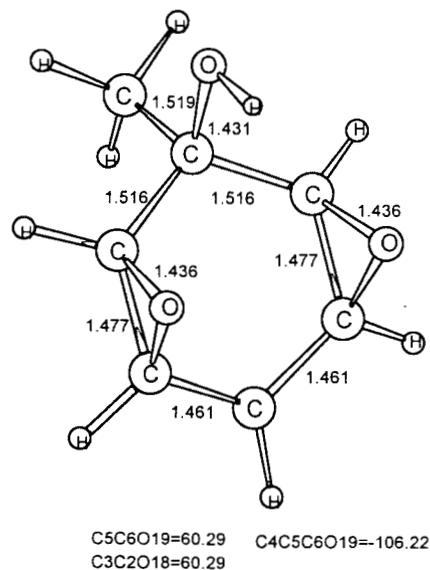
Figura 4.10 Optimización de los radicales biciclos más estables a nivel B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G*, cuyos valores están entre paréntesis: a) Estructura VIIm y b) Estructura XVm.



a)



b)



c)

Figura 4.11 Optimización de: a) Estructura XIIm a nivel B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G*, b) Estructura XVIIIIm a nivel B3LYP/6-31G*, c) Estructura XVIIIIm a nivel UMP2/6-31G*.

Tabla 4.9 Cargas y densidades electrónicas de espín calculadas a nivel B3LYP/6-31G* y el UMP2/6-31G* para la adición en posición *orto*.

Radical	Atomo	Carga UMP2	Densidad de Espín UMP2	Carga B3LYP	Densidad de Espín B3LYP
o-MHCHD	C1	0.07	0.30	0.13	0.42
	C2	0.03	-0.01	0.03	-0.05
	C3	-0.20	0.35	-0.16	0.43
	C4	-0.16	-0.15	-0.10	-0.21
	C5	-0.19	0.63	-0.15	0.56
	C6	-0.20	-0.13	-0.16	-0.22
	C7	-0.54	-0.01	-0.51	-0.03
	O8	-0.65	0.04	-0.61	0.05
	H17	0.41	0.01	0.38	0.01
1-O₂-MHCHD(III_m)	C1	0.18	0.02	0.19	-0.02
	C2	0.09	-0.03	0.11	0.01
	C3	-0.19	0.05	-0.14	-0.00
	C4	-0.16	-0.11	-0.11	0.00
	C5	-0.14	0.12	-0.11	-0.00
	C6	-0.18	-0.06	-0.14	0.00
	C7	-0.52	-0.00	-0.46	0.01
	O8	-0.69	0.00	-0.65	0.00
	H17	0.45	-0.00	0.42	-0.00
	O18	-0.22	0.31	-0.16	0.34
	O19	-0.15	0.69	-0.19	0.65
1,3-O₂-MHCHD(VI_m)	C1	0.15	-0.04	0.22	-0.04
	C2	0.11	0.02	0.12	0.02
	C3	-0.02	-0.04	0.02	-0.04
	C4	-0.14	0.67	-0.10	0.64
	C5	-0.16	-0.27	-0.12	-0.26
	C6	-0.13	0.67	-0.10	0.64
	C7	-0.50	-0.00	-0.47	0.00
	O8	-0.67	0.00	-0.62	0.00
	H17	0.44	-0.00	0.41	-0.00
	O18	-0.30	0.05	-0.30	0.04
	O19	-0.29	0.00	-0.29	0.04
3-O-1,6-epoxy-MHCHD(XI_m)	C1	0.21	0.10	0.27	0.00
	C2	0.11	-0.01	0.11	0.02
	C3	0.01	0.12	0.04	-0.04
	C4	-0.17	-1.88	-0.13	0.02
	C5	-0.11	1.88	-0.07	-0.00
	C6	-0.02	-0.34	0.00	0.00
	C7	-0.51	-0.00	-0.47	0.00
	O8	-0.67	0.00	-0.63	0.01
	H17	0.44	-0.00	0.41	-0.00
	O18	-0.47	0.15	-0.46	0.03
	O19	-0.30	0.92	-0.32	0.86

Tabla 4.10 Cargas y densidades electrónicas de espín calculadas a nivel B3LYP/6-31G* y el UMP2/6-31G* para la adición en carbono uno, C1.

Radical	Atomo	Carga UMP2	Densidad de Espín UMP2	Carga B3LYP	Densidad de Espín B3LYP
C1-MHCHD					
	C1	0.21	-0.00	0.25	-0.06
	C2	-0.18	0.01	-0.15	0.44
	C3	-0.16	-0.00	-0.11	-0.21
	C4	-0.19	0.06	-0.15	0.57
	C5	-0.16	-0.00	-0.11	0.21
	C6	-0.18	0.01	-0.15	0.44
	C7	-0.48	0.03	-0.45	0.03
	O8	-0.67	0.03	-0.63	0.05
	H17	0.41	-0.00	0.38	0.00
4-O₂-C1MHCHD(XIII_m)					
	C1	0.19	-0.35	0.24	0.00
	C2	-0.12	1.60	-0.09	-0.00
	C3	-0.17	1.59	-0.12	0.01
	C4	-0.00	0.32	0.01	-0.01
	C5	-0.17	-1.59	-0.12	0.01
	C6	-0.12	1.16	-0.09	-0.00
	C7	-0.50	0.03	-0.46	-0.00
	O8	-0.67	0.10	-0.63	-0.00
	H17	0.43	-0.00	0.40	-0.00
	O18	-0.19	0.20	-0.16	0.32
	O19	-0.15	0.69	-0.16	0.68
2,6-O₂-C1MHCHD(XVI_s)					
	C1	0.21	0.02	0.29	0.03
	C2	-0.01	-0.04	0.02	-0.04
	C3	-0.14	0.67	-0.09	0.63
	C4	-0.16	-0.27	-0.12	-0.26
	C5	-0.14	0.67	-0.09	0.63
	C6	-0.01	-0.03	0.02	-0.04
	C7	-0.49	0.00	-0.45	-0.00
	O8	-0.68	0.00	-0.64	0.01
	H17	0.45	-0.00	0.41	-0.00
	O18	-0.30	0.05	-0.29	0.04
	O19	-0.30	0.00	-0.29	0.04
6-O-2,3-epoxy-C1MHCHD(XVIII_m)					
	C1	0.27	-0.00	0.29	0.02
	C2	0.00	0.03	0.05	-0.04
	C3	0.01	-0.07	-0.12	0.02
	C4	-0.14	1.01	-0.07	-0.00
	C5	0.01	-0.07	0.02	-0.00
	C6	0.00	0.03	0.06	0.00
	C7	-0.51	-0.00	-0.46	-0.00
	O8	-0.67	0.00	-0.64	0.01
	H17	0.44	0.00	0.41	-0.00
	O18	-0.46	0.06	-0.33	0.86
	O19	-0.46	0.06	-0.43	0.02

4.2.2.1 Radicales peroxilo

Los resultados obtenidos para la adición en el aducto *orto* muestran una tendencia bien marcada: todas las estructuras donde el O₂ se adiciona del mismo lado del anillo aromático que el radical OH•, son más estables energéticamente, que aquellas en las que el O₂ y el radical OH• ocupan lados opuestos del anillo aromático.

Una vez que se forman los tres radicales peroxilo, solo hay 5 maneras diferentes de formar radicales tipo biciclo, como lo proponen Atkinson et al [41] y S. Benson [47], aplicando reglas de aditividad de grupos termodinámicos. En la Tabla 4.7 se presentan diez estructuras, debido a que cada una de las estructuras de los 5 biciclos se optimizaron con O-O y O-H del mismo lado y del lado opuesto del plano del anillo aromático.

La estructura XI_m corresponde al radical peroxilo más estable, de acuerdo con lo propuesto por Bartolotti y Edney [53] a través de cálculos teóricos a nivel DFT con un funcional local. Estos resultados también concuerdan con los de Andino et al [54] quienes obtuvieron esta estructura por medio de cálculos teóricos UB3LYP/6-31G**//PM3.

En la adición *orto*, las estructuras más estables se obtienen al adicionar el O₂ y el radical OH• en el mismo lado del anillo. Siguiendo estas tendencias, para la adición en C1 solo se consideró la adición del O₂ en el mismo lado donde está enlazado el radical OH•, por lo que, para este aducto, se calcularon menos estructuras.

La estructura del C1-MHCHD o *ipso* es simétrica, por lo cual solo hay tres posibilidades de formar un radical peroxilo. Estas corresponden a la adición de O₂ en las posiciones 2 o *orto*, 3 o *meta* y 4 o *para* con respecto a la adición del radical OH• y al grupo metilo.

Para los radicales peroxilo se observa que, en todas las estructuras en las cuales O₂ y OH• están del mismo lado, hay una fuerte interacción entre el oxígeno terminal del radical peroxilo, O19, y el H17 del grupo OH. Esta fuerte interacción se refleja en la distancia que hay entre O19-H17 de 1.92 Å para B3LYP/6-31G* y de 1.98 Å para UMP2/6-31G* (Figura 4.9). La estabilidad entre los radicales peroxilos del mismo lado y las de lado opuesto oscila entre 1.5 y 3 kcal/mol, dependiendo en que posición se adicione el O₂. La diferencia de energía entre los radicales peroxilo más estables es de

solo 1.5 kcal/mol (Tabla 4.7), lo que indica que a temperatura ambiente, todas estas estructuras podrían formarse fácilmente.

En cuanto a los resultados de los dos métodos de cálculo, hay una discrepancia sobre cual de las estructuras de los radicales peroxilo es la más estable. Según el método B3LYP/6-31G* la adición de O₂ en la posición 3 es la más estable: esto concuerda con los estudios teóricos previos, por Bartolotti y Edney [53], y por Andino et al. [54]. En cambio, según UMP2/31G* la adición en la posición 1 (carbono donde está enlazado el grupo metilo) es la más estable. De hecho, en otros estudios que hemos realizado el método UMP2/6-31G* muestra una tendencia muy clara a favorecer la adición de O₂ en el carbono más sustituido [120], lo cual, en general está de acuerdo con las reglas bien establecidas de la química orgánica.

Como se puede observar en la Tabla 4.7, aunque los dos métodos de cálculo muestran la existencia de estas dos estructuras, sus energías relativas se invierten. Así, para el B3LYP, la energía relativa de la estructura IVm, la más estable, es de -6.01 kcal/mol, y la IIIIm es de -4.49 kcal/mol, cuya diferencia relativa es de 1.50 kcal/mol. En UMP2 para la estructura IVm exhibe una estabilidad relativa de -1.08 kcal/mol y la estructura IIIIm, la más estable, de -1.62 kcal/mol, con una diferencia de 0.50 kcal/mol. En ambos casos, debido a que esta diferencia de energías es pequeña, a temperatura ambiente ambas conformaciones podrían ocurrir.

Para tratar de verificar cual de las estructuras de los radicales peroxilo en la adición en *orto* es la más estable, y validar esa fuerte interacción del oxígeno terminal del radical peroxilo con el hidrógeno del grupo OH, se realizaron cálculos del tipo "single point" a nivel Coupled Cluster, con una mejor base, la 6-31G**, que adiciona funciones de polarización a los átomos de hidrógeno. Estos cálculos se efectuaron para la geometría de mínima energía obtenida con B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G*, para las estructuras IIIIm y IVm. Las energías a nivel CCD/6-31G**//B3LYP para las estructuras IIIIm y IVm son -496.264853 y -496.264168 hartrees, mientras que a nivel CCD/6-31G**//UMP2 son -496.265562 y -496.264857 hartrees, respectivamente. Como se puede observar, la energía Coupled Cluster más baja corresponde efectivamente, a la adición en C1, con la geometría a nivel UMP2/6-31G*, lo cual nos indica que la estructura IIIIm es la que más se favorece energéticamente.

Para los radicales peroxilo del aducto del carbono uno, Tabla 4.7, se observa que las diferencias de energías relativas a nivel B3LYP/6-31G* y UMP2/6-31G*, presentan la

misma tendencia, favoreciendo la adición en la posición 3. La estructura correspondiente al radical XIVm es la menos favorecida, ya que a nivel UMP2 tiene una energía de formación muy endotérmica de +38.55 kcal/mol y con B3LYP esta estructura no fue posible obtenerla. La adición en 2, cuya estructura corresponde a XIII m y la adición en 4, cuya estructura es XV m, son las más favorecidas energéticamente.

Cabe señalar que, a nivel UMP2/6-31G*, la diferencia de energía para las estructuras de los radicales peroxilo es positiva, mientras que a nivel B3LYP es negativa. En ambos métodos, la adición en 4 es la más favorecida, no obstante que presenta dos dobles enlaces no conjugados. La diferencias de energías relativas, entre las estructuras más favorecidas XIII m y XV m, es de 1.5 kcal/mol, lo que indica que a temperatura ambiente ambas estructuras son posibles.

4.2.2.2 Radicales biciclo

Como se observa en la Tabla 4.7, la mayoría de las estructuras de los radicales biciclos presentan energías de reacción muy endotérmicas, excepto para las estructuras VI m y VI o que corresponden a biciclos estables. La diferencia de energía para las estructuras de los radicales biciclos más estables es de 2.5 kcal/mol para B3LYP y de 2.9 kcal/mol para UMP2. Esta estabilidad se debe, a que estas estructuras presentan un sistema alílico tipo π deslocalizado. En efecto, en ésta estructura la densidad de espín está deslocalizada a través de los átomos de carbono C4, C5 y C6 que forman el sistema alílico. En cambio las demás estructuras solo presentan un doble enlace localizado.

Un análisis de población de Mulliken sobre la densidad de espín a nivel UMP2 de la estructura VI m, indica que está distribuida entre los carbonos C4, C5 y C6 con valores de +0.67, -0.27 y +0.67 respectivamente, equivalente al obtenido con B3LYP cuyos valores son, +0.64, -0.24 y +0.64. Esto permite establecer que electrón desapareado del radical biciclo, se encuentra deslocalizado a través de los átomos de carbono C4, C5 y C6.

La estructura VI m es la más estable de todos los radicales biciclo (Figura 4.10a). Se puede obtener de manera directa a partir del radical peroxilo III m o del radical peroxilo IV m, a través de una ciclización de los dos oxígenos, en ambos métodos de cálculo el B3LYP y el UMP2.

Cabe señalar que lo mismo ocurre con la estructura VI o, que representa al radical más estable cuando se adiciona el O₂ del lado opuesto al radical OH•. Esta estructura

también se puede obtener por la ciclización de los dos oxígenos del radical peroxilo IIIo o IVo, en ambos métodos de cálculo.

Con respecto a la adición en el carbono C1, y de acuerdo a la Tabla 4.8, se tiene que la estructura XVI_m corresponde al radical biciclo más estable (Figura 4.10b). Esta estabilidad se atribuye a la estructura alílica tipo π deslocalizado que presenta, tal como en el caso de la adición en *orto*. Es de hacer notar que este radical biciclo, de acuerdo a los resultados obtenidos, no se obtiene de manera directa de la ciclización del peroxilo más estable, que en este caso es el radical peroxilo XV_m, sino del radical peroxilo XIII_m menos estable.

El análisis de población de Mulliken sobre la densidad de espín para la estructura XVI_m, es muy parecida a la observada en la estructura VI_m. Solo que en la estructura XVI_m el electrón desapareado del radical biciclo, se encuentra deslocalizado a través de los átomos de carbono C3, C4 y C5.

Comparando las diferencias de energías relativas para los dos grupos de radicales biciclo, adición en *orto* y adición en C1, se puede establecer que debido a la diferencia tan pequeña entre XVI_m y VI_m de 0.14 kcal/mol con el método B3LYP, y de 1.36 kcal/mol con UMP2, a temperatura ambiente todas estas estructuras se podrían formar fácilmente y es factible que dichas estructuras sean intermediarios importantes en la oxidación del tolueno a nivel troposférico.

4.2.2.2 Radicales tipo epóxido

Para ambas adiciones, en *orto* y en C1, se obtuvieron en total siete estructuras tipo epóxido muy estables, con energías del orden de 30 kcal/mol por debajo de las estructuras de los radicales peroxilo y de 12 kcal/mol por debajo de las estructuras de los radicales biciclo.

Para la adición del O₂ en posición *orto*, la estructura tipo epóxido que más se favorece energéticamente es la XI_m (Figura 4.11a), la cual se obtiene a través de un relajamiento estructural que sufre la estructura VI_m (que corresponde al radical peroxilo más estable), de manera directa, una vez que se rompe el enlace O-O. Esta estructura presenta un enlace tipo epóxido entre C6-O18-C1 y un enlace tipo radical alcóxi entre el C2-O19. Para el primero se tiene un enlace C-O de 1.44 Å, una distancia C-C de 1.48 Å y un ángulo C-O-C de 59.9°, y la distancia C-O para radical alcóxi es de 1.38 Å.

Un análisis de población de Mulliken para la estructura XI_m muestra que el átomo de oxígeno del enlace epoxídico tiene una carga de -0.47 y el átomo de oxígeno del radical alcóxi tiene una carga de -0.30. La densidad electrónica de espín se localiza principalmente en el átomo de oxígeno del radical alcóxi con un valor de 0.92, mientras que el átomo de oxígeno del enlace tipo epoxídico solo presenta una densidad electrónica de espín de 0.15.

Con respecto a la adición en el carbono C1 se obtienen dos estructuras de mínima energía. Con el método B3LYP/6-31G* se obtiene un radical tipo epóxido, cuya estructura es la XVIII_m (Figura 4.11b), con una diferencia de energía relativa de -29.19 kca/mol comparable con la estructura XI_m para la adición en *orto*. La estructura XIX_m obtenida con B3LYP, presenta características similares a la estructura XI_m, solo que aquí el enlace epoxídico se forma a través de C6-O18-C5, con una distancia C-O de 1.43 Å y una distancia C-C de 1.48 Å, y el enlace tipo radical alcóxi se forma entre el C2-O19, con una distancia C-O de 1.38 Å.

La estructura XIX_m tanto a nivel B3LYP como a nivel UMP2 se puede obtener de manera directa de la estructura XVI_m del radical peroxilo, una vez que se rompe el enlace O-O.

Un análisis de Mulliken para la estructura XIX_m a nivel B3LYP/6-31G*, muestra que el oxígeno del enlace epoxídico tiene una carga de -0.43 y el oxígeno del radical alcóxi tiene una carga de -0.33, mientras que la densidad electrónica de espín se encuentra localizada casi completamente en el oxígeno del radical alcóxi, con 0.86, y en mucho menor proporción en el oxígeno del enlace epoxídico con 0.02. Esta estructura presenta un doble enlace localizado entre los carbonos C2 y C3.

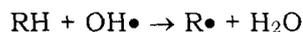
Con el método UMP2/6-31G* se obtiene la estructura XIX_m correspondiente al radical epóxido más estable de todas las estructuras, estudiadas en este trabajo, con una diferencia de energía relativa de -34.90 kcal/mol, casi 3 kcal/mol más baja que la estructura XI_m. La estructura XIX_m, a nivel UMP2 presenta dos enlaces epoxídicos formados a través del enlace C6-O18-C5 y del C2-O19-C3. Esta estructura es muy simétrica, ver Figura 4.11c. La distancia C-O es de 1.44 Å y la distancia C-C es de 1.48 Å y el ángulo de enlace C-O-C es de 59.9°. Las distancias H17-O18 y H17-O19 son equidistantes, igual a 2.51 Å, lo que hace que ésta estructura sea muy simétrica.

Un análisis de Mulliken de la estructura XVIIIIm a nivel UMP2/6-31G* muestra que los dos átomos de oxígeno presentan una carga de -0.46 y que la densidad electrónica de espín está localizada exclusivamente en el átomo de carbono C4. Esta estructura no presenta ningún doble enlace.

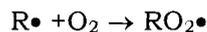
CONCLUSIONES

En este trabajo, se han utilizado cálculos de orbitales moleculares para determinar las estructuras de mínima energía de los posibles intermediarios y las superficies de energía potencial de las reacciones de oxidación de parafinas e hidrocarburos aromáticos (tolueno).

Se reportan nuevos resultados energéticos y estructurales de los reactivos, estados de transición y productos de dos reacciones sucesivas que involucran procesos radical-molécula y que son las reacciones iniciales en la oxidación troposférica de las parafinas: la abstracción de un átomo de hidrógeno por el radical OH•:



y la adición de una molécula de oxígeno al radical alquilo:

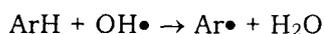


Las reacciones de metano, etano, propano, butano, *iso*-butano y *neo*-pentano fueron estudiadas por los métodos B3LYP y MP2 utilizando una base de orbitales 6-31G**. Se analizaron en particular las diferencias en el comportamiento de las reacciones cuando se abstrae un hidrógeno primario, secundario o terciario. Se encuentran semejanzas muy evidentes en todos los casos en los que se trata de un mismo tipo de hidrógeno. De hecho, fue de gran ayuda en la optimización de las geometrías de las parafinas más grandes, el buscar los mínimos absolutos por analogía con los del mismo tipo en parafinas menores. Los dos métodos dan resultados numéricos para las barreras y para las energías de reacción, que son muy diferentes de los resultados experimentales. Sin embargo, las tendencias son tan claras, y tan paralelas con ambos métodos, que se sugiere que se puede aplicar un factor de escala para corregir los valores calculados. Este escalamiento tomaría en cuenta el efecto túnel, muy importante en estas reacciones, así como las deficiencias propias de cada método.

Los resultados escalados podrían entonces ser utilizados para descartar valores experimentales. Por ejemplo, de acuerdo a los valores experimentales, todos los radicales

alquilos primarios reaccionan con oxígeno molecular con constantes de reacción de aproximadamente $7.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-3} \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, excepto el radical isobutilo, para el cual la constante es mucho menor. El valor de la energía de activación calculado en este trabajo, sin embargo, es parecido al de los demás, por lo que sugerimos que el valor experimental debe ser revisado.

En cuanto al estudio de las reacciones de oxidación del tolueno, se estudió la reacción de abstracción de hidrógeno de la cadena lateral por el radical OH•:



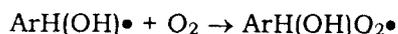
Se encontró que, contrariamente a lo esperado, la barrera de reacción para la abstracción directa es del orden de la del metano, y mucho mayor a la reportada experimentalmente. Si bien no hemos encontrado un camino de reacción alternativo que explique la formación del benzaldehído, está claro que el mecanismo aceptado generalmente no puede ser correcto. Se continuará trabajando en este tema.

También se estudió la reacción de adición de OH• al anillo aromático:



la cual puede ocurrir en diferentes posiciones. Tradicionalmente se consideraban únicamente la adición en las posiciones *orto*, *meta* y *para*, debido a que se han aislado los correspondientes productos de reacción, fenoles y nitro-toluenos. Sin embargo, hemos encontrado que la adición en la posición *ipso*, o sea, en el carbono sustituido por el metilo, es también muy importante, y, de hecho, el método MP2 favorece el correspondiente aducto. Además, la barrera energética para su formación es también relativamente baja. Aún asumiendo que el método MP2 exagera la importancia relativa de este aducto, está claro que no debe despreciarse en un mecanismo completo de oxidación del tolueno. Falta encontrar cuál es el proceso por el cual este aducto desaparece, y a qué productos dá lugar. En este trabajo se han propuesto algunos esquemas, Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 del Capítulo 4.

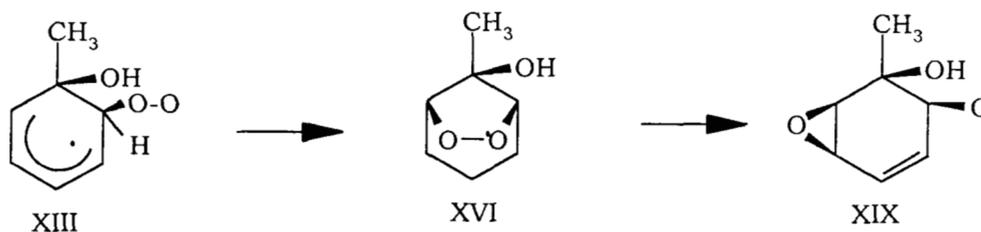
Los aductos OH-tolueno reaccionan con oxígeno molecular para formar peroxilos:



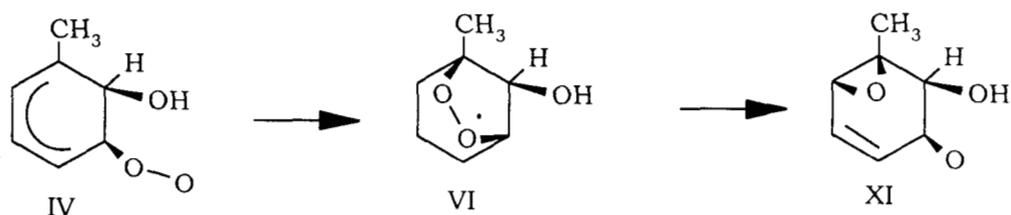
los cuales pueden a continuación adquirir una variedad de estructuras isoméricas. En este trabajo se han estudiado más de veinte de estas estructuras, incluyendo, por primera vez, las que provienen del aducto en la posición *ipso*. Además, se pueden considerar dos conjuntos de isómeros diferentes, de acuerdo a si el radical OH• y el O-O están del mismo lado del anillo o de lados opuestos. En principio pueden ocurrir ambos tipos de estructuras, si bien la migración de uno a otro no es posible.

En este trabajo, encontramos que las estructuras más estables son los radicales epóxidos, que tienen energías más de 10 kcal/mol por debajo de las pocas estructuras bicíclicas estables. De hecho, para que éstas sean estables, el puente O-O a través del anillo debe permitir que se forme un enlace C-C-C- tipo alilo en el anillo. Los radicales O₂-OH-tolueno menos estables son los peroxilos. Sus energías están aproximadamente 10 kcal/mol por encima de las de los biciclos estables, y de hecho, sus energías de reacción con respecto a los reactivos son de unas pocas kcal/mol. Los resultados obtenidos indican que solo dos de ellos se forman en reacciones exotérmicas.

Se han encontrado dos estructuras de epóxidos particularmente muy estables, que corresponde a las estructuras XI y XIX. Sus energías a nivel B3LYP son muy similares, pero a nivel MP2 la última estructura se favorece por más de 3 kcal/mol. Aunque, cabe señalar que esta estructura no se forma directamente del radical peroxilo más estable (estructura XV), sino del radical peroxilo XIII menos favorecido, a través del siguiente mecanismo:



La adición de O₂ al aducto *orto* favorece la formación del radical epóxido XI que también es muy estable, a través del siguiente mecanismo de reacción:



Aunque los resultados energéticos de los dos métodos teóricos empleados en este trabajo, no concuerdan exactamente, las tendencias observadas son muy parecidas, lo cual es muy significativo debido a que ambos métodos se basan en diferentes aproximaciones. Por otra parte, no hay datos experimentales sobre los radicales intermediarios que nos permita hacer una comparación. Recientemente Yu et al. [121-123], a través de espectrometría de masas encontraron evidencia experimental, sobre los intermediarios epóxido.

Para finalizar podemos establecer que, los resultados numéricos que presentamos en este trabajo pueden generar bases teóricas para la elucidación de un adecuado mecanismo de foto-oxidación de hidrocarburos aromáticos en la tropósfera.

ANEXO 1

MÉTODOS TEORICOS UTILIZADOS EN LOS CÁLCULOS

En este anexo se describen los métodos teóricos que se emplearon en este trabajo.

A.1. Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset

La teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden (MP2) es una forma de la teoría de perturbaciones Rayleigh-Schrödinger adaptada especialmente para tomar en cuenta los efectos de correlación en la aproximación Hartree-Fock [69-70]. El Hamiltoniano total del sistema de N-electrones es:

$$H = H_0 + V \quad (\text{A.1})$$

donde el Hamiltoniano de orden cero H_0 es el Hamiltoniano Hartree-Fock. H_0 es la suma de los operadores monoeléctricos de Fock $f(i)$ sobre los N-electrones,

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f(i) = \sum_{i=1}^N \left\{ h(i) + \sum_{j=1}^N [J_j(i) - K_j(i)] \right\} \quad (\text{A.2})$$

y V representa la perturbación,

$$V = H - H_0 = \sum_{i < j}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [J_j(i) - K_j(i)] \quad (\text{A.3})$$

En estas relaciones $h(i)$, $J_j(i)$ y $K_j(i)$ son operadores monoeléctricos. El primero es la suma de la energía cinética del i-ésimo electrón más la atracción del núcleo sobre dicho electrón y la repulsión entre núcleos. El segundo es el operador de coulomb, y el tercero el operador de intercambio.

Para el nivel fundamental, la autofunción del problema de orden cero es la función de onda Hartree-Fock cuyo autovalor es la suma de las energías de los orbitales ocupados, i. e.,

$$H_0 |\Psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)} |\Psi_0^{(0)}\rangle, \quad E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (\text{A.4})$$

Según la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, la corrección de primer orden, a la energía del nivel fundamental es:

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i < j}^N r_{ij}^{-1} \right| \Psi_0 \right\rangle - \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i,j}^N (J_{ij}(i) - K_{ij}(i)) \right| \Psi_0 \right\rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A.5})$$

Por otra parte, se puede demostrar fácilmente que la energía Hartree-Fock es la suma de las correcciones de cero y primer orden:

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i < j}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \\ &= \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^N f_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Esto significa que, hasta primer orden, no hay efectos de correlación en la energía. Estos aparecen en las correcciones de segundo orden o a órdenes mayores.

Con base en la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, la corrección de segundo orden a la energía se obtiene por,

$$E_0^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle \Psi_0 | V | \Psi_n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (\text{A.7})$$

donde $E_n^{(0)}$ es la energía de la función de un estado excitado $\Psi_n^{(0)}$ del sistema. En la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset las funciones $\Psi_n^{(0)}$ son determinantes formados por excitaciones a partir de estado basal de Hartree-Fock $\Psi_0^{(0)}$ sustituyendo espín orbitales ocupados por espín orbitales virtuales.

Porque V solo contiene operadores monoeléctricos y bielectrónicos, Ψ_n no puede diferir de Ψ_0 en más de dos espín orbitales. Así, se deben considerar las contribuciones a la correlación electrónica de excitaciones simples y dobles, las cuales, se calculan a continuación.

Para excitaciones simples, el estado excitado Ψ_a^r difiere del Ψ_0 en un espín orbital (el espín orbital Φ_a de Ψ_0 se reemplaza por Φ_r en Ψ_a^r). Entonces el elemento de matriz es:

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi_a^r \rangle = \langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle - \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_a^r \rangle \quad (\text{A.8})$$

Escribiendo el determinante como el antisimetrizador A aplicado a un producto de espín orbitales, Φ , podemos escribir:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | V | \Psi_a^r \rangle &= \langle A \Phi_0 | H | A \Phi_a^r \rangle - \langle A \Phi_0 | H_0 | A \Phi_a^r \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | A^+ H A | \Phi_a^r \rangle - \langle \Phi_0 | A^+ H_0 A | \Phi_a^r \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | A H A | \Phi_a^r \rangle - \langle \Phi_0 | A^+ H_0 A | \Phi_a^r \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

donde hemos utilizado el hecho de que el antisimetrizador A es un operador hermitico, (ya que los operadores de permutación son unitarios).

Ahora bien, como las sumatorias en H y H_0 son simétricas con respecto a las permutaciones de los electrones, ambos operadores conmutan con el antisimetrizador, i. e.,

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi'_a \rangle = \langle \Phi_0 | H A^2 | \Phi'_a \rangle - \langle \Phi_0 | H_0 A^2 | \Phi'_a \rangle \quad (\text{A.10})$$

El antisimetrizador es un operador casi idempotente:

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{p}, \quad A^2 = \sqrt{N!} A \quad (\text{A.11})$$

de modo que,

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi'_a \rangle = \sum_{\wp} (-1)^p \langle \Phi_0 | H | \wp \Phi'_a \rangle - \sum_{\wp} (-1)^p \langle \Phi_0 | H_0 | \wp \Phi'_a \rangle \quad (\text{A.12})$$

Ahora tenemos que:

$$\begin{aligned} \sum_{\wp} (-1)^p \langle \Phi | H | \wp \Phi'_a \rangle &= h_{ar} + \sum_{l \neq a}^N \langle I a | r_{12}^{-1} | I r \rangle - \langle I a | r_{12}^{-1} | r I \rangle \\ &= h_{ar} + \sum_{l \neq a}^N (J_I)_{ar} - (K_I)_{ar} \\ &= h_{ar} + \sum_I^N (J_I - K_I)_{ar} \\ &= \left[h + \sum_{I=0}^N (J_I - K_I) \right]_{ar} \\ &= f_{ar} = \varepsilon_r \delta_{ar} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

y para la suma de los operadores monoeléctricos de Fock,

$$\sum_{\wp} (-1)^p \langle \Phi | H_0 | \wp \Phi_{ar} \rangle = f_{ar} = \varepsilon_r \delta_{ar} \quad (\text{A.14})$$

Por lo tanto las excitaciones simples no contribuyen a la corrección de segundo orden a la energía. Este resultado es consecuencia del teorema de Brillouin.

Siguiendo un procedimiento análogo al anterior para las excitaciones dobles Ψ_{ab}^{rs} , podemos evaluar los correspondientes elementos de matriz de V :

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = \sum_{\wp} (-1)^\wp \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} \right| \wp \Phi_{ab}^{rs} \right\rangle - \sum_{\wp} (-1)^\wp \left\langle \Phi_0 \left| \sum_i \left[\sum_j J_j(i) - K_j(i) \right] \right| \wp \Phi_{ab}^{rs} \right\rangle$$

El término bielectrónico es:

$$\sum_{\wp} (-1)^\wp \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} \right| \wp \Phi_{ab}^{rs} \right\rangle = \langle ab | r_{12}^{-1} | rs \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | sr \rangle \quad (\text{A.15})$$

mientras que el término monoeléctrico es cero:

$$\sum_{\wp} (-1)^\wp \left\langle \Phi_0 \left| \sum_i \left[\sum_j J_j(i) - K_j(i) \right] \right| \wp \Phi_{ab}^{rs} \right\rangle = 0 \quad (\text{A.16})$$

En consecuencia, se puede escribir

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab | r_{12}^{-1} (J - \wp_{12}) | rs \rangle \quad (\text{A.17})$$

y sumando sobre todos los distintos pares de espín orbitales ocupados y virtuales, se obtiene:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b, r < s} \frac{\left| \langle ab | r_{12}^{-1} (J - \wp_{12}) | rs \rangle \right|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (\text{A.18})$$

Así, la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset MP2 incluye los efectos de correlación originados solamente de excitaciones dobles.

Las expresiones para las correcciones $E_0^{(3)}$ y $E_0^{(4)}$ son más complicadas y están incluidas en los métodos MP3 y MP4 respectivamente.

A.2 Contaminación de espín

Para entender el problema de la contaminación de espín, es útil calcular el valor esperado de S^2 con respecto a un determinante de Slater. Para ello, se puede escribir la forma simétrica bien conocida de S^2 en términos de los operadores escalera de momento angular de espín:

$$S^2 = S_- S_+ + S_z(S_z + 1) \quad (\text{A.19})$$

donde para un sistema de N-electrones, los operadores S_α son operadores aditivos sobre todos los electrones:

$$S_\alpha = \sum_{\mu=1}^N S_\alpha(\mu) \quad (\text{A.20})$$

con $\alpha = +, z, -$.

En el método de Hartree-Fock, el estado del sistema se describe de manera aproximada a través de un determinante de Slater normalizado,

$$\begin{aligned} D(1,2,\dots,N) &= |\Phi_1(1)\Phi_2(2)\dots\Phi_N(N)| \\ &= A \prod_{\mu=1}^N \Phi_\mu(\mu) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^p \wp \prod_{\mu=1}^N \Phi_\mu(\mu) \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

donde el antisimetrizador A se define como la suma de $N!$ permutaciones de los N-electrones acomodados en un producto de espín orbitales. La suma sobre las permutaciones es antisimétrica debido a que cada permutación se asocia con el operador paridad y se multiplica por el factor $(-1)^p$.

Para evaluar el valor esperado de S^2 con respecto al estado D se hace uso del hecho de que los operadores de momento angular conmutan con los operadores de permutación. Explícitamente,

$$[S_\alpha, \rho] = 0 \quad (\text{A.22})$$

Para el operador S_z :

$$\begin{aligned} S_z |D\rangle &= \sum_{\mu=1}^N S_z(\mu) A \left| \prod_{\nu=1}^N \Phi_\nu(\nu) \right\rangle \\ &= \sum_{\mu=1}^N S_z(\mu) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\rho} (-)^\rho \rho \left| \prod_{\nu=1}^N \Phi_\nu(\nu) \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\rho} (-)^\rho \rho \sum_{\mu=1}^N S_z(\mu) \left| \prod_{\nu=1}^N \Phi_\nu(\nu) \right\rangle \\ &= A \frac{1}{2} (n_\alpha - n_\beta) \left| \prod_{\nu=1}^N \Phi_\nu(\nu) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} (n_\alpha - n_\beta) A \left| \prod_{\nu=1}^N \Phi_\nu(\nu) \right\rangle \\ S_z |D\rangle &= \frac{1}{2} (n_\alpha - n_\beta) |D\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

donde n_α y n_β son el número de espín orbitales en D con espín alfa y espín beta, respectivamente. Con este resultado, se puede escribir inmediatamente la acción del último término en la ecuación (A.22) sobre el ket $|D\rangle$,

$$S_z (S_z + 1) |D\rangle = \frac{1}{2} (n_\alpha - n_\beta) \left[\frac{1}{2} (n_\alpha - n_\beta) + 1 \right] |D\rangle \quad (\text{A.24})$$

El primer término de la ecuación (A.19), se puede escribir como la suma de dos términos:

$$S_- S_+ = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N S_-(\mu) S_+(\nu) = \sum_{\mu=1}^N S_-(\mu) S_+(\mu) + \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \quad (\text{A.25})$$

Cuando μ y ν son iguales, se tiene que:

$$S_-(\mu)S_+(\mu)\alpha(\mu) = 0, \quad S_-(\mu)S_+(\mu)\beta(\mu) = \beta(\mu) \quad (\text{A.26})$$

de modo que:

$$\sum_{\mu=1}^N S_-(\mu)S_+(\mu) |D\rangle = n_\beta |D\rangle \quad (\text{A.27})$$

El resultado que hemos obtenido hasta ahora, es:

$$S^2 |D\rangle = \left\{ \sum_{\mu=1}^N S_-(\mu)S_+(\mu) + n_\beta + \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) \left[\frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) + 1 \right] \right\} |D\rangle$$

Para evaluar el elemento de matriz,

$$\begin{aligned} \left\langle D \left| \sum_{\mu \neq \nu} S_-(\mu)S_+(\nu) \right| D \right\rangle &= \left\langle A \prod_{i=1}^N \Phi_i(i) \left| \sum_{\mu \neq \nu} S_-(\mu)S_+(\nu) \right| A \prod_{j=1}^N \Phi_j(j) \right\rangle \\ &= \left\langle \prod_{i=1}^N \Phi_i(i) \left| A^2 \sum_{\mu \neq \nu} S_-(\mu)S_+(\nu) \right| \prod_{j=1}^N \Phi_j(j) \right\rangle \\ &= \sqrt{N!} \left\langle \prod_{i=1}^N \Phi_i(i) \left| A \sum_{\mu \neq \nu} S_-(\mu)S_+(\nu) \right| \prod_{j=1}^N \Phi_j(j) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

se utilizan las propiedades del antisimetrizador A :

$$A^+ = A, \quad A^2 = \sqrt{N!} A \quad (\text{A.29})$$

Escribiendo los espín orbitales como:

$$\Phi_i(i) = \varphi_i^w(i)\omega(i) \quad (\text{A.30})$$

donde ω es una función de espín, α o β , y tomando en cuenta que

$$S_-(\mu)S_+(\nu)\alpha(\mu)\beta(\nu) = \beta(\mu)\alpha(\nu), \quad (\text{A.31})$$

se tiene que:

$$\begin{aligned} & \left\langle D \left| \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu)S_+(\nu) \right| D \right\rangle \\ &= \sqrt{N!} \left\langle \dots \varphi_\mu^\alpha(\mu)\alpha(\mu) \dots \varphi_\nu^\beta(\nu)\beta(\nu) \dots A \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu)S_+(\nu) \dots \varphi_\mu^\alpha(\mu)\alpha(\mu) \dots \varphi_\nu^\beta(\nu)\beta(\nu) \dots \right\rangle \\ &= \sqrt{N!} \sum_{\mu \neq \nu}^N \left\langle \dots \varphi_\mu^\alpha(\mu)\alpha(\mu) \dots \varphi_\nu^\beta(\nu)\beta(\nu) \dots A \dots \varphi_\mu^\alpha(\mu)\beta(\mu) \dots \varphi_\nu^\beta(\nu)\alpha(\nu) \dots \right\rangle \\ &= \sum_{\mu \neq \nu}^N \left\langle \dots \varphi_\mu^\alpha(\mu)\alpha(\mu) \dots \varphi_\nu^\beta(\nu)\beta(\nu) \dots I - \delta_{\mu\nu} \dots \varphi_\mu^\alpha(\mu)\beta(\mu) \dots \varphi_\nu^\beta(\nu)\alpha(\nu) \dots \right\rangle \\ &= - \sum_{\mu \neq \nu}^N \left\langle \dots \varphi_\mu^\alpha(\mu)\alpha(\mu) \dots \varphi_\nu^\beta(\nu)\beta(\nu) \dots \delta_{\mu\nu} \dots \varphi_\mu^\alpha(\mu)\beta(\mu) \dots \varphi_\nu^\beta(\nu)\alpha(\nu) \dots \right\rangle \\ &= - \sum_{\mu \neq \nu}^N \left\langle \dots \varphi_\mu^\alpha(\mu)\alpha(\mu) \dots \varphi_\nu^\beta(\nu)\beta(\nu) \dots \varphi_\nu^\beta(\mu)\alpha(\mu) \dots \varphi_\mu^\alpha(\nu)\beta(\nu) \dots \right\rangle \quad (\text{A.32}) \end{aligned}$$

Debido a la ortogonalidad entre las funciones de espín, los únicos términos diferentes de cero son aquellos en los cuales cada electrón tiene el mismo espín en ambos miembros. Además, el conjunto de orbitales de un espín determinado es ortonormal. Tenemos finalmente que:

$$\begin{aligned} \left\langle D \left| \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu)S_+(\nu) \right| D \right\rangle &= - \sum_{\mu \neq \nu}^N \langle \varphi_\mu^\alpha | \varphi_\nu^\beta \rangle \langle \varphi_\nu^\beta | \varphi_\mu^\alpha \rangle \\ &= - \sum_{\mu \neq \nu}^N \left| \langle \varphi_\mu^\alpha | \varphi_\nu^\beta \rangle \right|^2. \quad (\text{A.33}) \end{aligned}$$

y

$$S^2|D\rangle = \left\{ -\sum_{\mu \neq \nu}^N \left| \langle \varphi_\mu^\alpha | \varphi_\nu^\beta \rangle \right|^2 + n_\beta + \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) \left[\frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) + 1 \right] \right\} |D\rangle \quad (\text{A.34})$$

Este resultado general se obtiene cuando D se construye como un producto de espín orbitales no restringido.

En el caso particular en el que n_β orbitales están doblemente ocupados, la sumatoria de la ecuación (A.33) se escribe como:

$$\left\langle D \left| \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \right| D \right\rangle = -\sum_{\mu=1}^{n_\beta} \langle \varphi_\mu^\alpha | \varphi_\mu^\beta \rangle \langle \varphi_\mu^\beta | \varphi_\mu^\alpha \rangle \quad (\text{A.35})$$

y como $\varphi_\mu^\alpha = \varphi_\mu^\beta$, tenemos:

$$\left\langle D \left| \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \right| D \right\rangle = -\sum_{\mu=1}^{n_\beta} (1) = -n_\beta. \quad (\text{A.36})$$

La ecuación resultante final es:

$$S^2|D\rangle = \left\{ \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) \left[\frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) + 1 \right] \right\} |D\rangle \quad (\text{A.37})$$

que corresponde a un estado de espín puro.

En un cálculo Hartree-Fock no restringido los electrones alfa ocupan orbitales diferentes de los que ocupan los electrones beta, y, en general, los elementos $\langle \Phi_\mu^\alpha | \Phi_\nu^\beta \rangle$ en la ecuación (A.34) son menores que uno de modo que la suma de la ecuación (A.36) es menor que n_β . Por lo tanto, el resultado de operar con S^2 sobre un determinante de Slater es mayor que $S(S+1)|D\rangle$, y se dice que hay *contaminación de espín*. En el caso particular de la función UHF de un estado doblete, por ejemplo, en vez de 0.75 se obtiene un valor un poco mayor, que puede ir desde 0.75 hasta casi 2.0.

A.3 Eliminación de la contaminación de espín

Una manera de representar la función de onda no restringida en términos de funciones de espín puro es escribir:

$$\Psi_{UHF} = c_1 \Psi_{doble} + c_2 \Psi_{cuartete} + c_3 \Psi_{sextete} + \dots \quad (\text{A.38})$$

En general la máxima contaminación de un estado de espín S proviene de la función de espín $S+1$. Si Ψ_0 es la función UHF, el operador de aniquilación

$$\hat{A}_{S+1} = \frac{\hat{S}^2 - (s+1)(s+2)}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \quad (\text{A.39})$$

actuando sobre Ψ_0 permite eliminar la contaminación correspondiente a $S+1$, y se obtiene una función de onda de Hartree-Fock no restringido proyectada, Ψ_{PUHF} :

$$\Psi_{PUHF} = \hat{A}_{S+1} \Psi_0 = \Psi_0 + \frac{\sum_{i \neq 0} \Psi_j \langle \Psi_j | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} = \Psi_0 + \Psi_1 \quad (\text{A.40})$$

con un valor esperado de \hat{S}^2 más cercano a $S(S+1)$.

En la ecuación anterior el denominador de \hat{A}_{S+1} se encarga de que la función Ψ_{PUHF} esté normalizada y las Ψ_j son determinantes correspondientes a excitaciones del determinante Ψ_0 obtenidos utilizando los orbitales virtuales UHF. La suma sobre las Ψ_j puede ser restringida a las excitaciones dobles, debido a que \hat{H} contiene solamente operadores monoeléctricos y bielectrónicos y a que la función de onda UHF satisface el

teorema de Brillouin, que establece que los determinantes monoexcitados $|\Psi_a^r\rangle$ no interactúan con el determinante UHF, $|\Psi_0\rangle$:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle = 0 \quad (\text{A.41})$$

La fórmula para la energía de Hartree-Fock proyectada es:

$$\begin{aligned} E_{PUHF} &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \hat{A}_{S+1} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{A}_{S+1} | \Psi_0 \rangle} \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \\ &= E_{UHF} + \Delta E_{PUHF} \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

Es importante hacer notar que en esta expresión la proyección ha sido aplicada después de realizar el cálculo autoconsistente. La justificación para utilizar las energías proyectadas es totalmente empírica. Sin embargo, muchos autores coinciden en que los resultados que se obtienen para las energías reproducen los resultados experimentales mejor que las energías no proyectadas, sobre todo en el cálculo de barreras de reacción

Sosa y Schlegel [71-74] han desarrollado expresiones para la proyección de espín para energías UMPn. Estas expresiones se encuentran integradas en el programa Gaussian.

A.4 Teoría de funcionales de la densidad (DFT)

Con base en el teorema de Hohenberg y Kohn [75], la energía total de un sistema se puede describir como un funcional de la densidad de carga. DFT utiliza esta definición de energía como punto de partida y los refinamientos que le siguen se relacionan con el

mejoramiento del funcional [76]. Los cálculos con DFT se realizan con método iterativo de auto consistencia de Kohn y Sham [77].

En DFT, la energía se expresa como:

$$E = E_k[\rho] + E_c[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{A.43})$$

donde E_k , E_c , y E_{xc} , representan las contribuciones cinéticas, coulómbicas y de intercambio-correlación, respectivamente, a la energía y ρ representa la densidad de carga. Es un teorema fundamental de DFT que la energía se pueda expresar como un funcional de ρ . Los primeros dos términos tienen análogos en la teoría clásica, mientras que E_{xc} surge de efectos exclusivamente mecánico cuánticos.

Para sistemas de capas cerradas, la densidad se representa por una expansión de orbitales moleculares, Φ_i :

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{\text{occ}} \Phi_i^*(r) \Phi_i(r) \quad (\text{A.44})$$

donde la multiplicación por 2 asume que los orbitales están cada uno doblemente ocupados. Estos orbitales moleculares se expanden en combinaciones lineales de orbitales centrados en átomos, χ_μ .

$$\Phi_i(r) = \sum_\mu C_{\mu i} \chi_\mu(r) \quad (\text{A.45})$$

Los coeficientes $C_{\mu i}$ producen orbitales moleculares como combinaciones lineales de orbitales atómicos, y se les conoce como LCAO o simplemente como coeficientes OM (orbitales moleculares). Los orbitales atómicos χ_μ pueden ser cualquier base razonable, tales como, funciones gaussianas, funciones de Slater, u ondas planas. Por ejemplo, el Gaussian 94 o 98, así como algunos programas basados en DFT, como el de Mon-KS [78], Dgauss [79], etc, utilizan LCAO de tipo gaussiano (GTO). Esta representación permite describir con bastante precisión la estructura electrónica de átomos y moléculas en donde los electrones forman enlaces químicos localizados en las regiones internucleares. Otros programas tipo DFT utilizan LCAO de tipo Slater, tal como el código de Amsterdam, el

programa ADF [80]. En sistemas en donde los electrones están muy deslocalizados, como en el caso sistemas periódicos, es conveniente usar LCAO del tipo ondas planas. En este trabajo utilizaremos LCAO-GTO, en cálculos *ab-initio*, basados en la teoría de Hartree-Fock.

Se requiere que los orbitales sean ortonormales,

$$\int \Phi_i \Phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (\text{A.46})$$

lo cual impone la siguiente restricción sobre los coeficientes de los OM,

$$C^+ S C = 1 \quad (\text{A.47})$$

donde S es la matriz de traslape:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu dt \quad (\text{A.48})$$

En términos de orbitales atómicos, la energía cinética es,

$$E_k = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu i} \int \chi_\mu(r) \nabla^2 \chi_\nu(r) dt \quad (\text{A.49})$$

La energía coulombica se puede dividir en contribuciones de atracción electrón-núcleo,

$$E_c(1e) = \sum_{i,A} \int \frac{\Phi_i(r) Z_A \Phi_i(r)}{r - R_A} \quad (\text{A.50})$$

repulsión electrón-electrón,

$$E_c(2e) = 2 \sum_{ij} \iint \Phi_i(r_1) \Phi_i(r_1) \left(\frac{1}{r_1 - r_2} \right) \Phi_j(r_2) \Phi_j(r_2) dt_1 dt_2 \quad (\text{A.51})$$

y repulsión núcleo-núcleo:

$$E_{nuc} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_A - R_B} \quad (\text{A.52})$$

El subíndice A corre sobre todos los átomos en la molécula y los subíndices, i, j, corren sobre todos los orbitales moleculares ocupados.

En la teoría de funcionales de la densidad, la energía de intercambio-correlación total se representa en términos de la densidad multiplicada por algún operador, ε_{xc} , el cual es un funcional de la densidad de carga:

$$E_{xc} = \int \rho \varepsilon_{xc}[\rho] d\tau \quad (\text{A.53})$$

La relación siguiente:

$$v_{xc}(r) = \delta E_{xc}[\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (\text{A.54})$$

define el potencial de intercambio y correlación a usar en las ecuaciones autoconsistentes en DFT y que son las siguientes ^[81]:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d r' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right) \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (\text{A.55})$$

donde la densidad ρ se obtiene de la ecuación (A.44).

Con base, en las definiciones anteriores podemos expresar la energía como,

$$E = 2 \sum_i^{occ} h_{ii} + 2 \sum_i^{occ} (\bar{u} | jj) + 2 \sum_i^{occ} (i | \varepsilon_{xc} | i) + E_{nuc} \quad (\text{A.56})$$

Esta ecuación es para un sistema de capa cerrada, es decir cada orbital está doblemente ocupado. La extensión a sistemas de capa abierta se hace de manera directa.

El funcional se puede separar en contribuciones de intercambio y de correlación. Si solo se tiene la correlación de intercambio, entonces la teoría se reduce al método de Hartree-Fock-Slater ^[82]. La aproximación de densidad de espín local (LSDA) asume que

ϵ_{xc} es un funcional únicamente de la densidad de carga uniforme en un punto dado en el espacio, $\rho(r)$.

En la literatura han aparecido varios funcionales de este tipo, aunque el funcional más utilizado es el de Vosko, Wilk y Nusair (VWN). Por otra parte, es posible tomar en cuenta las inhomogeneidades en la densidad al formular un funcional que dependa de la densidad y del gradiente de la densidad en un punto del espacio, $\epsilon_{xc} = \epsilon_{xc}[\rho, |\nabla\rho|]$. Estos funcionales se conocen como funcionales no-locales (NL) o corregidos por el gradiente, tal como el del gradiente generalizado o GGA, y existe un gran número de este tipo de funcionales en la literatura. Se ha encontrado que la LSDA determina con una exactitud razonable la geometría de las moléculas o cúmulos de átomos. Sin embargo, las propiedades energéticas tales como energías de unión, potenciales de ionización, etc, no son bien descritas por este tipo de funcionales. En los cálculos de estructura electrónica, la geometría obtenida con funcionales LSDA y NL son muy similares, siendo ligeramente mejor (al compararla con el experimento), la geometría NL. Los funcionales no-locales mejoran substancialmente el cálculo o estimación de las energías de unión. Entre los funcionales NL más ampliamente utilizados están el BLYP y el funcional híbrido B3LYP, que han mostrado que pueden dar resultados con precisión química en una gran variedad de sistemas atómicos o moleculares.

En particular, en este trabajo hemos utilizado el funcional B3LYP, el cual ha sido ampliamente aplicado en sistemas de radicales libres, en donde la geometría y las propiedades químicas obtenidas con este funcional, concuerdan muy bien con los resultados experimentales [83-87].

A.5 Aproximación Coupled Cluster (CCA) [69].

En este método, la energía de correlación se escribe como:

$$E_{corr} = \sum_{a<b} e_{ab} \tag{A.57}$$

$$e_{ab} = \sum_{r<s} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \tag{A.58}$$

donde e_{ab} es la energía de correlación que resulta de la interacción entre el par de electrones que ocupan los espín orbitales χ_a y χ_b .

Los coeficientes c_{ab}^{rs} son, en principio, los obtenidos en un cálculo de interacciones de configuraciones completo (full CI), resolviendo la ecuación secular con una función de onda:

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle = & c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b, r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\ & + \sum_{a<b<c, r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{a<b<c<d, r<s<t<u} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.59})$$

En la aproximación de pares electrónicos independientes (IEPA), las energías de los pares e_{ab} se obtienen a partir de una función de onda de interacción de configuraciones que contienen solamente excitaciones dobles de los orbitales del par electrónico ab . En la aproximación Coupled Cluster (CCA), el método anterior, IEPA, se extiende para incorporar el acoplamiento entre diferentes pares electrónicos ab y cd . Pero en vez de utilizar los coeficientes c_{abcd}^{rstu} de las excitaciones cuádruples del CI, éstos se aproximan como productos de los coeficientes de excitaciones dobles:

$$c_{abcd}^{rstu} \cong c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \quad (\text{A.60})$$

El simbolo $*$ indica que en realidad son, 18 productos de coeficientes de excitaciones dobles.

En términos de éstos coeficientes, las ecuaciones básicas de la teoría de CCD son las siguientes:

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{c<d, t<u} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} - \sum_{c<d, t<u} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle = 0 \quad (\text{A.61})$$

Si se incluyen las excitaciones simples y triples, la teoría se denomina CCSD.

A.6 Superficies de energía potencial

El curso de una reacción química se determina utilizando la función de energía potencial para el movimiento nuclear $E(q_\alpha)$, donde q_α indica las coordenadas de los N núcleos de las moléculas reactantes. Para una molécula diatómica, E es una función de una variable, la distancia internuclear R , y $E(R)$ es la curva de energía potencial [88].

La energía $E(q_\alpha)$ es una función de las $3N-6$ variables internas que describen la geometría de la molécula. Se resta 6 al número total de variables de una molécula de N átomos, pues se separan los movimientos translacional y rotacional. En general, $E(q_\alpha)$ es una superficie en un espacio abstracto de $3N-6$ dimensiones. Para encontrar $E(q_\alpha)$ se debe resolver la ecuación de Schrödinger de los electrones para un gran número de configuraciones nucleares.

El camino de mínima energía que conduce de los reactantes a los productos se conoce como *coordenada de reacción*. Para la reacción inversa, la superficie $E(q_\alpha)$ es la misma que para la reacción directa, pero el camino de reacción se recorre en sentido opuesto. El punto de máxima energía potencial en la coordenada de reacción es el *estado de transición o complejo activado* y se trata de un punto de ensilladura en la superficie $E(q_\alpha)$, ya que es un punto máximo sobre el camino de reacción de mínima energía. El estado de transición no corresponde a una molécula estable. La diferencia de energía entre el estado de transición y los reactantes es la *barrera* para la reacción directa.

En principio, cuando se conoce la superficie $E(q_\alpha)$, es posible calcular la constante de velocidad de reacción k , en función de la temperatura. Además, hay una probabilidad significativa de que las moléculas atraviesen la superficie de reacción por caminos diferentes del de mínima energía. En particular, hay que tener en cuenta el efecto túnel mecánico-cuántico a través de la barrera. La constante de velocidad depende no solo de la altura de la barrera, sino también de la forma global de la superficie de potencial para la reacción.

Para una discusión cualitativa, se hace uso del hecho de que una altura grande de la barrera implica una constante de velocidad pequeña y una barrera pequeña implica una reacción rápida.

Para reacciones que tienen un comportamiento tipo Arrhenius, o sea para las cuales la constante de velocidad k varía con la temperatura de acuerdo a la relación $k = A \exp(-E_a/RT)$, se puede determinar la *energía de activación* experimental E_a a partir de la pendiente de una gráfica de $\log k$ contra $1/T$ [89-90].

A.7 Caracterización del estado de transición

La idea central de la teoría del estado de transición es que la altura de la barrera que separa los reactantes de los productos, se relaciona de manera directa con la velocidad de la reacción [88-89]. La posición del mínimo en la coordenada de reacción describe directamente las geometrías de equilibrio de los reactantes y productos, la posición del máximo describe la estructura del estado de transición, que en el curso de la reacción no se puede medir, y finalmente las energías relativas de los reactantes y productos relacionan de manera directa la abundancia de esas especies a tiempo infinito.

El estado de transición, es decir el punto máximo en la coordenada de reacción o punto de ensilladura, sirve para caracterizar matemáticamente una coordenada de reacción. Los reactantes, los productos, y el estado de transición son puntos estacionarios en la superficie de energía de potencial. En una dimensión, el estado de transición es el punto donde la derivada total de la energía E con respecto a la coordenada de reacción R , es cero,

$$\frac{dE}{dR} = 0 \quad (\text{A.62})$$

y la segunda derivada de la energía es negativa,

$$\frac{d^2E}{dR^2} < 0 \quad (\text{A.63})$$

Para una molécula de N átomos el sistema se describe mediante una matriz de las segundas derivadas parciales de la energía con respecto a $3N-6$ variables, q_α . En este caso, el hessiano se define como:

$$\text{Hessiano} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial R_1 \partial R_2} & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial R_2 \partial R_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial R_2^2} & & \\ \vdots & & & \\ \vdots & & & \frac{\partial^2 E}{\partial R_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.64})$$

Existen $3N-6$ coordenadas geométricas, que permiten diagonalizar esta matriz, es decir:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \xi_1^2} & & 0 \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial \xi_2^2} & \\ 0 & & \frac{\partial^2 E}{\partial \xi_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.65})$$

donde las ξ_i se denominan coordenadas normales.

En este sistema de coordenadas, un mínimo se caracteriza por todas las segundas derivadas parciales positivas,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i^2} > 0 \quad (\text{A.66})$$

donde $i = 1, 2, \dots, 3N-6$.

Mientras que el estado de transición se caracteriza por tener todas las segundas derivadas parciales de la energía positivas, excepto una, que corresponde a la coordenada de reacción ξ_p , para la cual la derivada parcial es negativa,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_p^2} < 0. \quad (\text{A.67})$$

La posición de los mínimos a lo largo de la coordenada de reacción proporciona las estructuras de equilibrio de estructuras estables. Las energías relativas de los mínimos generan información acerca de las estabildades relativas de las estructuras estables. Las energías de los máximos relativos a los mínimos entre los cuales se encuentran, caracterizan la facilidad o dificultad de interconversión de estructuras estables.

Las estructuras de mínima energía se caracterizan por tener todas sus frecuencias de vibración positivas, mientras que las estructuras de los estados de transición presentan una frecuencia de vibración negativa (imaginaria), entre -400 y -2000 cm^{-1} .

ANEXO 2

METODOLOGÍA DE LOS CÁLCULOS

B.1 Optimización de estructuras

La optimización de las estructuras se llevó a cabo con los modelos PM3, UHF, UMP2 y B3LYP, utilizando los programas Spartan ^[93], y Gaussian 94 ^[94]. Para la visualización de las estructuras, los orbitales moleculares, las densidades de espín, y las frecuencias de vibración, se utilizaron los programas Spartan y GaussView ^[95].

El estudio por orbitales moleculares, de la reacción de abstracción de hidrógeno de las parafinas por el radical OH•, desde el metano hasta neo-pentano, así como la adición de O₂ al radical alquílico correspondiente, R•, se inició optimizando completamente las estructuras con el método semiempírico PM3 y posteriormente se refinó el cálculo con métodos *ab-initio* en la opción de Hartree-Fock no restringido (UHF), y con el método UMP2 con la base 6-31G**. Posteriormente, tomando la geometría optimizada con UMP2/6-31G** se realizaron cálculos “single point” con la teoría de funcionales de la densidad, utilizando el funcional de gradiente generalizado B3LYP.

Debido a que en la reacción de abstracción, hay una transferencia de hidrógeno del carbono del hidrocarburo hacia el radical OH•, con ruptura y formación de enlaces, los cálculos se realizaron con la base 6-31G** que incluye orbitales de polarización d sobre los átomos de carbono y oxígeno, y orbitales p para los átomos de hidrógeno.

La reacción de oxidación de compuestos aromáticos con el radical OH• ocurre por dos vías: la reacción de abstracción de hidrógeno del metilo por el radical OH• y la adición del radical OH• al anillo aromático. La reacción de abstracción es análoga a la reacción de oxidación de las parafinas, por lo que se siguió la misma metodología. Para el estudio de la reacción de adición del radical OH• al anillo aromático para formar el radical MHCHD, así como para la reacción de este radical con O₂ para formar los radicales peroxilo, y los radicales tipo epóxido, se utilizó una base más pequeña, (la 6-31G*), ya que no intervienen átomos de hidrógeno directamente. Los cálculos se realizaron utilizando los métodos B3LYP y UMP2.

La determinación de los estados de transición presenta, en general, muchas dificultades de convergencia tanto en el SCF como en la optimización de la geometría. En este trabajo la obtención del estado de transición se realizó a través de tres etapas. Primero, se optimiza parcialmente la estructura en el espacio de control; segundo, se fija la parte optimizada anteriormente y se optimizan de manera parcial las variables del espacio ortogonal al espacio de control. Estos dos pasos se repiten, si es necesario, varias veces. Finalmente, se relajan todas las variables simultáneamente.

Una vez obtenido el estado de transición, es necesario realizar un cálculo de frecuencias de vibración, para determinar si la estructura obtenida corresponde a un estado de transición real o local. La presencia de una sola frecuencia imaginaria, indica un estado de transición real. Si se obtiene más de una frecuencia imaginaria se trata de un punto de inflexión en la superficie de energía potencial (estado de transición local).

La visualización del modo normal de vibración correspondiente a la frecuencia imaginaria permite garantizar que el estado de transición es efectivamente el que corresponde a la coordenada de reacción buscada y que conecta los reactivos con los productos. Las estructuras optimizadas de los estado de transición calculados se visualizaron con el programa GaussView [95].

En todos los casos estudiados, por tratarse de un sistema de radicales libres con un electrón no apareado, el estado electrónico es un doblete (espín total = $\frac{1}{2}$). Sosa y Schlegel [71] fueron los primeros en mostrar que, para el caso de reacciones de adición $\text{OH}\cdot + \text{C}_2\text{H}_2$ y $\text{OH}\cdot + \text{C}_2\text{H}_4$ (que también son dobletes), los mejores resultados para las barreras de activación se obtienen si se elimina la componente del cuarteto (espín total igual a $\frac{3}{2}$) en la función de onda del radical. Esto equivale a utilizar las energías PMP2 calculadas automáticamente en el paquete Gaussian 94 al introducir las correcciones UMP2. La proyección del espín se realiza después de haber optimizado la geometría. La utilización de las energías proyectadas PMP2 es discutible, y sólo se justifica con base en la coherencia de los resultados obtenidos en muchos casos.

Para estimar las energías de reacción, $\Delta H_{\text{reacción}}$, y las energías de activación E_a , de los sistemas estudiados fue necesario tomar en cuenta la corrección de la energía de punto cero (ZPE), en la energía total de estos sistemas.

La energía de punto cero, se define como la corrección a la energía que toma en cuenta los efectos vibracionales de las moléculas. Además, la energía térmica (TE) se

define como la corrección a la energía total del sistema debida a la activación de los grados de libertad de rotación, translación y vibración a una temperatura y presión específica. Cabe señalar que, en la energía térmica se incluye la energía de punto cero automáticamente [96-97]. En este estudio, para estimar la $\Delta H_{\text{reacción}}$ y la E_a , se usó la corrección térmica.

B.2 Recursos computacionales

La cantidad de recursos de computo requeridos para los cálculos de estructura electrónica depende del número de funciones base. El número de funciones base se denota por N , mientras que el número de orbitales ocupados por O y el número de orbitales virtuales por V .

El número de primeras derivadas con respecto a la posición de los átomos es N_a (igual a tres veces el número de átomos). La ecuación empírica (B.1) estima la cantidad de memoria necesaria para realizar cálculos con el programa Gaussian94.

$$M+ 2N_B^2 \tag{B.1}$$

donde N_B es el número de funciones base y M la cantidad mínima de memoria que depende del tipo de cálculo [95].

En los cálculos de orbitales moleculares post-Hartree-Fock se requiere evaluar integrales sobre las funciones de base. Las integrales monoeléctricas requieren poco tiempo y espacio en disco, ya que solo hay del orden de $o(N^2)$. En cambio el cálculo de las integrales bielectricas requieren mucho tiempo y espacio en disco ya que son del orden de $o(N^4)$. En los cálculos con DFT el escalamiento es de orden $o(N)$ [83].

En este trabajo, la optimización de las estructuras de mínima energía de los reactivos y productos en la reacción de oxidación de las parafinas se obtuvieron con la opción SCF directo del programa Gaussian 94, mientras que en la optimización de las estructuras de los estados de transición, se usó la opción SCF=QC de convergencia cuadrática [98].

En la reacción de oxidación de los compuestos aromáticos, la optimización de las estructuras de los radicales OH-Ar-OO• y de los radicales epóxido, presentó muchos problemas de convergencia tanto en el SCF como en la optimización de la geometría, y se

requirieron una gran cantidad de recursos de cómputo. Para la optimización de los reactivos y productos, se usó la opción SCF=QC (convergencia cuadrática) y en algunos casos, la opción SCF=DIIS IOP=(1/8=1), que reduce el desplazamiento de los átomos en cada paso de la optimización.

B.3 Estaciones de trabajo y supercomputadoras

La cantidad de recursos computacionales requerida en este trabajo, solo fue posible a través del uso de diferentes estaciones de trabajo y supercomputadoras. El equipo utilizado es el siguiente:

Servidor Power Challenge /Silicon Graphics

Modelo XL

18 procesadores R8000

47 Gibytes en disco

2 Gigabytes en RAM

Ubicación: Laboratorio de Supercomputo de la UAM-Iztapalapa

Servidor Origin 200 /Silcon Graphics

2 Procesadores R10000

40 Gigabytes en disco

256 Megabytes en RAM

Ubicación: Area de Química Cuática de la UAM-Iztapalapa

Supercomputadora CRAY-YMP 4 /464

4 procesadores

38.4 Gigabytes en disco

SSD (Dispositivo de Almacenamiento de Estado Sólido). Este es un banco de memoria auxiliar RAM de 128 MW (1 GB).

Ubicación: DGSCA UNAM

Origin 2000 / Silicon Graphics

32 Procesadores R10000

65 Gigabytes en disco

10 Gigabytes en RAM

Ubicación: DGSCA UNAM

B.4 Programas

Gaussian 94 [94]. Es un paquete de programas que realiza cálculos de estructura electrónica a diferentes niveles de cálculo, semiempíricos, *ab-initio*, y con la teoría de funcionales de la densidad. Este programa es una herramienta poderosa que puede explorar diferentes áreas de interés químico, como mecanismos de reacción, superficies de energía potencial, etc.

Algunos tipos de cálculos que se pueden realizar con el programa Gaussian son:

- Determinación de energías totales
- Optimización de las estructuras de mínima energía
- Optimización de estructuras de estados de transición
- Determinación de frecuencias de vibración
- Determinación de desplazamientos Raman
- Determinación de orbitales moleculares
- Determinación de cargas atómicas
- Estudios con modelos que toman en cuenta el efecto del entorno

Spartan [93]. Este programa es una interfase gráfica con la que se pueden realizar cálculos de estructura electrónica, optimizando las estructuras a nivel semiempírico, *ab-initio* y con funcionales de la densidad, así como visualizar los resultados obtenidos. Además, con este programa se pueden diseñar nuevas moléculas, las cuales se pueden editar para construir datos de entrada con los que se realizan cálculos *ab-initio* con otros programas, como el Gaussian 94.

GaussView [95]. Este programa, a diferencia del Spartan, es una interfase gráfica propia del programa Gaussian 94, con la cual se pueden visualizar los resultados obtenidos con dicho programa. Entre las propiedades que se pueden visualizar, se encuentran: los orbitales moleculares, las superficies de densidad electrónica, las superficies de potencial electrostático, así como los modos normales de vibración. Con este programa también se pueden diseñar nuevas moléculas, y generar datos de entrada para realizar cálculos *ab-initio*, con el programa Gaussian 94.

ANEXO 3

Geometría optimizada del TS1 del metano con OH

C

H,1,r2

O,2,r3,1,a3

H,3,r4,2,a4,1,d4,0

H,1,r5,2,a5,4,d5,0

H,1,r6,2,a6,4,d6,0

H,1,r7,2,a7,4,d7,0

r2	1.2055
r3	1.2814
a3	168.7853
r4	0.9709
a4	98.5195
d4	360.0504
r5	1.0837
a5	108.391
d5	360.134
r6	1.0835
a6	105.586
d6	239.865
r7	1.0835
a7	105.5762
d7	120.3955

Geometría optimizada del TS2 de radical metil con O₂

C
H,1,r2
O,1,r3,2,a3
H,1,r4,2,a4,3,d4,0
H,1,r5,2,a5,3,d5,0
O,3,r6,1,a6,2,d6,0

r2	1.0772
r3	2.0096
a3	98.2748
r4	1.0775
a4	117.694
d4	253.3222
r5	1.0772
a5	117.3066
d5	103.8159
r6	1.2133
a6	114.7332
d6	59.6374

Geometría optimizada del TS1 de etano con OH

C
C,1,r2
H,1,r3,2,a3
H,1,r4,2,a4,3,d4,0
H,1,r5,2,a5,3,d5,0
H,2,r6,1,a6,3,d6,0
H,2,r7,1,a7,3,d7,0
H,2,r8,1,a8,3,d8,0
O,6,r9,2,a9,1,d9,0
H,9,r10,6,a10,7,d10,0

r2	1.5125
r3	1.0906
a3	110.8139
r4	1.0879
a4	110.9766
d4	119.9579
r5	1.088
a5	111.0089
d5	240.0216
r6	1.1886
a6	107.6859
d6	180.4315
r7	1.0875
a7	113.9252
d7	295.5479
r8	1.0877
a8	113.4825
d8	62.5145
r9	1.3223
a9	168.9518
d9	284.0501
r10	0.9713
a10	97.596
d10	114.5106

Geometría optimizada del TS2 de radical etil con O₂

C
C,1,r2
H,1,r3,2,a3
H,1,r4,2,a4,3,d4,0
H,1,r5,2,a5,3,d5,0
O,2,r6,1,a6,3,d6,0
H,2,r7,1,a7,3,d7,0
H,2,r8,1,a8,3,d8,0
O,6,r9,2,a9,1,d9,0

r2	1.4689
r3	1.0873
a3	112.5043
r4	1.1089
a4	107.9901
d4	117.9106
r5	1.0873
a5	112.5028
d5	235.8151
r6	2.0819
a6	99.3073
d6	242.1487
r7	1.0789
a7	120.5453
d7	342.5141
r8	1.0789
a8	120.539
d8	141.7744
r9	1.2149
a9	112.7598
d9	-0.0519

Geometría optimizada del TS1 de propano (H primario) con OH

H						
C	1	r2				
H	2	r3	1	a3		
C	2	r4	1	a4	3	d4
H	2	r5	1	a5	3	d5
C	4	r6	2	a6	1	d6
H	4	r7	2	a7	1	d7
H	4	r8	2	a8	1	d8
H	6	r9	4	a9	2	d9
H	6	r10	4	a10	2	d10
H	6	r11	4	a11	2	d11
O	11	r12	10	a12	4	d12
H	12	r13	11	a13	10	d13

r2	1.0884
r3	1.0907
a3	108.2711
r4	1.524
a4	109.8957
d4	238.8767
r5	1.0889
a5	108.4806
d5	116.8479
r6	1.5144
a6	112.3891
d6	59.0162
r7	1.091
a7	109.706
d7	297.3168
r8	1.0937
a8	109.9306
d8	180.4942
d9	56.8668
d10	184.0899
a11	107.5578
d11	299.3878
a12	154.9572
d12	212.8343
d13	235.1497
r9	1.0891
a9	113.0732
r10	1.0881
a10	114.3116
r11	1.1883
r12	1.33
r13	0.9717
a13	97.3549

Geometría optimizada del TS2 de radical propil primario con O₂

C
C,1,r2
C,1,r3,2,a3
H,1,r4,2,a4,3,d4,0
H,1,r5,2,a5,3,d5,0
H,3,r6,1,a6,2,d6,0
H,2,r7,1,a7,3,d7,0
H,2,r8,1,a8,3,d8,0
O,2,r9,1,a9,3,d9,0
O,9,r10,2,a10,1,d10,0
H,3,r11,1,a11,2,d11,0
H,3,r12,1,a12,2,d12,0

r2	1.4739
r3	1.5242
a3	113.5853
r4	1.1052
a4	106.7823
d4	119.963
r5	1.0927
a5	110.4624
d5	-125.7193
r6	1.0885
a6	111.1246
d6	177.0385
r7	1.0804
a7	120.5156
d7	6.5168
r8	1.0805
a8	119.8245
d8	163.9408
r9	2.0793
a9	98.8583
d9	-94.2013
r10	1.2147
a10	113.1178
d10	-12.8475
r11	1.0894
a11	111.1857
d11	-62.4565
r12	1.0892
a12	110.1538
d12	57.4985

Geometría optimizada del TS1 de propano (H secundario) con OH

C
H,1,r2
O,2,r3,1,a3
H,3,r4,2,a4,1,d4,0
H,1,r5,2,a5,4,d5,0
C,1,r6,2,a6,5,d6,0
C,1,r7,2,a7,5,d7,0
H,6,r8,1,a8,2,d8,0
H,6,r9,1,a9,2,d9,0
H,6,r10,1,a10,2,d10,0
H,7,r11,1,a11,2,d11,0
H,7,r12,1,a12,2,d12,0
H,7,r13,1,a13,2,d13,0

r2=1.17656189
r3=1.35854862
a3=169.86124744
r4=0.97169006
a4=96.73570034
d4=0.04915947
r5=1.09089022
a5=102.24360647
d5=180.24049117
r6=1.5152351
a6=107.98344567
d6=242.30596808
r7=1.51524411
a7=107.99398825
d7=117.69333553
r8=1.08837219
a8=111.37522713
d8=56.27751036
r9=1.09031022
a9=110.9509046
d9=295.69759771
r10=1.09137547
a10=110.49816346
d10=176.48800262
r11=1.08837566
a11=111.37634019
d11=303.73076312
r12=1.0913721
a12=110.4978994
d12=183.52109496
r13=1.09031919
a13=110.95259485
d13=64.31564037

Geometría optimizada del TS2 de radical propil secundario con O₂

C
H,1,r2
O,1,r3,2,a3
O,3,r4,1,a4,2,d4,0
C,1,r5,2,a5,3,d5,0
C,1,r6,2,a6,3,d6,0
H,6,r7,1,a7,2,d7,0
H,6,r8,1,a8,2,d8,0
H,6,r9,1,a9,2,d9,0
H,5,r10,1,a10,2,d10,0
H,5,r11,1,a11,2,d11,0
H,5,r12,1,a12,2,d12,0

r2	1.0813
r3	2.1306
a3	93.1619
r4	1.215
a4	112.8987
d4	232.5649
r5	1.4708
a5	118.8404
d5	259.2744
r6	1.4896
a6	117.4918
d6	98.5333
r7	1.0942
a7	110.903
d7	80.1262
r8	1.0888
a8	111.5301
d8	320.0751
r9	1.0899
a9	110.4899
d9	199.2393
r10	1.1091
a10	108.2349
d10	106.4506
r11	1.0874
a11	112.7372
d11	347.9655
r12	1.0897
a12	112.1416
d12	224.0766

Geometría optimizada del TS1 de butano (H primario) con OH

C							
C	1	r2					
C	1	r3	2	a3			
H	1	r4	2	a4	3	d4	0
H	1	r5	2	a5	3	d5	0
H	2	r6	1	a6	3	d6	0
H	2	r7	1	a7	3	d7	0
H	2	r8	1	a8	3	d8	0
O	6	r9	1	a9	3	d9	0
H	9	r10	2	a10	1	d10	0
C	3	r11	1	a11	2	d11	0
H	3	r12	1	a12	2	d12	0
H	3	r13	1	a13	2	d13	0
H	11	r14	3	a14	1	d14	0
H	11	r15	3	a15	1	d15	0
H	11	r16	3	a16	1	d16	0

r2	1.5143
r3	1.5254
a3	112.8729
r4	1.0951
a4	109.0899
d4	121.9341
r5	1.0923
a5	109.3948
d5	-121.9439
r6	1.1882
a6	107.6356
d6	60.6987
r7	1.0882
a7	114.2947
d7	175.9454
r8	1.0890
a8	113.1044
d8	-56.8644
r9	1.3302
a9	133.9412
d9	39.2006
r10	0.9717
a10	93.1218
d10	-105.1092
r11	1.5237
a11	112.8141
d11	180.4929
r12	1.0912
a12	108.2584
d12	-57.3825
r13	1.0939
a13	109.0202
d13	58.4586

r14	1.0893
a14	111.3994
d14	- 180.0915
r15	1.0903
a15	110.9369
d15	-59.8421
r16	1.0900
a16	110.7377
d16	59.8431

Geometría optimizada del TS2 de radical butil primario con O₂

C
C,1,r2
C,1,r3,2,a3
H,1,r4,2,a4,3,d4,0
H,1,r5,2,a5,3,d5,0
C,3,r6,1,a6,2,d6,0
H,2,r7,1,a7,3,d7,0
H,2,r8,1,a8,3,d8,0
O,2,r9,1,a9,3,d9,0
O,9,r10,2,a10,1,d10,0
H,6,r11,3,a11,1,d11,0
H,3,r12,1,a12,2,d12,0
H,3,r13,1,a13,2,d13,0
H,6,r14,3,a14,1,d14,0
H,6,r15,3,a15,1,d15,0

r2	1.4732
r3	1.5259
a3	113.9421
r4	1.1066
a4	106.9434
d4	119.6948
r5	1.094
a5	110.7779
d5	234.2406
r6	1.5233
a6	112.5191
d6	176.2668
r7	1.0805
a7	120.4338
d7	366.2294
r8	1.0805
a8	119.9386
d8	163.7004
r9	2.0805
a9	98.7256
d9	265.7667
r10	1.2147
a10	113.0935
d10	347.7352
r11	1.0902
a11	110.8681
d11	60.0572
r12	1.0925
a12	109.4532
d12	298.7237
r13	1.0923
a13	108.4317
d13	54.7965
r14	1.0891

a14	111.3556
d14	180.2198
r15	1.0898
a15	110.6752
d15	300.3791

Geometría optimizada del TS1 de butano (H secundario) con OH

C							
H	1	r2					
H	1	r3	2	a3			
C	1	r4	2	a4	3	d4	0
C	1	r5	2	a5	3	d5	0
C	4	r6	1	a6	2	d6	0
H	4	r7	1	a7	2	d7	0
H	4	r8	1	a8	2	d8	0
H	5	r9	1	a9	2	d9	0
H	5	r10	1	a10	2	d10	0
H	5	r11	1	a11	2	d11	0
H	6	r12	4	a12	1	d12	0
H	6	r13	4	a13	1	d13	0
H	6	r14	4	a14	1	d14	0
O	2	r15	1	a15	3	d15	0
H	15	r16	2	a16	3	d16	0

r2	1.1763
r3	1.0923
a3	102.3081
r4	1.5173
a4	107.3365
d4	243.0058
r5	1.5155
a5	108.2423
d5	118.0268
r6	1.5243
a6	112.7402
d6	55.979
r7	1.0938
a7	109.0562
d7	293.6367
r8	1.0945
a8	108.7107
d8	178.3941
r9	1.0885
a9	111.3985
d9	303.304
r10	1.0914
a10	110.4729
d10	183.1557
r11	1.0902
a11	110.9755
d11	63.9034
r12	1.0892
a12	111.3896
d12	181.2692
r13	1.09
a13	110.6731
d13	61.1237

r14	1.0885
a14	110.0924
d14	301.9066
r15	1.3671
a15	168.9662
d15	165.2199
r16	0.9721
a16	96.4004
d16	174.4551

Geometría optimizada del TS2 de radical butil secundario con O₂

C
C,1,r2
C,1,r3,2,a3
O,1,r4,2,a4,3,d4,0
H,1,r5,2,a5,3,d5,0
C,2,r6,1,a6,3,d6,0
H,2,r7,1,a7,3,d7,0
H,2,r8,1,a8,3,d8,0
H,3,r9,1,a9,2,d9,0
H,3,r10,1,a10,2,d10,0
H,3,r11,1,a11,2,d11,0
H,6,r12,2,a12,1,d12,0
H,6,r13,2,a13,1,d13,0
H,6,r14,2,a14,1,d14,0
O,4,r15,1,a15,2,d15,0

r2	1.476
r3	1.4896
a3	120.0374
r4	2.1221
a4	97.2104
d4	257.0956
r5	1.0829
a5	118.6208
d5	158.4596
r6	1.5237
a6	113.8959
d6	192.1506
r7	1.1048
a7	106.7157
d7	71.6596
r8	1.0949
a8	110.1567
d8	317.6637
r9	1.0887
a9	111.6182
d9	197.558
r10	1.0943
a10	111.0183
d10	77.2963
r11	1.0904
a11	110.2609
d11	318.2933
r12	1.0886
a12	111.1674
d12	182.6684
r13	1.0896
a13	111.1797
d13	62.1733
r14	1.0891

a14	110.1229
d14	302.2317
r15	1.2145
a15	113.0407
d15	20.8522

Geometría optimizada del TS1 de iso-butano (H primario) con OH

C
C,1,r2
C,1,r3,2,a3
C,1,r4,2,a4,3,d4,0
H,2,r5,1,a5,3,d5,0
H,2,r6,1,a6,3,d6,0
H,2,r7,1,a7,3,d7,0
H,3,r8,1,a8,2,d8,0
H,3,r9,1,a9,2,d9,0
H,3,r10,1,a10,2,d10,0
H,4,r11,1,a11,2,d11,0
H,4,r12,1,a12,2,d12,0
H,4,r13,1,a13,2,d13,0
H,1,r14,2,a14,3,d14,0
O,5,r15,2,a15,1,d15,0
H,15,r16,5,a16,2,d16,0

r2	1.5166
r3	1.5288
a3	110.3208
r4	1.5253
a4	110.9102
d4	123.7553
r5	1.1889
a5	108.1605
d5	176.8472
r6	1.0904
a6	112.594
d6	294.7714
r7	1.089
a7	113.969
d7	61.1732
r8	1.09
a8	111.3729
d8	302.0302
r9	1.0902
a9	110.7593
d9	181.6495
r10	1.0912
a10	110.4234
d10	62.1092
r11	1.0884
a11	110.4369
d11	57.2485
r12	1.0921
a12	110.2958
d12	297.3575
r13	1.0898
a13	111.0816
d13	177.8334

r14	1.0937
a14	107.8015
d14	242.0447
r15	1.3284
a15	168.866
d15	74.9061
r16	0.9717
a16	97.3521
d16	35.1429

Geometría optimizada del TS2 de radical iso-butil primario con O₂

C							
C	1	r2					
C	1	r3	2	a3			
C	1	r4	2	a4	3	d4	0
O	2	r5	1	a5	3	d5	0
H	1	r6	2	a6	3	d6	0
H	2	r7	1	a7	3	d7	0
H	3	r8	1	a8	2	d8	0
H	3	r9	1	a9	2	d9	0
H	3	r10	1	a10	2	d10	0
H	4	r11	1	a11	2	d11	0
H	4	r12	1	a12	2	d12	0
H	4	r13	1	a13	2	d13	0
H	2	r14	1	a14	3	d14	0
O	5	r15	2	a15	1	d15	0

r2	1.4773
r3	1.5319
a3	112.1983
r4	1.5261
a4	111.8719
d4	126.9101
r5	2.0748
a5	99.6162
d5	141.0795
r6	1.1061
a6	105.5257
d6	243.3213
r7	1.0818
a7	119.2782
d7	38.8611
r8	1.0897
a8	111.1355
d8	305.3331
r9	1.0899
a9	110.334
d9	185.4274
r10	1.0901
a10	110.8669
d10	65.7366
r11	1.0894
a11	110.6599
d11	55.2986
r12	1.091
a12	110.695
d12	295.1024
r13	1.0894
a13	110.8442
d13	175.1693
r14	1.0809

a14	120.8157
d14	242.3595
r15	1.2146
a15	113.5315
d15	347.29

Geometría optimizada del TS1 de iso-butano (H terciario) con OH

C							
H	1	r2					
O	2	r3	1	a3			
H	3	r4	2	a4	1	d4	0
C	1	r5	2	a5	4	d5	0
C	1	r6	2	a6	4	d6	0
C	1	r7	2	a7	4	d7	0
H	6	r8	1	a8	2	d8	0
H	6	r9	1	a9	2	d9	0
H	6	r10	1	a10	2	d10	0
H	7	r11	1	a11	2	d11	0
H	7	r12	1	a12	2	d12	0
H	7	r13	1	a13	2	d13	0
H	5	r14	1	a14	2	d14	0
H	5	r15	1	a15	2	d15	0
H	5	r16	1	a16	2	d16	0

r2	1.1662
r3	1.3925
a3	175.1439
r4	0.9719
a4	96.1342
d4	0.1189
r5	1.5187
a5	104.5824
d5	179.9335
r6	1.5184
a6	106.8361
d6	60.4104
r7	1.5184
a7	106.8345
d7	299.457
r8	1.0893
a8	111.0796
d8	58.2138
r9	1.0903
a9	111.4223
d9	297.3567
r10	1.0925
a10	110.0617
d10	177.8933
r11	1.0893
a11	111.0796
d11	301.7846
r12	1.0925
a12	110.0616
d12	182.1048
r13	1.0903
a13	111.4219
d13	62.6408

r14	1.0929
a14	110.0661
d14	180.0003
r15	1.0893
a15	111.043
d15	60.2777
r16	1.0893
a16	111.0429
d16	299.7228

Geometría optimizada del TS2 de radical iso-butil terciario con O₂

C
C,1,r2
C,1,r3,2,a3
C,1,r4,2,a4,3,d4,0
O,1,r5,2,a5,3,d5,0
O,5,r6,1,a6,2,d6,0
H,2,r7,1,a7,3,d7,0
H,3,r8,1,a8,2,d8,0
H,3,r9,1,a9,2,d9,0
H,3,r10,1,a10,2,d10,0
H,4,r11,1,a11,2,d11,0
H,4,r12,1,a12,2,d12,0
H,4,r13,1,a13,2,d13,0
H,2,r14,1,a14,3,d14,0
H,2,r15,1,a15,3,d15,0

r2	1.4921
r3	1.4743
a3	119.4315
r4	1.4921
a4	118.1114
d4	160.2065
r5	2.1865
a5	95.4526
d5	259.3683
r6	1.2144
a6	113.2551
d6	120.5383
r7	1.0893
a7	111.1305
d7	34.1505
r8	1.0893
a8	112.4757
d8	378.0956
r9	1.1099
a9	108.6078
d9	259.9344
r10	1.0893
a10	112.4751
d10	141.7752
r11	1.0903
a11	111.1315
d11	44.6211
r12	1.0956
a12	110.8151
d12	285.2716
r13	1.0893
a13	111.1301
d13	165.6304
r14	1.0956

a14	110.8157
d14	274.5081
r15	1.0903
a15	111.1307
d15	155.1594

Geometría optimizada del TS1 de neo-pentano con OH

C							
C	1	r2					
C	1	r3	2	a3			
C	1	r4	2	a4	3	d4	0
H	2	r5	1	a5	4	d5	0
H	2	r6	1	a6	4	d6	0
H	2	r7	1	a7	4	d7	0
H	3	r8	1	a8	2	d8	0
H	3	r9	1	a9	2	d9	0
H	3	r10	1	a10	2	d10	0
H	4	r11	1	a11	2	d11	0
H	4	r12	1	a12	2	d12	0
H	4	r13	1	a13	2	d13	0
O	5	r14	2	a14	1	d14	0
H	14	r15	2	a15	1	d15	0
C	1	r16	2	a16	3	d16	0
H	16	r17	1	a17	2	d17	0
H	16	r18	1	a18	2	d18	0
H	16	r19	1	a19	2	d19	0

r2	1.52
r3	1.5314
a3	108.807
r4	1.5286
a4	109.523
d4	119.933
r5	1.188
a5	107.9651
d5	-62.2218
r6	1.0901
a6	113.2354
d6	56.1133
r7	1.0901
a7	113.4767
d7	-177.193
r8	1.0908
a8	110.9623
d8	-60.1561
r9	1.0912
a9	110.3648
d9	-179.9335
r10	1.091
a10	111.0369
d10	60.2325
r11	1.0894
a11	110.2048
d11	59.7991
r12	1.0918
a12	110.8811
d12	-60.4552

r13	1.0907
a13	110.6999
d13	179.7473
r14	1.3335
a14	169.1973
d14	67.1735
r15	0.9719
a15	93.1144
d15	102.2953
r16	1.5286
a16	109.3117
d16	-119.9538
r17	1.0898
a17	110.4542
d17	-59.8791
r18	1.0912
a18	110.8173
d18	60.161
r19	1.0909
a19	110.608
d19	179.9636

Geometría optimizada del TS2 de radical neo-pentil con O₂

C							
C	1	r2					
C	1	r3	2	a3			
C	1	r4	2	a4	3	d4	0
O	2	r5	1	a5	4	d5	0
H	2	r6	1	a6	4	d6	0
H	3	r7	1	a7	2	d7	0
H	3	r8	1	a8	2	d8	0
H	3	r9	1	a9	2	d9	0
H	4	r10	1	a10	2	d10	0
H	4	r11	1	a11	2	d11	0
H	4	r12	1	a12	2	d12	0
H	2	r13	1	a13	4	d13	0
O	5	r14	2	a14	1	d14	0
C	1	r15	2	a15	5	d15	0
H	15	r16	1	a16	2	d16	0
H	15	r17	1	a17	2	d17	0
H	15	r18	1	a18	2	d18	0

r2	1.4968
r3	1.5399
r4	1.5313
r5	2.0522
r6	1.0833
r7	1.0904
r8	1.0918
r9	1.0904
r10	1.0872
r11	1.0912
r12	1.0906
r13	1.0833
r14	1.2159
r15	1.5313
r16	1.0872
r17	1.0912
r18	1.0906
a3	107.4932
a4	110.3759
a5	111.4645
a6	117.9862
a7	111.1086
a8	109.6776
a9	111.1082
a10	111.21
a11	110.5398
a12	110.0364
a13	117.9872
a14	120.3909
a15	110.3679
a16	111.2073

a17	110.5392
a18	110.0378
d4	118.6938
d5	-61.2651
d6	191.5823
d7	-60.3762
d8	-179.9852
d9	60.4056
d10	62.3162
d11	-58.3622
d12	182.4487
d13	45.863
d14	-0.1585
d15	61.3488
d16	-62.2896
d17	58.3879
d18	-182.4222

BIBLIOGRAFIA

1. R. Atkinson and A. C. Lloyd. **J. Phys. Chem. Ref. Data.** **13**, 315, (1984).
2. J. J. P. Stewart. **J. Comp. Chem.** **10**, 209, (1989).
3. I. García, V. Uc, A. Vivier-Bunge, M. E. Ruíz. Resultados sin publicar, (1996).
4. I. García-Cruz, M. E. Ruíz-Santoyo, J. R. Alvarez-Idaboy and A. Vivier-Bunge. **J. Comp. Chem.** **20**, 845, (1999).
5. D. R. Blake and F. S. Rowland. **Science** **269**, 953, (1995).
6. a) I. García, V. Uc, M. E. Ruiz, Y. G. Smeyers, A. Vivier-Bunge. **J. Mol. Struct. (Theochem)** **340**, 149, (1995); b) I. García-Cruz, M. Castro and A. Vivier-Bunge. **J. Comp. Chem.** (1999), (Sometido).
7. V. Uc, I. García-Cruz, Y. G. Smeyers, A. Vivier-Bunge. **Fol. Chim. Theor.** **XXII**, 161, (1994).
8. J. H. Seinfeld. "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution". Wiley-Interscience Publication, New York 1986.
9. J. Heicklen. "Atmospheric Chemistry". Academic Press, USA, 1976.
10. R. B. Appel, E. M. Hoffer, E. L. Kothny, S. M. Wall, M. Haik, and R. L. Knights. **Environ. Sci. Technol.** **13**, 283, (1979).
11. C. W. Louw, J. F. Richards and P. K. Fore. **Atmos. Environ.** **11**, 703, (1979).
12. J. L. Arriaga, M. E. Ruiz and I. García. **Atmosfera** **9**, 119, (1996).
13. W. T. Winberry Jr, N. T. Murphy, and R. M. Rigglin. "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air". EPA-600/4-89-018. U. S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, North Carolina, 1988.
14. National Research Council. "Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution". National Academic Press. Washington, D. C. USA 1991
15. a) A. J. Haagen-Smit. **Ind. Eng. Chem.** **44**, 1342, (1952); b) A. J. Haagen-Smit, C. E. Bradley and M. M. Fox. **Ind. Eng. Chem.** **45**, 2086, (1953); c) A. J. Haagen-Smit, and M. M. Fox. **J. Air Pollut. Control Assoc.** **4**, 105, (1954); d) A. J. Haagen-Smit, and M. M. Fox. **SAE Trans.** **63**, 575, (1955).
16. E. T. Wilkins. **J. R. Sanitary Inst.** **74**, 1, (1954)
17. C. Baird. "Environmental Chemistry". W. H- and Company, N. Y. 1995.
18. "Programa Integral Contra la Contaminación Ambiental (PICCA)". Comisión Metropolitana Para la Prevención y el Control de la Contaminación Ambiental del Valle de México. Departamento del Distrito Federal, México, 1990.
19. J. H. Seinfeld. **J. Air. Pollut. Control Assoc.** **38**, 616, (1988).

20. W. P. L. Carter, and R. Atkinson. **Environ. Sci. Technol.** **23**, 864, (1989).
21. W. P. L. Carter. **J. Air & Waste Manage. Assoc.** **44**, 881, (1994).
22. W. P. L. Carter. "Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds". Office of Research and Development, U. S. Environmental Protection Agency, 1991.
23. W. P. L. Carter. **Atmos. Environ.** **29**, 2513, (1995).
24. W. P. L. Carter, J. A. Pierce, D. Luo and I. L. Malkina. **Atmos. Environ.** **29**, 2499, (1995).
25. B. J. Finlayson-Pitts, and J. N. Pitts. "Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques". Wiley-Interscience Publication. New York, 1986.
26. R. Atkinson. **J. Phys. Chem. Ref. Data** **26**, 215 (1997)
27. J. A. Russel. **J. Am. Chem. Soc.** **79**, 3871, (1957).
28. P. D. Bartlet and G. Guaraldi. **J. Am. Chem. Soc.** **89**, 3871, (1967).
29. T. Minato, S. Yamabe, H. Fujimoto and K. Fukui. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** **51**, 682, (1978).
30. J. J. Kaufman, J. J. Harkis, and W. S. Koski. **Int. J. Quantum Chem. Suppl.** **1**, 261, (1967).
31. K. Morokuma, and R. E. Davis. **J. Am. Chem. Soc.** **94**, 1060, (1972).
32. M. G. Sana, G. Leroy, and J. L. Villaveces. **Theoret. Chim. Acta (Berl.)** **65**, 109, (1984).
33. E. P. Wigner. **Z. Phys. Chem.** **B19**, 203, (1932).
34. J. M. Lluch, J. Bertran and J. J. Dannenberg. **Tetrahedron** **44**, 7621, (1988).
35. A. E. Dorigo, and K. N. Houk. **J. Org. Chem.** **53**, 1650, (1988).
36. R. A. Whiteside, J. S. Brinkley, R. Krishman, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, and J. A. Pople. "Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive". Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, P. A. 1978.
37. T. N. Truong, and D. G. Truhlar. **J. Chem. Phys.** **93**, 1761, (1990).
38. C. Gonzalez, J. J. W. McDouall, and H. B. Schlegel. **J. Phys. Chem.** **94**, 7467, (1990).
39. V. S. Melissas, and D. G. Truhlar. **J. Chem. Phys.** **99**, 1013, (1993).
40. S. Gordon, and D. G. Truhlar. **J. Am. Chem. Soc.** **108**, 5412, (1986).
41. A. Gonzales-Lafont, T. N. Truong and D. G. Truhlar. **J. Chem. Phys.** **95**, 8875, (1991).
42. V. S. Melissas, and D. G. Truhlar. **J. Phys. Chem.** **98**, 875, (1994).
43. S. Sekusak, K. R. Liedl, B. M. Rode and A. Sabljic. **J. Phys. Chem. A** **101**, 4245, (1997).

44. W. P. Hu, I. Rossi, J. C. Corchado, and D. G. Truhlar. **J. Phys. Chem. A** **101**, 6911, (1997).
45. T. P. W. Jungkamp, J. N. Smith and J. H. Seinfeld. **J. Phys. Chem. A** **101**, 4392, (1997).
46. I. Aliagas and S. Gronert. **J. Phys. Chem. A** **102**, 2609, (1998).
47. S. Benson. "Thermochemical Kinetics", 2nd ed. Wiley, New York, 1976.
48. P. D. Lightfoot, R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moorgat and F. Sabel. **Atmos. Environ.** **26 A**, 1805, (1992).
49. S. L. Boyd, R. J. Boyd and L. Ross C. Barclay. **J. Am. Chem. Soc.** **112**, 5724, (1990).
50. J. A. Jafri and D. H. Phillips. **J. Am. Chem. Soc.** **112**, 2586, (1990).
51. S. D. Wetmore and R. J. Boyd. **J. Chem. Phys.** **106**, 7738, (1997)
52. K. Tanaka, S. Sokai, S. Tomiyama, T. Nishiyama and F. Yamada. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** **64**, 2677, (1991).
53. L. J. Bartolotti and E. O. Edney. **Chem. Phys. Lett.** **245**, 119, (1995).
54. J. M. Andino, J. N. Smith, R. C. Flagan, W. A. Goddard III, J. H. Seinfeld. **J. Phys. Chem.** **100**, 10967, (1996).
55. G. Ghido and G. Tonachini. **J. Am. Chem. Soc.** **120**, 6753, (1998).
56. B. E. Dumdei and R. J. O'Brien. **Nature** **311**, 248, (1984)
57. R. Atkinson. **Atmos. Environ.** **24 A**, 1, (1990).
58. R. Atkinson. **J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph** **2**, 1, (1994).
59. R. Atkinson. **Chem. Rev.** **85**, 69, (1986).
60. R. Atkinson. **J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph** **1**, 1, (1989).
61. R. Atkinson. **J. Phys. Chem. Ref. Data** **20**, 459 (1991).
62. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr. J. A. Ker and J. Troe. **J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph** **1**, 881, (1989).
63. W. P. L. Carter and R. Atkinson. **J. Atmos. Chem.** **3**, 377, (1985).
64. R. Perry, R. Atkinson, and J. N. Pitts, Jr. **J. Phys. Chem.** **81**, 296, (1977).
65. K. Lorentz and R. Zellner. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.** **87**, 629, (1983).
66. R. Knispel, R. Koch, M. Siese, and C. Zetzsch. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.** **94**, 1375, (1990).
67. B. Klotz, I. Barnes, K. H. Becker, B. T. Golding. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** **93**, 1507, (1997).
68. B. Klotz, I. Barnes, K. H. Becker. **Chem. Phys. Lett.** **231**, 289, (1998).
69. A. S. Szabo, and N. S. Ostlund. "Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory". Dover Publications. New York, 1996.

70. F. L. Pilar. "Elementary Quantum Chemistry". McGraw-Hill Publishing Co. New York, 1990.
71. C. Sosa and H. B. Schlegel, **J. Am. Chem. Soc.** **109**, 4193, (1987).
72. C. Sosa and H. B. Schlegel, **Int. J. Quant. Chem.** **XXIX**, 1001, (1986).
73. H. B. Schlegel, **J. Chem. Phys.** **88**, 4530, (1986).
74. W. Chen and H. B. Schlegel, **J. Chem. Phys.** **101**, 5957, (1994).
75. P. Hohenberg and W. Khon. **Phys. Rev. B.** **136**, 864, (1964)
76. W. Yang and R. G. Parr. "Density Functional Theory of Atoms and Molecules". Oxford. New York, 1989.
77. W. Kohn and L. J. Sham. **Phys. Rev. A**, 1113, (1965).
78. a) DeMon-KS. D. R. Salahub, R. Fornier, P. M. Lynarsky, I. Papai, A. St-Amant and J. Ushio: in *Density Functional Methods in Chemistry*. Edited by J. Labanowski and J. Andselm. Springer, New York, 1991. b) A. St-Amant and D. R. Salahub. *Chem. Phys. Lett.* **169**, 387, (1990)
79. Dgauss Program. Cray Research Inc. Dgauss 3.0.1/UC-3.0, Eagan, MN, 1993.
80. ADF 2.0. User's Guide. G. Te Velde. Theoretical Chemistry Urije Universiteit. The Netherlands, 1995.
81. T. Ziegler. **Chem. Rev.** **91**, 651, (1991).
82. J. C. Slater. **Phys. Rev.** **81**, 385, (1951)
83. V. Barone, C. Adamo and N. Russo. *Chem. Phys. Lett.* **212**, 5, (1993)
84. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch. **J. Phys. Chem.** **98**, 11624, (1994).
85. M. J. Cohen, and D. P. Chong. **Chem. Rev.** **234**, 405, (1995)
86. W. Chan, I. P. Hamilton, and, H. O. Pritchard. **J. Chem Soc. Faraday Trans.** **16**, 2303, (1998).
87. I. S. Ignatyev, Y. Xie, W. D. Allen, H. F. Schaefer III. **J. Chem. Phys.** **107**, 141, (1997).
88. I. Levine. "Química Cuántica". AC Ediciones. Madrid, 1989.
89. I. Shavitt, I., **J. Chem. Phys.** **49**, 4048, (1968).
90. M. Menzinger and R. Wolfgang. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** **8**, 438, (1969).
91. W. J. Hehre, L. Redom, P. R. Shleyer and J. A Pople. "Ab Initio Molecular Orbital Theory". Wiley Interscience. New York, 1985.
92. W. J. Hehre. "Practical Strategies for Electronic Structure Calculations". California, USA, 1995.
93. Programa Spartan. W. J. Hehre. Wavefunction, 1993.
94. Programa Gaussian94. Frisch, M. J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Gill, P.M.W., Johnson, B.G., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Keith, T.A., Petersson, G.A.,

- Montgomery, J.A., Raghavachari, K., Al-Laham, M.A., Zakrzewski, V.G., Ortiz, J.V., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C.Y., Ayala, P.Y., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Replogle, E.S., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, D.J., Binkley, J.S., Defrees, D.J., Baker, J., Stewart, J.P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C., and Pople, J.A. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
95. Programa GaussView. A. B. Nielsen and A. J. Holder. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
 96. J. B. Foresman and A. Frisch. "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods". California, USA, 1995. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
 97. D. A. McQuarrie. "Statistical Mechanics". Harper & Row. New York, 1976.
 98. M. J. Frisch, A. Frisch and J. B. Foresman. "Manual de usuario del Programa Gaussian 94". Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
 99. N. M. Donahue, J. G. Anderson, and K. L. Dermejian. **J. Phys. Chem.** **102**, 3121, (1998).
 100. D. L. Baulch, M. Bowers, D. G. Malcolm, R. T. Tuckerman. **J. Phys. Chem. Ref. Data** **15**, 465, (1986).
 101. N. Cohen and K. R. Westberg. **J. Phys. Chem. Ref. Data** **12**, 531, (1983).
 102. J. A. Jafri and D. H. Phillips. **J. Am. Chem. Soc.** **112**, 2586, (1990).
 103. D. Wu, and K. D. Bayes. **Int. J. Chem. Kinet.** **18**, 547, (1986).
 104. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr. J. Kerr, M. J. Rossi and J. J. Troe. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, **26**, (1987).
 105. T. M. Lenhardt, C. E. McDade and K. D. Bayes. **J. Chem. Phys.** **72**, 304, (1980).
 106. R. A. Kenley, J. A Davenport, and D. G. Hendry. **J. Phys. Chem.** **85**, 2740, (1981).
 107. V. H. Uc, I. García-Cruz, A. Hernández-Laguna and A. Vivier-Bunge. **J. Phys. Chem.** (1999), (Sometido).
 108. I. Díaz-Acosta, J. R. Alvarez-Idaboy and A. Vivier-Bunge. **Int. J. Chem. Kinet.** **31**, 29, (1999).
 109. J. R. Alvarez-Idaboy, I. Díaz-Acosta and A. Vivier-Bunge. **J. Comp. Chem.** **19**, 811, (1999).
 110. A. J. Kresge. **Acc. Chem. Res.** **8**, 354, (1975).
 111. S. S. Sahik, H. B. Schlegel and. S. Wolfe. "Theoretical Aspect of Physical Organic Chemistry. The S_N² Mechanism". John Wiley & Sons, Inc. USA, 1992.
 112. a) R. A. Marcus and N. Sutin. **J. Chem. Phys.** **24**, 966, (1956), b) R. A. Marcus and N. Sutin. **J. Chem. Phys.** **24**, 979, (1956), and c) R. A. Marcus and N. Sutin. **Inorg. Chem.** **5**, 119, (1986).
 113. R. Atkinson W. P. L. Carter and A. M. Winer. **J. Phys. Chem.** **87**, 1605, (1983).

114. P. B. Shepson, E. O. Edney and E. W. Corse. **J. Phys. Chem.** **85**, 296, (1977).
115. A. D. Becke. **J. Chem. Phys.** **98**, 5648, (1993).
116. B. H. Besler, M. D. Sevilla, and P. McNeille. **J. Phys. Chem.** **90**, 6446, (1986).
117. R. A. Baird, and W. A. Goddard III. **J. Am. Chem. Soc.** **104**, 2719, (1982).
118. G. E. Quelch, M. M. Gallo, and H. F. Schaefer III. **J. Am. Chem. Soc.** **114**, 8239, (1992).
119. J. A. Howard. **Can. J. Chem.** **57**, 253, (1979).
120. V. Uc, I. García-Cruz, and A. Vivier-Bunge. *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, (1999), (En prensa).
121. J. Yu, H. E. Jefries and K. G. Sexton. **Atmos. Environ.** **31**, 2261, (1997).
122. J. Yu, H. E. Jefries and K. G. Sexton. **Atmos. Environ.** **31**, 2281, (1997).
123. J. Yu. Doctoral Thesis. University of North Carolina at Chapel Hill. (1996).