



**ESTUDIO TEÓRICO  
DE UN NUEVO MECANISMO  
PARA LA ADICIÓN DEL  
RADICAL NITRATO  
A ENLACES DOBLES**

**TESIS QUE PRESENTA  
ANA ROCÍO CARTAS ROSADO  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTORA EN CIENCIA  
NOVIEMBRE, 2004**

Jurado:

Dra. Rosalinda Contreras Theurel  
Cinvestav

Dr. Francisco Méndez Ruiz  
UAM-I

Dr. Marco Antonio Núñez Peralta  
UAM-I

Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez  
UNAM

Dra. Annik Vivier Jégoux  
UAM-I

Este trabajo de tesis se desarrolló en el Área de Química Cuántica del Departamento de Química de la UAM Iztapalapa, bajo la dirección de la Dra. Annik Vivier Jégoux.

*A veces es difícil plasmar en una hoja de papel la expresión de los sentimientos de una manera en la que con solo cerrar los ojos se puedan imaginar y tocar como en un sueño; espero lograrlo y hacerlo de tal forma que al leer lo sientas como lo hago en este momento. A mi inspiración, mi madre.*

*Ana María*

*No todas las cosas son perfectas, no todo tiene un porque, no todo tiene una explicación lógica o razonable pero si tiene un sentido y así es este amor que siento, esa es la forma en la que los amo. A mis hermanos.*

*Jesús*

*María de los Ángeles*

*Reyna*

*Hermila*

*Raúl*

## AGRADECIMIENTOS

Mi más profundo agradecimiento a la Dra. Annik Vivier Jégoux por su gran apoyo y dirección en la elaboración de esta tesis. Muchas gracias por su amistad, paciencia y gran corazón en el trayecto de este viaje.

Agradezco a la Dra. Rosalinda Contreras Theurel, al Dr. Francisco Méndez Ruíz, al Dr. Marco Antonio Nuñez Peralta, al Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez como parte del jurado evaluador de esta tesis.

Agradezco a mis compañeros del área de Química Cuántica y a todas aquellas personas que fueron parte importante en este trabajo.

Agradezco a CONACYT por el apoyo económico otorgado en la realización de mis estudios correspondientes al programa de Posgrado en Química.

Agradezco a la UAM-I por todas las facilidades de computó que me fueron conferidas.



# Contenido

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introducción</b> .....  | <b>4</b>  |
| <b>2</b> | <b>Antecedentes</b> .....  | <b>12</b> |
| 2.1      | La oxidación troposférica de los compuestos orgánicos volátiles..... | 13        |
| 2.2      | Presencia de $\text{NO}_3^\bullet$ en la atmósfera .....             | 17        |
| 2.3      | Formación del radical $\text{NO}_3^\bullet$ .....                    | 18        |
| 2.4      | Desaparición de $\text{NO}_3^\bullet$ en la atmósfera .....          | 19        |
| 2.5      | Cinética de las reacciones de $\text{NO}_3^\bullet$ .....            | 21        |
| 2.6      | La reacción del radical $\text{NO}_3$ con alquenos .....             | 24        |
| 2.7      | Características estructurales de $\text{NO}_3^\bullet$ .....         | 35        |
| 2.8      | Antecedentes teóricos .....  | 39        |
| <b>3</b> | <b>Métodos cuánticos empleados</b> .....                             | <b>42</b> |
| 3.1      | Introducción .....   | 43        |
| 3.2      | Aproximación Hartree-Fock .....                                      | 45        |
| 3.3      | Funciones de base .....  | 52        |
| 3.4      | Correlación electrónica .....  | 56        |
| 3.5      | Teoría de perturbaciones .....                                       | 57        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.6      | Teoría de perturbaciones Moller-Plesset .....  | 61         |
| 3.7      | El método de cúmulos acoplados (Coupled Cluster) .....   | 66         |
| 3.8      | Método Moller-Plesset proyectado .....   | 72         |
| <b>4</b> | <b>Realización de los cálculos .....</b>   | <b>74</b>  |
| 4.1      | Antecedentes .....   | 75         |
| 4.2      | Determinación de las geometrías y energías de los estados de<br>transición $\text{NO}_3^\bullet$ + alqueno ..... | 76         |
| 4.3      | Determinación de las constantes de velocidad .....   | 80         |
| <b>5</b> | <b>Evidencia de un posible canal de ciclo adición en la reacción</b>   |            |
|          | <b><math>\text{NO}_3^\bullet</math> + eteno .....</b>  | <b>83</b>  |
| 5.1      | Introducción .....   | 85         |
| 5.2      | Resultados .....   | 87         |
| 5.2.1    | Puntos estacionarios .....   | 87         |
| 5.2.2    | Comparación con la reacción eteno + $\text{NO}_3^\bullet$ .....  | 92         |
| 5.2.3    | Formación del aducto cíclico a partir de aducto abierto .....  | 101        |
| 5.2.4    | Resumen de energías calculadas .....   | 104        |
| 5.2.5    | Cinética .....   | 106        |
| 5.2.6    | Mecanismo propuesto .....  | 108        |
| 5.3      | Conclusión .....   | 111        |
| <b>6</b> | <b>Investigación del mecanismo de adición del radical</b>  |            |
|          | <b><math>\text{NO}_3</math> a enlaces dobles .....</b>   | <b>113</b> |
| 6.1      | Introducción .....   | 115        |
| 6.2      | Resultados .....   | 117        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 6.2.1    | Eteno + NO <sub>3</sub> <sup>•</sup> .....  | 117        |
| 6.2.2    | Alqueno + NO <sub>3</sub> <sup>•</sup> : geometrías .....                             | 119        |
| 6.2.3    | Alquenos + NO <sub>3</sub> <sup>•</sup> : energías de activación .....                | 127        |
| 6.3      | Descripción de los posibles mecanismos de reacción .....                              | 132        |
| 6.4      | Conclusión .....  | 137        |
| <b>7</b> | <b>Formación de productos en la reacción NO<sub>3</sub><sup>•</sup> + eteno .....</b> | <b>139</b> |
| 7.1      | Introducción .....  | 141        |
| 7.2      | Resultados .....  | 147        |
| 7.3      | Discusión .....   | 158        |
| 7.3.1    | Cicloadición .....  | 158        |
| 7.3.2    | Mecanismo abierto .....   | 161        |
| 7.4      | Conclusión .....  | 165        |
| <b>8</b> | <b>Conclusiones y perspectivas .....</b>  | <b>168</b> |
|          | <b>Bibliografía .....</b>   | <b>172</b> |

## **Capítulo 1**

# **Introducción**

## INTRODUCCIÓN

El origen de los problemas modernos de contaminación del aire se remonta a la Inglaterra del siglo XVIII y al surgimiento de la revolución industrial, cuando la industrialización comenzó a reemplazar las actividades agrícolas y las poblaciones se desplazaron del campo a la ciudad. Las fábricas obtenían energía mediante la quema de combustibles fósiles, tales como el carbón y el petróleo. En una combustión perfecta o teórica, el hidrógeno y el carbono del combustible se combinan con el oxígeno del aire para producir calor, luz, dióxido de carbono y vapor de agua. Sin embargo, las impurezas del combustible y las temperaturas de combustión demasiado alta o bajas son causa de la formación de productos secundarios, tales como monóxido de carbono, óxidos de azufre y de nitrógeno, cenizas finas e hidrocarburos parcialmente quemados. En la actualidad, a pesar de los grandes esfuerzos llevados a cabo para controlar los procesos de combustión, la contaminación del aire sigue siendo un importante motivo de preocupación ambiental en el mundo.

Grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles, o COV, son emitidas a la atmósfera cada día, ya sea por fuentes biogénicas o por fuentes antropogénicas.

Muchos otros compuestos se forman *in situ* como producto de la transformación de los primeros. La fuente principal de COV de origen biogénico es la vegetación; con una emisión mundial estimada en 1150 millones de toneladas (de carbón) por año. Éstos son típicamente alquenos (isopreno, monoterpenos y sesquiterpenos) y compuestos oxigenados como 2-metil-3-butenol, acetona, metanol, cis-3-hexen-1-ol, cis-3-hexenil acetato y alcanfor. Por otro lado, las fuentes antropogénicas emiten ~60-140 millones de toneladas por año. A pesar de que, a nivel terrestre global, la cantidad de COV provenientes de fuentes biogénicas es un factor de ~10 mayor que la de los producidos por fuentes antropogénicas, en áreas urbanas estos últimos son los predominantes. Las fuentes antropogénicas son principalmente las emisiones vehiculares (componentes de la gasolina, etanol y metil ter-butil eter), las emisiones de las refinerías, fuentes petroquímicas, el uso de solventes y las emisiones de instalaciones industriales. En áreas urbanas densamente pobladas los COV no-metánicos están constituidos principalmente de alcanos en un 40-45%, de alquenos en un 10%, de hidrocarburos aromáticos en un 20% y de compuestos oxigenados en un 10-15%, además de otros COV no identificados. La emisión mundial estimada de metano proveniente de fuentes biogénicas es de ~155-240 millones de toneladas por año; mientras que, las emisiones antropogénicas de metano se estiman en ~350-375 millones de toneladas por año.

Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles originan una compleja serie de transformaciones físicas y químicas en la atmósfera que producen efectos tales como la formación de ozono troposférico; la disminución de la capa de ozono en la estratósfera; el calentamiento global del planeta, y la deposición de ácido en bosques y ciudades. La recopilación de datos experimentales acerca de los procesos físicos y químicos; en los que participan estos compuestos orgánicos, permite entender la química de varias clases de compuestos orgánicos emitidos a la tropósfera. Estos datos,

junto con las hipótesis acerca de los mecanismos de reacción, son incorporados en modelos computacionales que permiten estimar la calidad del aire en diferentes puntos del planeta.

El estudio de la cinética y de los mecanismos de reacción en fase gas de los compuestos orgánicos volátiles presentes en la troposfera diurna se centra en sus reacciones con los radicales OH. En efecto, se sabe que durante el día los radicales libres de OH juegan un papel esencial como iniciadores de los cambios químicos. Sin embargo, el radical OH se forma fundamentalmente a partir de la disociación fotoquímica del ozono y por lo tanto su concentración disminuye rápidamente al caer la tarde. Entonces, ¿Qué pasa durante la noche? ¿Qué reacciones se llevan a cabo? ¿Quién es el principal agente oxidante en la troposfera nocturna? En 1984, Andreae y Raemdonck [1] sugirieron que algún proceso desconocido, no fotoquímico, debía ser el responsable de la desaparición nocturna de dimetilsulfuro en masas de aire marino cercanas a los continentes. Poco después, Winer et al. [2] postularon que ese proceso podría ser la reacción con el radical nitrato  $\text{NO}_3$ , que está presente en concentraciones relativamente elevadas en atmósferas contaminadas. Actualmente se sabe que este radical es el principal iniciador de las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos volátiles en la tropósfera nocturna. Aunque el radical nitrato fue identificado hace más de un siglo, muchos de los datos experimentales acerca de sus reacciones han sido obtenidos en las últimas dos décadas.

El nitrato fue una de las primeras especies de radicales observadas por medio de su espectro de absorción óptica. Hace más de 100 años, en 1881, Hautefeuille y Chappuis [3] postularon la formación de  $\text{NO}_3^\bullet$  para explicar las bandas de absorción intensas observadas en la región de 500-700 nm al hacer pasar una descarga eléctrica en aire. En 1961, Leighton [4] parece haber sido el primero en apreciar la importancia

potencial del radical nitrato en la tropósfera. De hecho, en su libro sobre la fotoquímica de la contaminación del aire, predijo la posibilidad de que el radical  $\text{NO}_3$  reaccionara con vapor de agua y con especies orgánicas tales como olefinas y aldehídos. En 1970, Crutzen [5] reconoció su papel en la química del ozono en la estratósfera. El interés por el radical nitrato aumentó considerablemente a partir de su detección espectroscópica en la estratósfera, por Noxon et al. en 1978 [6]. Dos años más tarde también fue detectado en la troposfera [7]. En la actualidad, se ha estudiado la cinética y el mecanismo de muchas de sus reacciones, así como su espectroscopia y fotoquímica.

En la atmósfera terrestre, el radical  $\text{NO}_3$  se forma principalmente por la reacción del dióxido de nitrógeno con ozono:



o en la disociación del pentóxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



Sin embargo, esta última reacción es reversible y depende de la reacción (1.1).



El  $\text{N}_2\text{O}_5$  es, por sí mismo, un producto importante pues reacciona con agua para dar  $\text{HNO}_3$  y contribuye a la acidificación atmosférica. El ácido nítrico también se puede formar por la abstracción, por un radical nitrato, de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo:



Durante el día, el radical nitrato se fotoliza rápidamente, pero durante la noche su concentración va aumentando progresivamente hasta alcanzar un valor que puede variar desde 1 ppt (número de moléculas contaminantes encontradas en un trillon  $1\text{ppt} = 1 \times 10^{12}$ ), en atmósferas no contaminadas, hasta 350 ppt en zonas urbanas. Así, su participación en la química troposférica nocturna es fundamental y tiene consecuencias importantes. Está involucrado en el control de radicales  $\text{NO}_y$  en la atmósfera durante la noche debido a que la reacción (1.2) remueve  $\text{NO}_2$ . La reacción de compuestos orgánicos con  $\text{NO}_3^\bullet$  es el inicio de un proceso de oxidación en la que se pueden formar compuestos como peroxiacetilnitratos (PAN) y otros nitratos y compuestos oxidados tóxicos. En la atmósfera, los productos nitrados se comportan como almacenadores de  $\text{NO}_x$  los cuales pueden ser transportados lejos del lugar en el que se formaron. Finalmente, la reacción de  $\text{NO}_3^\bullet$  con compuestos orgánicos volátiles es una ruta para la formación del radical hidroxilo durante la noche, lo cual establece una reacción en cadena para la oxidación de más compuestos orgánicos volátiles.

Muchas de las reacciones del radical  $\text{NO}_3$  con compuestos orgánicos volátiles han sido estudiadas experimentalmente y se han medido sus constantes de velocidad y sus parámetros de Arrhenius. Así mismo, existen propuestas de mecanismos de reacción, tanto a presiones bajas como a presión atmosférica y en presencia y ausencia de oxígeno molecular, para la reacción del radical nitrato con una variedad de compuestos orgánicos volátiles. En el caso de las reacciones del radical nitrato con alquenos, diversos autores han observado que la constante de velocidad de la reacción es intermedia entre la del radical OH y la de la reacción del mismo hidrocarburo con ozono; sin embargo, el mecanismo de la reacción no ha sido demostrado de manera contundente. Hasta el momento solo un grupo teórico, además del nuestro, ha

estudiado estas reacciones, aunque solo a presiones bajas y en ausencia de oxígeno molecular, es decir en condiciones distintas de las de la troposfera.

En ésta tesis nos proponemos estudiar los mecanismos de las reacciones troposféricas del  $\text{NO}_3^\bullet$  con una serie de alquenos, utilizando métodos de la química cuántica. Estos métodos son especialmente útiles para nuestro propósito, pues las reacciones en fase gaseosa son modelos adecuados para realizar cálculos más precisos, ya que involucran moléculas relativamente pequeñas y ocurren a presiones lo suficientemente bajas para poder suponer que los sistemas están aislados.

Los resultados obtenidos en este trabajo se presentan de la siguiente forma: En el capítulo 2 se resumen las características más relevantes del radical nitrato, su estructura, y sus reacciones más importantes en la atmósfera. Además, una recopilación de los antecedentes de trabajo experimental y teórico sobre la cinética y los mecanismos de las reacciones de  $\text{NO}_3^\bullet$  con alquenos se presenta en este mismo capítulo. En el capítulo 3 se describen los aspectos teóricos de la metodología que se utiliza en la tesis: los métodos de la química cuántica para el cálculo de los diferentes caminos de reacción. La metodología específica utilizada en esta investigación se expone en el capítulo 4. En el capítulo 5 se presenta la propuesta de un nuevo mecanismo de reacción en la adición de  $\text{NO}_3^\bullet$  a eteno; que involucra la competencia entre dos caminos: la cicloadición y la adición a un solo carbono. Nuestra propuesta está avalada por los resultados de los cálculos teóricos para los estados de transición de ambos caminos. A fin de verificar la hipótesis del doble camino, los cálculos se extendieron a una serie de etenos substituidos; estos resultados se reportan en el capítulo 6. La descripción del mecanismo completo de la reacción de  $\text{NO}_3^\bullet$  con eteno se presenta en el capítulo 7. En éste se muestra que, al tomar en cuenta ambos caminos, es posible llegar a la formación de todos los productos observados

experimentalmente; tanto en ausencia como en presencia de oxígeno molecular. Finalmente, las conclusiones del trabajo se enuncian en el capítulo 8.

## Capítulo 2

# Antecedentes

## ANTECEDENTES

### 2.1. La oxidación troposférica de los compuestos orgánicos volátiles (COV)

En la tropósfera, los compuestos orgánicos volátiles experimentan un sin número de procesos físicos y químicos que conducen a su desaparición o transformación. Los tres principales agentes oxidantes atmosféricos son los radicales hidroxilo, nitrato y la molécula de ozono. Un estudio reciente en el que se monitorearon los tres compuestos durante un período de varios días [8] concluyó que las contribuciones relativas de  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NO}_3^\bullet$  y  $\text{O}_3$  a la degradación de compuestos orgánicos volátiles, en áreas rurales, es de aproximadamente 55%, 28% y 17%, respectivamente. La contribución relativa de  $\text{NO}_3$  con respecto a las olefinas totales podría ser aún mayor [9].

Las concentraciones de  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{NO}_3^\bullet$  varían considerablemente según la hora del día, la cantidad de radiación incidente y la composición de la troposfera. El radical  $\text{OH}$  se forma principalmente por la fotólisis del ozono y el posterior ataque de un átomo de oxígeno a una molécula de agua. Por lo tanto la concentración de  $\text{OH}^\bullet$  es

alta durante el día y decrece durante la noche. Por el contrario, el radical  $\text{NO}_3$  desaparece casi completamente durante el día porque la radiación lo destruye eliminando átomos de oxígeno, pero su concentración es alta durante la noche. El ozono se encuentra presente tanto de día como de noche, y en ambientes contaminados, su concentración es bastante más elevada que la de los radicales  $\text{OH}$  y  $\text{NO}_3$ . En la Tabla 2.1 se indica el intervalo de concentración en el que se encuentran los diferentes oxidantes durante el día y la noche en diversos ambientes.

Tabla 2.1. Concentraciones típicas de las especies oxidantes más importantes, en ppt, reportadas en la tropósfera sobre los continentes.

| Especie               | Tipo de atmósfera       |                   |                           |                       |
|-----------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------|
|                       | Remota                  | Rural             | Moderadamente contaminada | Altamente Contaminada |
| $\text{OH}^\bullet$   | $(4-40) \times 10^{-3}$ | 0.01-0.1          | 0.05-0.4                  | $\geq 0.4$            |
| $\text{NO}_3^\bullet$ | $\leq 5$                | 5-10              | 10-100                    | 100-430               |
| $\text{O}_3$          | $\leq 0.5 \times 10^4$  | $2-8 \times 10^4$ | $10-20 \times 10^4$       | $20-50 \times 10^4$   |

Se puede ver que la concentración máxima de ozono es aproximadamente mil veces mayor que la de  $\text{NO}_3^\bullet$ , y que a su vez ésta es aproximadamente mil veces mayor que la de  $\text{OH}^\bullet$ . A pesar de eso, la velocidad de remoción de compuestos orgánicos volátiles por  $\text{OH}^\bullet$  y por  $\text{NO}_3^\bullet$  es mayor que por  $\text{O}_3$  debido a que los radicales reaccionan mucho más rápido con estas moléculas.

La vida media de algunos compuestos orgánicos en presencia de los tres principales agentes oxidantes se presenta en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Vida media de algunos COV en presencia de los principales agentes oxidantes

| COV            | OH <sup>a</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>b</sup> | O <sub>3</sub> <sup>c</sup> |
|----------------|-----------------|------------------------------|-----------------------------|
| Eteno          | 0.7 días        | 112.5 días                   | 10 días                     |
| Propeno        | 5.3 h           | 2.5 días                     | 1.6 días                    |
| trans-2-buteno | 2.2 h           | 1.4 h                        | 2.1 h                       |
| Isopreno       | 1.4 h           | 50 min                       | 1.3 días                    |
| α-Pineno       | 2.6 h           | 5 min                        | 4.6 h                       |
| Limoneno       | 50 min          | 3 min                        | 2.0 h                       |

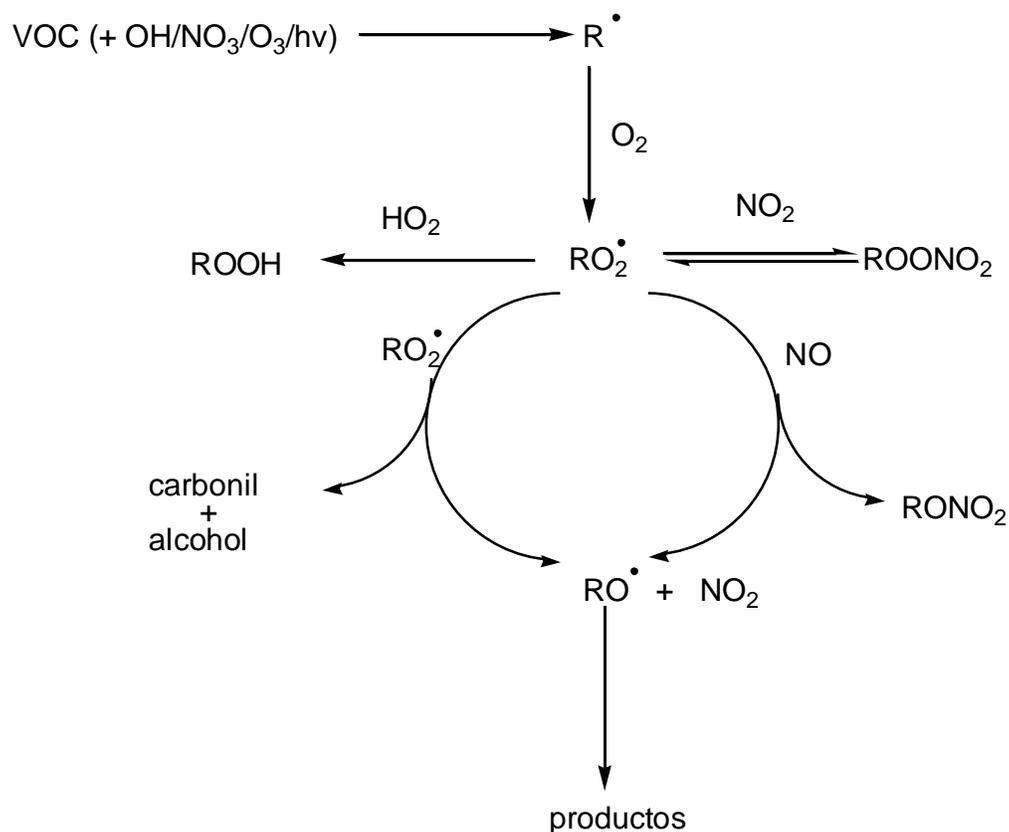
<sup>a</sup> Durante el día en un promedio de 12-h la concentración de OH es de  $2.0 \times 10^6$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ .

<sup>b</sup> Durante la noche en un promedio de 12-h la concentración de NO<sub>3</sub> es  $5 \times 10^8$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ .

<sup>c</sup> En un promedio de 24-h la concentración de O<sub>3</sub> es de  $7 \times 10^{11}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ .

La importancia relativa de las reacciones de OH<sup>•</sup>, NO<sub>3</sub><sup>•</sup>, O<sub>3</sub> como procesos de remoción varía de alqueno en alqueno y con la temperatura y la altitud. Por ejemplo, la importancia relativa de la reacción de alquenos con O<sub>3</sub> disminuye al aumentar la altitud porque las reacciones con O<sub>3</sub> tienen constantes de velocidad que decrecen con la disminución de la temperatura, mientras que las reacciones con el radical OH tienen constantes de velocidad que se incrementan ligeramente cuando la temperatura decrece.

En la tropósfera los principales agentes oxidantes reaccionan con los COV, ya sea por abstracción de hidrógeno o por adición a un enlace doble, para formar radicales tipo alquilo o alquilo sustituido mostrados en el Esquema 1:



Esquema 1. Mecanismo de los COV

La reacción de  $NO_3^\bullet$  con alquenos pequeños es relativamente lenta y ésta representa una ruta de menor importancia durante la noche. Sin embargo, para alquenos mayores ( $\geq 4$ ), dialquenos y terpenos, la reacción con  $NO_3^\bullet$  es la ruta más importante, aún más que las reacciones con  $OH^\bullet$  o  $O_3$  [10].

## 2.2. Presencia de $\text{NO}_3^\bullet$ en la atmósfera

Se han realizado pocos monitoreos de la concentración del radical nitrato en función del tiempo. En la Figura 2.1 se presentan cuatro graficas de monitoreo para el radical nitrato realizados durante la noche en una atmósfera rural [11]. La concentración de  $\text{NO}_3^\bullet$  se encuentra entre 14-48 ppt, con un nivel promedio máximo de 34 ppt, típico de masas de aire continentales moderadamente contaminadas (Tabla 2.1). Los picos máximos registrados durante dos de las noches se atribuyen a un generador diesel usado para proporcionar electricidad, localizado a una distancia de ~400-500 m de los instrumentos de medida. También se aprecia cómo el radical  $\text{NO}_3^\bullet$  se va formando durante las primeras horas de la noche y cómo desaparece al amanecer.

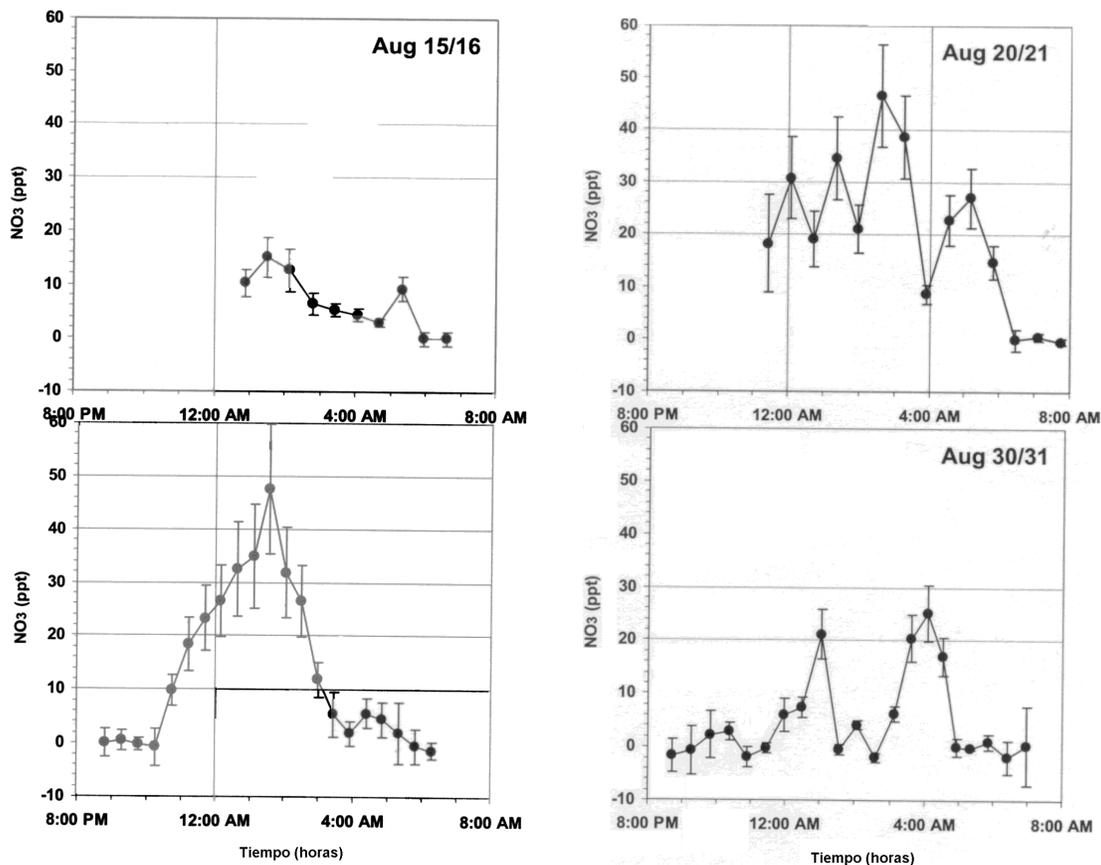
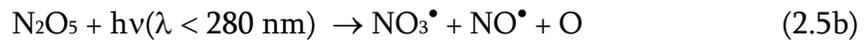
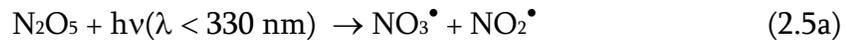
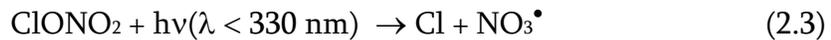


Figura 2.1. Monitoreo del radical  $\text{NO}_3$

### 2.3. Formación del radical NO<sub>3</sub>

Existen varias rutas para la formación del radical nitrato en la atmósfera:



En la tropósfera, el principal proceso por el cual se forma el radical NO<sub>3</sub> es la reacción (2.1) y aunque el coeficiente de velocidad de la reacción de NO<sub>2</sub><sup>•</sup> y O<sub>3</sub> es relativamente pequeño ( $k(298 \text{ K}) = 3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), la cantidad de ozono presente es suficientemente alta para que la concentración de nitrato sea significativa. Esta ruta de formación ocurre tanto en el día como en la noche. En la tropósfera, la cantidad de NO<sub>2</sub><sup>•</sup> puede variar desde 5 ppt hasta 100 ppb. Las concentraciones más altas de NO<sub>3</sub><sup>•</sup> se obtienen cuando las concentraciones de NO<sub>2</sub><sup>•</sup> y ozono son altas, y esto ocurre en masas de aire que han recibido productos de combustión de hidrocarburos, que además, han tenido tiempo de oxidar el NO<sup>•</sup> a NO<sub>2</sub><sup>•</sup>. En masas de aire de reciente contaminación, el radical nitrato es rápidamente destruido por la reacción con NO<sup>•</sup> y por eso, ambas especies no coexisten apreciablemente.

El pentóxido de nitrógeno, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, actúa como reserva temporal para la formación de NO<sub>3</sub><sup>•</sup> y, a su vez, se puede generar a partir de:



El  $\text{N}_2\text{O}_5$  puede formarse en regiones frías de la atmósfera y transportarse a regiones cálidas en donde se descompone a  $\text{NO}_2^\bullet$  y  $\text{NO}_3^\bullet$ . Entonces, en ciertas regiones, la importancia que tiene el  $\text{N}_2\text{O}_5$  como fuente de  $\text{NO}_3^\bullet$  depende de la temperatura y la concentración.

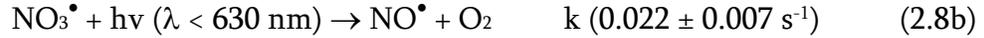
## 2.4. Desaparición de $\text{NO}_3^\bullet$ en la atmósfera

La fotólisis y la reacción con  $\text{NO}^\bullet$  son los dos procesos mayoritarios que acortan la vida media del radical  $\text{NO}_3$  durante el día y como consecuencia limpian el aire. La cantidad de  $\text{NO}_3^\bullet$  que se forma en la reacción (2.1) se incrementa durante la noche y su concentración (en ausencia de otras reacciones) es controlada por la reacción de equilibrio con  $\text{NO}_2^\bullet$  para formar  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Reacción 2.7).

El  $\text{NO}_3^\bullet$  absorbe fuertemente en la región visible del espectro y se fotoliza con luz de longitud de onda menor de 630 nm; produciendo mayoritariamente (90%)  $\text{NO}_2^\bullet$  y átomos de oxígeno (Ecuación 2.8a).



También se puede producir  $\text{NO}^\bullet$ , aunque con una constante de velocidad fotolítica diez veces menor (Ecuación 2.8b).



Considerando la fotólisis combinada de  $\text{NO}_3^\bullet$  para los dos procesos, la vida media del radical nitrato durante el día es de alrededor de 5 s. La reacción 2.8a es esencialmente la reacción inversa de 2.1 en donde los átomos de O formados reaccionan con  $\text{O}_2$  para regenerar  $\text{O}_3$ , mientras que la reacción 2.8b promueve la remoción de  $\text{O}_3$  por medio de la reacción 2.9.



El otro proceso importante relacionado con el tiempo de vida media del  $\text{NO}_3^\bullet$  durante el día, es la reacción con  $\text{NO}^\bullet$ . El radical  $\text{NO}_3^\bullet$  reacciona rápidamente con  $\text{NO}^\bullet$  ( $k (298 \text{ K}) = 2.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) formando dos moléculas de  $\text{NO}_2$ :

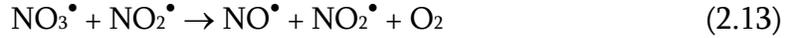


El  $\text{NO}^\bullet$ , a su vez, se forma principalmente por la fotólisis de  $\text{NO}_2^\bullet$  con radiación de longitud de onda menor de 400 nm:



La cantidad de  $\text{NO}^\bullet$  es muy variable en la atmósfera. Cuando la concentración de  $\text{NO}^\bullet$  es alta, la reacción 2.10 puede llegar a competir con la fotólisis. Durante el día, las demás reacciones de  $\text{NO}_3^\bullet$  son de menor importancia, tal es el caso de la descomposición unimolecular (2.12) la reacción con  $\text{NO}_2^\bullet$  (2.13) y la autoreacción (2.14).

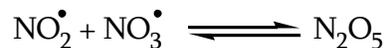




Durante la noche, cuando la fotólisis de  $\text{NO}_2^\bullet$  y  $\text{NO}_3^\bullet$  cesa, el  $\text{NO}^\bullet$  empieza a desaparecer, principalmente por su reacción con  $\text{O}_3$  (reacción 2.9). A primeras horas de la noche, el efecto de  $\text{NO}^\bullet$  sobre  $[\text{NO}_3^\bullet]$  es imperceptible porque la relación  $[\text{NO}_3^\bullet]/[\text{O}_3]$  es pequeña. Sin embargo, conforme la concentración de  $\text{NO}_3^\bullet$  se incrementa, el impacto de  $\text{NO}^\bullet$  sobre  $[\text{NO}_3^\bullet]$  es más importante. A  $T= 298 \text{ K}$  y en presencia de  $5 \times 10^8$  moléculas por  $\text{cm}^3$  de  $\text{NO}_3^\bullet$  y de  $10^{12}$  moléculas por  $\text{cm}^3$  de  $\text{O}_3$ , las reacciones 2.9 y 2.10 empiezan a ser igualmente posibles.

## 2.5. Cinética de las reacciones de $\text{NO}_3^\bullet$

Las constantes de velocidad reportadas para las reacciones con  $\text{NO}_3^\bullet$  hasta 1985 fueron obtenidas por métodos indirectos que requieren el conocimiento de los valores absolutos de velocidad y/o de la constante de equilibrio de otras reacciones. En particular, todos los valores reportados dependen linealmente de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) para el equilibrio  $\text{NO}_3\text{-NO}_2\text{-N}_2\text{O}_5$ :



$$K_{eq} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet]} \quad (2.15)$$

En algunos experimentos, la constante de velocidad de  $\text{NO}_3^\bullet$  se obtiene monitoreando el decaimiento de  $\text{N}_2\text{O}_5$  en presencia de los reactantes. Para poder hacer una adecuada interpretación de los datos, se requiere tomar en cuenta tanto el equilibrio 2.15 como las reacciones de pérdida de  $\text{N}_2\text{O}_5$  por choque con las paredes del recipiente y las reacciones del  $\text{NO}_3^\bullet$  con los reactivos.

La segunda técnica usada para medir la cinética de las reacciones de  $\text{NO}_3^\bullet$  se basa en la medición de las velocidades relativas de decaimiento de dos o más especies en un sistema en donde solo están presente  $\text{NO}_3^\bullet$  y las especies orgánicas. Las constantes de velocidad relativas, generadas en el experimento, pueden ser convertidas a valores absolutos si se conoce una de las constantes de velocidad de reacción de  $\text{NO}_3^\bullet$ .

Niki et al. [12] fueron los pioneros en la investigación de la cinética de la reacción del radical nitrato en fase gaseosa y sus implicaciones en la química troposférica. Ellos demostraron que el radical nitrato reacciona rápidamente con alquenos y que las constantes de velocidad a temperatura ambiente son de dos a cuatro órdenes de magnitud más grandes que las correspondientes para las reacciones con  $\text{O}_3$ .

En la Tabla 2.3 se dan los valores de las constantes de velocidad a temperatura ambiente para reacciones  $\text{NO}_3^\bullet$ -alqueno, suponiendo tres valores diferentes para la  $K_{\text{eq}}$  (2.15).

Tabla 2.3. Constantes de velocidad a 298 K para la reacción de  $\text{NO}_3^\bullet$  con alquenos utilizando diferentes valores de la constante de equilibrio<sup>a</sup>  $\text{NO}_2^\bullet + \text{NO}_3^\bullet \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5$

| Alqueno                | Constante de velocidad relativa<br>$k$ ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |                        |                       |
|------------------------|---|------------------------|-----------------------|
|                        | 1   | 2                      | 3                     |
| Eteno                  | $0.61 \times 10^{-16}$  | $0.72 \times 10^{-16}$ | $1.1 \times 10^{-16}$ |
|                        | $11 \times 10^{-16}$  | $13 \times 10^{-16}$   | $20 \times 10^{-16}$  |
| Propeno                | $4.2 \times 10^{-15}$   | $4.9 \times 10^{-15}$  | $7.5 \times 10^{-15}$ |
|                        | $6.2 \times 10^{-15}$   | $7.3 \times 10^{-15}$  | $11 \times 10^{-15}$  |
| 1-Buteno               | $5.4 \times 10^{-15}$   | $6.4 \times 10^{-15}$  | $9.7 \times 10^{-15}$ |
|                        | $9.1 \times 10^{-15}$   | $11 \times 10^{-15}$   | $16 \times 10^{-15}$  |
| 2-Metilpropeno         | $1.7 \times 10^{-13}$   | $2.0 \times 10^{-13}$  | $3.0 \times 10^{-13}$ |
|                        | $1.3 \times 10^{-13}$   | $1.5 \times 10^{-13}$  | $2.3 \times 10^{-13}$ |
| <i>Cis</i> -2-buteno   | $1.9 \times 10^{-13}$   | $2.2 \times 10^{-13}$  | $3.4 \times 10^{-13}$ |
|                        | $2.1 \times 10^{-13}$   | $2.5 \times 10^{-13}$  | $3.8 \times 10^{-13}$ |
| <i>Trans</i> -2-buteno | $2.1 \times 10^{-13}$   | $2.5 \times 10^{-13}$  | $3.8 \times 10^{-13}$ |
|                        | $1.6 \times 10^{-13}$   | $1.9 \times 10^{-13}$  | $2.9 \times 10^{-13}$ |
| 2-Metil-2-buteno       | $5.5 \times 10^{-12}$   | $6.5 \times 10^{-12}$  | $9.9 \times 10^{-12}$ |
|                        | $6.4 \times 10^{-12}$   | $7.5 \times 10^{-12}$  | $11 \times 10^{-12}$  |
| 2,3-Dimetil-2-buteno   | $3.4 \times 10^{-11}$   | $4.0 \times 10^{-11}$  | $6.1 \times 10^{-11}$ |
|                        | $4.3 \times 10^{-11}$   | $5.1 \times 10^{-11}$  | $7.7 \times 10^{-11}$ |

<sup>a</sup> Varias de las constantes de velocidad derivadas de los datos experimentales dependen de la constante de equilibrio  $K_{\text{eq}} = [\text{N}_2\text{O}_5]/[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$

<sup>b</sup> Malko y Troe 1982.

<sup>c</sup> Graham y Johnston (1978), usando  $k(\text{O}_3 + \text{NO}_2) = 3.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  a 298 K.

<sup>d</sup> Valores promedio reportados por Tuazon et al. [13]  $3.44 \times 10^{-11}$ , y por Kircher et al. [14]  $3.26 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  a 298 K.

<sup>e</sup> Valores preferentes basados en la constante de velocidad absoluta reportada por Ravishankara y Mauldin [15].

1) Con un valor de  $K_{\text{eq}} = 1.87 \times 10^{-11}$

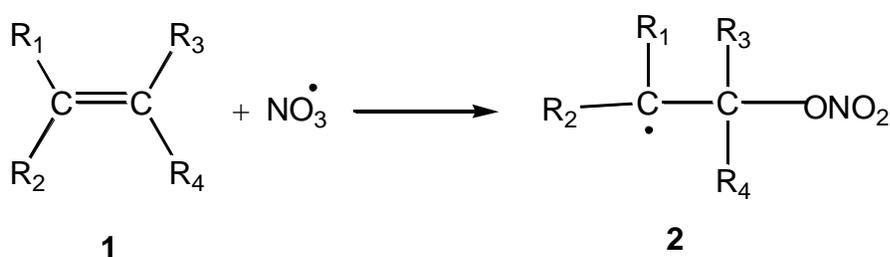
2) Con un valor de  $K_{\text{eq}} = 2.20 \times 10^{-11}$

3) Con un valor de  $K_{\text{eq}} = 3.35 \times 10^{-11}$

## 2.6. La reacción del radical NO<sub>3</sub> con alquenos

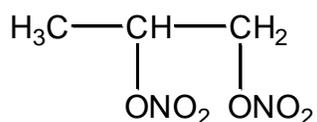
El mecanismo propuesto más aceptado para la reacción de alquenos (**1**) con NO<sub>3</sub><sup>•</sup> es similar al de la reacción con el radical OH, y procede predominantemente por la adición del radical NO<sub>3</sub> al enlace doble C=C para formar un nuevo radical (**2**).

(2.16)



Se piensa que el primer paso es el ataque del radical NO<sub>3</sub> al átomo de carbono menos sustituido (adición Markownikoff). El mecanismo de adición es avalado por las siguientes observaciones: (i) Las constantes de velocidad para las reacciones del radical NO<sub>3</sub> con hidrocarburos no saturados son varios órdenes de magnitud mayor que las de las correspondientes reacciones con alcanos, las cuales proceden por un mecanismo de abstracción de hidrógeno; (ii) las constantes de velocidad dependen del número de enlaces dobles, de la configuración y del grado de sustitución en cada enlace doble; (iii) las energías de activación son pequeñas o ligeramente negativas. La naturaleza irreversible de la reacción de adición se apoya en el hecho de que el valor de la constante de velocidad es similar tanto a presiones bajas como a presiones atmosféricas.

Las primeras investigaciones del mecanismo y de los productos de reacción del radical  $\text{NO}_3$  con alquenos se limitaron al propeno [16,17,18] y al 2,3-dimetil-2-buteno [19]. Akimoto et al. [18] estudiaron el sistema propeno con  $\text{NO}_3$  e identificaron mediante la técnica de espectroscopia en el infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) en la región de  $780\text{-}1880\text{ cm}^{-1}$  la formación del 1,2-propanodiol dinitrato como producto mayoritario:



1,2-propanodiol dinitrato

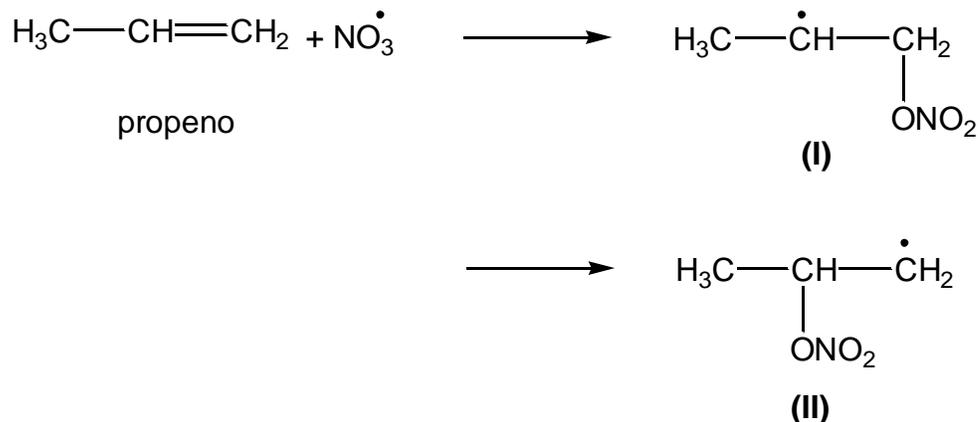
Las mismas bandas en el infrarrojo fueron observadas por Morris y Niki [12] y por Hoshino et al. [16]. En la misma región del infrarrojo aparecieron otros picos que fueron atribuidos al intermediario nitroxiperoxipropil nitrato:



nitroxiperoxipropil nitrato

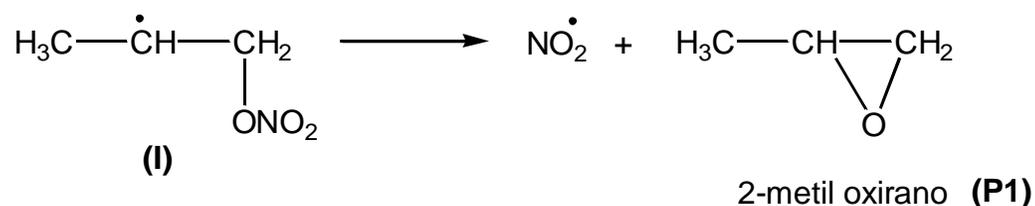
De acuerdo a los productos identificados, Akimoto y colaboradores propusieron un mecanismo que sigue siendo aceptado hoy en día por diferentes autores. Por ejemplo, para el sistema  $\text{NO}_3^\bullet$ -propeno, esperamos que la adición pueda ocurrir de dos formas distintas:

(2.17)



Como es característico en la adición de radicales libres a enlaces dobles, se espera que el radical secundario (I) sea más estable que el radical primario (II). En condiciones inertes y a presiones bajas, el radical aducto formado en el paso inicial (2.17) puede descomponerse para dar un epóxido y  $\text{NO}_2$ :

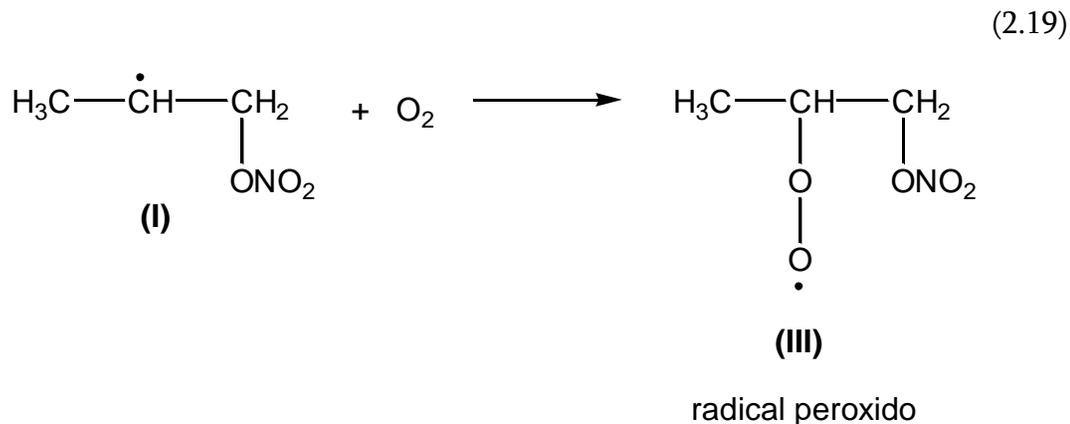
(2.18)



A pesar de que los epóxidos se forman mayoritariamente en ausencia de oxígeno, algunos estudios realizados a presiones atmosféricas también los han detectado. Por ejemplo, para el caso del 2,3-dimetil-2-buteno, se ha encontrado que el epóxido se forma en un 17-20% [20], y Skov et al. [21] identificaron epóxidos en cantidades  $\leq 1\%$  en la reacción del radical  $\text{NO}_3$  con *cis*- y *trans*-2-buteno e isopreno.

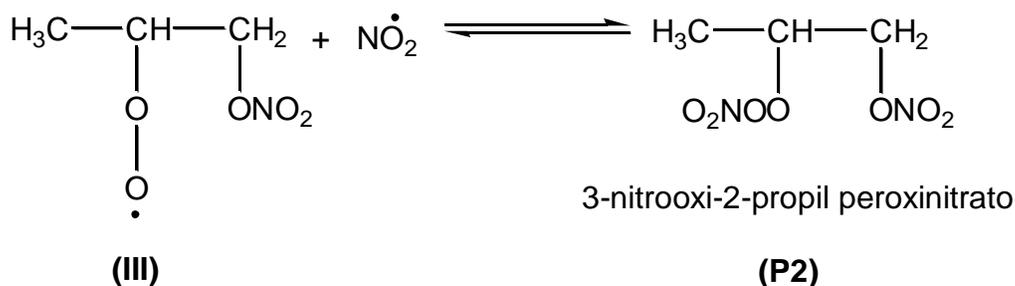
Berndt y Böge [20] reportaron las siguientes cantidades de epóxidos para diferentes alquenos: 28% para propeno, 18% del 1-buteno, 12% del *trans*-2-buteno, 9% del 2,metil-2-buteno y 7% del 2-metilpropeno (isobuteno). Se puede ver claramente que la cantidad de epóxido formado a partir del *trans*-2-buteno en ambos estudios no concuerdan, entonces, sería conveniente que se realizaran medidas adicionales de la cantidad de epóxido que se forma a presiones atmosféricas.

El aducto (I) formado en la reacción 2.17 reacciona, en condiciones troposféricas, con O<sub>2</sub> para formar un radical tipo peroxilo (III):



el cual puede reaccionar con dióxido de nitrógeno para formar el compuesto 3-nitrooxi-2-propil peroxinitrato que es térmicamente inestable (2.20).

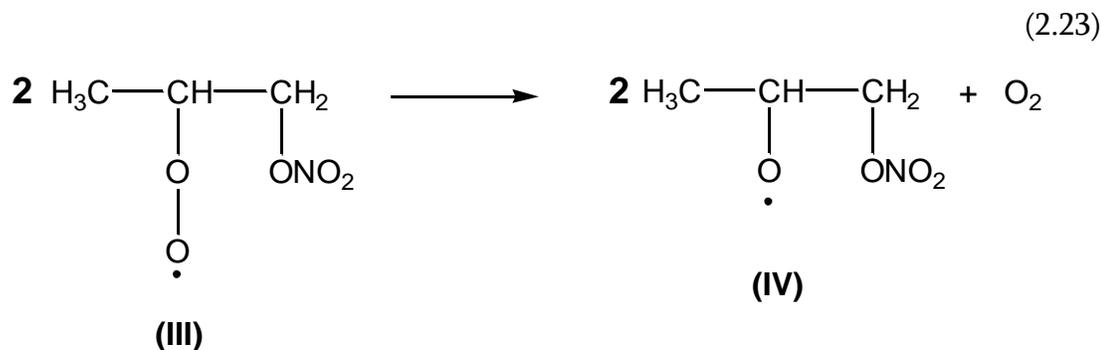
(2.20)



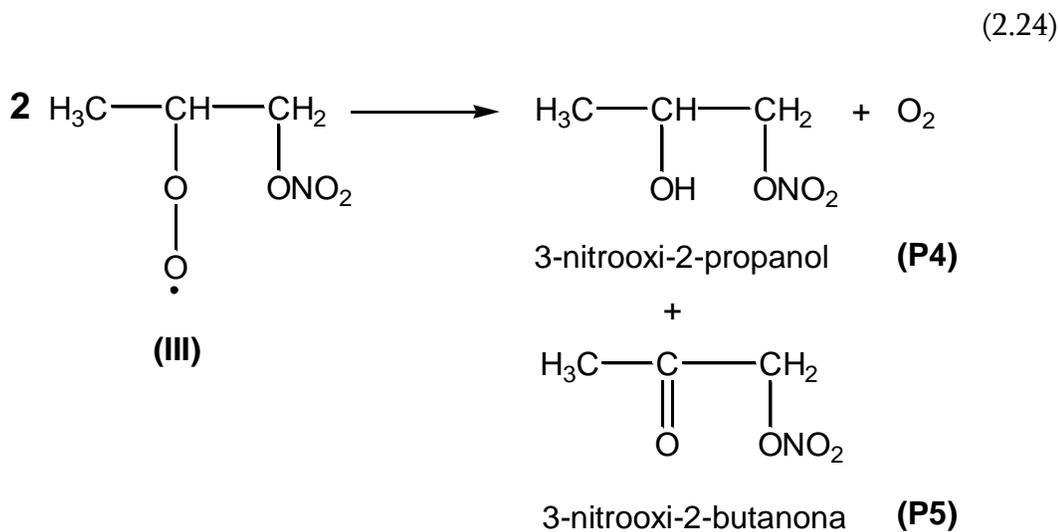
La formación de los compuestos tipo peroxilo como el de la reacción 2.20 se observó en la reacción del radical  $\text{NO}_3$  con una serie de alquenos, de dienos como butadieno e isopreno y de terpenos, como  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\Delta^3$ -careno y d-limoneno [22]. Barnes et al. encontraron que la estabilidad de los compuestos tipo peroxilo se incrementa en el orden siguiente: terpenos < dialquenos < alquenos. Si el compuesto 3-nitrooxi-2-propil peroxinitrato (reacción 2.5.4) generado durante la noche fuera estable permanecería hasta el amanecer, pero como es inestable, se descompone térmicamente para formar nuevamente el radical tipo peroxilo que reacciona después con  $\text{NO}^\bullet$ .

Además de la reacción 2.20, en condiciones troposféricas los radicales peroxilo (III) formados en la reacción 2.19 pueden reaccionar de varias maneras. Si la concentración de  $\text{NO}^\bullet$  es superior a 50 pptv, lo cual ocurre durante la noche en atmósferas contaminadas, se forma un radical alcoxilo (IV):





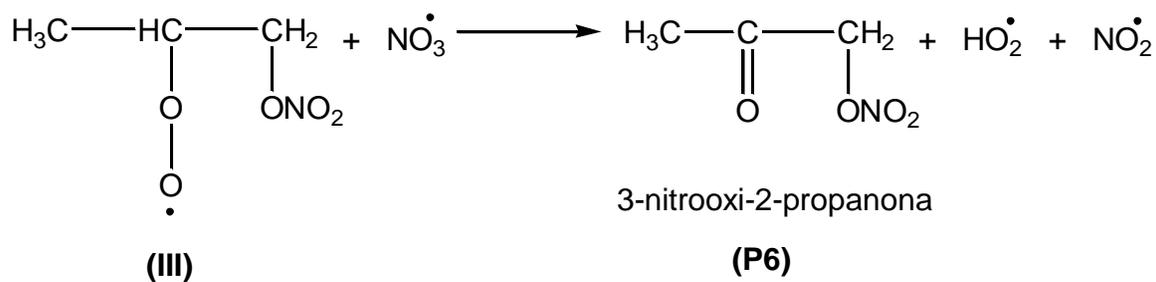
Otra posibilidad de reacción de los radicales peroxilo es la abstracción de un hidrógeno, aunque esto solo es posible si el átomo de carbono del grupo peroxilo tiene un átomo de hidrógeno. En esta reacción se obtienen nitroaldehídos, nitrocetonas o hidroxinitratos y en el caso particular del propeno los compuestos **P4** y **P5** (2.24).



Finalmente, las reacciones de los radicales peroxilo con  $\text{NO}_3^\bullet$  y con el peroxilo de hidrógeno,  $\text{HO}_2^\bullet$ , pueden llegar a ser importantes si las concentraciones de estos radicales son grandes. Estudios recientes mostraron que la reacción del radical  $\text{NO}_3$

con radicales peroxilo es relativamente rápida y las constantes de velocidad son del orden de  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

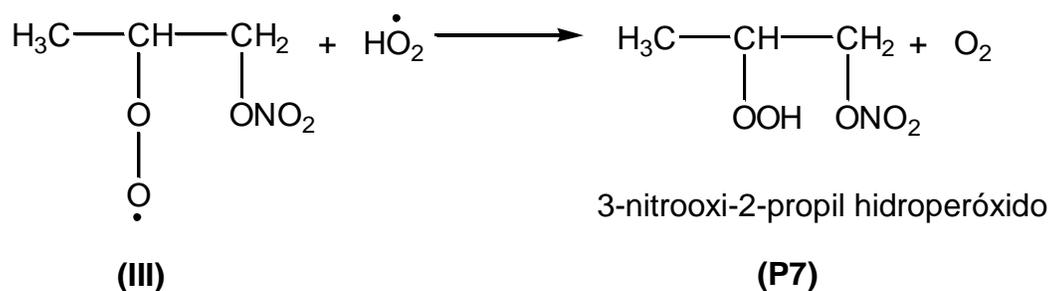
(2.25)



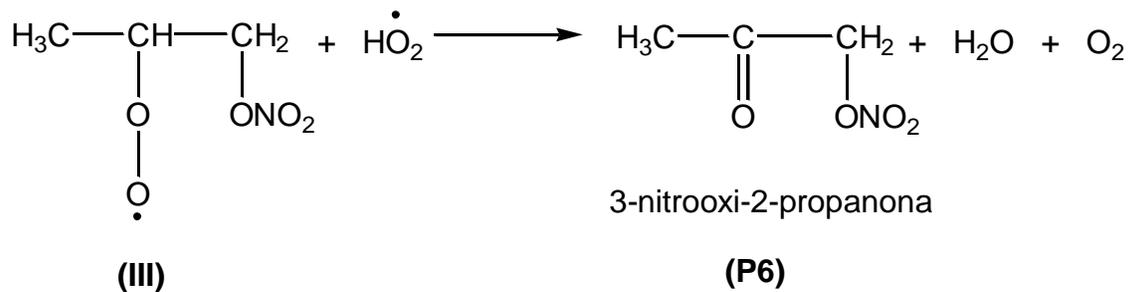
De modo que, en condiciones de mucha contaminación, esta reacción puede llegar a ser relevante. Es interesante notar que la reacción de  $\text{NO}_3^\bullet$  con alquenos es una ruta potencial para la formación de  $\text{HO}_2^\bullet$  y consecuentemente de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El peróxido de hidrógeno ha sido detectado en varias reacciones de  $\text{NO}_3^\bullet$  con alquenos [23].

Para la reacción con el radical  $\text{HO}_2^\bullet$ , que está presente en concentraciones altas tanto durante el día como en la noche, existen dos posibilidades:

(2.26)

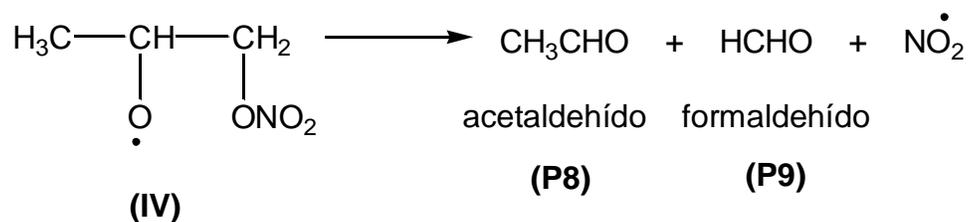


(2.27)



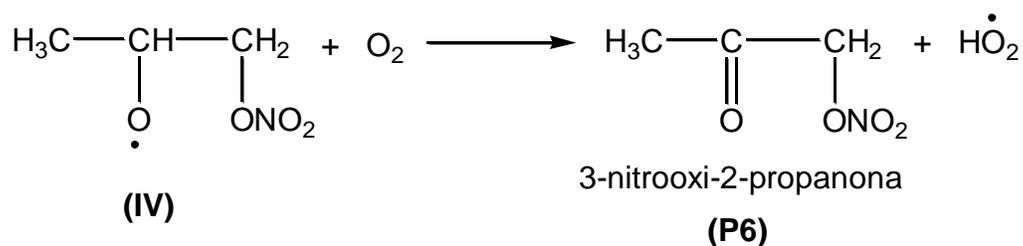
A su vez, los radicales alcoxilo (IV) formados en las reacciones 2.21 y 2.23, pueden seguir alguna de las siguientes rutas: descomponerse térmicamente para producir aldehídos o cetonas y generar NO<sub>2</sub>. ( el propeno producen solo aldehído)

(2.28)



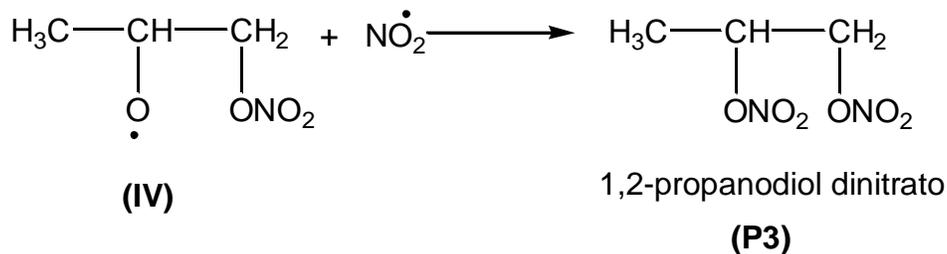
o reaccionar con O<sub>2</sub> y abstraer un átomo de hidrógeno contiguo al grupo alcoxilo para producir nitro aldehídos o nitro cetonas y HO<sub>2</sub><sup>•</sup>:

(2.29)



También pueden adicionar  $\text{NO}_2^\bullet$  para formar productos dinitrados:

(2.30)



Estudios recientes de la reacción del radical  $\text{NO}_3^\bullet$  con alquenos a niveles bajos de  $\text{NO}_x$  [24,25] mostraron que la adición de  $\text{NO}_2^\bullet$  para formar productos dinitrados es una ruta de menor importancia. La descomposición térmica (2.28) y la reacción con  $\text{O}_2$  (2.29) son las rutas dominantes en la mayoría de los casos.

Los datos disponibles en la literatura, sugieren que el cociente entre la cantidad de nitrocarbonilos y de compuestos carbonílicos depende de la estructura del alqueno. Un incremento en la sustitución sobre el enlace doble da lugar a la formación de una mayor proporción de especies carbonílicas. La cantidad de productos carbonílicos es menor cuando hay un átomo de hidrógeno adyacente al grupo alcoxilo debido a que probablemente se prefiere una reacción de abstracción, para formar nitroaldehído o nitro cetona. Por ejemplo, en la reacción de  $\text{NO}_3^\bullet$  con trans-2-buteno se forma un radical alcoxilo con dos átomos de carbono secundario y por lo tanto hay dos átomos de hidrógeno que pueden ser abstraídos. En este caso, ambas rutas son aproximadamente de la misma importancia [23,25]. En otro ejemplo, la reacción del radical  $\text{NO}_3^\bullet$  con 2,3-dimetil-2-buteno forma un radical alcoxilo con dos átomos de carbono terciario y ningún átomo de hidrógeno que pueda ser abstraído, lo cual explica que la acetona sea el producto mayoritario [19,25].

Se ha postulado que los nitroxiperoxi nitratos (reacción 2.5.4) observados en el laboratorio pueden, en condiciones atmosféricas, actuar como reserva temporal de  $\text{NO}_x$  y de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$ . También los nitroaldehídos, nitroetonas, hidroxí nitratos, y dinitratos pueden actuar como una reserva temporal de  $\text{NO}_x$ . No existen datos en la literatura acerca de la reacción de estos compuestos con  $\text{NO}_3^\bullet$  y  $\text{O}_3$ , pero por analogía con reacciones de otros compuestos, se espera que sus reacciones sean lentas. Los principales procesos de pérdida de estos compuestos son las reacciones con  $\text{OH}^\bullet$  y la fotólisis, en la que se producen  $\text{NO}_2^\bullet$  y compuestos de tipo PAN [22].

Es evidente que muchos de los productos observados en las reacciones de oxidación de hidrocarburos insaturados por el radical nitrato, contienen grupos  $-\text{ONO}_2$  o  $-\text{OONO}_2$ . Un resultado importante que arroja el análisis de los productos es que muchas de las rutas de reacción resultan en una disminución de la cantidad de  $\text{NO}_y$  al almacenarlos en forma de nitratos aldehídicos o cetónicos, dinitratos e hidroxinitratos. Recientemente, se han detectado nitratos alquilícos en sitios lejanos y rurales [26,27]. Hasta la fecha, no se ha hecho ningún intento de medir en la atmósfera otros compuestos que contengan nitrato. Los hidrocarburos biogénicos, en particular el isopreno y el  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno se encuentran en abundancia y además, reaccionan rápidamente con el radical nitrato, por lo que es probable que las cantidades de nitratos orgánicos provenientes de estas reacciones sean considerables.

La formación de nitratos orgánicos en el laboratorio y la posibilidad de que se formen en el medio ambiente es de particular interés desde el punto de vista de los efectos en la salud. Por ejemplo, Akimoto et al. [28] han encontrado que los dinitratos son causantes de “dolores de cabeza, congestión nasal, mareos e irritación de ojos” durante episodios severos de contaminación fotoquímica. De igual forma los estudios de Shepson et al. [24] indicaron que el  $\alpha$ -(nitrooxi)acetona es mutagénico.

El análisis de los productos de las reacciones de  $\text{NO}_3^\bullet$  con alquenos mayores (>  $\text{C}_6$ ) y terpenos resulta difícil porque a bajas presiones de vapor los aerosoles se forman rápidamente. Sin embargo, es probable que sean semejantes a los de alquenos más sencillos.

## 2.7. Características estructurales de $\text{NO}_3^\bullet$

A la fecha, el problema de la simetría del radical  $\text{NO}_3$  en su estado fundamental permanece sin resolver. Se han propuesto tres estructuras posibles, todas planas: la de simetría  $D_{3h}$ , en la cual los tres enlaces N-O son iguales; la de simetría  $C_{2v}$ , con dos enlaces N-O cortos y uno largo y la de simetría  $C_s$ , en la que los tres enlaces tienen longitudes diferentes.

Los resultados experimentales en general se inclinan por la simetría  $D_{3h}$ . El estado basal identificado en estudios de infrarrojo realizados por Hirota y colaboradores [29,30] tiene, definitivamente, un carácter  $D_{3h}$ ; sin embargo, existen anomalías en las constantes rotacionales que sugieren la posibilidad de que el estado sea  $C_{2v}$ , con una barrera pequeña de interconversión a  $D_{3h}$ . Alternativamente, la simetría  $C_{2v}$  podría deberse a una distorsión Jahn-Teller de la simetría  $D_{3h}$ . Los resultados obtenidos con la técnica de fluorescencia inducida por láser (LIF) [31, 32] tampoco son concluyentes. Los datos pueden ser interpretados igualmente bien con la estructura  $C_{2v}$  y con la  $D_{3h}$ .

Desde el punto de vista teórico, a pesar del gran número de cálculos mecánico-cuánticos de alto nivel que han sido realizados, no existe aún una conclusión definitiva acerca de la simetría del estado fundamental del radical nitrato. Las reglas de Walsh [33] para moléculas  $AB_3$  en las que B no es un átomo de hidrógeno, indican que, si la molécula tiene menos de 25 electrones de valencia, la simetría es  $D_{3h}$ . Éste es precisamente el caso del radical nitrato, que tiene 23 electrones. Los últimos nueve electrones de la capa de valencia se encuentran poblando cinco orbitales moleculares muy cercanos en energía, lo cual explica parcialmente que diferentes métodos den resultados discrepantes. Estos orbitales están representados en la Figura 2.2.

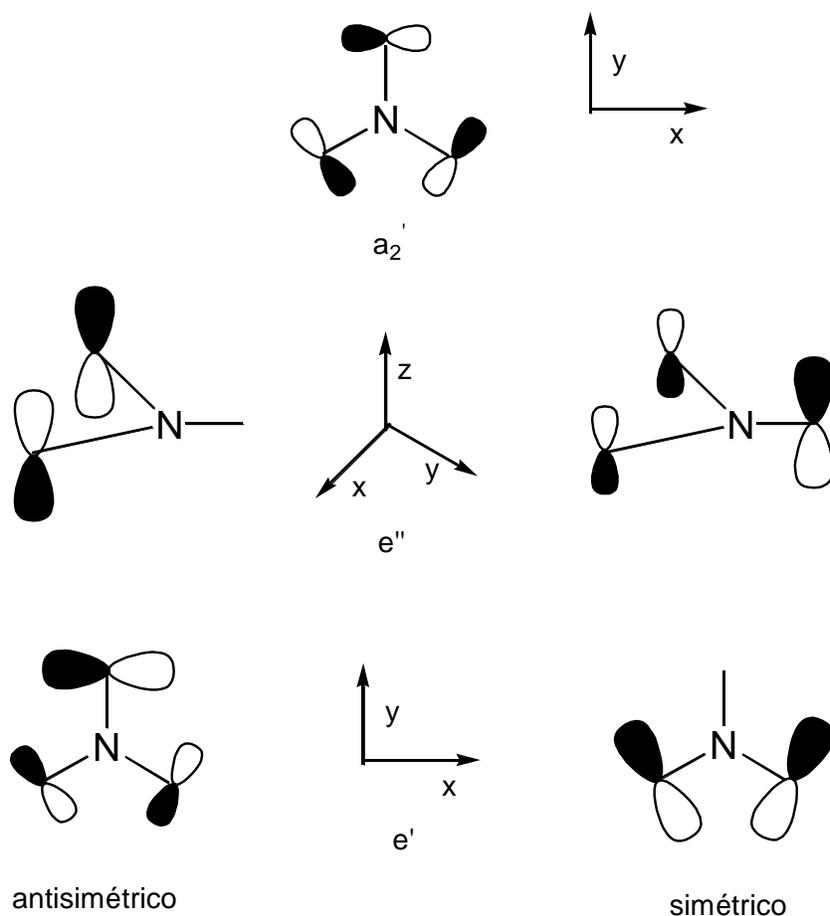


Figura 2.2. Orbitales moleculares más altos ocupados ( $D_{3h}$ )

Además del problema debido a la existencia de varios estados electrónicos de energías parecidas, la gran simetría nuclear del radical  $\text{NO}_3$  es causa de que ocurra la “ruptura de simetría” (symmetry breaking) de la función de onda electrónica. Löwdin fue el primero en identificar este problema, al que llamó el “dilema de la simetría” [34]. La “ruptura de simetría” es debida a una falla de los métodos de cálculo, consecuencia de usar aproximaciones inadecuadas de la ecuación electrónica de Schrödinger. Es un problema de inestabilidad de la función de onda y se debe a que la función de onda electrónica tiene una simetría menor que la de los núcleos. En la aproximación de Born-Oppenheimer, el Hamiltoniano electrónico ( $\hat{H}_R$ ) debe conmutar con los operadores  $\hat{O}_R$  del grupo de simetría nuclear:

$$[\hat{H}_R, \hat{O}_R] = 0$$

En otras palabras, las autofunciones de  $\hat{H}_R$  deben ser autofunciones de los operadores del grupo puntual de simetría, con los autovalores correspondientes a alguna representación irreducible. Sin embargo, Löwdin demostró que, en la teoría de Hartee-Fock (HF), esta condición puede llevar a un incremento de la energía, i.e., si se elimina la restricción de que las funciones electrónicas sean autofunciones de  $\hat{O}_R$  la energía en general es menor [35]. Esto es consecuencia del principio variacional. Davidson ha mostrado que, a diferencia de las distorsiones Jahn-Teller, las distorsiones debidas a la ruptura de simetría son artificios del método empleado [36].

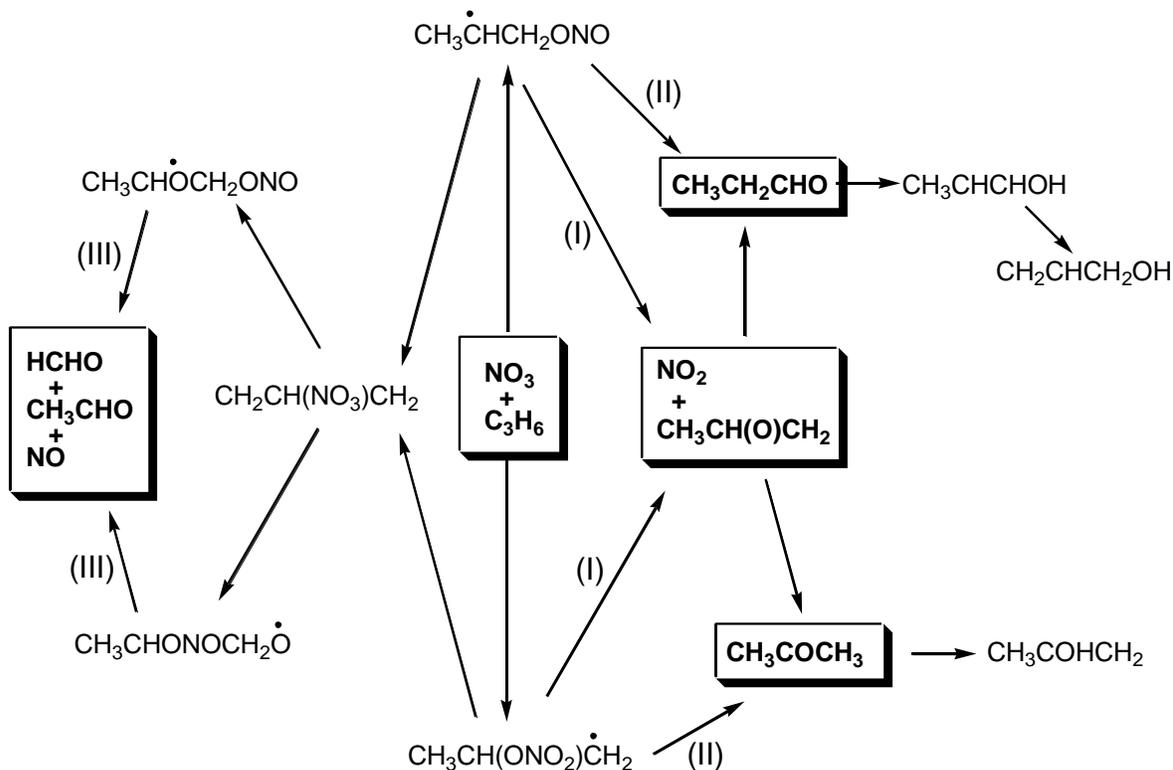
En el caso del radical nitrato, muchos de los cálculos teóricos determinan que el nivel fundamental tiene simetría  $C_{2v}$ . Sin embargo, la teoría de funcionales de la densidad (DFT), para cualquier funcional, resulta en un estado fundamental  $D_{3h}$ . En algún momento se creyó que esto era un error de DFT, pero Sherrill et al. [37]

mostraron que, por el contrario, la DFT es menos propensa a la ruptura de simetría, a diferencia, por ejemplo, de la teoría de Hartree-Fock no restringida (UHF).

Estudios realizados con la teoría de cúmulos acoplados (CC) condujeron a resultados contradictorios con respecto a la geometría del estado electrónico fundamental de  $\text{NO}_3^\bullet$  [38]. Cálculos con CCSD favorecen la geometría  $C_{2v}$  mientras que si se introducen las excitaciones triples (CCSD(T)) el estado de menor energía es  $D_{3h}$ . Las razones de este comportamiento no han sido explicadas. Recientemente, Eisfeld y Morokuma [39] realizaron un estudio exhaustivo a fin de investigar en detalle las razones y los efectos de la ruptura de simetría. Encontraron que el problema se debe a que el efecto de localización de los orbitales HF predomina sobre el de resonancia, y conduce a tres soluciones diferentes, una simétrica y dos distorsionadas, para el mismo estado electrónico. El efecto de resonancia se favorece si se incluye la correlación electrónica, tanto estática como dinámica, aunque los métodos perturbativos y el CCSD no logran contrarrestar la ruptura de simetría de la función HF de referencia. Las optimizaciones de geometría realizadas con un método multireferencial de interacción de configuraciones (MRCI) dan la simetría correcta  $D_{3h}$  si la función de referencia pertenece al grupo puntual de simetría. Con el método UMP2 la energía de  $\text{NO}_3^\bullet$  en  $D_{3h}$  es 14.17 kcal/mol menor que en  $C_{2v}$ . Por lo tanto, en este trabajo se usó la simetría  $D_{3h}$  del radical nitrato.

## 2.8. Antecedentes teóricos

Pérez-Casany et al. estudiaron la reacción de  $\text{NO}_3^\bullet$  con eteno [40], propeno [41], y una serie de butenos sustituidos [42], en atmósfera inerte, utilizando la teoría de funcionales de la densidad. En el primer trabajo en el que se estudia la reacción de eteno con  $\text{NO}_3^\bullet$ , Pérez-Casany et al. no encontraron el estado de transición que conecta los reactivos con el radical aducto. Su resultado supone que la adición procede sin barrera, en contradicción con los resultados experimentales que reportan una barrera que va de 5.71 a 6.21 kcal/mol. En un trabajo posterior, los mismos autores lograron obtener un estado de transición (TS) para la reacción  $\text{NO}_3^\bullet + \text{propeno}$ , utilizando el método B3LYP/6-31G\*, y cálculos de energía CASSCF(7,7)/6-31G\* a las geometrías B3LYP/6-31G\*. En este trabajo se consideró la posibilidad de que la adición al enlace doble fuera de tipo Markownikoff y anti-Markownikoff. Los productos propuestos para la reacción de  $\text{NO}_3^\bullet$  con propeno en ausencia de oxígeno molecular son 1,2-epoxipropano (a), propanal (b), propenol (c), propanona (d), formaldehído (e), etanal (f) y  $\text{NO}^\bullet$  y  $\text{NO}_2^\bullet$ . El mecanismo propuesto por Pérez-Casany et al. [41] se presenta en el Esquema 2:



Esquema 2. Mecanismo propuesto por Pérez-Casany para la reacción de propeno +  $\text{NO}_3^\bullet$  en ausencia de oxígeno

El mecanismo de  $\text{NO}_3^\bullet$  con 2-buteno, isobuteno, 2-metil-2-buteno y 2,3-dimetil-2-buteno es similar al del esquema 2 y los cálculos fueron realizados con la misma metodología que en el caso del propeno. En todos estos trabajos, Perez-Casany et al. [40,41,42] proponen tres rutas principales de reacción en atmósfera inerte. En la ruta (I) se forma epóxido con desprendimiento de  $\text{NO}_2^\bullet$ . En la ruta (II) se forman compuestos carbonílicos y la tercera (ruta III) involucra la ruptura del enlace C-C y la formación de compuestos carbonílicos que tienen un número de átomos de carbonos menor que el alqueno original. En todos los casos se forman también  $\text{NO}_2^\bullet$  y  $\text{NO}^\bullet$ .

Para los dienos, Suh et al. [43] realizaron un trabajo teórico para la reacción de isopreno +  $\text{NO}_3^\bullet$ . Los autores no buscaron el estado de transición que conecta los reactantes con el primer radical aducto y solo determinaron las geometrías de los productos de adición del radical nitrato a los cuatro carbonos de la cadena. La optimización de las geometrías se realizó con la teoría de funcionales de la densidad B3LYP/6-31G\*\*. La energía se calculó a esas geometrías utilizando los métodos MP2 y CCSD(T). Se encontró que los radicales aducto son de 15 a 31 kcal/mol más estables que los reactivos y además que los radicales aductos energéticamente más favorecidos son aquellos que resultan de la adición de  $\text{NO}_3^\bullet$  a los carbonos terminales.

En otro trabajo teórico se determinaron las constantes de velocidad para la reacción de abstracción de hidrógeno por  $\text{NO}_3^\bullet$  de metano, propano e isobutano. Bravo-Pérez et al. [44] utilizaron los métodos MP2 y BHandHLYP con la base 6-311G(d,p) para la determinación de las geometrías y calcularon las constantes de velocidad utilizando la teoría convencional del estado de transición (CTST). Las constantes de velocidad obtenidas reproducen bien los resultados experimentales.

Finalmente, Alvarez-Idaboy et al. [45] realizaron cálculos para la reacción de  $\text{NO}_3^\bullet$  con aldehídos, empleando métodos ab-initio y funcionales híbridos DFT. Sus resultados indican claramente que la reacción procede por abstracción de un átomo de H del aldehído y que además la corrección a las funciones de partición, debido a las rotaciones internas, es esencial para la determinación del parámetro preexponencial en la determinación de las constantes de velocidad. Los valores de las constantes de velocidad reportados por los autores reproducen notablemente bien los resultados experimentales.

## Capítulo 3

# Métodos cuánticos empleados

## MÉTODOS CUÁNTICOS EMPLEADOS

### 3.1. Introducción

El operador Hamiltoniano molecular  $\hat{H}$  no relativista e independiente del tiempo es, en unidades atómicas:

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{partículas}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i \neq j}^{\text{partículas}} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$
$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

donde  $\nabla_i^2$  es el operador Laplaciano para la  $i$ -ésima partícula, los símbolos  $m_i$  y  $q_i$  son la masa y carga de la  $i$ -ésima partícula respectivamente, y  $r_{ij}$  es la distancia entre partículas.

En la aproximación de Born-Oppenheimer, el Hamiltoniano molecular con núcleos fijos de un sistema es:

$$\hat{H} = - \sum_I^{\text{electrón}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^{\text{núcleo}} \sum_j^{\text{electrón}} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i \neq j}^{\text{electrón}} \sum \frac{1}{r_{ij}}$$

En la ecuación anterior, el primer término es el operador de energía cinética de los electrones. El segundo término corresponde a la atracción entre electrones y núcleos. El tercer término es la repulsión entre electrones. La repulsión entre los núcleos se adiciona a la energía electrónica al final del cálculo.

El sistema se caracteriza por una función de onda  $\Psi$  que obedece la ecuación  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . A cada propiedad observable se le asigna un operador  $\hat{\theta}$  con el cual se puede estimar el valor de la propiedad mediante la ecuación:

$$\langle \theta \rangle = \int \Psi^* \hat{\theta} \Psi d\tau$$

Existe un principio variacional para la energía, según el cual, si  $E(\Psi)$  es la energía exacta del estado base de un sistema y  $E(\Psi_{aprox})$  es la energía calculada con una función de onda aproximada de ese sistema, entonces:

$$E(\Psi) \equiv \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle$$

$$E(\Psi_{aprox}) = \left\langle \Psi_{aprox} \left| \hat{H} \right| \Psi_{aprox} \right\rangle$$

$$E = E(\Psi) \leq E(\Psi_{aprox})$$

## 3.2. Aproximación Hartree-Fock

El método *ab initio* más usado es el método Hartree-Fock (HF) que se basa en la aproximación del campo central, en la que la repulsión coulombica electrón-electrón se toma en cuenta a través de su efecto promedio. El cálculo Hartree-Fock es variacional, lo cual significa que la energía que se obtiene es mayor o igual que la energía exacta y tiende a un valor límite, (límite Hartree-Fock) conforme aumenta el tamaño y la calidad del conjunto de bases utilizado.

La ventaja del método de Hartree-Fock es que separa la ecuación de Schrödinger de muchos electrones en ecuaciones de un solo electrón, cuyas soluciones se llaman orbitales. Un orbital describe el comportamiento de un electrón dentro del campo neto de todos los demás electrones y de los núcleos.

En los cálculos tipo HF-Roothaan, los orbitales se expresan como combinaciones lineales de funciones pertenecientes a un conjunto de funciones de base. En moléculas, las funciones usadas generalmente son combinaciones lineales de orbitales de tipo Gaussianas  $\exp(-ar^2)$ , abreviadas como GTO, multiplicadas por una función angular. Los términos angulares de  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , dan orbitales de simetría  $p$ , los términos angulares de  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $x^2-y^2$ ,  $4z^2-2x^2-2y^2$  dan funciones de simetría  $d$ , etc.

La función de onda de  $N$  electrones se obtiene formando un determinante de Slater con las funciones orbitales. Ésto es con el fin de satisfacer el requerimiento de la mecánica cuántica respecto a que los electrones son indistinguibles y que la función de onda electrónica debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones.

Las funciones, dentro de los determinantes, no necesitan ser funciones individuales sino que pueden ser combinaciones lineales de funciones de base centradas en uno o varios átomos. La suma de funciones de base de un mismo átomo se utiliza para realizar cálculos de forma más rápida. La suma de funciones en átomos diferentes permite dar al orbital una simetría particular. Los orbitales resultantes que utilizan funciones de múltiples átomos son llamados orbitales moleculares. Las integrales de traslape sobre orbitales de simetrías diferentes son iguales a cero.

Los cálculos Hartree-Fock comienzan con una aproximación inicial de los coeficientes orbitales, obtenida generalmente por un método semiempírico. Estas funciones son usadas para calcular una energía y un nuevo conjunto de coeficientes orbitales a partir de las cuales se calcula una nueva energía y un nuevo conjunto de coeficientes. Este proceso continúa de forma iterativa hasta que la energía y los coeficientes de los orbitales permanezcan constantes de una iteración a la siguiente dentro de un intervalo pre-definido, o sea hasta que se alcance la autoconsistencia (SCF).

La expresión de la energía electrónica molecular Hartree-Fock,  $E_{HF}$ , viene dada por  $E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle$  donde  $D$  es el determinante Hartree-Fock,  $\hat{H}_{el}$  es el Hamiltoniano electrónico y  $V_{NN}$  es el término de repulsión nuclear:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.1)$$

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (3.2)$$

Ya que  $V_{NN}$  no involucra las coordenadas electrónicas y  $D$  está normalizada, tenemos  $\langle D|V_{NN}|D\rangle = V_{NN}\langle D|D\rangle = V_{NN}$ . El operador  $\hat{H}_{el}$  es la suma de operadores de un electrón  $\hat{f}_i$  y de operadores de dos electrones  $\hat{g}_{ij}$ :  $\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_j \sum_{i>j} \hat{g}_{ij}$ , donde  $\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}$ , y  $\hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$ . El Hamiltoniano  $\hat{H}_{el}$  es el mismo que el Hamiltoniano  $\hat{H}$  para un átomo, excepto que  $\sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}$  sustituye a  $\frac{Z}{r_i}$  en  $\hat{f}_i$ . La energía Hartree-Fock de una molécula diatómica o poliatómica de capa cerrada es

$$E_{HF} = 2\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (3.3)$$

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle \phi_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi_i(1) | -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_2 Z_\alpha / r_{1\alpha} | \phi_i(1) \rangle \quad (3.4)$$

$$J_{ij} \equiv \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle \quad K_{ij} \equiv \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle$$

El método de Hartree-Fock busca aquellos orbitales  $\phi_i$  que minimizan la integral  $E_{HF}$ . Los OM Hartree-Fock de capa cerrada son ortogonales y satisfacen

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad (3.5)$$

donde  $\varepsilon_i$  es la energía orbital, y el operador de Fock  $\hat{F}$  es

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} \left[ 2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \quad (3.6)$$

En la ecuación anterior,  $\hat{J}_i$  es el operador de Coulomb:

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (3.7)$$

y  $\hat{K}_j$  es el operador de intercambio definido por:

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j(2)f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (3.8)$$

Un desarrollo clave, que ayudó a hacer más factible el cálculo de funciones de onda SCF moleculares precisas, fue el de expandir los orbitales espaciales  $\phi_i$  como combinaciones lineales de una serie de funciones de base de un electrón  $\chi_s$ :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (3.9)$$

donde  $r, s, t, u$  designan las funciones de base  $\chi$ , mientras que  $i, j, k, l$  designan los OM  $\phi$ . Mediante el desarrollo anterior se obtiene:

$$\sum_s c_{si} \hat{F} \chi_s = \epsilon_i \sum_s c_{si} \chi_s$$

La multiplicación por  $\chi_r^*$  y la integración dan

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (3.10)$$

donde

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (3.11)$$

Para resolver las ecuaciones de Roothaan (3.10) primero se debe expresar los elementos de la matriz de Fock  $F_{rs}$  en términos de las funciones de base  $\chi$ :

$$F_{rs} = H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} \left[ (rs|tu) - \frac{1}{2}(ru|ts) \right] \quad (3.12)$$

donde la integral de repulsión bielectrónica es:

$$(rs|tu) \equiv \iint \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (3.12a)$$

y los coeficientes:

$$P_{tu} \equiv 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{ij}^* c_{uj}, \quad t = 1, 2, \dots, b \quad u = 1, 2, \dots, b \quad (3.12b)$$

son los elementos de la matriz densidad de segundo orden.

Entonces, la expresión de la energía Hartree-Fock es:

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} (F_{rs} + H_{rs}^{core}) + V_{NN} \quad (3.13)$$

la cual permite expresar  $E_{\text{HF}}$  de una molécula de capa cerrada en términos de elementos de la matriz densidad (3.12b), de la matriz Fock (3.10) y de la del Hamiltoniano monoelectrónico (3.4) calculados con las funciones de base  $\chi_r$ .

Los orbitales moleculares  $\phi_i$  de una molécula son las soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock  $\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$ , donde  $\hat{F}$  es el operador de Fock (3.6) y  $\varepsilon_i$  es la energía de orbitales atómicos. Como el operador de Fock y sus elementos de matriz  $F_{rs}$  (3.12) dependen de los OM ocupados, que son incógnitas, las ecuaciones de Roothaan se tienen que resolver por un proceso iterativo que comienza con una elección inicial de los OM ocupados.

Para sistemas de capa abierta existe el método restringido de capa abierta (ROHF). En este método, los electrones apareados comparten el mismo orbital espacial. Por ejemplo, la función de onda ROHF del estado fundamental del Li es un determinante de Slater:  $|1s\bar{1}s2s|$ , donde los dos electrones 1s ocupan el mismo OM espacial. Al electrón 2s de esta función ROHF se le ha asignado el espín  $\alpha$ . Debido a que los electrones con el mismo espín tienden a mantenerse lejos unos de otros, la interacción entre los electrones  $2s\alpha$  y  $1s\beta$  difiere de la interacción entre los electrones  $2s\alpha$  y  $1s\alpha$ , parece razonable asignar a los dos electrones 1s funciones espaciales ligeramente diferentes, que llamaremos  $1s$  y  $1s'$ . Ésta es la base del método Hartree-Fock no restringida (UHF). Para el estado fundamental del Li la función de onda es un determinante de Slater:  $|1s\bar{1}s'2s|$ , donde  $1s \neq 1s'$ . En una función de onda UHF, se permite que los orbitales espaciales de los electrones con espín  $\alpha$  difieran de los orbitales ocupados por electrones que tienen espín  $\beta$ , lo que resulta en dos conjuntos de orbitales moleculares:

$$\phi_i^\alpha = \sum_s c_{si}^\alpha \chi_s$$

$$\phi_i^\beta = \sum_s c_{si}^\beta \chi_s$$

Sus coeficientes forman dos matrices de Fock. Los resultados que se obtienen con la aproximación UHF son, más exactos, las energías son más bajas y se supone que la distribución de la densidad de espín es más correcta que la obtenida con RHF. Sin embargo, las funciones de onda UHF no son, en general, funciones propias del operador de momento angular de espín total  $\hat{S}^2$  y, consecuentemente, no corresponden a estados electrónicos puros de singulete, doblete, triplete, etc... originando lo que se conoce como contaminación de espín.

Una contaminación de espín alta puede afectar la geometría y el análisis de población y por tanto la densidad de espín. La contaminación de espín también puede hacer que la convergencia en los cálculos MPn sea lenta.

Muchos programas *ab initio* reportan el valor esperado del espín total  $\langle S^2 \rangle$ . Si no hay contaminación de espín, entonces se espera que el valor sea  $s(s+1)$ , donde  $s$  es igual a  $\frac{1}{2}$  del número de electrones desapareados. La contaminación de espín se ve frecuentemente en los cálculos no restringidos UHF y Moller-Plesset (UMP2, UMP3, UMP4).

### 3.3. Funciones de base

Los orbitales atómicos y moleculares se expresan como combinación lineal de funciones pertenecientes a un conjunto de funciones de base. El uso de una base adecuada es un requerimiento esencial para el éxito del cálculo.

Para átomos, las funciones de base suelen ser orbitales de tipo Slater (STO). Un STO centrado sobre el átomo  $a$  tiene la forma  $Nr_a^{n-1}e^{-\zeta r_a}Y_l^m(\theta_a, \phi_a)$ . Los orbitales atómicos  $\phi_i$  se expresan como combinación lineal de STO's:

$$\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r$$

Para el caso de moléculas, la presencia de varios centros causa dificultades en la evaluación de las integrales necesarias en la base de STO. En este caso, se prefiere utilizar orbitales atómicos expresados como combinaciones lineales de funciones tipo gaussianas. Una gaussiana cartesiana centrada en el átomo  $b$  se define como:

$$g_{ijk} = Nx_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2} \quad (3.14)$$

donde  $i, j$  y  $k$  son enteros no negativos,  $\alpha$  es un exponente orbital positivo, las coordenadas cartesianas  $x_b, y_b$  y  $z_b$  tienen su origen en el núcleo  $b$  y  $N$  es la constante de normalización gaussiana cartesiana. Cuando  $i + j + k = 0$  (esto es,  $i = 0, j = 0, k = 0$ ), la GFT es una gaussiana de tipo  $s$ ; cuando  $i + j + k = 1$ , tenemos una gaussiana de tipo  $p$ , que contiene el factor  $x_b, y_b$  o  $z_b$ ; cuando  $i + j + k = 2$ , es una gaussiana de tipo  $d$ . Un OA de tipo  $s$  se representa por una combinación lineal de varias gaussianas con diferentes exponentes orbitales, donde cada gaussiana tiene la forma  $\exp(-\alpha r_b^2)$ . De la

misma manera, un orbital  $p_x$  se representa por una combinación lineal de gaussianas cuya forma es  $x_b \exp(-\alpha r_b^2)$ ; y así sucesivamente.

Las funciones gaussianas no tienen el comportamiento correcto en el núcleo y, por lo tanto, dan una representación pobre de un OA para valores pequeños de  $r_b$ . Entonces, para tener una buena representación de un OA, se utilizan combinaciones lineales de varias gaussianas. Un cálculo OM SCF CL-GTF implica la evaluación de muchas más integrales que las correspondientes a un cálculo OM SCF CL-STO, ya que el número de integrales de dos electrones es proporcional a la cuarta potencia del número de funciones de base. Sin embargo, la evaluación de las integrales gaussianas consume mucho menos tiempo que las integrales de tipo Slater porque el producto de dos funciones gaussianas centradas en diferentes puntos es igual a una gaussiana simple centrada en un punto intermedio.

Ahora, en lugar de usar las funciones gaussianas individuales de la ecuación (3.14) como funciones de base, la práctica común es escoger cada función de base como una combinación lineal normalizada de varias gaussianas, de acuerdo con:

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad (3.15)$$

donde las  $g_u$  son gaussianas cartesianas normalizadas centradas en un mismo átomo y con los mismos valores  $i, j, k$ , pero diferentes  $\alpha$ . Los coeficientes de contracción  $d_{ur}$  son constantes que se mantienen fijas durante el cálculo. Las  $\chi_r$  se llaman funciones tipo gaussianas contraídas (CGTF), y las  $g_u$  se llaman gaussianas primitivas. Usando como base a las gaussianas contraídas en lugar de las primitivas se reduce el número de coeficientes variacionales a determinar, lo que ahorra tiempo de cálculo con poca pérdida de precisión si los coeficientes de contracción  $d_{ur}$  se eligen bien.

Existen varios métodos para formar conjuntos de gaussianas contraídas. La serie CGTF mínima se forma ajustando los coeficientes para reproducir un STO. Se comienza con una base mínima de un STO por OA, con los exponentes orbitales STO fijos en valores que se ha encontrado que funcionan bien en cálculos con moléculas pequeñas. Entonces cada STO se aproxima por una combinación lineal de  $N$  funciones gaussianas, donde los coeficientes de la combinación lineal y los exponentes orbitales de las gaussianas se eligen para que proporcionen el mejor ajuste por mínimos cuadrados al STO. El conjunto de base mínima más popular es el **STO-3G**, en el que cada STO se expresa como una combinación lineal de tres gaussianas primitivas (que es una gaussiana contraída).

La serie **3-21G** y **6-31G** son series de bases de valencia desdobladas de CGTF. Una base de valencia desdoblada usa dos (o más) STO para cada OA de valencia, pero solamente un STO para cada OA de capa interna (core). Entonces, en la base **3-21G**, cada OA de capa interna se representa por una CGTF mientras que en la capa de valencia los OA internos se representan como una CGTF de dos gaussianas primitivas en tanto que la parte externa de la capa de valencia es representada por una gaussiana simple. La base **6-31G** utiliza una contracción de seis gaussianas primitivas para representar los OA de la capa interna, en tanto que la parte interna de los orbitales de valencia se representa por una CGTF de tres gaussianas primitivas y la parte externa con una gaussiana primitiva.

La base anterior puede ser mejorada adicionando uno o más asteriscos: **6-31G\*** ó **6-31G\*\***. Un asterisco significa que al conjunto **6-31G** se le añaden 5 funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo  $d$  sobre cada uno de los átomos diferentes del hidrógeno (desde Li hasta el Ca), y 7 funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo  $f$  para cada uno de los átomos más pesados (desde el Sc hasta el Zn). El doble

asterisco indica que además se añaden a la base 6-31G\* una serie de tres funciones de polarización gaussianas tipo  $p$  por cada átomo de hidrógeno y de helio. Las funciones de polarización dan una mayor flexibilidad a la forma de la función de onda.

Para mejorar la precisión, se puede aumentar la base agregando funciones difusas. En la base 6-31+G\*\* se añaden funciones ( $s, p_x, p_y, p_z$ ) sobre cada átomo de hidrógeno. En la base 6-31++G\*\* el segundo signo de + indica que se agregan también funciones difusas en los otros átomos. Una función difusa es una función gaussiana con un exponente orbital muy pequeño (normalmente de 0.01 a 0.1) cuyo máximo se encuentra lejos del núcleo.

Las bases STO-3G, 3-21G, 3-21G\*, 6-31G\* Y 6-31G\*\* fueron desarrolladas por Pople y colaboradores. Dunning y sus colaboradores han desarrollado las bases CGTF, cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ y cc-pV5Z, diseñadas para el uso de métodos de cálculo que incluyen la correlación electrónica. Una base doble zeta (DZ), el término zeta es el exponente de las funciones de base STO denotado por la letra griega  $\zeta$ . Esta base se obtiene reemplazando cada STO de base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales zeta. Una base DZ emplea dos funciones tipo  $s$  para el hidrógeno ( $1s$  y  $1s'$ ), cuatro funciones tipo  $s$  ( $1s, 1s', 2s$  y  $2s'$ ) y dos funciones tipo  $p$  ( $2p$  y  $2p'$ ) para los elementos de la primera fila, en tanto que para los elementos de la segunda fila utiliza seis funciones tipo  $s$  y cuatro funciones tipo  $p$ . El número de orbitales de valencia en la base DZ podría ser el doble, lo que produce la separación de las bases de valencia (VDZ). El conjunto de bases triple zeta (TZ) contiene tres veces más funciones de bases que la base mínima y en esta se utilizan seis funciones tipo  $s$  y tres funciones tipo  $p$  para los elementos de la primera fila. Los términos cuadruple zeta (QZ) y quintuple zeta (5Z) tienen la misma estructura. El término cc- significa que los conjuntos de bases son construidos de tal forma que las funciones con energía de

correlación similares son incluidas en el mismo estado, independientemente del tipo de función que se trate. La adición de funciones difusas origina las series aumentadas, el cual consiste en adicionar una función extra con un pequeño exponente por cada momento angular, de tal forma que el aug-cc-pVDZ tiene funciones adicionales tipo 1s-, 1p-, y 1d, el término aug-cc-pVTZ adiciona funciones extras del tipo 1s1p1d1f al átomo de hidrógeno y así sucesivamente.

### 3.4. Correlación electrónica

Las funciones de onda de Hartree-Fock consideran la interacción electrón-electrón de electrones con el mismo espín, ya que, al satisfacer el requisito de antisimetría del principio de Pauli, la función se anula si dos electrones con el mismo espín ocupan el mismo orbital. Esto hace que la energía Hartree-Fock sea más baja que la energía de Hartree, que se obtiene a partir de una función de onda formada por un producto de funciones monoeléctricas y no es antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones. De esta forma se dice que, en las ecuaciones de Hartree-Fock, está correctamente descrito el hueco de Fermi. Por el contrario, cuando los electrones tienen espín antiparalelo la probabilidad de encontrarlos en la misma posición no es nula. Esto se conoce como el fenómeno de la correlación electrónica, donde la energía de correlación  $E_{\text{corr}}$  se define como la diferencia entre la energía no relativista exacta  $E_{\text{no rel}}$ , y la energía de Hartree-Fock no relativista  $E_{\text{HF}}$ :

$$E_{\text{corr}} \equiv E_{\text{no rel}} - E_{\text{HF}}$$

Ambas energías,  $E_{\text{no rel}}$  y  $E_{\text{HF}}$ , incluyen u omiten las correcciones del movimiento nuclear. Con todo esto, puede apreciarse que las ecuaciones de Hartree-Fock no describen correctamente el hueco de Coulomb.

Varios tipos de cálculos comienzan con un cálculo HF y después introducen la corrección por correlación. Algunos de estos métodos son la teoría de perturbaciones Moller-Plesset ( $\text{MP}_n$ , donde  $n$  es el orden de corrección), el método de interacción de configuraciones (CI), el método del campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF), y la teoría de clusters acoplados (CC).

### 3.5. Teoría de perturbaciones

Supongamos que tenemos un sistema con un Hamiltoniano  $\hat{H}$  y supongamos que no conocemos la solución exacta del problema de eigenvalores  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , pero sí conocemos las soluciones de un Hamiltoniano  $\hat{H}^0$  parecido a  $\hat{H}$ , que sabemos resolver:

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (3.16)$$

La diferencia entre el Hamiltoniano  $\hat{H}$  y el Hamiltoniano no perturbado  $\hat{H}^0$  es la perturbación  $\hat{H}'$ :

$$\hat{H}' \equiv \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (3.17)$$

En la ecuación de valores propios (3.16),  $E_n^{(0)}$  y  $\psi_n^{(0)}$  son la energía y función de onda sin perturbar (o energía y función de onda de orden cero) del estado n.

El objetivo es calcular las funciones propias y valores propios del sistema perturbado a partir de las funciones propias y valores propios conocidos del sistema sin perturbar. Para hacer lo anterior, imaginaremos que la perturbación se aplica gradualmente, produciendo un cambio continuo desde el sistema sin perturbar hasta el sistema perturbado. Matemáticamente esto equivale a introducir un parámetro  $\lambda$  en el Hamiltoniano, de modo que:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (3.18)$$

Cuando  $\lambda$  es cero, tenemos el sistema sin perturbar. Conforme aumenta  $\lambda$ , la perturbación crece, y en  $\lambda = 1$  la perturbación se ha aplicado totalmente.

Sea  $\psi_n^{(0)}$  la función de onda de un nivel determinado no degenerado con energía  $E_n^{(0)}$ . Sea  $\psi_n$  la función de onda perturbada en la que se convierte  $\psi_n^{(0)}$  cuando se aplica la perturbación. De acuerdo con las ecuaciones (3.1) y (3.7), la ecuación de Schrödinger para el estado perturbado es

$$\hat{H} \psi_n = \left( \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \right) \psi_n = E_n \psi_n \quad (3.19)$$

Puesto que el Hamiltoniano en esta ecuación depende del parámetro  $\lambda$ , tanto las funciones propias  $\psi_n$  como los valores propios  $E_n$  dependen también de  $\lambda$ :

$$\psi_n = \psi_n(\lambda, q) \quad \text{y} \quad E_n = E_n(\lambda)$$

donde  $q$  denota las coordenadas del sistema. Desarrollando ahora  $\psi_n$  y  $E_n$  en serie de Taylor de potencias de  $\lambda$ :

$$\psi_n = \psi_n \Big|_{\lambda=0} + \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (3.20)$$

$$E_n = \psi_n \Big|_{\lambda=0} + \frac{dE_n}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{d^2 E_n}{d\lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (3.21)$$

Por hipótesis, cuando  $\lambda$  tiende a cero,  $\psi_n$  tiende a  $\psi_n^{(0)}$  y  $E_n$  tiende a  $E_n^{(0)}$ :

$$\psi_n \Big|_{\lambda=0} = \psi_n^{(0)} \quad \text{y} \quad E_n \Big|_{\lambda=0} = E_n^{(0)} \quad (3.22)$$

Introduciendo las siguientes abreviaturas:

$$\psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0}, \quad E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{d^k E_n}{d\lambda^k} \Big|_{\lambda=0}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (3.23)$$

Las ecuaciones (3.20) y (3.21) se transforman en

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \dots \quad (3.24)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (3.25)$$

Los términos  $\psi_n^{(k)}$  y  $E_n^{(k)}$  son las correcciones de orden k de la función de onda y de la energía, donde  $k = 1, 2, 3, \dots$ . Supondremos que las series (3.24) y (3.25) convergen para  $\lambda = 1$ , y cabe esperar que, para una perturbación pequeña, sea suficiente con tomar los primeros términos de estas series para obtener una buena aproximación a la energía y a la función de onda exacta.

Al sustituir las ecuaciones (3.24) y (3.25) en la ecuación de Schrödinger (3.19) obtenemos:

$$\left( \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \right) \left( \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \right) = \left( E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left( \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \right)$$

Agrupando términos en potencias iguales de  $\lambda$  e igualando a cero los coeficientes de cada potencia se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \hat{H}^0 \psi_n^{(0)} &= E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \\ \lambda^1 : \hat{H}' \psi_n^{(0)} + \hat{H}^0 \psi_n^{(1)} &= E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} \\ \lambda^2 : \hat{H}^0 \psi_n^{(2)} + \hat{H}' \psi_n^{(1)} &= E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Entonces en  $\lambda^1$  tenemos dos incógnitas, la corrección de primer orden a la energía  $E_n^{(1)}$  y la corrección de primer orden a la función de onda  $\psi_n^{(1)}$ . Para determinar  $E_n^{(1)}$  se multiplica  $\lambda^1$  de la ecuación 3.26 por  $\psi_n^{(0)*}$  y se integra a través de todo el espacio. La ecuación que resulta es:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.27)$$

La obtención de  $\psi_n^{(1)}$  se desarrolla la función en términos del conjunto ortogonal completo formado por las funciones propias sin perturbar  $\psi_m^{(0)}$  del operador hermítico  $\hat{H}^0$ , de tal forma que la ecuación resultante es

$$E_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (3.28)$$

Para obtener la corrección a segundo orden de la energía, se procede igual que para  $E_n^{(1)}$  y entonces la ecuación es

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (3.28)$$

### 3.6. Teoría de perturbaciones Moller-Plesset

Para espín-orbitales, las ecuaciones Hartree-Fock (3.5) y (3.6) para el electrón  $m$  en una molécula de  $N$  electrones tiene la forma:

$$\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m) \quad (3.29)$$

$$\hat{f}(m) = -\frac{1}{2} \nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} + \sum_{j=1}^N \left[ \hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m) \right] \quad (3.30)$$

donde  $\hat{j}_j(m)$  y  $\hat{k}_j(m)$  se definen mediante ecuaciones como (3.7) y (3.8), con los orbitales espaciales reemplazados por espín-orbitales y las integrales sobre las

coordenadas espaciales de un electrón reemplazadas por las integraciones sobre las coordenadas espaciales y por la suma sobre las coordenadas de espín del electrón.

Se propone que el Hamiltoniano Moller-Plesset sin perturbar es la suma de los operadores de Fock de un electrón  $\hat{f}(m)$ .

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^N \hat{f}(m) \quad (3.31)$$

La función de onda Hartree-Fock del estado fundamental,  $\Phi_0$ , es un determinante de Slater  $|u_1 u_2 \dots u_m|$  de espín-orbitales. Éste determinante de Slater es un producto antisimetrizado de espín-orbitales y, cuando se desarrolla, es la suma de  $n!$  términos, donde cada término incluye una permutación diferente de los electrones en los espín-orbitales. Como se sabe que  $\Phi_0$  es función propia de  $\hat{H}^0$  su valor propio será

$$\sum_{m=1}^N \varepsilon_m :$$

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left( \sum_{m=1}^N \varepsilon_m \right) \Phi_0 \quad (3.32)$$

En el método Moller-Plesset la función de onda Hartree-Fock del estado fundamental  $\Phi_0$  es la función de onda de orden cero. El operador hermitiano  $\hat{f}(m)$  tiene un conjunto completo de funciones propias que son todos los posibles espín-orbitales de la molécula. Los  $N$  espín-orbitales de más baja energía están ocupados y hay infinitos si la base es virtual. El operador (3.31) es la suma de los operadores  $\hat{f}(m)$ , y de esta forma, las funciones propias de  $\hat{H}^0$  son todos los  $n!$  productos de  $n$  espín-orbitales. Sin embargo, las funciones de onda deben ser antisimétricas, de forma

que se debe antisimetrizar esas funciones de onda de orden cero formando determinantes de Slater. Así, las funciones de onda de orden cero son todos los posibles determinantes de Slater formados usando cualesquiera  $n$  del número infinito de posibles espín-orbitales.

La perturbación  $\hat{H}'$  es la diferencia entre el Hamiltoniano electrónico molecular verdadero  $\hat{H}$  y  $\hat{H}^0$ :  $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$ . Para una molécula poliatómica, usando la ecuación (3.1) para  $\hat{H}$  y (3.31) y (3.30) para  $\hat{H}^0$ , obtenemos:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_l \sum_{m|l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m) \right] \quad (3.33)$$

La perturbación  $\hat{H}'$  es la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico de Hartree-Fock (que es un potencial promedio).

La corrección MP de primer orden  $E_0^{(1)}$  a la energía del estado fundamental es

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \quad (3.34)$$

ya que  $\psi_0^{(0)} = \Phi_0$ . El subíndice 0 denota el estado fundamental. Tenemos

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$$

Pero  $\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$  es la integral variacional para la función de onda Hartree-Fock  $\Phi_0$ , y por tanto, es igual a la energía Hartree-Fock  $E_{HF}$ . Por lo tanto:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF}$$

Para mejorar la energía Hartree-Fock, debemos obtener la corrección de segundo orden a la energía  $E_0^{(2)}$ :

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (3.35)$$

El operador de la ecuación anterior, contiene elementos de matriz entre la función de referencia HF y todos los posibles estados excitados, pero como el operador es bielectrónico, entonces todos los elementos de matriz de excitaciones triples, cuádruples, etc desaparecen. Las siglas  $i, j, k, l, \dots$  representan los espín-orbitales ocupados en la función Hartree-Fock del estado fundamental  $\Phi_0$ , y las siglas  $a, b, c, d, \dots$  son los espín-orbitales desocupados (virtuales). Cada función de onda sin perturbar se puede clasificar por el número de espín-orbitales virtuales que contiene; este número se denomina nivel de excitación. Entonces  $\Phi_i^a$  es un determinante monoexcitado, que difiere de  $\Phi_0$  solamente en la substitución de  $u_i$  por el espín orbital virtual  $u_a$ . Asimismo,  $\Phi_{ij}^{ab}$  es un determinante doblemente excitado formado a partir de  $\Phi_0$  substituyendo  $u_i$  y  $u_j$  por  $u_a$  y  $u_b$ .

Cuando se usan los orbitales HF, los elementos de matriz monoexcitados se anulan. Al considerar los elementos de matriz  $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$  con una monoexcitación se obtiene que:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_i^a | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle &= \left\langle \Phi_i^a \left| \hat{H} - \sum_{j=1}^N F_j \right| \Phi_0 \right\rangle, \\
&= \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - \sum_{j=1}^N \langle \Phi_i^a | F_j | \Phi_0 \rangle \\
&= \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - \varepsilon_a \langle \Phi_i^a | \Phi_0 \rangle
\end{aligned}$$

El primer término es cero por el teorema de Brillouin y el segundo término también es cero porque los orbitales son eigenfunciones del operador de Fock y son ortogonales uno con respecto a otro. Entonces, la corrección a la energía de segundo orden, el cual es la primera contribución a la correlación de energía es entonces, la suma sobre determinantes doblemente excitados.

Las funciones doblemente excitadas  $\Phi_{ij}^{ab}$  son funciones propias de  $\hat{H}^{(0)} = \sum_m \hat{f}(m)$  con un valor propio que difiere del valor propio de  $\Phi_0$  solamente en la sustitución de  $\varepsilon_i$  por  $\varepsilon_a$  y de  $\varepsilon_j$  por  $\varepsilon_b$ . Entonces en la ecuación (3.35),  $E_0^{(0)} - E_s^{(0)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$  para  $\psi_s^{(0)} = \Phi_{ij}^{ab}$ . Usando el Hamiltoniano perturbativo  $\hat{H}'$ , y el teorema de Brillouin, es posible evaluar las integrales que incluyen a  $\Phi_{ij}^{ab}$ , y entonces se obtiene

$$E_0^{(2)} = \sum_{i \langle j} \sum_{a \langle b}^{ocupadovirtual} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}} \quad (3.36)$$

$$E(MP2) = \sum_{i \langle j} \sum_{a \langle b}^{ocupadovirtual} \frac{[\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (3.37)$$

Una vez que las integrales bielectrónicas sobre los OM están disponibles, la corrección a la energía de segundo orden puede ser calculada como una suma de integrales.

### 3.7. El método de Cúmulos Acoplados (Coupled Cluster, CC)

La función de onda de cúmulos acoplados se expresa como:

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (3.38)$$

donde  $\psi$  es la función de onda electrónica molecular exacta no relativista del estado fundamental,  $\Phi_0$  es la función de onda Hartree-Fock del estado fundamental normalizada, y el operador  $e^{\hat{T}}$  se define mediante el desarrollo en serie de Taylor

$$e^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (3.39)$$

El operador de cluster  $\hat{T}$  es:

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N \quad (3.40)$$

donde N es el número de electrones de la molécula. El operador  $\hat{T}_i$  convierte el determinante de Slater  $|u_1 \dots u_N| = \Phi_0$  en una combinación lineal de todos los

determinantes de Slater i-excitados. Los operadores de excitación de una partícula,  $\hat{T}_1$ , y de dos partículas,  $\hat{T}_2$ , se definen como:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 \equiv \sum_i \sum_a^{ocupadovirtual} t_i^a \Phi_i^a \quad \hat{T}_2 \Phi_0 \equiv \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{ocupadovirtual} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (3.41)$$

donde  $\Phi_i^a$  es un determinante de Slater monoexcitado en el que el espín-orbital ocupado  $u_i$  ha sido substituido por el espín-orbital virtual  $u_a$ , y  $\Phi_{ij}^{ab}$  es un determinante de Slater con los espín-orbitales ocupados  $u_i$  y  $u_j$  reemplazados por los espín orbitales virtuales  $u_a$  y  $u_b$  respectivamente. Definiciones análogas se aplican a  $\hat{T}_3, \dots, \hat{T}_N$ . El efecto del operador  $e^{\hat{T}}$  en la ecuación (3.38) es expresar  $\psi$  como una combinación lineal de un conjunto de determinantes de Slater que incluye  $\Phi_0$  y todas las posibles excitaciones de los electrones desde los espín-orbitales ocupados hacia los virtuales. La mezcla en la función de onda de determinantes de Slater con electrones excitados de espín-orbitales ocupados a virtuales permite que los electrones vayan de uno a otro y, por tanto, proporciona correlación electrónica.

El objetivo de un cálculo CC es obtener los coeficientes  $t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc}, \dots$  para todo  $i, j, k, \dots$  y para todo  $a, b, c, \dots$ . Una vez que se obtienen esos coeficientes, (llamados amplitudes), se obtiene la función de onda  $\psi$  de la ecuación (3.38).

A partir de las ecuaciones (3.39) y (3.40), el operador exponencial puede ser escrito como:

$$\begin{aligned}
e^{\hat{T}} = & 1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) \\
& + \left( \hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) + \dots
\end{aligned} \tag{3.42}$$

El primer término genera la función de referencia HF mientras que el segundo término genera todos los determinantes monoexcitados. El primer paréntesis genera todos los determinantes doblemente excitados, el segundo paréntesis genera todos los determinantes triplemente excitados, etc.

Para conocer las amplitudes en el método CC, se substituye la función de onda CC en la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H} e^{\hat{T}} \Phi_0 = E e^{\hat{T}} \Phi_0 \tag{3.43}$$

La multiplicación por  $\Phi_0^*$  y la posterior integración dan:

$$\left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} \right| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle = E_{CC} \left\langle \Phi_0 \left| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle = E_{CC} \tag{3.44}$$

Entonces,  $e^{\hat{T}} \Phi_0 = \left( 1 + \hat{T} + \dots \right) \Phi_0 = \Phi_0 + \hat{T} \Phi_0 + \frac{1}{2} \hat{T}^2 \Phi_0 + \dots$

Las funciones  $\hat{T} \Phi_0$ ,  $\frac{1}{2} \hat{T}^2 \Phi_0$ , etc, contienen determinantes de Slater con al menos un orbital ocupado remplazado por un orbital virtual de tal forma que, por ortogonalidad

los espín-orbital excitados en el determinante de Slater son ortogonales a  $\Phi_0$ , por tanto  $\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$ , por lo que la ecuación (3.43) se convierte en:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E_{CC} \quad (3.45)$$

Desarrollando la exponencial como en la ecuación (3.40) y como el operador Hamiltoniano solo contiene términos mono- y bi-electrónicos, obtenemos:

$$\begin{aligned} E_{CC} &= \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} \left( 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) \Phi_0 \right. \right\rangle \\ E_{CC} &= \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} \right| \Phi_0 \right\rangle + \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} \hat{T}_1 \right| \Phi_0 \right\rangle + \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} \hat{T}_2 \right| \Phi_0 \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} \hat{T}_1^2 \right| \Phi_0 \right\rangle \\ E_{CC} &= E_0 + \sum_i^{\text{ocupadovirtual}} \sum_a \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} \right| \Phi_i^a \right\rangle + \sum_{i \langle j}^{\text{ocupadovirtual}} \sum_{a \langle b} \left( t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a \right) \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} \right| \Phi_{ij}^{ab} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.46)$$

Cuando se usan orbitales HF para construir los determinantes de Slater, los elementos de matriz de la primera sumatoria son iguales a cero por el teorema de Brillouin y los elementos de matriz de la segunda sumatoria son las integrales bielectrónicas sobre los orbitales HF. Entonces:

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{i \langle j}^{\text{ocupadovirtual}} \sum_{a \langle b} \left( t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a \right) \left( \langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle \right) \quad (3.47)$$

Así, la energía de correlación CC está determinada completamente por las amplitudes simples y dobles y por las integrales bielectrónicas.

La ecuación para conocer las amplitudes de las excitaciones simples se obtiene al multiplicar el lado izquierdo de la ecuación de Schrödinger por un determinante monoexcitado  $(\Phi_m^e)^*$  e integrando:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_m^e | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle &= E_{CC} \langle \Phi_m^e | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \\
\langle \Phi_m^e | \hat{H} \left( 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) \Phi_0 \rangle &= E_{CC} \langle \Phi_m^e | \hat{T}_1 \Phi_0 \rangle \\
\langle \Phi_m^e | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_m^e | \hat{H} \hat{T}_1 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_m^e | \hat{H} \hat{T}_2 | \Phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_m^e | \hat{H} \hat{T}_1^2 | \Phi_0 \rangle \\
\langle \Phi_m^e | \hat{H} \hat{T}_3 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_m^e | \hat{H} \hat{T}_1 \hat{T}_2 | \Phi_0 \rangle + \frac{1}{6} \langle \Phi_m^e | \hat{H} \hat{T}_1^3 | \Phi_0 \rangle &= E_{CC} \langle \Phi_m^e | \hat{T}_1 \Phi_0 \rangle \quad (3.48)
\end{aligned}$$

El primer término de la ecuación (3.48) es cero (teorema de Brillouin) y el resto forma un conjunto acoplado de ecuaciones para obtener las amplitudes de las excitaciones simples. Para obtener las amplitudes dobles, habría que repetir el procedimiento de la ecuación (3.48) multiplicando la ecuación de Schrödinger por un determinante biexcitado.

Cuando todos los operadores  $\hat{T}_N$  se incluyen en  $\hat{T}$ , se están generando todos los posibles determinantes excitados, y entonces la función que resulta es equivalente a la de un CI completo. Lo anterior es imposible para sistemas grandes y en este caso, el operador  $\hat{T}$  puede ser truncado en algún nivel de excitación. El truncamiento ocasiona que algunos términos en las ecuaciones de amplitud (tipo 3.47) sean cero y entonces las amplitudes resultantes pueden no ser exactas. La energía calculada a partir de estas amplitudes aproximadas simples y dobles es también aproximada. El nivel más bajo de aproximación es hacer  $\hat{T} = \hat{T}_2$ , que se denomina (CCD), y la función

de onda incluye solamente determinantes doblemente excitados. Haciendo  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$  se obtiene el modelo CCSD el cual es ligeramente más demandante que CCD pero da un modelo más completo. El próximo nivel es CCSDT en donde  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ .

En el método CCSD, las ecuaciones 3.39 y 3.40 adquieren la forma siguiente:

$$e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \left( \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) + \dots \quad (3.49)$$

La energía CCSD es dada por la ecuación general CC (3.47). Las ecuaciones para las amplitudes se derivan al multiplicar la ecuación (3.43) por un determinante monoexcitado e integrando. El procedimiento es análogo al de la ecuación (3.48):

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^e | \hat{H} \left[ 1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) \right] | \Phi_0 \rangle &= E_{CCSD} \langle \Phi_m^e | \hat{T}_1 | \Phi_0 \rangle \\ \langle \Phi_m^e | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_m^e | \hat{H} | \hat{T}_1 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_m^e | \hat{H} \left[ \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right] | \Phi_0 \rangle & \\ + \langle \Phi_m^e | \hat{H} \left[ \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right] | \Phi_0 \rangle &= E_{CCSD} \sum_{ia} t_i^a \langle \Phi_m^e | \Phi_i^a \rangle \\ \langle \Phi_m^e | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{ia} t_i^a \langle \Phi_m^e | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle + \sum_{ijab} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_j^b t_i^a) \langle \Phi_m^e | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle & \\ + \sum_{ijkabc} (t_{ij}^{ab} t_k^c + \dots + t_i^a t_j^b t_k^c + \dots) \langle \Phi_m^e | \hat{H} | \Phi_{ijk}^{abc} \rangle &= E_{CCSD} t_m^e \end{aligned} \quad (3.50)$$

### 3.8 Método Moller-Plesset proyectado

Cuando la función de referencia es una función de HF restringida, el límite de disociación de un enlace es generalmente incorrecto. La disociación de un enlace se describe bien mediante una función de onda de HF no restringida (UHF) pero con el costo de introducir la contaminación de espín. En el método Moller-Plesset, si la función de onda de referencia es UHF, el Hamiltoniano no perturbado es una suma de los operadores de Fock  $\alpha$  y  $\beta$ . El uso de métodos que introducen correlación electrónica disminuye el problema de la contaminación de espín, y en el límite de un CI completo la contaminación de espín es cero. Sin embargo, a bajos órdenes de la teoría de perturbaciones la diferencia entre el  $\langle S^2 \rangle$  calculado y el correcto sigue siendo considerable.

Se han desarrollado diferentes fórmulas para eliminar totalmente la contaminación de espín a nivel UMP2, UMP3 y UMP4. En un método no restringido, la función de onda  $\Psi_0$  es una suma de diferentes estados excitados, pero en general, la contribución de éstas a un estado de espín  $S$  resulta de la función con espín  $S+1$ . Su contribución en la función de onda UHF se puede eliminar aplicando el operador de aniquilación:

$$\hat{A}_{S+1} = \frac{\hat{S}^2 - (s+1)(s+2)}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle + (s+1)(s+2)} \quad (3.51)$$

y se obtiene la función proyectada,  $\Psi_{PUHF}$ :

$$\Psi_{PUHF} = \hat{A}_{S+1} \Psi_0 = \Psi_0 + \frac{\sum_{i \neq 0} \psi_j \langle \psi_j | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \quad (3.52)$$

en donde el valor esperado de  $\hat{S}^2$  es mucho más cercano a  $S(S+1)$ .

En la ecuación anterior, el denominador de  $\hat{A}_{S+1}$  se encarga de que  $\Psi_{PUHF}$  esté normalizada, y las  $\psi_j$  son determinantes correspondientes a excitaciones del determinante  $\Psi_0$  obtenidos utilizando los orbitales virtuales UHF. La suma sobre las  $\psi_j$  puede ser restringida a las excitaciones dobles, debido a que  $\hat{H}$  contiene solamente operadores mono- y bi-electrónicos y que, la función de onda UHF satisface el teorema de Brillouin.

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

$$E_{PUHF} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{A}_{S+1} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{A}_{S+1} | \Psi_0 \rangle}$$

$$E_{PUHF} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \quad (3.53)$$

$$E_{PUHF} = E_{UHF} + \Delta E_{PUHF}$$

La energía  $E_{PUHF}$  no cumple el principio variacional debido a que la proyección se realiza después de hacer el SCF.

## Capítulo 4

# Realización de los cálculos

## REALIZACIÓN DE LOS CÁLCULOS

### 4.1. Antecedentes

Cuando se inició la tesis, en el año 2000, el único artículo teórico existente sobre las reacciones del radical nitrato con alquenos era el de Perez-Casany et al. [40] para eteno +  $\text{NO}_3^\bullet$ . En ese trabajo, los autores no habían logrado encontrar el estado de transición de la adición del radical nitrato al eteno, y más bien estudiaron varios caminos de reacción a partir de la formación del aducto de adición en ausencia de oxígeno.

En el año 2001 apareció otro trabajo de Perez-Casany et al [41] sobre la reacción  $\text{NO}_3^\bullet + \text{propeno}$  en ausencia de oxígeno. Los autores utilizaron el método B3LYP y encontraron un TS correspondiente a la adición abierta del radical nitrato a uno de los carbonos con una energía de activación negativa, en desacuerdo con los datos experimentales en los que se encontró una energía de activación positiva ( $E_a$ ) de aproximadamente 6 kcal/mol. Anteriormente, en el grupo de química cuántica de la UAM-I, se había demostrado [46, 47] que una reacción con energía de activación negativa implica que el mecanismo es complejo. Debe existir una estructura correspondiente a un mínimo en la superficie de energía potencial, ubicada entre los

reactivos y el TS. Sin embargo, Perez-Casany et al. [40, 41] no consiguieron dicha estructura y consideraron que la reacción procedía sin barrera. Nosotros, en cambio, nos propusimos realizar una búsqueda exhaustiva del TS de la reacción de eteno con nitrato.

## 4.2. Determinación de geometrías y energías de los estados de transición $\text{NO}_3^\bullet$ + alqueno

La determinación de la estructura electrónica de las especies involucradas en la reacción de adición de  $\text{NO}_3^\bullet$  a los alquenos estudiados se realizó con los paquetes de programas Gaussian98 (G98) [48] y Newchem [49]. Se utilizaron métodos *ab initio* de capa abierta para calcular la energía de los radicales. Como una primera aproximación, se utilizó el método semiempírico PM3. El trabajo se continuó con la teoría de perturbaciones Moller-Plesset hasta segundo orden (MP2) y en este método se utilizaron las energías proyectadas (PMP2). Las energías se recalcularon con el método de Cúmulos acoplados (CCSD(T)) a las geometrías MP2. También se empleó la teoría de funcionales de la densidad con los funcionales B3LYP y BHandHLYP para la optimización de las geometrías y la búsqueda de los estados de transición (TS, por sus siglas en inglés de Transition State). En todos los casos se determinaron las frecuencias de las vibraciones moleculares al mismo nivel de cálculo que la optimización de geometría.

Con el método semiempírico PM3 no se obtuvo ningún estado de transición. Se continuó con el método PMP2/6-31G(d,p) y, en lugar de un TS con el radical

nitrato sobre uno de los carbonos del enlace doble, lo que se obtuvo fue un TS cíclico, semejante al de la cicloadición del ozono a eteno. Un cálculo de la trayectoria de reacción, realizado utilizando la opción IRC (intrinsic reaction path) a partir del TS cíclico, conecta satisfactoriamente los reactivos con el aducto.

El camino de mínima energía (MEP) usualmente empleado es la coordenada de reacción intrínseca (IRC), que se define como el camino que podría tomar una partícula clásica deslizándose desde el estado de transición a cada uno de los mínimos por la pendiente con velocidad infinitesimal. El giro hacia fuera de la IRC corresponde al camino de mínima energía (el camino de etapas descendentes desde el estado de transición), sobre una superficie cuyas coordenadas son las coordenadas cartesianas ponderadas con la masa  $m_\alpha^{1/2}x_\alpha$ ,  $m_\alpha^{1/2}y_\alpha$ ,  $m_\alpha^{1/2}z_\alpha$  de los núcleos, donde  $m_\alpha$  es la masa del núcleo  $\alpha$ . La IRC también se llama camino de reacción.

Después de obtener el TS cíclico, nosotros utilizamos el método MP2/6-31G(d,p) para tratar de obtener un TS correspondiente a la adición abierta semejante al obtenido por Perez-Casany con B3LYP/6-31G\*. Dicho TS se consiguió después de muchas dificultades y su energía de activación resultó ser un poco mayor que para un TS cíclico.

La primera dificultad que se presentó en la búsqueda de ambos estados de transición fue el de la convergencia del SCF, el cual se resolvió al utilizar el algoritmo de convergencia cuadrática (QC) que es una opción basada en el algoritmo de Newton-Raphson.

Aunque estos métodos son eficientes, requieren de un gran número de iteraciones y consecuentemente una cantidad significativa de tiempo en CPU. En la opción QC, los gradientes de energía  $\mathbf{E}'(\mathbf{s})$  se expanden en serie de Taylor

hasta primer orden alrededor del conjunto de parámetros geométricos  $\{\bar{s}_n\}$  de la  $n$ -ésima iteración:

$$E'(\bar{s}_{n+1}) = E'(\bar{s}_n) + E''(\bar{s}_n)\bar{s}_{n+1} \quad (4.1)$$

En esta ecuación, la matriz  $E''(\bar{s}_n)$  es el Hessiano. En un mínimo o un máximo, todas las derivadas de la energía deben de ser cero:

$$E'(\bar{s}_{n+1}) = 0 \quad (4.2)$$

Sustituyendo la ecuación 4.1 en la 4.2 se puede resolver el sistema de ecuaciones para obtener un nuevo conjunto de parámetros  $\{\bar{s}_{n+1}\}$  con el cual se determina una nueva matriz de Fock y una nueva energía y sus derivadas. El proceso se repite hasta que se obtiene la convergencia  $\{\bar{s}_{n+1}\} = \{\bar{s}_n\}$ .

Se empleó la opción IOP(1/8=1) a fin de reducir los desplazamientos de los átomos en distancias y ángulos durante la optimización de la geometría. Además, se utilizaron las opciones de optimización CALCFC y NOEIGENTEST.

En la opción CALCFC, las constantes de fuerza se calculan al nivel del cálculo, en vez de estimarlas con un método semiempírico. Las constantes de fuerza se utilizan en el algoritmo de optimización de geometría para indicar la dirección de los desplazamientos de los átomos. La optimización BERNY comprueba normalmente el número de frecuencias negativas durante una optimización y aborta el trabajo si, por ejemplo, un valor negativo se encuentra durante la búsqueda del mínimo, entonces, la opción NOEIGENTEST permite que el cálculo continúe aunque exista más de un valor negativo en el hessiano. La optimización BERNY utiliza fuerzas atómicas calculadas analíticamente y una matriz de constantes de fuerza que es calculada continuamente durante la optimización para predecir la posición de la estructura de mínima energía.

Con la intención de verificar si el TS cíclico tenía una energía menor que el TS abierto, al utilizar otros métodos de cálculo, se intentó identificarlo empleando el método B3LYP/6-31G\* utilizado por Perez-Casany para el TS abierto. A pesar de los múltiples intentos realizados, solo se logró conseguir una estructura parecida a la del TS cíclico, pero que presenta dos frecuencias imaginarias muy cercanas entre sí, alrededor de  $450\text{ cm}^{-1}$ ; una de ellas correspondiente a la adición cíclica y la otra correspondiente a una oscilación del radical nitrato entre los dos carbonos. Todos los intentos por eliminar una de las frecuencias imaginarias fracasaron, no obstante que también se ensayaron funcionales diferentes y con bases distintas. En todos los intentos, la energía de la estructura siempre estuvo por encima del TS para la adición abierta, aunque al no estar completamente optimizada la estructura, el resultado no es confiable.

El método MP2 resultó entonces adecuado para calcular los TS para los dos caminos de reacción, cíclico y abierto, pero las energías de activación obtenidas eran demasiado grandes, ambas cercanas a  $20\text{ kcal/mol}$ . Se ensayaron entonces una variedad de funciones de bases (6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\*\*, 6-311++G\*\*, etc.) para los TS cíclico y abierto con la intención de reproducir el valor experimental de la  $E_a$ . También se realizaron cálculos de energía a la geometría MP2 empleando los métodos: MP4, CCSD(T) y QCISD(T). El mejor resultado se obtuvo con el método CCSD(T)/ccpvtz//MP2/6-31G\*\*, aunque éste solo se puede realizar para las moléculas de eteno y propeno con el radical nitrato, debido al tamaño de los sistemas. Para alquenos mayores las energías de activación se calcularon a ese nivel pero con una base menor: CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G\*\*.

### 4.3. Determinación de constantes de velocidad de reacción

La constante de velocidad puede ser calculada empleando la Teoría del Estado de Transición (TST, por sus siglas en inglés de Transition State Theory) o teoría del complejo activado, esta teoría combina las características importantes de la superficie de energía potencial con una representación estadística de la dinámica. Además de la aproximación de Born-Oppenheimer, en la teoría TST se hacen las siguientes suposiciones:

1. Los sistemas moleculares que han superado la barrera energética en dirección de los productos no pueden regresar a formar parte de los reactivos.
2. La concentración del complejo activado que formarán los productos se puede calcular empleando la teoría del equilibrio. Es decir que, aunque las moléculas no permanecen en el estado de transición un tiempo suficiente como para alcanzar el equilibrio, se supone que existe un cuasi-equilibrio entre el complejo activado y los reactivos.
3. Es posible separar el movimiento del sistema sobre la barrera de cualquier otro movimiento asociado al complejo activado.
4. Una reacción química puede ser manejada en términos de un movimiento clásico sobre la barrera, sin considerar los efectos cuánticos.

La constante de velocidad de la reacción eteno +  $\text{NO}_3^\bullet$  se calculó utilizando el programa TheRate[50]. Este programa tiene implementadas diferentes teorías para el cálculo de constantes de velocidad. Nosotros utilizamos la teoría convencional del estado de transición (CTST).

El programa TheRate calcula constantes de velocidad de reacciones elementales en fase gas. Se pueden considerar reacciones unimoleculares y bimoleculares. Se puede calcular diferentes constantes de velocidad, específicamente  $k(E, T)$ ,  $k(E)$ ,  $k(T)$ . El cálculo de las constantes como  $k(T, P)$  aún no está disponible en este programa. El programa TheRate incluye una amplia gama de métodos dinámicos. Este incluye, la Teoría del Estado de Transición Convencional (TST), Teoría del Estado de Transición Canónico Variacional (CVT), Teoría del Estado de Transición Microcanónico (RRKM) y Teoría del Estado de Transición Microcanónico Variacional ( $\mu$ VT).

El cálculo de las constantes de velocidad tanto para la adición cíclica como abierta, fueron realizados con el programa anterior. En estos cálculos, era necesario tener en cuenta las rotaciones internas. Para el caso del TS en la adición abierta fue necesario considerar las rotaciones internas. Estas rotaciones fueron evaluadas mediante un cálculo de energía alrededor del ángulo diedro CCON.

Las rotaciones son consideradas impedidas cuando la barrera más alta por la que se tendría que pasar al realizar una rotación de  $360^\circ$  es mayor de 2.5 kcal/mol. Entonces para conocer si existen rotaciones impedidas en la estructura, es necesario calcular la energía en función del ángulo diedro de la rotación, con la opción SCAN implementada en el paquete Gaussian [48].

La consideración de las rotaciones internas libres solo fue analizada para el caso de los TS abierto, debido a la posibilidad de giro en el ángulo diedro CCON. Realizamos un cálculo de la barrera rotacional de  $360^\circ$  alrededor del ángulo diedro CCON en todos los alquenos sustituidos y encontramos que la barrera más alta es de

11 kcal/mol y la más baja es de 5 kcal/mol, motivo por el cual asumimos que no hay rotaciones libres.

El efecto túnel no se consideró en el cálculo de la constante de velocidad en nuestro sistema debido a que no se presenta en reacciones de abstracción.

La información de la superficie de energía potencial puede ser obtenida de la salida de Gaussian o del fichero Fchk generado por G98.

El cálculo de las constantes de velocidad mediante el programa TheRate implica el siguiente procedimiento general:

1. Optimización de las geometrías de los reactivos, productos y estado de transición.
2. El cálculo del Hessiano en todos los puntos estacionarios (cálculo de frecuencia).
3. Generar un fichero *fchk* con Gaussian.
4. Introducir los datos en el programa TheRate y hacer una corrida TST.

## Capítulo 5

# Evidencia de un posible canal de cicloadición en la reacción $\text{NO}_3^\bullet + \text{eteno}$

## EVIDENCIA DE UN POSIBLE CANAL DE CICLOADICION EN LA REACCION DE $\text{NO}_3^\bullet + \text{ETENO}$

Es este capítulo se plantea el estudio del mecanismo de la reacción de adición del radical  $\text{NO}_3$  a alquenos usando métodos *ab initio*. Como ya se mencionó el mecanismo de adición aceptado por diferentes autores es la adición del radical nitrato a uno de los átomos de carbono del enlace doble en alquenos. En el presente trabajo se propone y se presentan evidencias de un mecanismo alternativo el cual pasa por un estado de transición simétrico correspondiente a la cicloadición del radical nitrato sobre el enlace doble, dando lugar a la formación de un radical aducto cíclico que es particularmente estable. En una atmósfera inerte, la formación del radical aducto cíclico es necesaria para explicar la formación de los productos carbonílicos provenientes de la ruptura del enlace C=C. Por otro lado, la formación del aducto cíclico a partir del radical aducto abierto  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{ONO}_2)\text{CR}_3\text{R}_4^\bullet$  es poco probable pues involucra una barrera de energía de activación alta como se vera más adelante. El canal de cicloadición que proponemos, es análogo al mecanismo de cicloadición de la molécula de ozono a enlaces dobles.

## 5.1. Introducción

A pesar de que la reacción del radical  $\text{NO}_3$  con hidrocarburos olefínicos es cien veces más lenta que la del radical  $\text{OH}$ , ésta es importante particularmente de noche, especialmente en atmósferas urbanas [51] en las que hay concentraciones elevadas de óxidos de nitrógeno. En general, el radical  $\text{NO}_3$  domina la química nocturna de la misma manera que el radical  $\text{OH}$  lo hace durante el día. Los productos mayoritarios en la reacción de alqueno +  $\text{NO}_3^\bullet$  en presencia de oxígeno molecular son nitratos orgánicos y compuestos carbonílicos. Se sabe que los nitratos orgánicos contribuyen significativamente a la actividad mutagénica que se observa en presencia de mezclas de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno [17].

El mecanismo y la cinética de las reacciones del radical  $\text{NO}_3$  con alquenos en fase gas han sido revisados y evaluados por Atkinson [52]. El parámetro de Arrhenius y las constantes de velocidad a temperatura ambiente están disponibles para un gran número de alquenos, cicloalquenos y dienos [52,53,54,55]. A diferencia de la energía de activación negativa que presentan muchos mecanismos de adición a enlaces dobles, la adición del radical  $\text{NO}_3$  a alquenos sigue en general un comportamiento de Arrhenius normal. De todos los datos disponibles en la literatura, solo las constantes de velocidad para el trans-2-buteno y  $\alpha$ -pineno decrecen (ligeramente) con la temperatura [54]. Las energías de activación recomendadas para la adición del radical  $\text{NO}_3$  a eteno, propeno y 1-buteno son 6.17, 2.3 y 1.88 kcal/mol respectivamente [54].

Se supone que, en el paso inicial, el radical  $\text{NO}_3$  se adiciona a uno de los átomos de carbono del enlace doble para formar un radical nitroalquil  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{ONO}_2)\text{C}^\bullet\text{R}_3\text{R}_4$  el cual, sin embargo, no ha podido ser detectado experimentalmente. De acuerdo a la

regla de Markownikoff, se espera que el electrón desapareado esté localizado en el átomo de carbono más sustituido [56].

El mecanismo de la adición del  $\text{NO}_3^\bullet$  es respaldado por el hecho de que la constante de velocidad depende del número de enlaces dobles y del grado de sustitución. El proceso se considera irreversible porque los valores de la constante de velocidad de reacción son muy similares a presiones bajas y altas [57]. Dlugokencky y Howard [57] estiman que, a temperatura ambiente, la eficiencia de las reacciones del radical  $\text{NO}_3$  + olefina es de aproximadamente 1 entre cada 100 o 1000 colisiones cinéticas. Sin embargo se observan comportamientos diferentes para diferentes moléculas: por ejemplo, el *trans*-2-buteno tiene una gráfica de Arrhenius ligeramente curva, el isopreno tiene un coeficiente de temperatura negativa y pequeña, mientras que el  $\alpha$ -pineno tiene un coeficiente de temperatura positivo y pequeño. Estos comportamientos no han sido explicados.

La velocidad de reacción de  $\text{NO}_3^\bullet$  + olefina está determinada por la velocidad de formación del aducto. Las reacciones posteriores a la aparición del aducto inicial no son bien conocidas. Los productos formados varían con la presión, pero no con la temperatura.

Por otro lado, los cálculos teóricos son útiles porque aportan evidencias que soportan mecanismos de reacción en la medida en que permiten analizar intermediarios de vidas medias cortas que no pueden ser observados experimentalmente. Sin embargo, los óxidos de nitrógeno son especialmente difíciles de calcular, y de hecho, cálculos realizados con diferentes métodos de la química cuántica a alto nivel, para determinar la simetría del radical  $\text{NO}_3$  en su estado fundamental, no han logrado llegar a una conclusión definitiva [54]. En el Capítulo 2

se describieron algunos trabajos teóricos sobre el radical  $\text{NO}_3$  y sus reacciones con alquenos a presiones y temperaturas bajas y en condiciones anaeróbicas.

En este capítulo, proponemos un mecanismo alternativo que involucra la cicloadición del radical  $\text{NO}_3$  al enlace doble del eteno. Como explican Barnes et al, [23], la reacción de  $\text{NO}_3^\bullet$  con eteno es tan lenta que no permite que los reactivos tengan una conversión satisfactoria hacia productos, haciendo casi imposible el análisis detallado de la reacción. Sin embargo, los cálculos han sido desarrollados para el eteno porque es el sistema más simple de este tipo. El mecanismo se compara con la cicloadición del ozono a un enlace doble.

Los parámetros de Arrhenius se calculan tanto para la adición abierta como para la cicloadición, y se comparan con los resultados experimentales.

## 5.2. Resultados

### 5.2.1. Puntos estacionarios

Al inicio de nuestra investigación, utilizamos el método MP2/6-31G(d,p), para estudiar la reacción de eteno +  $\text{NO}_3^\bullet$  y consideramos, al igual que muchos autores, que el mecanismo de reacción del radical nitrato involucra la adición de uno de los átomos de oxígeno del nitrato a uno de los átomos de carbono del enlace doble. Obtuvimos dos aductos diferentes, uno de ellos con el radical nitrato colocado a un ángulo de  $180^\circ$  con respecto al enlace doble (Figura 5.1. (a)), y el otro con el radical nitrato en una

posición eclipsada respecto al enlace doble (Figura 5.1. (b)). El segundo resultó ser ligeramente más estable que el primero.

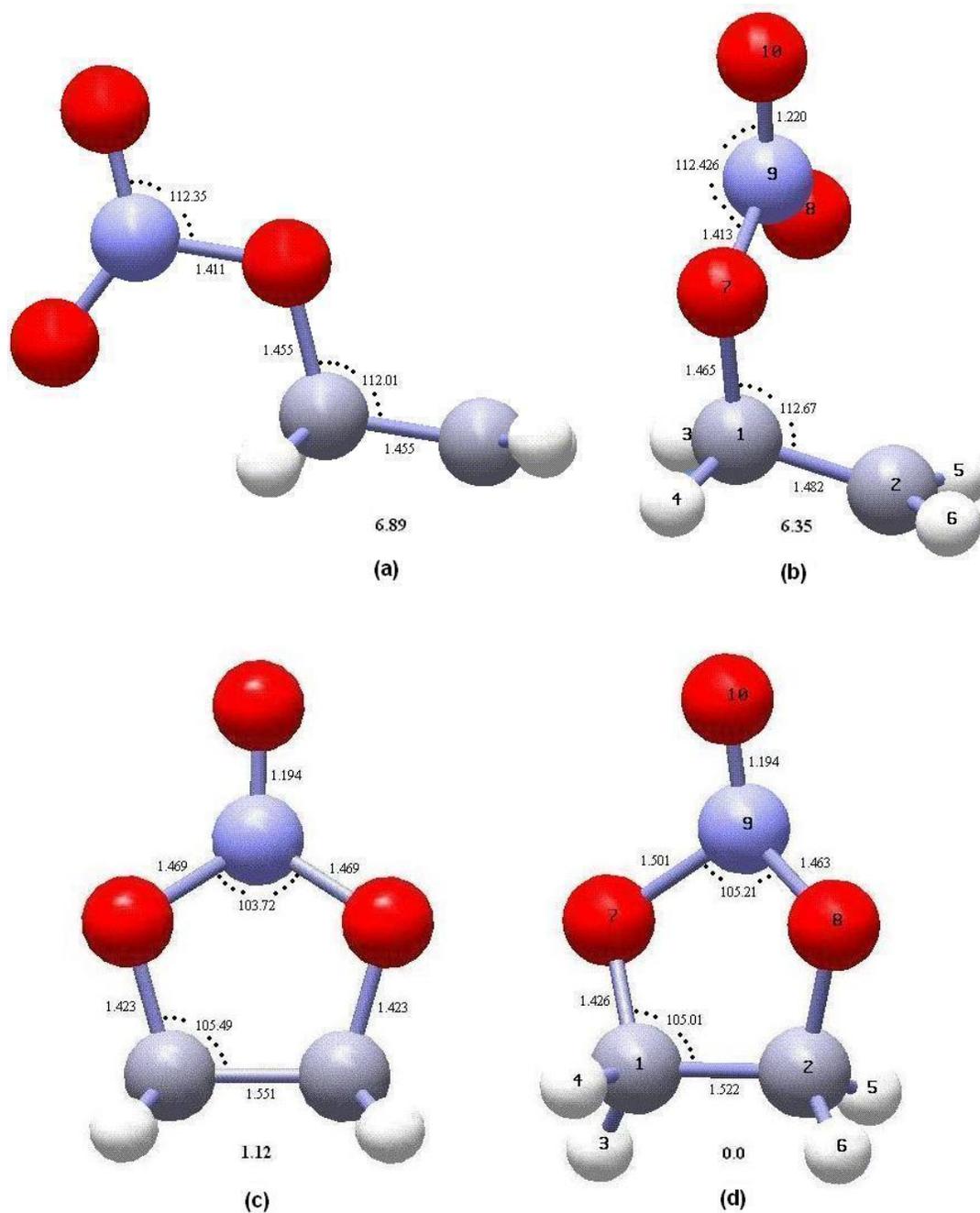


Figura 5.1. Estructuras optimizadas de los diferentes conformeros del aducto  $\text{NO}_3$ -eteno. Las energías PMP2 (en kcal/mol) relativas a la del conformero más estable (5.1. (d)) se indican debajo de cada estructura.

La estructura 5.1. (b) es muy similar a la obtenida por Pérez-Casany et al. [40]: el grupo  $\text{NO}_3$  tiene una geometría plana y está posicionado en un plano perpendicular al de la molécula de eteno. De acuerdo a lo informado anteriormente, no se encontró ninguna estructura de van der Waals estable conforme los reactivos se aproximan uno con respecto al otro.

Investigamos un gran número de canales para el acercamiento de los dos reactivos. Uno de los intentos condujo a una estructura correspondiente a un estado de transición, que a nivel PMP2 tiene una energía de 15.6 kcal/mol sobre los reactantes y que tiene una sola frecuencia negativa de  $573 \text{ cm}^{-1}$ . En esta estructura, el plano del radical  $\text{NO}_3$  bisecta el enlace  $\text{C}=\text{C}$  y uno de los átomos de oxígeno se aproxima a uno de los átomos de carbono para formar el enlace  $\text{C}-\text{O}$  (Figura 5.2. (a)).

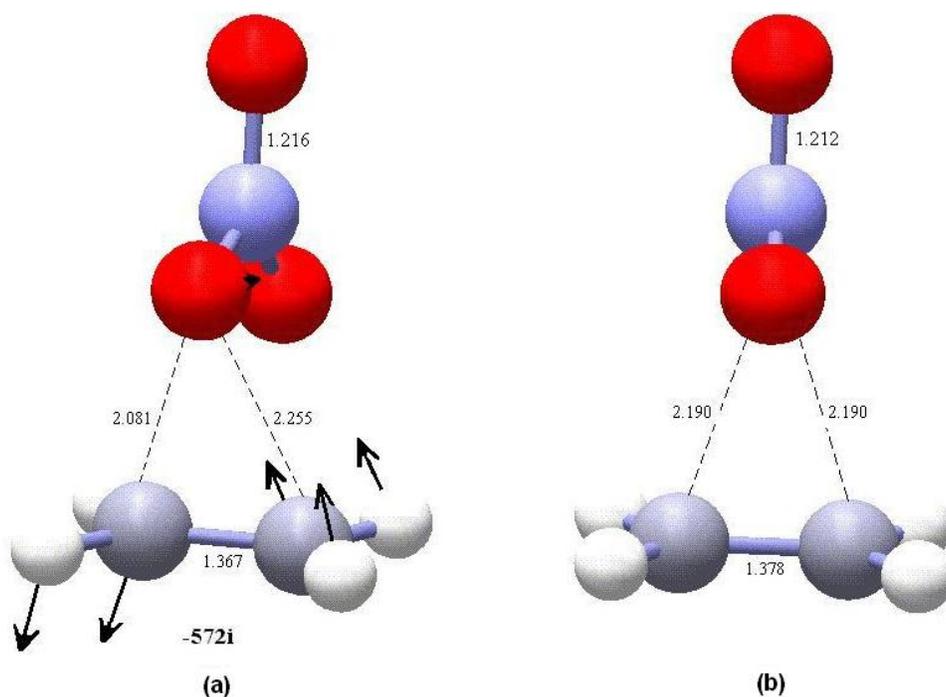


Figura 5.2. Estructuras optimizadas del estado de transición  $\text{NO}_3^\bullet$ -eteno (a) y del complejo (b) a lo largo de la ruta de reacción para formar el aducto abierto. Los principales parámetros geométricos y la frecuencia imaginaria están indicados a nivel MP2/6-31G\*\*. Las flechas indican el movimiento del vector de transición.

La estructura no es simétrica: una de las distancias C...O es más corta que la otra (2.081 y 2.255 Å). Los parámetros de las geometrías a nivel MP2/6-31G\*\* se presentan en la Tabla 5.1. La estructura es similar a la obtenida por Perez-Casany et al.[41] para el propeno usando el método B3LYP. Calculamos una estructura equivalente para el eteno y cuando se reoptimizó a nivel MP2 se obtuvo de nuevo la estructura de la Figura 5.2. (a).

Tabla 5.1. Parámetros geométricos del estado de transición para la formación del aducto abierto, determinados a nivel MP2/6-31G\*\* y B3LYP/6-31G\*\*.

| Parámetro  | MP2      | B3LYP    |
|--|----------|----------|
| $r(\text{C}_1\text{C}_2)$                        | 1.3673   | 1.3563   |
| $r(\text{C}_1\text{H}_3)$                        | 1.0800   | 1.0848   |
| $r(\text{C}_1\text{H}_4)$                        | 1.0783   | 1.0831   |
| $r(\text{C}_2\text{H}_5)$                        | 1.0789   | 1.0854   |
| $r(\text{C}_2\text{H}_6)$                        | 1.0776   | 1.0851   |
| $r(\text{O}_7\text{C}_1)$                        | 2.0813   | 2.2689   |
| $r(\text{O}_7\text{C}_2)$                        | 2.2550   | 2.7427   |
| $r(\text{N}_9\text{O}_7)$                        | 1.3113   | 1.3274   |
| $r(\text{N}_9\text{O}_8)$                        | 1.2503   | 1.2192   |
| $r(\text{O}_{10}\text{N}_9)$                     | 1.2158   | 1.2280   |
| $A(\text{H}_3\text{C}_1\text{C}_2)$              | 120.86   | 121.34   |
| $A(\text{H}_4\text{C}_1\text{C}_2)$              | 119.72   | 121.07   |
| $A(\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_1)$              | 121.11   | 121.56   |
| $A(\text{H}_6\text{C}_2\text{C}_1)$              | 119.41   | 120.99   |
| $A(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)$              | 78.68    | 94.98    |
| $A(\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1)$              | 109.86   | 113.69   |
| $A(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_7)$           | 116.08   | 112.19   |
| $A(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_8)$           | 125.56   | 127.30   |
| $A(\text{O}_8\text{N}_9\text{O}_7)$              | 118.35   | 120.50   |
| $D(\text{H}_3\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_6)$    | -178.056 | 178.755  |
| $D(\text{H}_4\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_5)$    | -178.23  | -176.847 |
| $D(\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_3)$    | -0.378   | -4.094   |
| $D(\text{H}_6\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_4)$    | 4.089    | 6.002    |
| $D(\text{O}_8\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1)$    | -13.218  | -9.637   |
| $D(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1)$ | 166.434  | 170.243  |
| $D(\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)$    | 91.496   | 89.835   |
| $D(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_8\text{O}_7)$ | -179.616 | -179.861 |

A fin de verificar que el estado de transición obtenido conecta satisfactoriamente a los reactivos con el radical aducto, realizamos un cálculo IRC al mismo nivel. Del lado de los reactivos, el IRC dió un intermediario nuevo y estable que es totalmente simétrico, con las dos distancias C...O en 2.1907 Å. Esta estructura se muestra en la Figura 5.2. (b). La energía obtenida a nivel PMP2 para este intermediario es 0.17 kcal/mol menor que la del estado de transición. Al parecer, la superficie de energía potencial es muy plana en la vecindad de las estructuras 5.2 (a) y 5.2. (b), y esto podría explicar por qué fue tan difícil obtener a nivel MP2 el estado de transición para formar el aducto abierto [40].

Durante la optimización de la estructura (5.1.(b)) se analizó la variación de la energía en función de los valores de varios ángulos de torsión, y se encontró una estructura más estable que corresponde a un ciclo simétrico de cinco miembros y que podría implicar una adición cíclica del radical NO<sub>3</sub> al enlace doble C=C (Figura 5.1. (c)). En este sistema, el electrón se encuentra localizado en el átomo de oxígeno que está fuera del ciclo. A nivel MP2, la estructura es 6.35 kcal/mol más estable que el aducto abierto en la posición eclipsada (5.1.(b)). Las energías PMP2 de los cuatro aductos, en kcal/mol, y relativas a la energía del más estable, se indican en la Figura 5.1.

## 5.2.2. Comparación con la reacción eteno + O<sub>3</sub>

Se puede observar que el aducto cíclico de la Figura 5.1. (c), tiene una semejanza obvia con el ozónido que se forma en la adición de O<sub>3</sub> a eteno [58]. La estructura  $\pi$  de NO<sub>3</sub><sup>•</sup> tiene un electrón más que el ozono, pero debido a que el electrón desapareado está localizado en el átomo de oxígeno externo, puede considerarse que no contribuye a los electrones que participan en la formación del ciclo. Entonces el proceso se podría ver como una cicloadición que cumple la regla (4q + 2) de Woodward-Hoffmann [59], en donde el radical NO<sub>3</sub> al igual que la molécula de ozono participa con cuatro electrones, en tanto que el alqueno contribuye con dos. Lo anterior se aprecia con más detalle en la Figura 5.3.

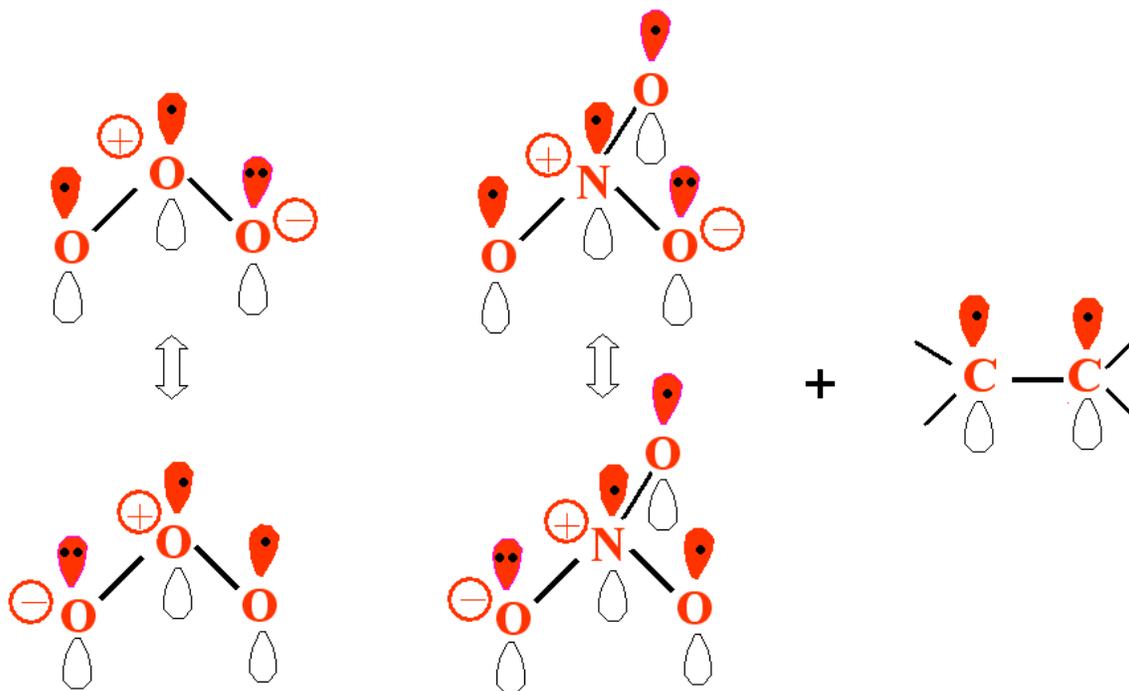


Figura 5.3. Estructuras resonantes de la molécula de ozono y del radical nitrato.

Los aductos cíclicos  $O_3$ -eteno y  $NO_3^\bullet$ -eteno se representan en la Figura 5.4, para mostrar la similitud entre ambas estructuras.

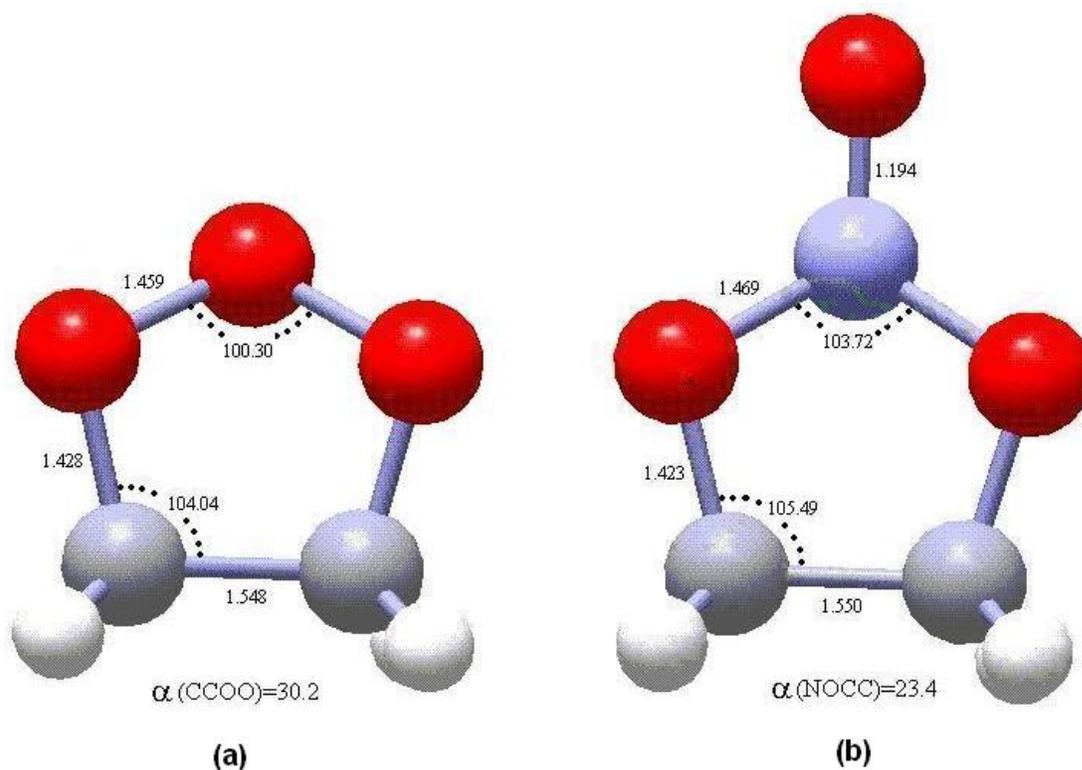


Figura 5.4. Estructuras optimizadas de los aductos cíclicos  $O_3$ -eteno (a) y  $NO_3^\bullet$ -eteno (b). Los principales parámetros geométricos están indicados a nivel MP2/6-31G\*\*.

Los principales parámetros geométricos optimizados a nivel MP2/6-31G\*\* están indicados en la Figura 5.4. Se puede notar que la geometría del eteno es prácticamente la misma en ambos aductos. El enlace C-C es de 1.55 Å, las distancias C-O difieren en menos de 0.01 Å, y los ángulos O-O-O y O-N-O solo tienen una diferencia de 3°. Además, los ángulos diedros que indican la posición de los átomos centrales O y N con

respecto a la planaridad del anillo de cinco miembros, son también muy cercanos (N-O-C-C= 23.4 y C-C-O-O=30.3).

Los parámetros geométricos para el aducto cíclico eteno + NO<sub>3</sub>• se indican en la Tabla 5.2.

El estado de transición para la formación del aducto cíclico (5.4. (b)) se obtuvo fácilmente y además, es análogo al obtenido por Anglada et al. [58] para la adición de ozono. De nueva cuenta, se pudo observar una semejanza entre los estados de transición del ozono-eteno y nitrato-eteno. Ambas estructuras calculadas a nivel MP2/6-31G\*\* se muestran en la Figura 5.5.

Tabla 5.2. Parámetros geométricos del aducto cíclico a nivel MP2/6-31G\*\* y B3LYP/6-31G\*\* (5.1. (d)).

| parámetro  | MP2      | B3LYP    |
|--|----------|----------|
| $r(\text{C}_1\text{C}_2)$                        | 1.5225   | 1.5369   |
| $r(\text{C}_1\text{H}_3)$                        | 1.0882   | 1.0943   |
| $r(\text{C}_1\text{H}_4)$                        | 1.0913   | 1.0969   |
| $r(\text{C}_2\text{H}_5)$                        | 1.0915   | 1.0967   |
| $r(\text{C}_2\text{H}_6)$                        | 1.0865   | 1.0913   |
| $r(\text{O}_7\text{C}_1)$                        | 1.4263   | 1.4215   |
| $r(\text{O}_8\text{C}_2)$                        | 1.4252   | 1.4198   |
| $r(\text{N}_9\text{O}_7)$                        | 1.5009   | 1.5207   |
| $r(\text{N}_9\text{O}_8)$                        | 1.4635   | 1.4717   |
| $r(\text{O}_{10}\text{N}_9)$                     | 1.1940   | 1.2017   |
| $A(\text{H}_3\text{C}_1\text{C}_2)$              | 112.91   | 112.11   |
| $A(\text{H}_4\text{C}_1\text{C}_2)$              | 110.92   | 111.03   |
| $A(\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_1)$              | 112.01   | 111.93   |
| $A(\text{H}_6\text{C}_2\text{C}_1)$              | 113.45   | 112.94   |
| $A(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)$              | 104.01   | 104.99   |
| $A(\text{O}_8\text{C}_2\text{C}_1)$              | 102.48   | 103.42   |
| $A(\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1)$              | 106.51   | 106.51   |
| $A(\text{N}_9\text{O}_8\text{C}_2)$              | 103.33   | 103.20   |
| $A(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_7)$           | 119.22   | 117.21   |
| $A(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_8)$           | 118.97   | 117.05   |
| $A(\text{O}_8\text{N}_9\text{O}_7)$              | 105.20   | 104.40   |
| $D(\text{H}_3\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_6)$    | -89.838  | -92.687  |
| $D(\text{H}_4\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_5)$    | 161.188  | 155.484  |
| $D(\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_3)$    | 36.424   | 32.228   |
| $D(\text{H}_6\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_4)$    | 34.925   | 30.569   |
| $D(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_6)$    | 152.708  | 148.291  |
| $D(\text{O}_8\text{C}_2\text{C}_1\text{O}_7)$    | 37.867   | 32.634   |
| $D(\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)$    | -17.512  | -9.878   |
| $D(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1)$ | -144.791 | -146.452 |
| $D(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_8\text{O}_7)$ | 136.791  | 131.402  |

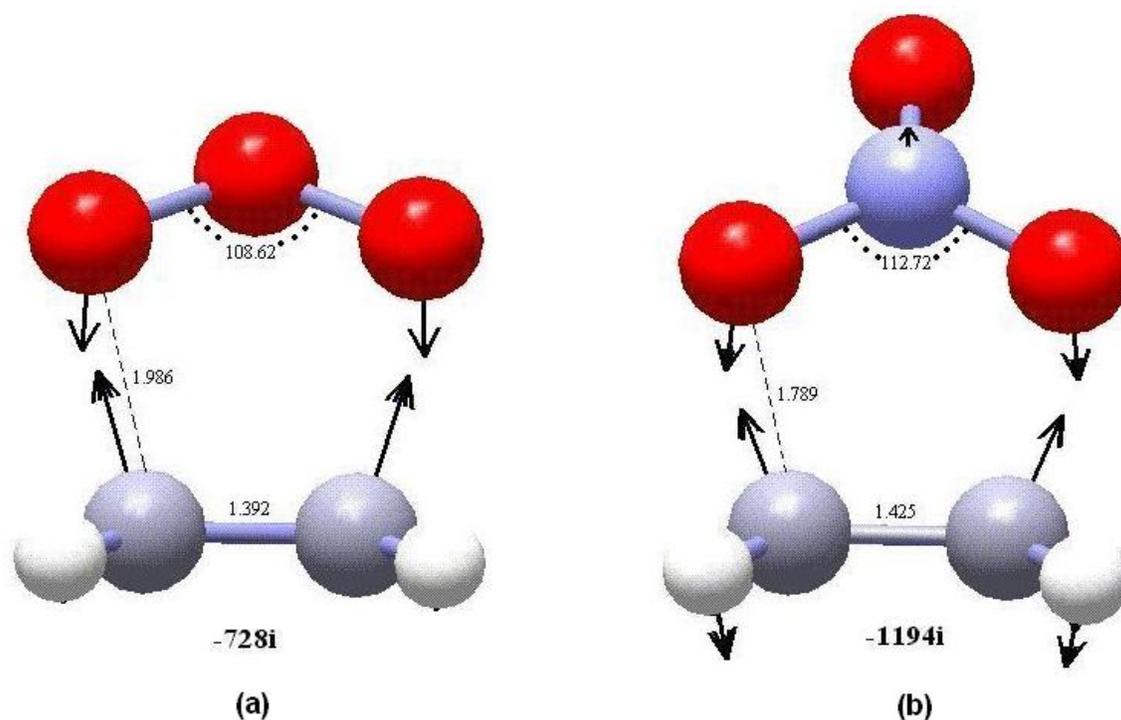


Figura 5.5. Geometrías optimizadas para los estados de transición  $O_3$ -eteno (a) y  $NO_3^\bullet$ -eteno (b). Los principales parámetros geométricos y las frecuencia imaginarias se indican a nivel MP2/6-31G\*\*. Las flechas indican el movimiento del vector de transición.

En el estado de transición  $NO_3^\bullet +$  eteno los átomos de oxígeno apuntan hacia los átomos de carbono y el radical nitrato se aproxima al eteno de manera casi paralela al plano del eteno y con las distancias C-O en 1.789 Å. En el caso de la ozonólisis, el ozono también se acerca en un plano aproximadamente paralelo al plano del eteno, pero las distancias C-O son más largas, 1.986 Å, lo cual indica un estado de transición más temprano. En ambos casos, los estados de transición ocurren más próximos a los reactivos que a los productos, pero en el caso del ozono, el enlace C=C es más corto y cercano a su valor en la molécula de eteno. Los vectores de transición demuestran

claramente que los átomos de oxígeno del ozono y del grupo nitrato, se mueven hacia los átomos de carbono (Figura 5.5). Las frecuencias imaginarias son de 728 y 1194  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Los parámetros geométricos para el estado de transición eteno +  $\text{NO}_3^\bullet$  obtenidos a nivel MP2/6-31G\*\* se presentan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros geométricos del estado de transición cíclico  $\text{NO}_3^\bullet$ -eteno a nivel MP2/6-31G\*\*.

| parámetro  | MP2      | Parámetro                              | MP2     |
|--|----------|--|---------|
| $r(\text{C}_1\text{C}_2)$                        | 1.4253   | $A(\text{H}_3\text{C}_1\text{C}_2)$    | 118.56  |
| $r(\text{C}_1\text{H}_3)$                        | 1.0804   | $A(\text{H}_4\text{C}_1\text{C}_2)$    | 118.86  |
| $r(\text{C}_1\text{H}_4)$                        | 1.0792   | $A(\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_1)$    | 118.55  |
| $r(\text{C}_2\text{H}_5)$                        | 1.0804   | $A(\text{H}_6\text{C}_2\text{C}_1)$    | 118.87  |
| $r(\text{C}_2\text{H}_6)$                        | 1.0792   | $A(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)$    | 101.62  |
| $r(\text{O}_7\text{C}_1)$                        | 1.7892   | $A(\text{O}_8\text{C}_2\text{C}_1)$    | 101.64  |
| $r(\text{O}_8\text{C}_2)$                        | 1.7892   | $A(\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1)$    | 102.90  |
| $r(\text{N}_9\text{O}_7)$                        | 1.2895   | $A(\text{N}_9\text{O}_8\text{C}_2)$    | 102.92  |
| $r(\text{N}_9\text{O}_8)$                        | 1.2895   | $A(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_8)$ | 122.84  |
| $r(\text{O}_{10}\text{N}_9)$                     | 1.2315   | $A(\text{O}_8\text{N}_9\text{O}_7)$    | 112.72  |
| $D(\text{H}_3\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_6)$    | 149.227  | $A(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_7)$ | 165.906 |
| $D(\text{H}_4\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_5)$    | -149.012 |  |         |
| $D(\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_3)$    | 0.109    |  |         |
| $D(\text{H}_6\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_4)$    | 0.105    |  |         |
| $D(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_6)$    | -104.304 |  |         |
| $D(\text{O}_8\text{C}_2\text{C}_1\text{O}_7)$    | 0.155    |  |         |
| $D(\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)$    | -23.331  |  |         |
| $D(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1)$ | -121.750 |  |         |

En la cicloadición de ozono a eteno los reactantes forman un complejo de van der Waals previo al estado de transición. Este complejo ha sido identificado usando espectroscopia de microondas, y también teóricamente usando cálculos *ab initio* MP4 [60]. Gillies et al. [60] encontraron que los datos de microondas concuerdan bien con una estructura de tipo van der Waals de simetría  $C_s$ , con los centros de masa de los planos del etileno y del ozono casi paralelos, separados por una distancia de 3.29 Å. Continuando con la analogía entre la reacción de eteno con  $\text{NO}_3^\bullet$  y  $\text{O}_3$ , se buscó un complejo de van der Waals que se formaría entre los reactivos  $\text{NO}_3^\bullet$  y eteno. Pérez-Casany et al. [40] ya habían buscado, sin éxito, ese mínimo sobre la superficie de energía potencial, a fin de explicar sus energías de activación negativas calculadas. En el presente estudio tampoco pudimos encontrar dicho complejo por lo que suponemos que no existe. En efecto, la orientación de las moléculas en los complejos de van der Waals sugiere que su formación está determinada esencialmente por las interacciones Coulómbicas a gran distancia entre dos moléculas reactantes. De hecho, por ejemplo en el complejo prereactivo formado entre el radical OH y un hidrocarburo insaturado, el átomo de H del radical OH apunta hacia los electrones  $\pi$  del enlace doble, aunque después el grupo OH tiene que girar para formar el enlace C-O en el aducto.

En el caso de la adición de ozono, esta molécula tiene un momento dipolar neto de 0.6 D, calculado a nivel MP2, y una carga de -0.1 en los átomos de oxígeno de los extremos. Estos oxígenos son atraídos por los átomos de hidrógeno levemente positivos del eteno, en tanto que el átomo de oxígeno central es atraído hacia el enlace  $\pi$  carbono-carbono. El complejo tiene una energía de enlace de solo 0.7 kcal/mol. El radical  $\text{NO}_3$  en su conformación  $D_{3h}$  no tiene un momento dipolar neto, de tal forma que si ocurriera una ligera deformación del radical  $\text{NO}_3$  cuando éste se aproxima al eteno, la energía de enlace del complejo de van der Waals sería tan pequeña que no se observaría.

Como se indicó en el Capítulo 2, la posibilidad de un mecanismo de cicloadición en la adición del radical  $\text{NO}_3$  a alquenos ha sido considerada por diversos autores. Sin embargo, las evidencias no son claras como en el caso de ozono. Los parámetros de Arrhenius experimentales para la adición de  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NO}_3^\bullet$  y  $\text{O}_3$  a eteno, recomendados por Atkinson [52] se indican en la Tabla 5.4. La comparación de los factores pre-exponenciales entre las tres reacciones muestran que el factor  $A$  de  $\text{NO}_3^\bullet$  es intermedio entre los otros dos, lo cual podría indicar una competencia entre el canal abierto y la cicloadición. El peso relativo de los dos canales podría depender del alqueno.

Entonces, a raíz de la posible competencia, la pregunta que surge inmediatamente es; ¿cómo se compara en energía el canal de cicloadición con el correspondiente canal para la formación del aducto abierto? Se espera que el factor pre-exponencial de Arrhenius sea mucho más pequeño en la cicloadición.

Tabla 5.4. Constantes de velocidad  $k$  (en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) a 298 K y parámetros de Arrhenius  $k = Ae^{-B/T}$  ( $A$  en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $B$  en K) para la reacción en fase gas de eteno con  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NO}_3^\bullet$  y  $\text{O}_3$ .

|     | $\text{OH}^\bullet$    | $\text{NO}_3^\bullet$  | $\text{O}_3$           |
|-----|------------------------|------------------------|------------------------|
| $K$ | $8.52 \times 10^{-12}$ | $2.05 \times 10^{-16}$ | $1.59 \times 10^{-18}$ |
| $A$ | $1.96 \times 10^{-12}$ | $3.64 \times 10^{-13}$ | $9.14 \times 10^{-15}$ |
| $B$ | -438                   | 3000                   | 2580                   |

Los cálculos indican que la energía de activación PMP2 correspondiente al estado de transición cíclico (19.7 kcal/mol) es menor que la de la adición abierta (21.5 kcal/mol). Se puede notar que ambas energías son demasiado grandes si se comparan con los valores experimentales (5.71-6.21 kcal/mol) [55]. Por consecuencia hubo que probar otros métodos en un esfuerzo por tratar de reproducir los valores de las barreras de energía. Las geometrías de los reactantes y de los estados de transición para los dos canales de adición se reoptimizaron con una base mayor (6-311G\*\*) y las frecuencias se calcularon al mismo nivel. El cambio de la base no representó una gran diferencia en el tamaño de las barreras, aunque resultaron ser aún más grandes, 22.4 kcal/mol y 22.0 kcal/mol para los canales cíclico y abierto respectivamente.

Con el método CCSD(T) a las geometrías MP2/6-31G\*\* y con la base 6-311G\* se obtuvieron valores mucho más cercanos al valor experimental: 9.5 kcal/mol y 12.7 kcal/mol para la cicloadición y la adición abierta, respectivamente.

La búsqueda de los estados de transición con el método B3LYP/6-31G\*\*, solo resultó exitosa para el canal de adición abierta. En este caso, la energía de activación es  $E_a(\text{abierta}) = -0.37$  kcal/mol. La aparición de barreras negativas es bastante común con este método y no tiene realidad física. Este valor es análogo al obtenido por Pérez-Casany et al. [40] para una serie de alquenos. Por lo que respecta al canal de cicloadición, encontramos una estructura con dos frecuencias imaginarias alrededor de  $-400$   $\text{cm}^{-1}$ , una de ellas correspondiente al acercamiento simultáneo de los átomos de oxígeno a los átomos de carbono, y la otra a una oscilación del grupo nitrato entre los dos átomos de carbono. La refinación de esta estructura llevó eventualmente a un estado de transición que conecta los aductos de adición abierta en uno y otro carbono. Con este método no fue posible encontrar un estado de transición cíclico.

### 5.2.3. Formación del aducto cíclico a partir del aducto abierto

El aducto cíclico puede, en principio, formarse a partir del aducto abierto por la rotación del grupo nitro y el acortamiento de la distancia C...O. De hecho, Pérez-Casany et al. [40] proponen este mecanismo para explicar la formación de algunos aldehídos simples. Sin embargo, la barrera del estado de transición que separa estas dos formas isoméricas, tiene una energía muy grande. Por ejemplo, para el propeno, la energía calculada con el método B3LYP por estos autores es de 15.7 kcal/mol. Si uno toma en consideración que en general el método B3LYP tiende a desestimar el tamaño de la barrera, es evidente que esta reacción no puede ocurrir. Sin embargo, la formación del aducto cíclico es un paso esencial en la reacción en atmósfera inerte, y es la única vía para obtener los productos que se observan experimentalmente.

A fin de verificar el valor de la energía de la barrera para la transición entre el aducto abierto y el ciclo del eteno, se calculó el estado de transición correspondiente utilizando varios métodos. Con B3LYP/6-31G\*\* el resultado es de 16.5 kcal/mol, con MP2/6-31G\*\* de 30.1 kcal/mol, mientras que a nivel CCSD(T)/6-311G\*\*//MP2/6-31G\*\* la energía es de 24.4 kcal/mol. La geometría, el vector de transición y los parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* del estado de transición se indican en la Figura 5.6, y en la Tabla 5.5.

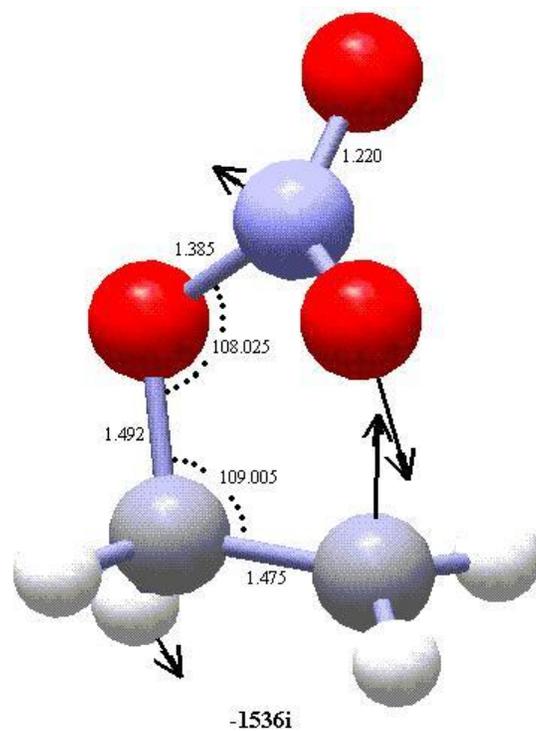


Figura 5.6. Geometría optimizada del estado de transición que conecta el aducto abierto con el aducto cíclico. Los principales parámetros geométricos y la frecuencia imaginaria reportados en la figura fueron obtenidos a nivel MP2/6-31G\*\*. Las flechas indican el movimiento del vector de transición.

Tabla 5.5. Parámetros geométricos del estado de transición que conecta al aducto cíclico con el aducto abierto a nivel MP2/6-31G\*\* y B3LYP/6-31G\*\*.

| parámetro  | MP2      | B3LYP    |
|--|----------|----------|
| $r(\text{C}_1\text{C}_2)$                        | 1.4753   | 1.4853   |
| $r(\text{C}_1\text{H}_3)$                        | 1.0869   | 1.0934   |
| $r(\text{C}_1\text{H}_4)$                        | 1.0876   | 1.0944   |
| $r(\text{C}_2\text{H}_5)$                        | 1.0765   | 1.0822   |
| $r(\text{C}_2\text{H}_6)$                        | 1.0798   | 1.0851   |
| $r(\text{O}_7\text{C}_1)$                        | 1.4922   | 1.4659   |
| $r(\text{O}_8\text{C}_2)$                        | 1.9087   | 1.9641   |
| $r(\text{N}_9\text{O}_7)$                        | 1.3853   | 1.4149   |
| $r(\text{N}_9\text{O}_8)$                        | 1.2320   | 1.2713   |
| $r(\text{O}_{10}\text{N}_9)$                     | 1.2202   | 1.2238   |
| $A(\text{H}_3\text{C}_1\text{C}_2)$              | 112.02   | 111.54   |
| $A(\text{H}_4\text{C}_1\text{C}_2)$              | 114.46   | 113.43   |
| $A(\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_1)$              | 119.93   | 119.71   |
| $A(\text{H}_6\text{C}_2\text{C}_1)$              | 119.03   | 119.15   |
| $A(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)$              | 109.00   | 109.80   |
| $A(\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1)$              | 108.02   | 108.95   |
| $A(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_7)$           | 116.12   | 116.48   |
| $A(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_8)$           | 130.32   | 128.07   |
| $A(\text{O}_8\text{N}_9\text{O}_7)$              | 111.46   | 111.72   |
| $D(\text{H}_3\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_6)$    | 172.406  | 174.191  |
| $D(\text{H}_4\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_5)$    | -112.726 | -107.663 |
| $D(\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_3)$    | 14.848   | 17.015   |
| $D(\text{H}_6\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_4)$    | 44.831   | 49.511   |
| $D(\text{O}_8\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1)$    | -18.582  | -14.919  |
| $D(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1)$ | 146.742  | 145.132  |
| $D(\text{N}_9\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)$    | -21.258  | -25.227  |
| $D(\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_8\text{O}_7)$ | -162.641 | -157.175 |

## 5.2.4. Resumen de energías calculadas

Las energías totales calculadas (en hartrees) para la reacción inicial eteno + NO<sub>3</sub><sup>•</sup> a nivel PMP2/6-31G\*\*, PMP2/6-311G\*\*, CCSD(T)/6-311G\*\*//MP2/6-31G\*\* y B3LYP/6-31G\*\* se reportan en la Tabla 5.6. También se indican las correcciones por la energía del punto cero y por la energía térmica al mismo nivel.

Tabla 5.6. Energía total, ZPE, y TCE a 298 K (en hartrees) de los reactantes, estados de transición y aductos en la reacción NO<sub>3</sub><sup>•</sup> + eteno. Los resultados MP2/6-31G\*\* y B3LYP/6-31G\*\* corresponden a la optimización total de geometrías. Las energías CCSD(T) son energías puntuales obtenidas con la base 6-311G\*\* a la geometría MP2/6-31G\*\*.

|                              | PMP2/6-31G** |                        | energía<br>CCSD(T) | B3LYP/6-31G** |                        |
|------------------------------|--------------|------------------------|--------------------|---------------|------------------------|
|                              | energía      | ZPE (TCE)              |                    | energía       | ZPE (TCE)              |
| Eteno                        | -78.317282   | 0.052348<br>(0.055384) | -78.383805         | -78.59380     | 0.051124<br>(0.054166) |
| NO <sub>3</sub> <sup>•</sup> | -279.530191  | 0.018176<br>(0.070524) | -279.665745        | -280.216801   | 0.010684<br>(0.014708) |
| TSabierto                    | -357.822519  | 0.079786<br>(0.085346) | -357.958864        | -358.815621   | 0.066120<br>(0.07857)  |
| TSciclo                      | -357.819056  | 0.073571<br>(0.078456) | -357.963894        |               |                        |
| Aducto abierto               | -357.866907  | 0.070126<br>(0.076544) | -358.082774        | -358.839961   | 0.068167<br>(0.074698) |
| Aducto ciclo                 | -357.877039  | 0.074042<br>(0.079172) | -358.099674        | -358.862634   | 0.071194<br>(0.076570) |
| TSabierto-ciclo              | -357.819765  | 0.070965<br>(0.076000) | -358.044802        | -358.813781   | 0.068190<br>(0.073420) |

La contaminación de espín es significativa solo en los estados de transición. El valor de  $\langle S^2 \rangle$  antes de la proyección es de entre 0.8 a 1 y se reduce a 0.75 después de la proyección del cuarteto. Con el método B3LYP no hay contaminación de espín.

Las energías de activación, y la corrección ZPE junto con los valores experimentales se indican en kcal/mol, en la Tabla 5.7. La energía de activación del estado de transición que conecta al aducto cíclico con el abierto incluyendo la corrección ZPE también se reporta en la Tabla 5.7. Los valores muy grandes obtenidos en todo los niveles de cálculo sugieren que esta ruta no es energéticamente favorecida.

Tabla 5.7. Energías de activación (en kcal/mol) calculadas con diferentes métodos y bases para la reacción  $\text{NO}_3^\bullet + \text{eteno}$ . Los resultados PMP2/6-31G\*\*, PMP2/6-311G\*\* y B3LYP/6-31G\*\* incluyen la corrección del punto cero al nivel correspondiente. Para el punto simple CCSD(T), las correcciones por el punto cero vibracional se calculan a nivel MP2/6-31G\*\*.

|                       | $\text{TS}_{\text{abierto}}$ | $\text{TS}_{\text{ciclo}}$ | $\text{TS}_{\text{abierto-ciclo}}$ |
|-----------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| PMP2/6-31G**          | 21.47                        | 19.74                      | 30.11                              |
| PMP2/6-311G**         | 22.35                        | 21.94                      |                                    |
| CCSD(T)/6-311G** (SP) | 12.65                        | 9.49                       | 24.36                              |
| B3LYP/6-31G**         | -0.37                        |                            | 16.44                              |
| <b>Experimental</b>   |                              | (5.72-6.21)                |                                    |

Las energías de reacción ( $E_P - E_R$ ) a 298 K, tanto para la ruta A como B, con todos los métodos empleados, se reportan en la Tabla 5.8. Se ha incluido la corrección TCE (Thermal Corection to Energy) en las diferencias de la energía. El aducto cíclico es siempre mucho más estable que el aducto abierto. De hecho, a nivel B3LYP, el aducto cíclico es 13 kcal/mol más estable que el aducto abierto.

Tabla 5.8. Energías de reacción (en kcal/mol) a 298 K para la reacción  $\text{NO}_3^\bullet + \text{eteno}$ . Los resultados MP2 y B3LYP incluyen la TCE a los niveles correspondientes. Para el punto simple CCSD(T), la corrección TCE es la que se obtuvo a nivel MP2/6-31G\*\*.

|                       | $\Delta H_{\text{abierto}}$ | $\Delta H_{\text{ciclo}}$ | $\Delta H_{\text{abierto-ciclo}}$ |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| PMP2/6-31G**          | -12.31                      | -17.02                    | -4.71                             |
| CCSD(T)/6-311G** (SP) | -20.97                      | -29.92                    | -8.95                             |
| B3LYP/6-31G**         | -14.73                      | -27.78                    | -13.05                            |

### 5.2.5. Cinética

Los factores pre-exponenciales para los canales cíclico y abierto se calcularon con las funciones de partición derivadas de los cálculos de frecuencia MP2. Los valores de  $A$  obtenidos son:  $7.55 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para el canal abierto, y  $3.03 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para la cicloadición. El cálculo de las frecuencias con la base 6-311G\*\* muestra resultados similares:  $7.16 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $2.99 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivamente.

El valor experimental recomendado por Atkinson [52] es de  $1.99 \times 10^9$  en las mismas unidades. Es interesante notar que, para esta reacción, el factor pre-exponencial del canal abierto no es mucho más grande que el de la cicloadición. Si se analiza la estructura del estado de transición abierto (Figura 5.2), se observa que, al igual que en la cicloadición, la geometría de aproximación del radical  $\text{NO}_3$  está restringida, y que el radical nitrato llega sobre el enlace doble en un plano perpendicular al plano del eteno con solo uno de los átomos de oxígeno apuntando a un átomo de carbono. Se ensayaron múltiples formas de acercamiento. De tal manera que tanto en la adición abierta como en la cíclica, el radical nitrato solo puede

aproximarse por arriba o por abajo del enlace doble del eteno. Pero además, en la adición abierta el nitrato puede aproximarse a cualquiera de los dos carbonos, con lo cual es de esperarse que el factor preexponencial sea por lo menos dos veces mayor. La mayor flexibilidad del acercamiento por el canal abierto explica entonces el factor de 20 entre los valores de  $A$  para adición abierta y la cicloadición.

Considerando entonces tanto el factor pre-exponencial como la energía de activación, se puede esperar que la diferencia en energía entre los estados de transición de los canales A y B se compense con la diferencia en los valores de  $A$ , de tal forma que las constantes de velocidad por ambos caminos sean comparables.

Las cantidades necesarias para el cálculo de los factores pre-exponenciales para las rutas A y B utilizando las funciones de partición obtenidas con diferentes métodos se indican en la Tabla 5.9.

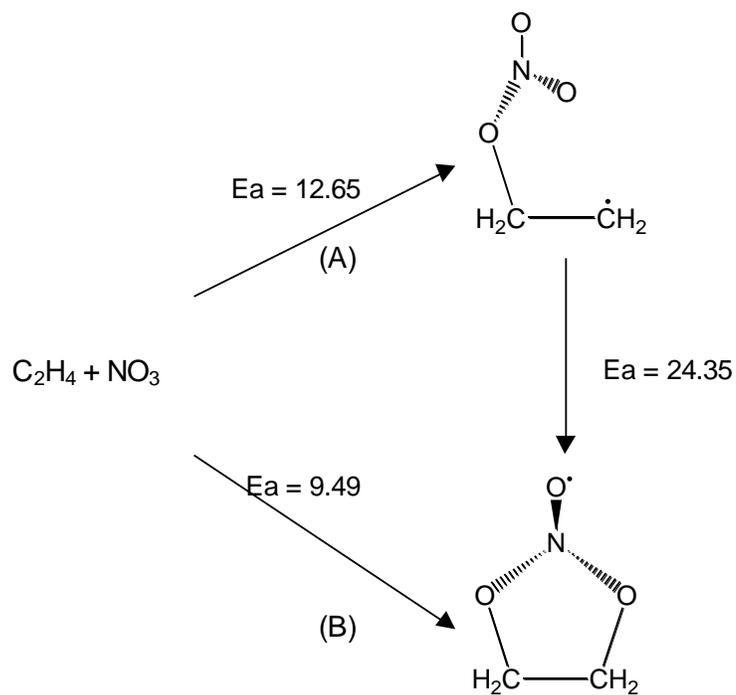
Tabla 5.9. Funciones de partición  $Q$  y factores pre-exponenciales  $A$  (en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) para las rutas A y B en la reacción de adición  $\text{NO}_3^\bullet + \text{eteno}$ , los otros valores han sido obtenidos de la salida de Gaussian 98.

|                    | Método                  |                         |                         |                         |                       |                       |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                    | MP2/6-31G**             |                         | MP2/6-311G**            |                         | B3LYP/6-31G**         |                       |
|                    | ruta A                  | ruta B                  | ruta A                  | ruta B                  | ruta A                | ruta B                |
| $Q_{\text{NO}_3}$  | $1.7732 \times 10^{11}$ | $1.7732 \times 10^{11}$ | $1.7075 \times 10^{11}$ | $1.7075 \times 10^{11}$ | $4.01 \times 10^{11}$ | $4.01 \times 10^{11}$ |
| $Q_{\text{eteno}}$ | $3.9788 \times 10^9$    | $3.9788 \times 10^9$    | $4.0351 \times 10^9$    | $4.0351 \times 10^9$    | $3.9934 \times 10^9$  | $3.9934 \times 10^9$  |
| $Q_{\text{TS}}$    | $5.6867 \times 10^{13}$ | $3.0065 \times 10^{13}$ | $5.9903 \times 10^{13}$ | $2.8802 \times 10^{13}$ | $6.24 \times 10^{14}$ |                       |
| $A$                | $7.55 \times 10^7$      | $3.03 \times 10^6$      | $7.16 \times 10^7$      | $2.99 \times 10^6$      | $1.21 \times 10^8$    |                       |

Usando la energía de activación CCSD(T) y las funciones de partición de los cálculos de frecuencia MP2/6-31G\*\* en la expresión de Arrhenius, los valores obtenidos de las constantes de velocidad son de 0.04 y 0.33 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para los canales A y B respectivamente. Desgraciadamente los valores anteriores difieren en varios órdenes de magnitud de los valores experimentales, lo cual es normal en este caso pues, cualquier error en la energía de activación, al ser introducido en la exponencial de la expresión de Arrhenius, produce errores muy grandes en los coeficientes de velocidad. Estos resultados se presentan aquí a fin de mostrar que los coeficientes de velocidad de reacción son comparables por los dos caminos.

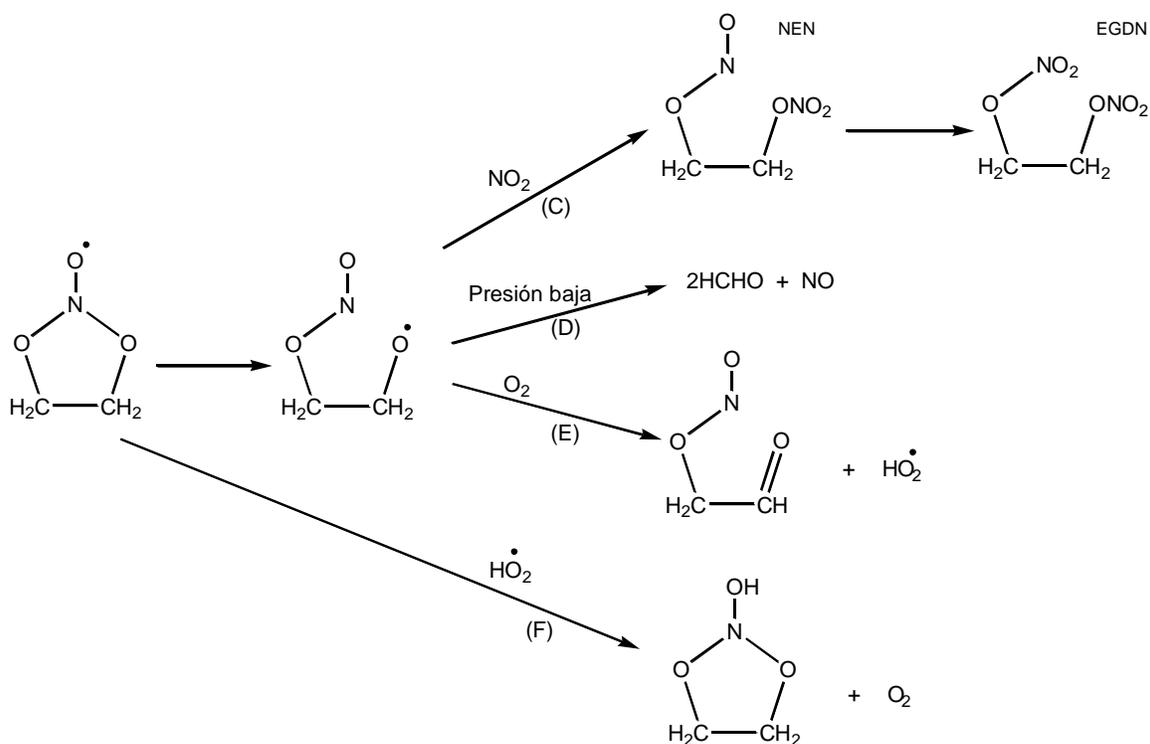
### 5.2.6. Mecanismo propuesto

Con base en la evidencia anterior proponemos el siguiente mecanismo para la adición del radical NO<sub>3</sub> a eteno (Esquema 5.1). Los números indicados sobre las flechas son las energías de activación CCSD(T) en kcal/mol. En este mecanismo la reacción puede ocurrir ya sea por la adición a uno de los átomos de carbono (ruta A), o por cicloadición (ruta B). A pesar de que el factor de frecuencia en la ruta B es más pequeño que en la ruta A, su contribución podría ser significativa porque la energía de su estado de transición es menor que el de la ruta A. Además, el camino alternativo que involucra la formación del aducto cíclico a partir del aducto abierto, implica un proceso de isomerización con una barrera demasiado alta para ser factible.



Esquema 5.1. Mecanismo propuesto para la reacción eteno +  $NO_3^\bullet$

Una vez que se forman los aductos correspondientes a la adición abierta y a la cicloadición, el camino que siguen depende de la presión y de si hay o no oxígeno. Las cuatro rutas propuestas se muestran en el Esquema 5.2.



Esquema 5.2. Rutas propuestas en diferentes condiciones

Las rutas C y D ocurren en ausencia de oxígeno molecular. Si hay  $\text{NO}_2^\bullet$  (ruta C), se forma nitroxietil nitrato NEN. En el caso del propeno, Bandow et al. [18] han demostrado que el nitroxipropil nitrato, o NPN, desaparece conforme se forma el PGDN. Según el mecanismo propuesto por Pérez-Casany et al. [41] para la reacción a presiones bajas y en atmósfera inerte, en el caso de alquenos mayores, el aducto cíclico se rompe (ruta D) para formar  $\text{NO}^\bullet$  y dos moléculas de aldehído (formaldehído en el caso del eteno). En ausencia de oxígeno, estos productos solamente pueden ser obtenidos vía el aducto cíclico.

En presencia de oxígeno (ruta E), se obtienen compuestos nitrocarbonilos y aldehídos.

La reacción con el radical HO<sub>2</sub> (ruta F) da lugar a la formación de un compuesto cíclico muy estable. La energía de reacción para la ruta F calculada a nivel MP2/6-31G\*\* es de 103 kcal/mol.

### 5.3. Conclusión

En esta etapa del trabajo se estudió la reacción de adición del radical NO<sub>3</sub> a eteno utilizando diversos métodos de la química cuántica. Además del mecanismo de adición del radical nitrato a uno de los átomos de carbono del enlace doble, se encontró que se puede llevar a cabo de manera paralela, la cicloadición del radical nitrato. La barrera de activación correspondiente a la cicloadición es más baja que la de la adición abierta, compensando de esa manera el menor factor de frecuencia de la cicloadición.

Los resultados obtenidos con los cálculos a nivel CCSD(T)/6-311G\*\*//MP2/6-31G\*\* para las barreras de energía concuerdan bien con los valores experimentales. Los parámetros de Arrhenius también fueron determinados.

En la cicloadición propuesta se forma un radical aducto muy estable, semejante al ozónido primario obtenido en la adición de O<sub>3</sub> a eteno. De hecho, con el electrón desapareado localizado fuera del sistema del anillo, la cicloadición NO<sub>3</sub>• +

eteno cumple la regla  $(4q + 2)$  de Woodward-Hoffmann [59]. El aducto cíclico formado es al menos 6 kcal/mol más estable que el aducto abierto.

No se pudo encontrar un complejo van der Waals antes del estado de transición, y esto se puede explicar en términos de que el radical  $\text{NO}_3$  en su conformación  $D_{3h}$  no tiene momento dipolar.

La diferencia en energía entre los estado de transición cíclico y abierto varía con el método de cálculo empleado. Con cualquiera de los métodos MP2 o CCSD(T), la diferencia es de alrededor de 3 kcal/mol, a favor de la formación del aducto cíclico. Se encuentra que las constantes de velocidad para los dos canales son similares.

## Capítulo 6

# Investigación del mecanismo de adición del radical NO<sub>3</sub> a olefinas

## INVESTIGACIÓN DEL MECANISMO DE ADICIÓN DEL RADICAL NO<sub>3</sub> A OLEFINAS

En el capítulo anterior, propusimos un canal alternativo para la reacción de adición del radical NO<sub>3</sub> al eteno que involucra una cicloadición de NO<sub>3</sub><sup>•</sup> al enlace doble. Sugerimos también que este mecanismo podría ocurrir de forma paralela al de la adición a uno de los átomos de carbono del enlace doble (adición abierta). A fin de verificar la propuesta, en este capítulo se extienden los cálculos a una serie de alquenos usando el método CCSD(T)/6-311G\*\*//MP2/6-31G\*\*. En el caso del canal abierto, se calculan los estados de transición para la adición Markownikoff y anti-Markownikoff. En todos los casos, la barrera de energía para la adición anti-Markownikoff resulta ser más alta que la adición Markownikoff. Las barreras de energía calculadas para la cicloadición son siempre más pequeñas que las correspondientes para los canales abiertos. Se obtiene una buena correlación al graficar las energías calculadas de los estados de transición contra las energías de activación experimentales. Dentro de toda la gama de alquenos estudiada, el isopreno (dieno) es el único dato que no sigue la tendencia general, lo que sugiere que la reacción con los dienos sigue un mecanismo diferente. Encontramos que, en presencia

de oxígeno, la ciclo adición produce compuestos nitrosooxicarbonilos, mientras que la adición abierta produce compuestos nitrooxicarbonilos. Proponemos que una mejor identificación de la naturaleza de estos productos podría ser utilizada para elucidar el mecanismo del paso inicial de la reacción.

## 6.1. Introducción

En el capítulo anterior, la obtención de una estructura muy estable para el aducto cíclico  $\text{NO}_3$ -eteno, y sobre todo, la del estado de transición correspondiente a su formación, nos llevó a plantear la posibilidad de una competencia entre la adición comúnmente aceptada (camino A) y la cicloadición (camino B), como se indica en el Esquema 5.1.

La posibilidad de la cicloadición de  $\text{NO}_3^\bullet$  a olefinas ya había sido contemplada como una posibilidad en base a datos experimentales (Atkinson [61] y Canosa-Mas et al. [62]), pero se descartó porque las regresiones lineales no fueron concluyentes. En efecto, de acuerdo a Atkinson [61], las constantes de velocidad para la reacción de  $\text{OH}^\bullet$  + alquenos correlacionan bien con las reacciones  $\text{O}(^3\text{P})$  + alqueno, poco con las de  $\text{NO}_3^\bullet$  + alquenos y mal con las de  $\text{O}_3$  + alqueno, lo cual refleja diferencias entre los mecanismos de reacción. Está claro que  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{O}(^3\text{P})$  se adicionan a un solo átomo de C, y que la reacción de  $\text{O}_3$  procede por cicloadición. La situación del  $\text{NO}_3^\bullet$  es intermedia. Canosa-Mas et al. representaron el logaritmo de las constantes de velocidad para  $\text{NO}_3^\bullet$  + alqueno con respecto a  $\text{O}_3$  + alqueno para una serie de alquenos y dienos, pero no encontraron una correlación clara [62]. Sin embargo, Japar y Niki et

al. [63] compararon las reactividades de  $O(^3P)$ ,  $NO_3^\bullet$  y  $O_3$  con una serie de alquenos y encontraron que, aunque el valor de las constantes para  $NO_3$  es  $10^2$ - $10^4$  más grande que para el ozono, la tendencia general es la misma para ambos conjuntos de constantes de velocidad. Los valores de las constantes de velocidad a 298 K para una serie de alquenos y dienos con  $OH^\bullet$ ,  $O(^3P)$ ,  $NO_3^\bullet$  y  $O_3$  se presentan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Constantes de velocidad  $k$  a 298 K (en  $cm^3$  molécula $^{-1}$  s $^{-1}$ ) para reacciones en fase gas de algunos alquenos con  $OH^\bullet$ ,  $O(^3P)$ ,  $O_3$  y  $NO_3^\bullet$ .

| Molécula               | $OH^\bullet$<br>$\times 10^{-12}$ | $O(^3P)$<br>$\times 10^{-12}$ | $O_3$<br>$\times 10^{-18}$ | $NO_3^\bullet$<br>$\times 10^{-16}$ |
|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Eteno                  | 8.52                              | 0.73                          | 1.59                       | 2.05                                |
| Propeno                | 26.3                              | 4.00                          | 10.1                       | 94.9                                |
| 1-Buteno               | 31.4                              | 4.15                          | 9.64                       | 121                                 |
| <i>cis</i> -2-buteno   | 56.0                              | 17.6                          | 125                        | 3500                                |
| <i>Trans</i> -2-buteno | 64.0                              | 21.8                          | 190                        | 3900                                |
| Isobuteno              | 51.4                              | 16.9                          | 11.3                       | 3320                                |
| 2-metil-2-buteno       | 86.9                              | 51.0                          | 403                        | 9370                                |
| 2,3-dimetil-2-buteno   | 110.0                             | 76.4                          | 1130                       | 57200                               |
| Isopreno               | 101.0                             | 35.0                          | 12.8                       | 6780                                |

En el presente capítulo, hemos extendido el trabajo anterior a una serie de alquenos, a fin de verificar si la misma competencia entre los dos caminos, se presenta en alquenos con más de dos átomos de carbono. El peso relativo de ambas rutas podría explicar las diferencias entre las cantidades de productos finales (aldehídos, cetonas, productos nitrados) observadas por Barnes et al. [23] y por Hjorth et al. [25] en una serie de alquenos sustituidos. A la luz del mecanismo dual propuesto, discutiremos la formación de los diferentes productos observados para alquenos e isopreno. Las

reacciones de adición de  $\text{NO}_3^\bullet$  se estudiaron para la siguiente serie de compuestos: propeno, 1-buteno, *trans*-2-buteno, isobuteno, 2-metil-2-buteno y 2,3-dimetil-2-buteno. Además, hemos calculado a nivel MP2/6-31G\*\* el camino de reacción para la adición de  $\text{NO}_3^\bullet$  a isopreno a fin de comparar nuestros resultados con la tendencia experimental observada por Canosa-Mas et al. [62]. Las energías de activación se obtuvieron para los canales cíclico y abierto, tomando en cuenta la posibilidad de adición Markownikoff y anti-Markownikoff.

## 6.2. Resultados

### 6.2.1. Eteno + $\text{NO}_3^\bullet$

En una primera etapa se investigaron otros métodos de cálculo del estado de transición  $\text{NO}_3^\bullet$  + eteno, a fin de encontrar el método más adecuado para reproducir la energía de activación de este sistema y posteriormente usar el mismo método para la reacción con la serie de alquenos.

Se utilizaron varios métodos y conjunto de bases para calcular las energías de los estados de transición cíclico y abierto. Las correspondientes energías de activación ( $E_a$ ) se muestran en la Tabla 6.2. Se incluye la corrección a la energía de vibración del punto cero calculada al mismo nivel. Los resultados MP2 han sido obtenidos usando el valor de la energía proyectada con el fin de eliminar la contribución del cuarteto en las funciones de onda dobles. Por este método, la energía de activación del canal

cíclico es más pequeña que la del canal abierto. El incremento en la base, reduce la diferencia entre las barreras de los dos canales.

Tabla 6.2. Energía de activación (en kcal/mol) obtenidas con diferentes métodos y bases para la reacción  $\text{NO}_3^\bullet + \text{eteno}$ . El valor experimental es de 5.71-6.21 kcal/mol.

| Método                           | Ciclo | Abierto |
|----------------------------------|-------|---------|
| PMP2/6-31G**                     | 19.7  | 21.5    |
| PMP2/6-311G**                    | 22.4  | 21.9    |
| PMP2/6-311++G**                  | 21.1  | 21.7    |
| CCSD(T)/6-311G**//MP2/6-31G**    | 9.5   | 12.7    |
| CCSD(T)/ccpVTZ//MP2/6-31G**      | 5.7   | 10.7    |
| QCISD(T)/6-31G*//MP2/6-31G**     | 7.7   | 11.1    |
| QCISD(T)/6-31G**//MP2/6-31G**    | 8.3   | 11.4    |
| QCISD(T)/6-311++G**//MP2/6-31G** | 8.9   | 10.8    |

Las geometrías optimizadas a nivel MP2/6-31G\*\* se utilizaron para recalculas las energías de activación usando los métodos MP4, CCSD(T) y QCISD(T) con varios conjuntos de bases. De nueva cuenta, las barreras del canal cíclico son siempre considerablemente más pequeñas que las del canal abierto y esta diferencia comienza a ser cada vez más pequeño conforme se incrementa el tamaño de la base. La mejor concordancia con las energías de activación experimentales de 5.71-6.21 kcal/mol es la que se obtiene con el método CCSD(T)/ccpVTZ//MP2/6-31G\*\*.

Las barreras con los métodos de funcionales de la densidad son mucho más pequeñas y los valores de  $E_a$  en el canal abierto son negativos. Como lo describimos en el capítulo anterior no fue posible obtener el estado de transición cíclico con este método. Los cálculos presentan una estructura con dos frecuencias imaginarias muy cercanas, ambas en  $340\text{ cm}^{-1}$ . Todos los esfuerzos por eliminar una de las frecuencias resultaron infructuosos. Pérez-Casany et al. también reportaron dificultades en la optimización del estado de transición abierto usando B3LYP/6-31G\*\* [41,42] y, de hecho, las estructuras de los estados de transición reportadas por estos autores para el propeno y alquenos sustituidos, se estimaron fijando la distancia O-C y optimizando el resto de los parámetros. En el presente trabajo, se intentó utilizar otros funcionales, en un esfuerzo por obtener los estados de transición cíclico y abierto. Los resultados no fueron satisfactorios, de tal forma que los métodos DFT se abandonaron.

### 6.2.2. Alquenos + $\text{NO}_3^\bullet$ : geometrías

Las estructuras para la serie de alquenos sustituidos se optimizaron usando el estado de transición cíclico obtenido en la reacción eteno +  $\text{NO}_3^\bullet$  y el método MP2/6-31G\*\* como punto de partida. De igual forma, los estados de transición para la adición a uno de los átomos de carbono del enlace doble C=C en la serie completa, fueron obtenidos a partir de la del eteno. Tomando en cuenta la adición Markownikoff y anti-Markownikoff, en total se optimizaron dieciséis estructuras de estados de transición a nivel MP2/6-31G\*\*. Las energías fueron posteriormente recalculadas a esas geometrías utilizando el método CCSD(T). Los estados de transición para los canales abiertos y cíclicos para la reacción  $\text{NO}_3^\bullet$  + alquenos están representados en las

Figuras 6.1, 6.2 y 6.3. Los principales parámetros y las correspondientes energías de activación CCSD(T) en kcal/mol incluyendo la corrección a la energía de vibración del punto cero están indicados en las figuras.

En el caso particular del propeno, el estado de transición cíclico puede adoptar dos formas diferentes: el grupo  $\text{NO}_3^\bullet$  puede estar del lado opuesto (a) o bien del mismo lado del grupo metilo (b) como se aprecia en la Figura 6.1.

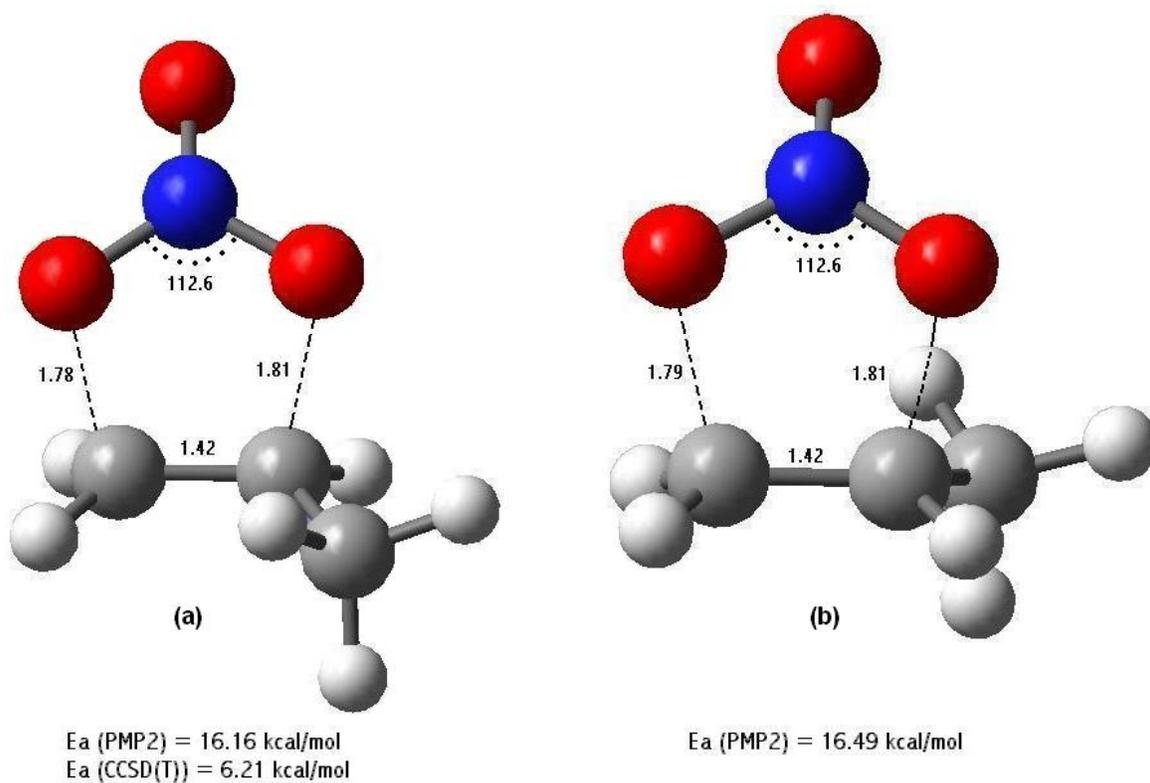


Figura 6.1. Estructuras optimizadas de los dos conformeros en el estado de transición  $\text{NO}_3^\bullet$ -propeno. Las distancias están dadas en Å. Las energías PMP2/6-31G\*\* y CCSD(T)/6-311G\*\* (en kcal/mol) relativas a la energía de los reactivos y corregidas por la ZPE se indican debajo de cada estructura.

El conformero (a) de la Figura 6.1 es la preferente energéticamente, aunque su energía está solamente 0.3 kcal/mol por debajo del conformero (b). Las energías de activación PMP2 relativas a la energía de los reactivos y corregidas por la ZPE se indican en la figura. De los dos conformeros, solo el (a) fue recalculado a nivel CCSD(T)/6-311G\*\* por ser el de menor energía. No se observa ninguna interacción entre los átomos de oxígeno y los hidrógenos del metilo en el estado de transición  $\text{NO}_3^\bullet$ -propeno. Una situación similar podría ocurrir en el estado de transición cíclico para el 1-buteno de modo que, para éste, solo consideramos la estructura con el  $\text{NO}_3^\bullet$  colocado del lado opuesto al grupo etilo (Figura 6.2).

Debido a que el 2,3-dimetil-2-buteno es un sistema muy grande, solo se obtuvieron las geometrías de los estados de transición a nivel MP2/6-31G\*\*. Al igual que en el caso del eteno, el estado de transición cíclico del 2,3-dimetil-2-buteno (Figura 6.2) presenta un plano de simetría que bisecta el enlace C=C y que contiene al átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno. Éste plano se pierde en el resto de la serie. Además, en estos estados de transición cíclicos se forma un plano con dos átomos de carbono y dos átomos de oxígeno, mientras que el átomo de nitrógeno junto con el átomo de oxígeno sobrante forma un ángulo diedro de alrededor de  $125^\circ$  con respecto al plano.

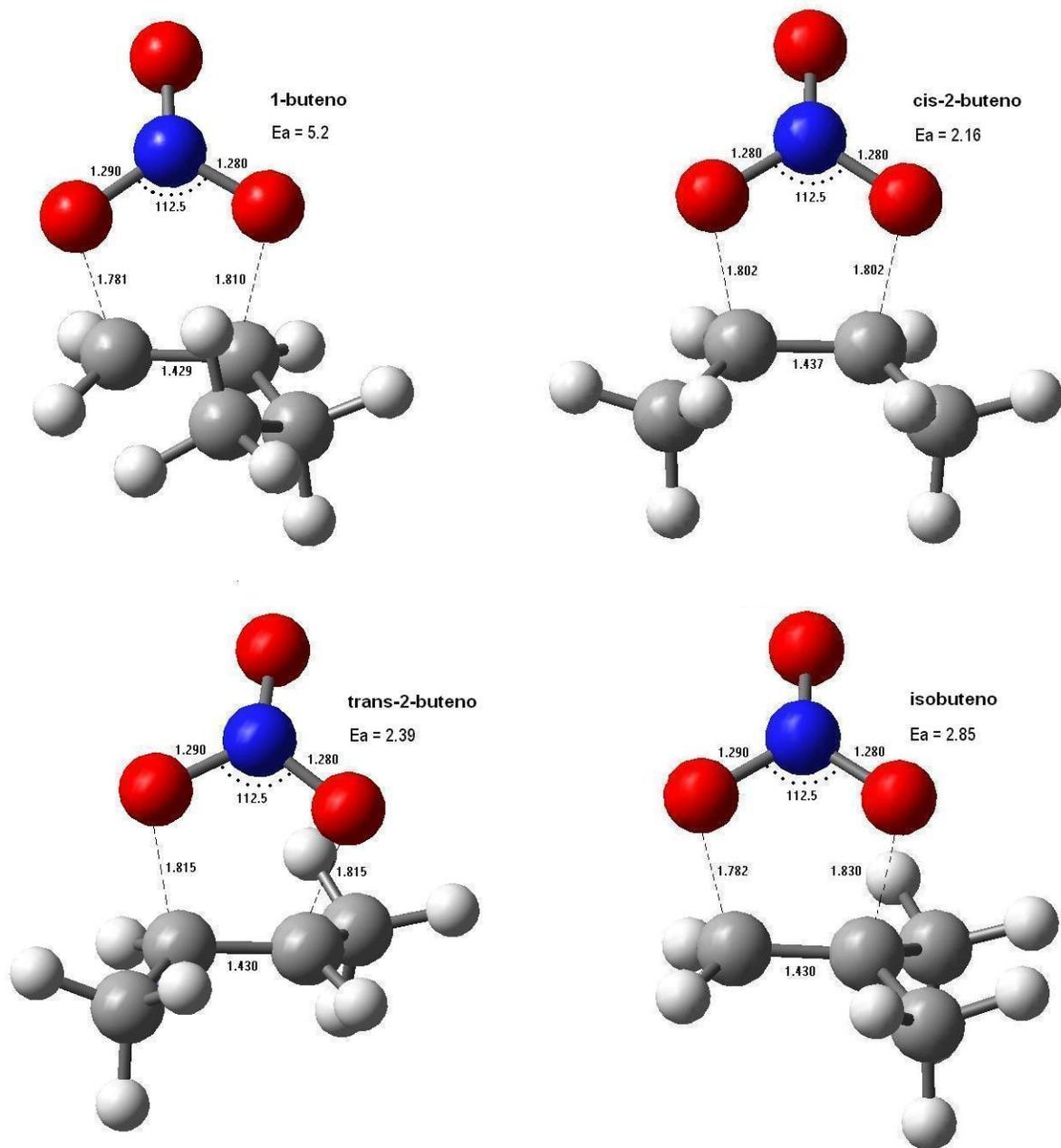


Figura 6.2. Estructuras de los estados de transición  $\text{NO}_3^\bullet$ -alqueno. Las distancias están dadas en Å. Las energías CCSD(T)/6-311G\*\* (en kcal/mol) relativas a la energía de los reactivos y corregidas por la ZPE se indican en cada estructura.

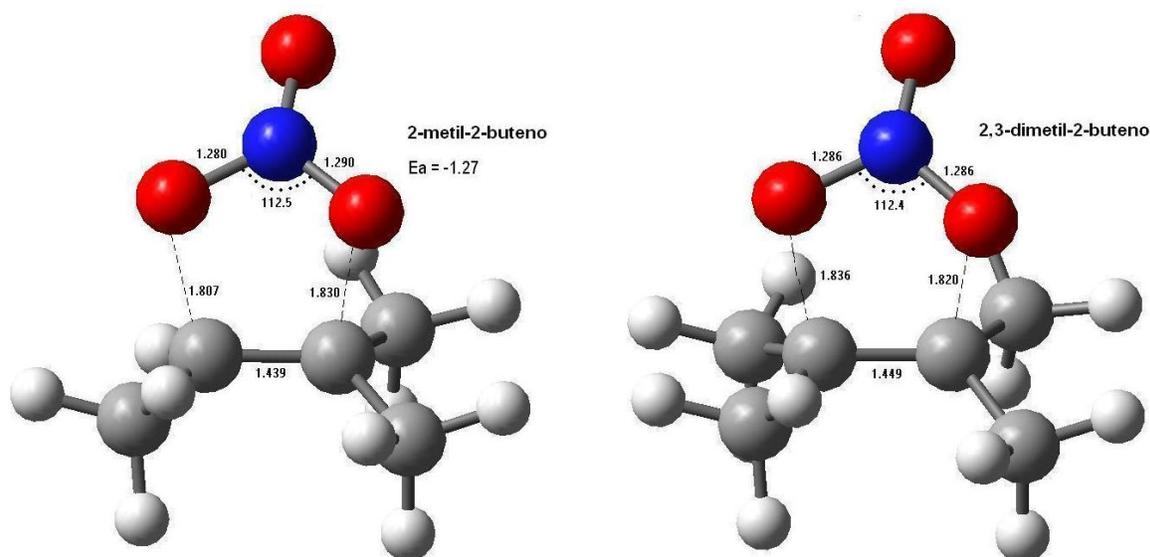


Figura 6.2. Estructuras de los estados de transición  $\text{NO}_3^\bullet$ -alqueno. Las distancias están dadas en Å. Las energías CCSD(T)/6-311G\*\* (en kcal/mol) relativas a la energía de los reactantes y corregidas por la ZPE se indican en cada estructura.

El estado de transición menos simétrico es el del isobuteno, las distancias C...O son 1.782 y 1.830 Å para  $C_1$  y  $C_2$  respectivamente. Las estructuras de los estados de transición cíclicos para el 1-buteno, *trans*-2-buteno, isobuteno, 2-metil-2-buteno y 2,3-dimetil-2-buteno se representan en la Figura 6.2.

Las geometrías de los estados de transición para la adición abierta son similares a las que reportan Pérez-Casany et al. [41] usando B3LYP/6-31G\*. En el estado de transición abierto, el grupo  $\text{NO}_3$  permanece casi plano, con uno de los átomos de

oxígeno muy próximo a uno de los átomos de carbono del enlace doble. Para el propeno, 1-buteno y *cis*-2-buteno, la aproximación del grupo  $\text{NO}_3^\bullet$  ocurre del lado opuesto al de los grupos metilo o etilo. Los estados de transición para la adición Markownikoff y anti-Markownikoff para el propeno, 1-buteno, *trans*-2-buteno, isobuteno, 2-metil-2-buteno, y 2,3-dimetil-2-buteno se representan en la Figura 6.3. Se puede ver que los estados de transición en la adición abierta siempre ocurren mucho más temprano que los correspondientes estados de transición cíclicos. Por ejemplo, en el propeno, la distancia C...O en el estado de transición abierto es de 2.10 Å, mientras que para la adición cíclica la distancia C...O es de 1.78 Å. Los estados de transición anti-Markownikoff son menos favorecidos, las distancias C...O son considerablemente más largas (2.14 Å) que en el estado de transición Markownikoff (2.10 Å).

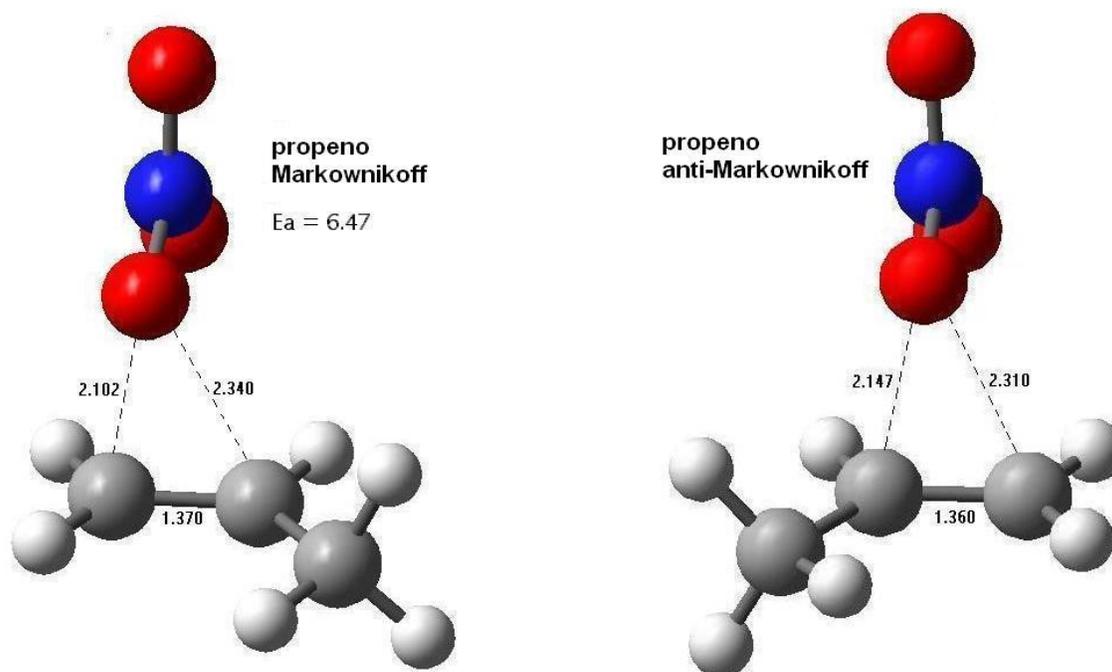


Figura 6.3. Estructuras optimizadas de los estados de transición para la adición Markownikoff y anti-Markownikoff en el canal abierto. Algunos parámetros geométricos PMP2/6-31G\*\* se indican en las estructuras. Las distancias están dadas en Å. Las energías CCSD(T)/6-311G\*\* (en kcal/mol) relativas a la energía de los reactivos y corregidas por la ZPE se indican en cada estructura.

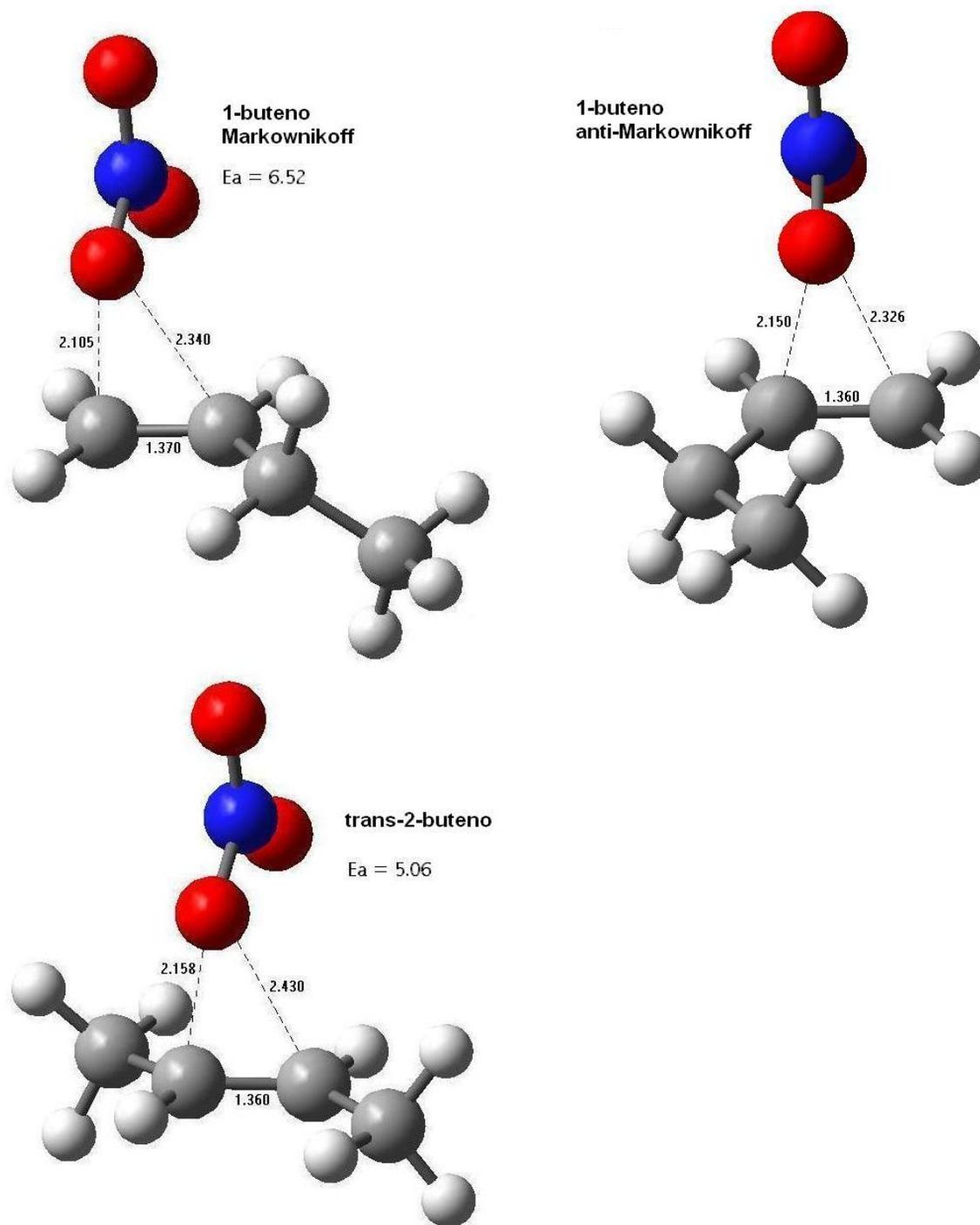


Figura 6.3. Estructuras optimizadas de los estados de transición para la adición Markownikoff y anti-Markownikoff en el canal abierto. Algunos parámetros geométricos PMP2/6-31G\*\* se indican en las estructuras. Las distancias están dadas en Å. Las energías CCSD(T)/6-311G\*\* (en kcal/mol) relativas a la energía de los reactantes y corregidas por la ZPE se indican en cada estructura.

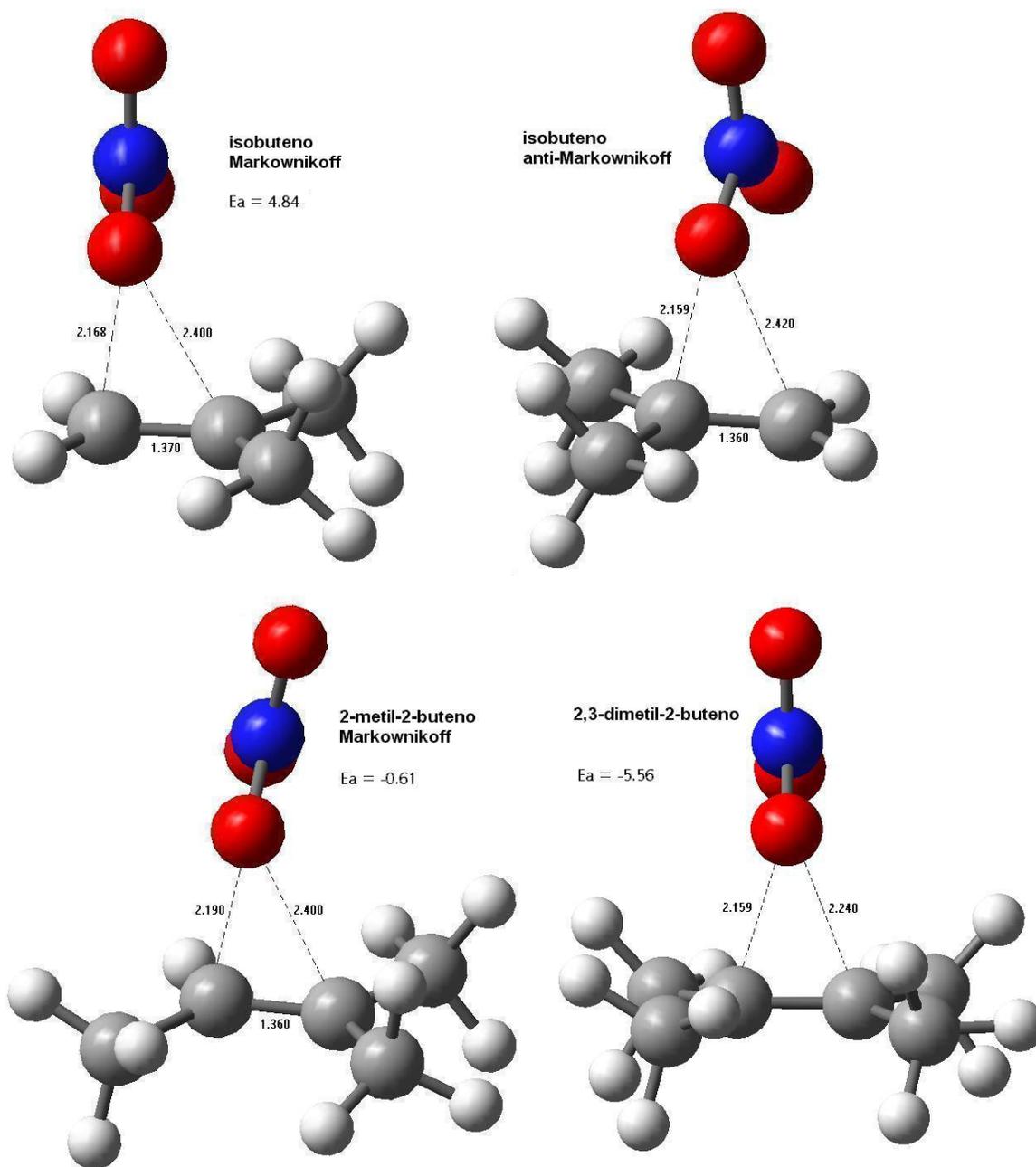


Figura 6.3. Estructuras optimizadas de los estados de transición para la adición Markownikoff y anti-Markownikoff en el canal abierto. Algunos parámetros geométricos PMP2/6-31G\*\* se indican en las estructuras. Las distancias están dadas en Å. Las energías CCSD(T)/6-311G\*\* (en kcal/mol) relativas a la energía de los reactantes y corregidas por la ZPE se indican en cada estructura.

### 6.2.3. Alquenos + NO<sub>3</sub><sup>•</sup>: energías de activación

Las energías de activación para ambos canales en la serie completa se calcularon a los niveles PMP2/6-31G\*\* y CCSD(T)/6-311G\*\*//MP2/6-31G\*\*. Las energías totales para todos los sistemas estudiados son reportadas en la Tabla 6.3.

Las energías relativas en kcal/mol junto con los valores experimentales, están reportadas en la Tabla 6.4. Las energías calculadas PMP2 son siempre muchos más grandes, mientras que las energías calculadas con el método CCSD(T) son razonablemente más cercanas a los valores experimentales. Es especialmente notable puntualizar que las energías de activación calculadas a nivel CCSD(T) para la cicloadición y la adición abierta de NO<sub>3</sub><sup>•</sup> a 2-metil-2-butenos son negativas; sin embargo, el valor en la primera es más próximo al resultado experimental. Las tendencias son claras, y las barreras decrecen regularmente conforme incrementa la sustitución alquílica en el enlace doble. Un comportamiento similar ha sido observado por Kind et al. [64] en una serie de alquenos cíclicos.

Tabla 6.3. Energías totales en hartrees. Los dos valores de energías TS en el canal abierto, corresponden a la adición Markownikoff y anti-Markownikoff respectivamente.

|  | MP2/6-31G** |          |             |          | CCSD(T)/6-311G** |             |
|--|-------------|----------|-------------|----------|------------------|-------------|
|  | CICLO       |          | ABIERTO     |          | CICLO            | ABIERTO     |
|  | Energía     | ZPE      | Energía     | ZPE      | Energía          | Energía     |
| NO <sub>3</sub> <sup>•</sup>                 | -279.530191 | 0.018176 |             |          | -279.665745      |             |
| Eteno  | -78.317282  | 0.052348 |             |          | -78.383805       |             |
| TS(NO <sub>3</sub> -etenos)                  | -357.819056 | 0.073571 | -357.822519 | 0.079786 | -358.037465      | -358.038650 |
| Propeno                                      | -117.503914 | 0.081923 |             |          | -117.600204      |             |
| TS(NO <sub>3</sub> -propeno)                 | -397.010482 | 0.102235 | -397.017091 | 0.107631 | -397.258178      | -397.186710 |
|  |             |          | -397.017027 | 0.010879 |                  |             |
| 1-buteno                                     | -156.685979 | 0.111610 |             |          | -156.812890      |             |
| TS(NO <sub>3</sub> -1-buteno)                | -436.193399 | 0.131856 | -436.199141 | 0.137662 | -436.472414      | -436.476113 |
|  |             |          | -436.199721 | 0.138558 |                  |             |
| <i>trans</i> -2-buteno                       | -156.690392 | 0.111072 |             |          | -156.816328      |             |
| TS(NO <sub>3</sub> - <i>trans</i> -2-buteno) | -436.201940 | 0.130845 | -436.208240 | 0.140629 | -436.479862      | -436.485386 |
| Isobuteno                                    | -156.691924 | 0.110998 |             |          | -156.817718      |             |
| TS(NO <sub>3</sub> -isobuteno)               | -436.202135 | 0.130551 | -436.210119 | 0.140243 | -436.480285      | -436.486812 |
|  |             |          | -436.209107 | 0.139874 |                  |             |
| 2-metil-2-buteno                             | -195.875734 | 0.139899 |             |          | -196.031232      |             |
| TS(NO <sub>3</sub> -2-metil-2-buteno)        | -475.392482 | 0.159263 | -475.397403 | 0.165912 | -475.700193      | -475.705779 |
| 2,3-dimetil-2-buteno                         | -235.057817 | 0.168265 |             |          | -235.243920      |             |
| TS(NO <sub>3</sub> -2,3-dimetil-2-buteno)    | -514.581117 | 0.188057 | -514.582899 | 0.189650 |                  | -514.921738 |

Tabla 6.4. Energías de activación calculadas y experimentales (en kcal/mol). Ambos canales son considerados. Los valores PMP2 para la adición anti-Markownikoff están indicados con un asterisco. Las correcciones ZPE obtenidas en un cálculo de frecuencia MP2/6-31G\*\* se incluyen en las energías de activación. Los cálculos CCSD(T) se realizaron a las geometrías MP2. Los resultados B3LYP/6-31G\* son los obtenidos por Pérez-Casany et al. [40,41,42] para la adición abierta.

|                             | MP2/6-31G** |         | CCSD(T)/6-311G** |         | B3LYP   | Experimental   |       |
|-----------------------------|-------------|---------|------------------|---------|---------|----------------|-------|
|                             | CICLO       | ABIERTO | CICLO            | ABIERTO | ABIERTO | E <sub>a</sub> | Refe. |
| <b>eteno</b>                | 19.7        | 21.5    | 9.5              | 12.7    | -0.4    | 5.723          | [52]  |
|                             |             |         |                  |         |         | 5.711          | [65]  |
| <b>propeno</b>              | 16.2        | 15.4    | 6.2              | 6.5     | -2.5    | 2.305          | [52]  |
|                             |             | 16.2*   |                  |         |         | 2.389          | [65]  |
| <b>1-buteno</b>             | 15.2        | 15.6    | 5.2              | 6.5     |         | 2.891          | [65]  |
|                             |             | 15.8*   |                  |         |         | 2.126          | [67]  |
| <b>trans-2-buteno</b>       | 12.7        | 14.9    | 2.4              | 5.1     | -4.4    | -0.759         | [66]  |
|                             |             |         |                  |         |         | 0.686          | [67]  |
| <b>isobuteno</b>            | 12.5        | 14.5    | 2.9              | 4.6     | -4.8    | 0.155          | [65]  |
|                             |             | 14.9*   |                  |         |         |                |       |
| <b>2-metil-2-buteno</b>     | 9.2         | 10.3    | -1.3             | -0.6    | -7.4    | -2.198         | [65]  |
| <b>2,3-dimetil-2-buteno</b> | 5.3         | 5.23    |                  | -5.6    | -7.5    | -3.8           | [65]  |
| <b>isopreno</b>             | 15.1        |         |                  |         |         | 0.886          | [66]  |
|                             |             |         |                  |         |         | 0.894          | [57]  |

Las gráficas de las energías de activación calculadas para la cicloadición y la adición Markownikoff contra los valores experimentales, se representan en la Figura 6.4 y 6.5 respectivamente. La elección del conjunto de valores experimentales para comparar es importante. A fin de mantener la consistencia, nosotros hemos usado el conjunto obtenido por Marston et al. [65] para todos los alquenos a excepción del *trans*-2-buteno. Para este último, Marston et al. [65] no reportaron ningún valor de energía de activación, pero hay dos datos obtenidos por otros autores. Ambas energías

de activación son pequeñas, una de ellas es negativa [66] y la otra es positiva [67]. El valor positivo obtenido por Rudich et al. [67] es más reciente y correlaciona bien con nuestros resultados teóricos. En cambio, si se introducen los valores de energía de activación reportados por Atkinson [66], los resultados teóricos no correlacionan bien.

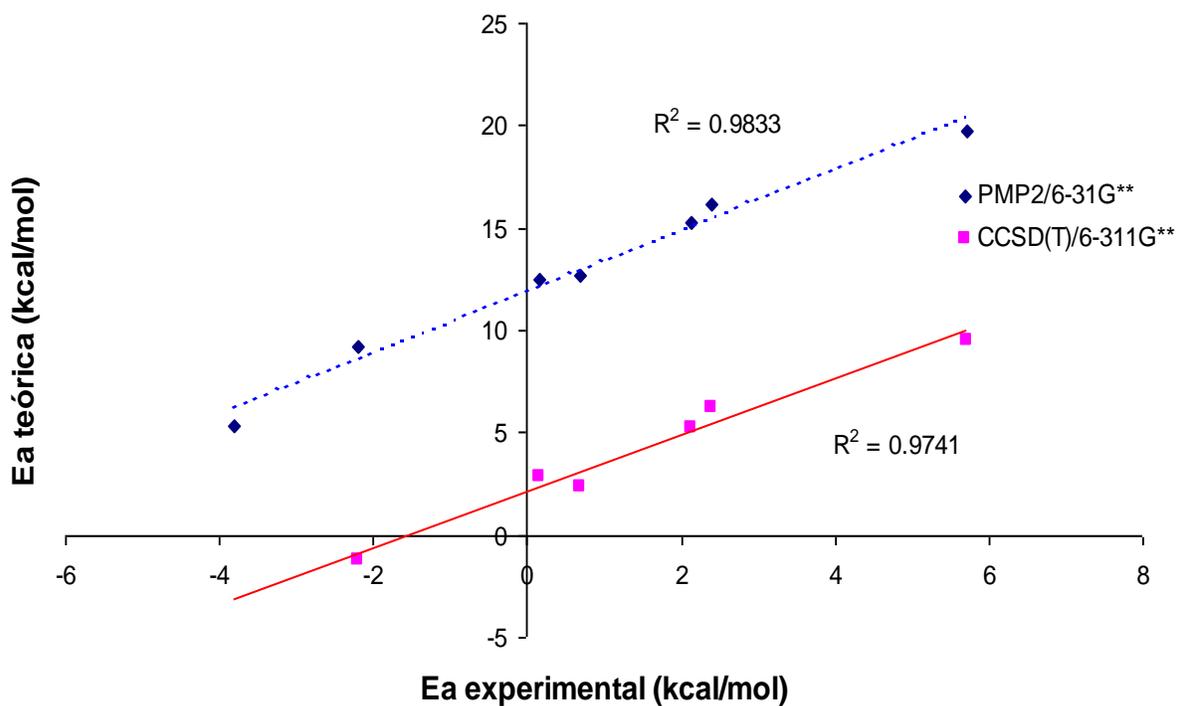


Figura 6.4. Gráfica de las energías de activación (en kcal/mol) calculadas con MP2/6-31G\*\* y CCSD(T)/6-311G\*\* para el canal de cíclico contra los valores experimentales.

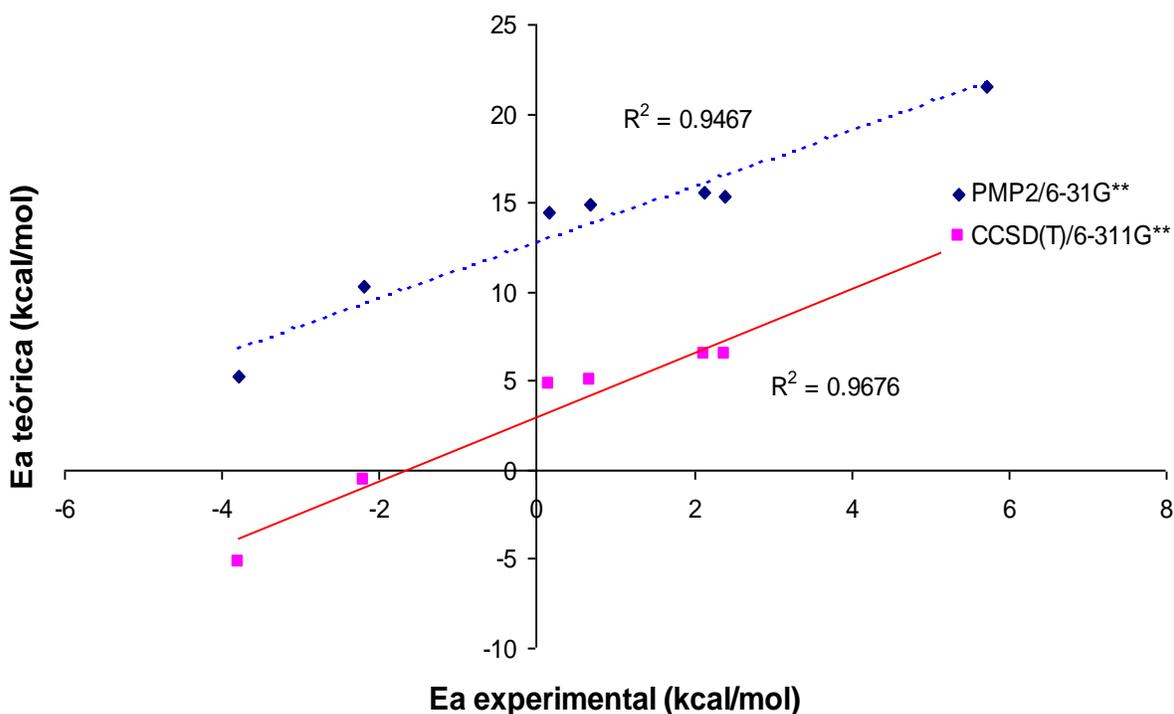


Figura 6.5. Gráfica de las energías de activación (en kcal/mol) calculadas con MP2/6-31G\*\* y CCSD(T)/6-311G\*\* para la adición tipo Markownikoff contra los valores experimentales.

Se investigó la energía de activación para la cicloadición del isopreno. La cicloadición al enlace doble  $C_1=C_2$  es claramente favorecida con respecto a la adición  $C_3=C_4$  y solo la primero ha sido reportada en la Tabla 6.4. Las barreras calculadas son muy grandes mientras que el valor experimental indica una energía de activación de sólo 0.894 kcal/mol. Sin embargo, los valores disponibles para las energías de activación experimentales para la reacción isopreno +  $OH^\bullet$  [57,66] concuerdan bien entre ellas mismas. La posibilidad de que el canal cíclico no ocurra para el isopreno podría ser interpretada por medio de un análisis de orbitales moleculares de frontera.

Como Francisco-Márquez et al. [68] explicaron, en base a La Teoría de Orbital de Frontera, un ataque electrofílico está dirigido por la densidad electrónica en el HOMO, mientras que el ataque de un nucleófilo se orienta por la densidad electrónica del LUMO. Por lo anterior, dependiendo de la naturaleza del radical, este ataque depende de la distribución electrónica en el LUMO o en el HOMO. En el isopreno, ambas densidades electrónicas HOMO y LUMO son mucho mayores en los carbonos 1 y 4 que en los carbonos 3 y 4, de tal forma que se espera que se favorezca el canal de adición abierta en los carbonos externos.

La correlación entre la energía de activación teórica MP2 y la experimental para el canal cíclico es de 0.9613. El único dato que sale fuera de la tendencia lineal es el isopreno, sugiriendo que los dienos proceden a través un mecanismo de reacción diferente. Si se elimina el isopreno del conjunto de datos, la correlación entre la energía de activación teórica y experimental para la cicloadición es de 0.9833. Las correspondientes energías de activación CCSD(T) también correlacionan bien con los valores experimentales (Figura 6.4). También se obtienen buenos resultados para el canal abierto Markownikoff (Figura 6.5).

### **6.3. Descripción de los posibles mecanismos de reacción**

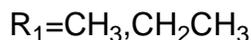
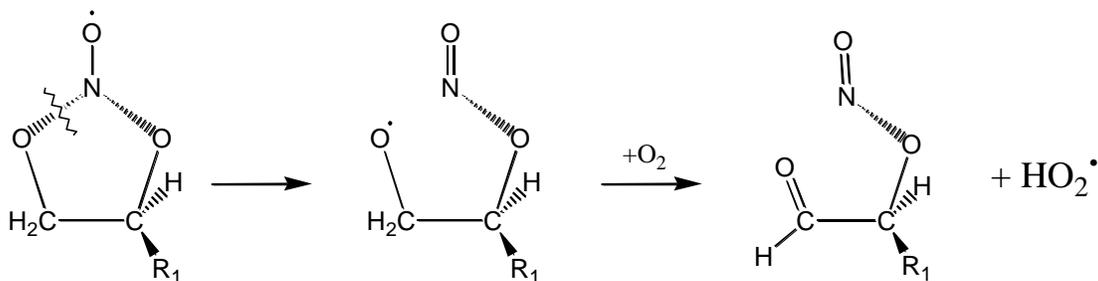
La identificación y cuantificación de los productos de la reacción en fase gas del radical nitrato con alquenos y dienos ha sido realizada por Barnes et al. [23] y por Hjorth et al. [25]. Los resultados han sido recopilados por Atkinson [66] y se presentan en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Datos experimentales, en por ciento molar, de la cantidad de productos para la reacción  $\text{NO}_3^\bullet + \text{alqueno}$ , según Barnes et al. [23].

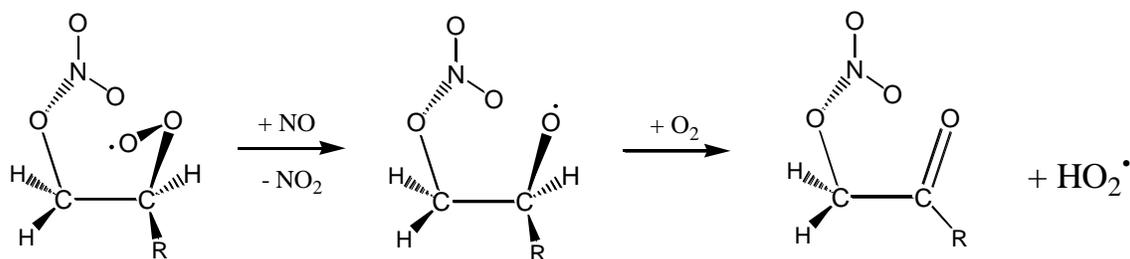
| ALQUENO                | PRODUCTOS   |
|------------------------|---|
| Propeno                | HCHO(8), $\text{CH}_3\text{CHO}$ (12), nitratos totales (58)  |
| 1-buteno               | HCHO (11), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ (12), nitratos totales (60)   |
| <i>trans</i> -2-buteno | $\text{CH}_3\text{CHO}$ (70), $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3$ (55),<br>$\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3$ (4) |
| Isobuteno              | HCHO (80), $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (85), nitratos totales (25)   |
| Isopreno               | CO (4), HCHO (11), nitratos totales (80)  |

Hemos analizado la posibilidad de formación de los productos nitrados y carbonílicos provenientes de cada ruta a la luz del mecanismo dual que proponemos. Los estudios experimentales coinciden en que la formación preferente para el caso del propeno y 1-buteno son los compuestos nitrados. En los estudios experimentales solo se reporta la cantidad global de nitratos. Entonces, nosotros suponemos que pueden ocurrir tres canales posibles:

Una ciclo adición, la cual forma preferentemente compuestos nitrosooxicarbonilos de acuerdo al siguiente esquema:

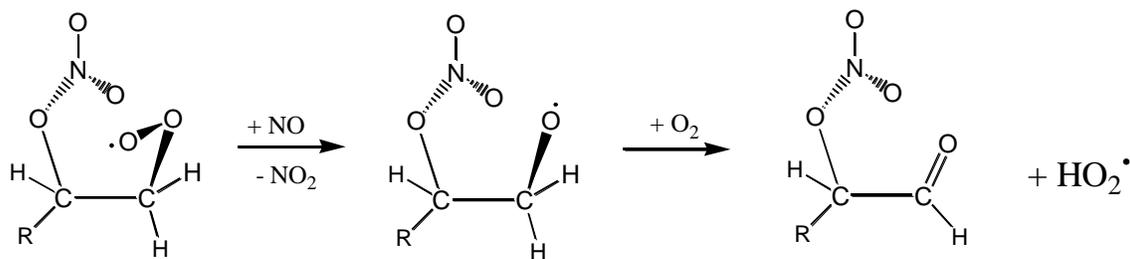


Una adición tipo Markownikoff, que forma compuestos nitrooxicarbonilos:



R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

O una adición tipo anti-Markownikoff, forma otro tipo de nitrooxialdehídos:

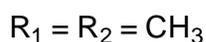
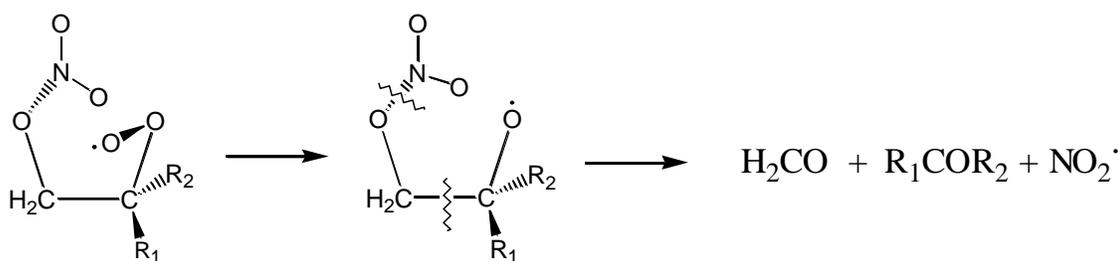


R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

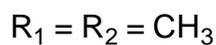
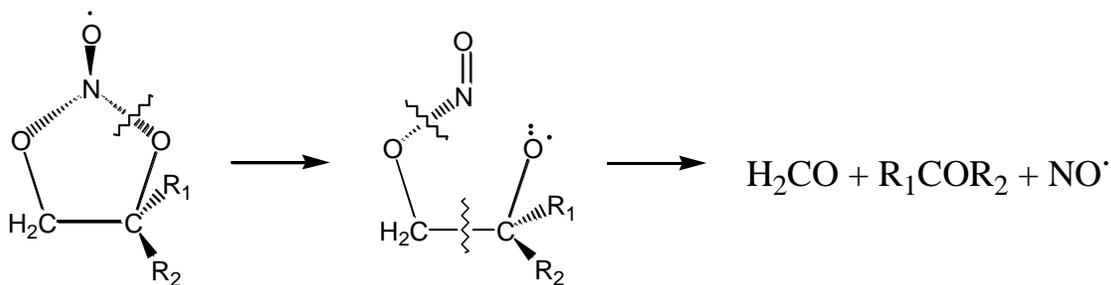
La formación de formaldehído, acetaldehído y propanal involucra la ruptura simultánea de los enlaces O-N y C-C, y se espera que este proceso tenga una barrera

más alta que la abstracción de un hidrógeno por una molécula de oxígeno. La diferencia entre los productos de la adición cíclica y abierta es que, en esta última, un grupo  $\text{NO}_3^\bullet$  está unido a un átomo de carbono, mientras que en el primero es un grupo  $\text{NO}_2^\bullet$ . Esta diferencia puede ser fácilmente detectada por espectroscopía de masas.

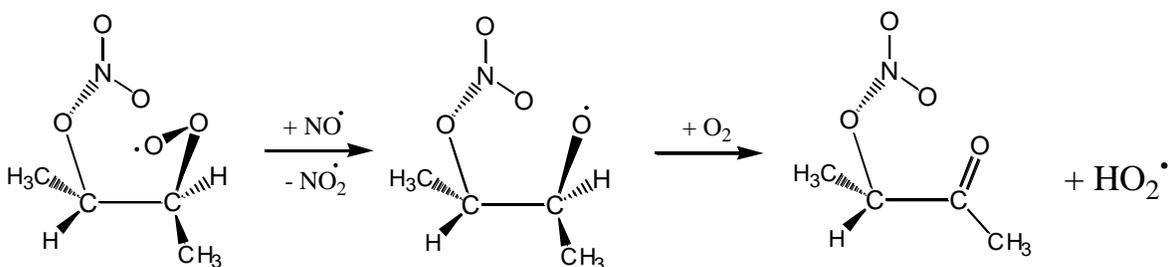
De los alquenos estudiados, el isobuteno presenta una gran diferencia en la densidad electrónica de sus orbitales frontera entre los dos átomos de carbono del enlace doble. La densidad electrónica es considerablemente más grande en el carbono menos sustituido, y entonces se esperaría que, para el canal abierto, la adición fuera tipo Markownikoff:



En ese caso no habría posibilidad de abstraer un hidrógeno y la reacción procedería preferentemente por ruptura del enlace C-C para producir formaldehído y propanona, en total acuerdo con los resultados de Barnes et al. El canal cíclico puede también formar los mismos productos e incrementar la cantidad de formaldehído y propanona, como se muestra en el siguiente esquema:

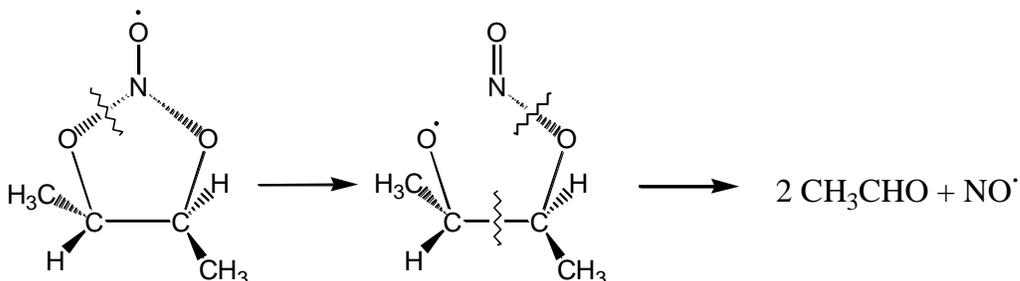


El *trans*-2-buteno produce una gran cantidad de compuestos nitrocarbonilos que pueden provenir de la adición abierta. En efecto, este canal produce un radical alcoxilo secundario que puede preferentemente [66] reaccionar con oxígeno molecular para formar compuestos nitrooxicarbonilos.



Otra posibilidad de reacción del *trans*-2-buteno es la ruptura del enlace C-C para formar acetaldehído; sin embargo, por comparación con el propeno, esta ruta es poco probable. La gran cantidad de acetaldehído observado por Barnes et al. puede

provenir del canal cíclico, además de que una pequeña parte se forme de la ruta abierta.



#### 6.4. Conclusión

Hemos calculado dieciséis estados de transición a los niveles MP2/6-31G\*\* y CCSD(T)/6-311G\*\*//MP2/6-31G\*\* para la reacción del radical NO<sub>3</sub> con un conjunto de alquenos de acuerdo a tres diferentes canales de adición: la cicloadición, y las adiciones tipo Markownikoff y anti-Markownikoff. El propósito principal es demostrar que la adición cíclica puede ser un mecanismo alternativo para la formación de los productos observados.

Se obtiene una excelente correlación al graficar el conjunto de energías de activación calculadas contra los valores experimentales. De toda la gama de alquenos, el isopreno es el único que no sigue la tendencia general, sugiriendo que la reacción del radical NO<sub>3</sub> con dienos sigue un mecanismo diferente.

En presencia de oxígeno, la cicloadición daría compuestos nitrosooxicarbonilos, mientras que la adición abierta produce compuestos nitrooxicarbonilos. Por lo tanto, la identificación precisa de la naturaleza de los productos puede ser utilizada para elucidar el mecanismo de reacción dominante.

De acuerdo con Atkinson [69], se requieren estudios más detallados antes de que el mecanismo de reacción y la cantidad de productos formados sean bien conocidos. Por otra parte, la cantidad de productos obtenidos en el laboratorio puede no ser la misma que los obtenidos en condiciones troposféricas porque, en estos últimos, la reacción dominante de los radicales tipo nitrooxi alquil peroxilo podría ser la autoreacción, mientras que en la tropósfera los radicales peroxilo reaccionan principalmente con radicales HO<sub>2</sub> para formar compuestos nitrooxihidroperóxidos.

## Capítulo 7

# Formación de productos en la reacción $\text{NO}_3^\bullet + \text{eteno}$

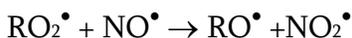
## FORMACIÓN DE PRODUCTOS EN LA REACCIÓN $\text{NO}_3^\bullet + \text{ETENO}$

En este capítulo proponemos un mecanismo completo para la reacción  $\text{NO}_3^\bullet + \text{eteno}$  hasta la formación de productos finales, tomando en cuenta tanto la cicloadición como la adición abierta, en presencia y ausencia de oxígeno. Se calcularon los estados de transición, intermediarios y productos a nivel MP2/6-31G\*\*. En presencia de oxígeno, la ruta cíclica forma mayoritariamente nitroso-oxietanona [ $\text{H}_2\text{C}(\text{ONO})\text{CHO}$ ], aunque también se pueden producir dos moléculas de formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). La ruta de adición abierta forma principalmente dos moléculas de formaldehído. Por esta ruta también se podría formar nitro-oxietanona, aunque se encuentra que la energía de activación de este proceso es demasiado alta. En exceso de  $\text{NO}_2^\bullet$  se obtienen mayoritariamente productos dinitrados. A partir del radical alcoxilo formado en ambas rutas, se obtienen los productos identificados experimentalmente, con la diferencia de que, en la cicloadición, el radical alcoxilo se formaría directamente sin tener que pasar por el radical tipo peroxilo como ocurre en la ruta abierta. En ausencia de oxígeno se obtienen epóxidos.

## 7.1. Introducción

El mecanismo propuesto por Akimoto et al. [18] para la reacción  $\text{NO}_3^\bullet +$  propeno fue la base para proponer mecanismos similares en las reacciones de  $\text{NO}_3^\bullet$  con otros alquenos lineales, alquenos cíclicos [70] y dienos [71]. El mecanismo explica la formación de los compuestos observados por espectroscopía de infrarrojo e involucra la formación de dos tipos de intermediarios importantes, los radicales peroxilo,  $\text{RO}_2^\bullet$ , y los radicales alcoxilo,  $\text{RO}^\bullet$  (Esquema 2.1).

En la tropósfera, los radicales peroxilo reaccionan esencialmente con óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}^\bullet$ ,  $\text{NO}_2^\bullet$ , y  $\text{NO}_3^\bullet$ , y con otros peroxilos, en particular con el peroxilo de hidrógeno  $\text{HO}_2^\bullet$ . En atmósferas contaminadas, cuando la composición de  $\text{NO}^\bullet$  es superior a 10-30 ppt, la reacción del radical  $\text{RO}_2^\bullet$  con  $\text{NO}^\bullet$  es la que domina. Esta reacción puede formar dióxido de nitrógeno y un radical alcoxilo:



En ese caso, el cociente entre las concentraciones de  $\text{NO}^\bullet$  y  $\text{NO}_2^\bullet$  determina la formación de ozono troposférico a través del ciclo fotoestacionario del ozono. Cuando un radical peroxilo reacciona con  $\text{NO}^\bullet$  a temperatura y presión atmosféricas, también se pueden formar productos nitrados. Esta reacción es especialmente eficiente con radicales peroxilo secundarios,  $\text{R}_1\text{CH}(\text{OO}^\bullet)\text{R}_2$ . La proporción de compuestos nitrados aumenta conforme se incrementa el número de carbonos del radical [72] y es mucho menor si se trata de radicales peroxilo primarios  $\text{R}_1\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$  o terciarios  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CO}_2^\bullet$  [73].



En la atmósfera, la descomposición de radicales alcoxilo pequeños, como el etoxi y el 2-propoxi, es menos importante que la correspondiente reacción con  $O_2$  [77].

Los productos de las reacciones en fase gas del radical  $NO_3$  con una serie de alquenos a temperatura y presión atmosférica han sido estudiados experimentalmente por Akimoto et al. [28], Hoshino et al. [16], Bandow et al. [18], Shepson et al. [17], Dugokencky y Howard [57], Barnes et al. [23], Wille et al. [78], Skov et al. [21], Wängberg et al. [79], Berndt y Böge [20], Olzmann et al. [80] y Berndt et al. [70]. Toda la información existente de los productos de la reacción del radical nitrato con alquenos sencillos ha sido obtenida por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y cromatografía de gases (GC) a 1 atmósfera de presión y 298 K.

Los productos observados en las referencias [23], [25], [21] y [20] para la reacción del radical  $NO_3$  con una serie de monoalquenos acíclicos se muestra en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Cantidad de productos formados a temperatura y presión atmosférica.

| Alqueno                | Producto  | Cantidad (molar) |                           |               |
|------------------------|---|------------------|---------------------------|---------------|
|                        |   | Barnes et al.    | Hjorth et al. Skov et al. | Berndt y Böge |
| Propeno                | HCHO  | 0.08             | 0.10±0.05                 |               |
|                        | CH <sub>3</sub> CHO   | 0.12             | 0.10±0.05                 | 0.60          |
|                        | Nitratos totales  | ~0.58            |                           |               |
|                        | CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>  |                  |                           | ~0.12         |
|                        | metiloxirano  |                  |                           | 0.28          |
| 1-buteno               | HCHO  | 0.11             |                           |               |
|                        | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO   | 0.12             |                           | 0.65          |
|                        | Nitratos totales  | ~0.60            |                           |               |
|                        | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>                                    |                  |                           | ~0.17         |
|                        | etiloxirano   |                  |                           | 0.18          |
| 2-metilpropeno         | HCHO  | 0.80             | 0.24±0.08                 |               |
|                        | CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>   | 0.85             | 0.24±0.08                 | 0.88          |
|                        | Nitratos totales  | ~0.25            |                           |               |
|                        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCHO   |                  |                           | ~0.05         |
|                        | 2,2-dimetiloxirano  |                  |                           | 0.07          |
| <i>trans</i> -2-buteno | CH <sub>3</sub> CHO   | 0.70             | 0.34±0.12                 | ~1.00         |
|                        | CH <sub>3</sub> C(O)CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>  | 0.55             | 0.41±0.13                 | 0.38          |
|                        | CH <sub>3</sub> CH(ONO <sub>2</sub> )CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>                               | 0.04             |                           |               |
|                        | CH <sub>3</sub> CH(OH)CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>  |                  | 0.15±0.05                 |               |
|                        | 2,3-dimetiloxirano  |                  | ≤0.01                     | 0.12          |
| 2-metil-2-buteno       | CH <sub>3</sub> CHO   |                  | 0.22±0.06                 | 0.70          |
|                        | CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>   |                  | 0.22±0.06                 | 0.70          |
|                        | CH <sub>3</sub> C(O)C(ONO <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                 |                  |                           | 0.10          |
|                        | hidroxinitrato  |                  |                           | ~0.08         |
|                        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC(O)CH <sub>3</sub>   |                  |                           | ~0.03         |
|                        | 2,2,3-trimetiloxirano   |                  |                           | 0.09          |
| 2,3-dimetil-2-buteno   | CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>   |                  | 1.04±0.26                 | 1.60          |
|                        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(ONO <sub>2</sub> )C(ONO <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                  | 0.05±0.02                 |               |
|                        | tetrametioxirano  |                  | 0.174±0.035               | 0.20          |

Los datos muestran discrepancias en la cantidad de productos formados reportados por diferentes autores. Los productos observados por Barnes et al.[23] y Bernt y Bogë [20] fueron obtenidos después de adicionar  $\text{NO}^\bullet$  al sistema con el fin de iniciar la descomposición térmica del radical nitrooxi alquil peroxinitrato (tal como el  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OONO}_2)\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ), mientras que las cantidades reportadas por Hjorth et al. [25] fueron obtenidas después de la descomposición térmica del nitrooxi alquil peroxinitrato pero en ausencia de  $\text{NO}^\bullet$ .

Shepson et al. [17] y Wängberg [79] observaron que la cantidad de HCHO y  $\text{CH}_3\text{CHO}$  provenientes del alcoxilo  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_2\text{ONO}_2$  en la reacción con el propeno, aumenta después de adicionar  $\text{NO}^\bullet$ .

La formación de dinitratos (proveniente de la reacción de adición), decrece en ausencia de  $\text{NO}^\bullet$  conforme la concentración de  $\text{NO}_2^\bullet$  decrece. Este comportamiento observado por Shepson et al. [17] y Bandow et al. [18] en la reacción  $\text{NO}_3^\bullet + \text{propeno}$ , también fue observado por Barnes et al. [23] y Hjorth et al. [25] en las reacciones con alquenos no cíclicos. Wängberg [79] encuentra que la cantidad de dinitratos con alquenos cíclicos no varía con respecto a la concentración inicial de  $\text{NO}_2^\bullet$  ( $1.0\text{-}12 \times 10^{14}$  molécula  $\text{cm}^{-3}$ ). La formación de dinitratos por este mecanismo, se espera sea de poca importancia en condiciones atmosféricas.

Las reacciones de  $\text{NO}_3^\bullet$  con dienos conjugados han sido estudiadas por Barnes et al. [23], Skov et al. [21], Berndt et al. [81] y Kwok et al. [82]. A temperatura y presión atmosférica, Barnes et al. [23], observaron que el 1,3-butadieno produce CO, HCHO, acroleína ( $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ ) y “nitratos totales” en cantidades de 0.04, 0.12, 0.12 y  $\sim 0.60$  respectivamente, mientras que la reacción con isopreno forma 0.04 de CO, 0.11 de HCHO y  $\sim 0.80$  de “nitratos totales”.

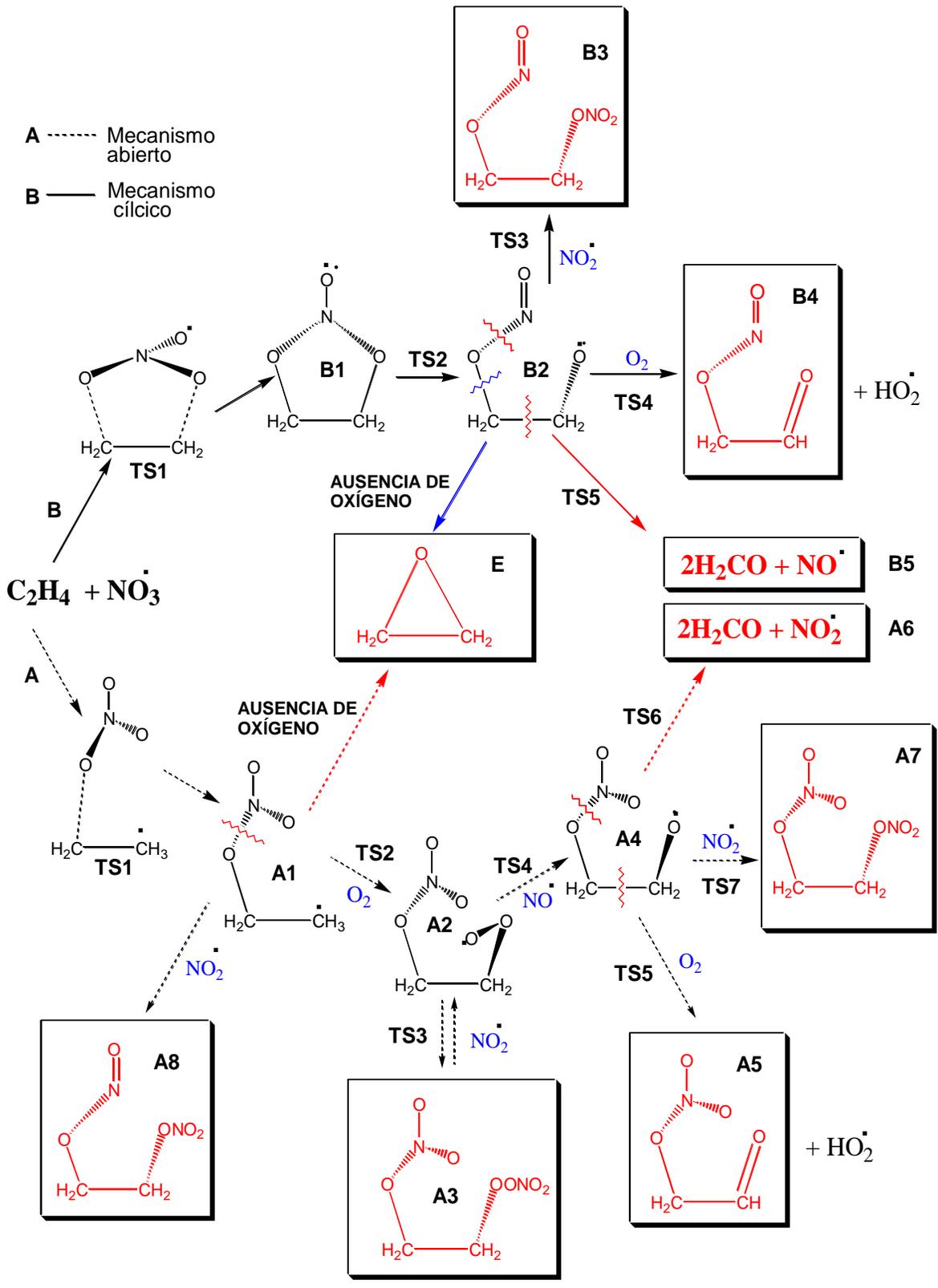
En ausencia de  $O_2$  y a presiones bajas, se observó mayoritariamente la formación de oxirano y de  $NO_2^\bullet$ . La cantidad de oxirano y  $NO_2^\bullet$  en la reacción de  $NO_3^\bullet$  con 2,3-dimetil-2-buteno es prácticamente la unidad independientemente de la presión total en un intervalo de 0.75-750 Torr de He, Ar o  $N_2$  [21,78,81]. Berndt y Böge [20] reportaron la formación de oxirano a 600 Torr de  $N_2$  para el propeno, 1-buteno, 2-metilpropeno, *trans*-2-buteno y 2-metil-2-buteno en cantidades de 1.0, 1.0, 0.82, 1.0 y 0.95 respectivamente.

Sin embargo, en las reacciones del *cis* y *trans*-2-buteno a 20 Torr de Ar, Skov et al. [21,83] encontraron que la cantidad de oxirano es de solamente  $\sim 0.53$  y  $\sim 0.58$  respectivamente. El bajo rendimiento en las reacciones anteriores se debe, según los autores, a que la presencia de  $NO_2^\bullet$  provoca una competencia entre la reacción de adición y la reacción de descomposición del radical nitroxialquil [21].

En este capítulo analizamos el mecanismo completo para la reacción  $NO_3^\bullet +$  eteno a partir de la cicloadición y la adición abierta. Sin embargo, los datos experimentales de productos son escasos para el eteno porque su reacción con el radical nitrato es lenta y poco eficiente, aunque se piensa que el mecanismo debe ser el mismo que en alquenos mayores y deberían observarse productos semejantes. Los canales de adición cíclico y abierto se estudiaron en ausencia y presencia de oxígeno. Mostramos como a partir de la adición cíclica se pueden obtener también los productos que han sido identificados experimentalmente. Se propone una explicación de las diferencias en las cantidades de productos observadas por diferentes autores.

## 7.2. Resultados

En el Esquema 7.1 se presenta el mecanismo completo que se inicia con la cicloadición y la adición abierta de  $\text{NO}_3^\bullet$  a eteno, y que conlleva la formación de los productos identificados experimentalmente. Estos productos se presentan enmarcados. La nomenclatura utilizada para los estados de transición calculados se indica sobre las flechas. Las flechas discontinuas en el Esquema 7.1 representan el mecanismo a partir de la adición abierta, y la ruta para la adición cíclica se representa con flechas continuas.



Esquema 7.1. Formación de productos en ambos mecanismo

En las Tablas 7.2 y 7.3 se dan las energías totales (en hartrees) de todos los estados estacionarios para la adición cíclica y para la adición abierta, respectivamente.

Tabla 7.2. Energías totales (en hartrees), energías de activación (en kcal/mol) y energías de reacción (en kcal/mol) en la ruta cíclica.

|                   | <b>Energía<br/>MP2/6-31G**</b> | <b>Energía de<br/>activación</b> | <b>Energía de<br/>reacción</b> |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| ETENO             | -78.317282                     |                                  |                                |
| NO <sub>3</sub>   | -279.530191                    |                                  |                                |
| O <sub>2</sub>    | -149.9557682                   |                                  |                                |
| NO <sub>2</sub>   | -204.5641964                   |                                  |                                |
| NO                | -129.5632079                   |                                  |                                |
| HO <sub>2</sub>   | -150.5107529                   |                                  |                                |
| H <sub>2</sub> CO | -114.1834981                   |                                  |                                |
| TS1 <sub>B</sub>  | -357.8190555                   | 18.0                             |                                |
| BI                | -357.8770397                   |                                  | -19.0                          |
| TS2 <sub>B</sub>  | -357.8629965                   | 9.0                              |                                |
| B2                | -357.8844043                   |                                  | -5.0                           |
| TS3 <sub>B</sub>  | -562.4616744                   | -8.2                             |                                |
| B3                | -562.5202973                   |                                  | -45.0                          |
| TS4 <sub>B</sub>  | -507.8090187                   | 20.0                             |                                |
| B4                | -357.3621411                   |                                  | -21.0                          |
| TS5 <sub>B</sub>  | -357.8256649                   | -37.0                            |                                |
| B5                |                                |                                  | -29.0                          |

Tabla 7.3. Energías totales (en hartrees), energías de activación (en kcal/mol) y energías de reacción (en kcal/mol) en la ruta abierta.

|                   | Energía<br>MP2/6-31G** | Energía de<br>activación | Energía de<br>reacción |
|-------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| ETENO             | -78.317282             |                          |                        |
| NO <sub>3</sub>   | -279.530191            |                          |                        |
| O <sub>2</sub>    | -149.9557682           |                          |                        |
| NO <sub>2</sub>   | -204.5641964           |                          |                        |
| H <sub>2</sub> CO | -114.1834981           |                          |                        |
| NO                | -129.5632079           |                          |                        |
| TS1 <sub>A</sub>  | -357.822519            | 16                       |                        |
| A1                | -357.8669073           |                          | -12.2                  |
| TS2 <sub>A</sub>  | -507.7888417           | 3.0                      |                        |
| A2                | -507.8531488           |                          | -19.1                  |
| TS3 <sub>A</sub>  | -712.4453399           | -18.0                    |                        |
| A3                | -712.4638822           |                          | -29.2                  |
| TS4 <sub>A</sub>  | -637.3916447           | 16.0                     |                        |
| A4                | -432.8805559           |                          | -18.0                  |
| H02               | -150.5107529           |                          |                        |
| TS5 <sub>A</sub>  | -582.740954            | 60.0                     |                        |
| A5                | -432.3629758           |                          | -24.0                  |
| TS6 <sub>A</sub>  | -432.8460286           | 22.0                     |                        |
| A6                |                        |                          | -32.0                  |
| TS7 <sub>A</sub>  | -637.4575738           | -8.0                     |                        |
| A7                | -637.5203754           |                          | -48.0                  |

También se indican las barreras de activación y las energías de reacción de cada etapa, en kcal/mol. Estas diferencias de energía no incluyen la corrección al punto cero vibracional. Esto se debe a que, a nivel MP2/6-31G\*\*, algunas de las vibraciones aparecen con valores anómalamente altos. En particular, la vibración N-O

correspondiente a un átomo de oxígeno no ligado a otro átomo llega a tener un número de onda de  $5000\text{ cm}^{-1}$  o más. En el caso de algunos de los intermediarios, este cálculo se repitió con la base 6-311G\*\* y se verificó que el problema desaparece. Sin embargo muchos de los intermediarios estudiados en este capítulo son demasiado grandes y las optimizaciones de geometría a ese nivel son costosas y muy tardadas. La tendencia general de los perfiles de reacción no se modifica sustancialmente cuando se incluyen las correcciones al punto cero vibracional y por lo tanto se optó por calcular las diferencias de energía sin estas correcciones.

Las estructuras de los productos estables del canal abierto y de la cicloadición se representan en las Figuras 7.1 y 7.2. Algunos parámetros importantes están indicados en las figuras. Las estructuras de los estados de transición se encuentran en las Figuras 7.3 y 7.4 para la adición abierta y cíclica, respectivamente.

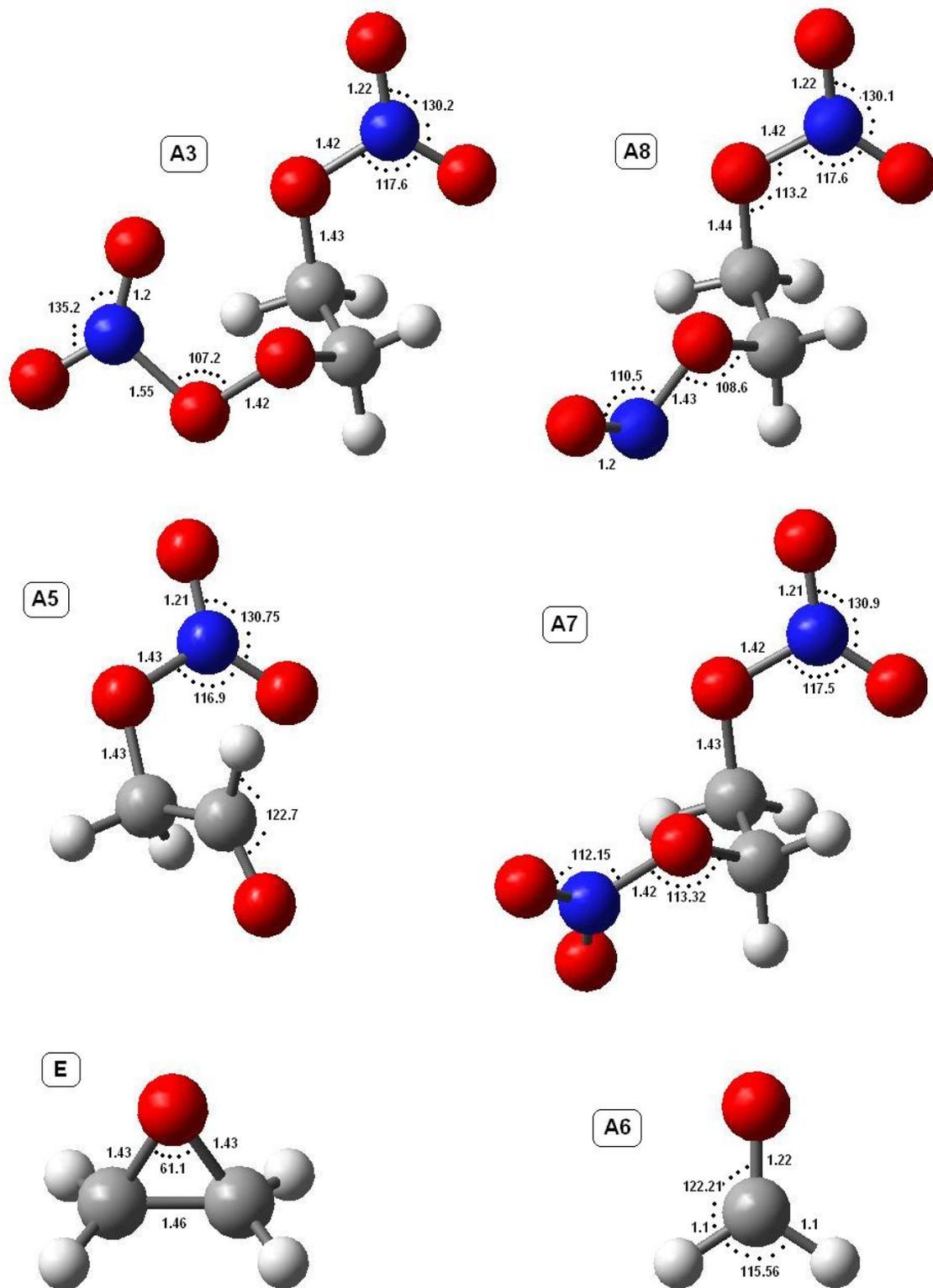


Figura 7.1. Geometrías de los productos en el mecanismo abierto

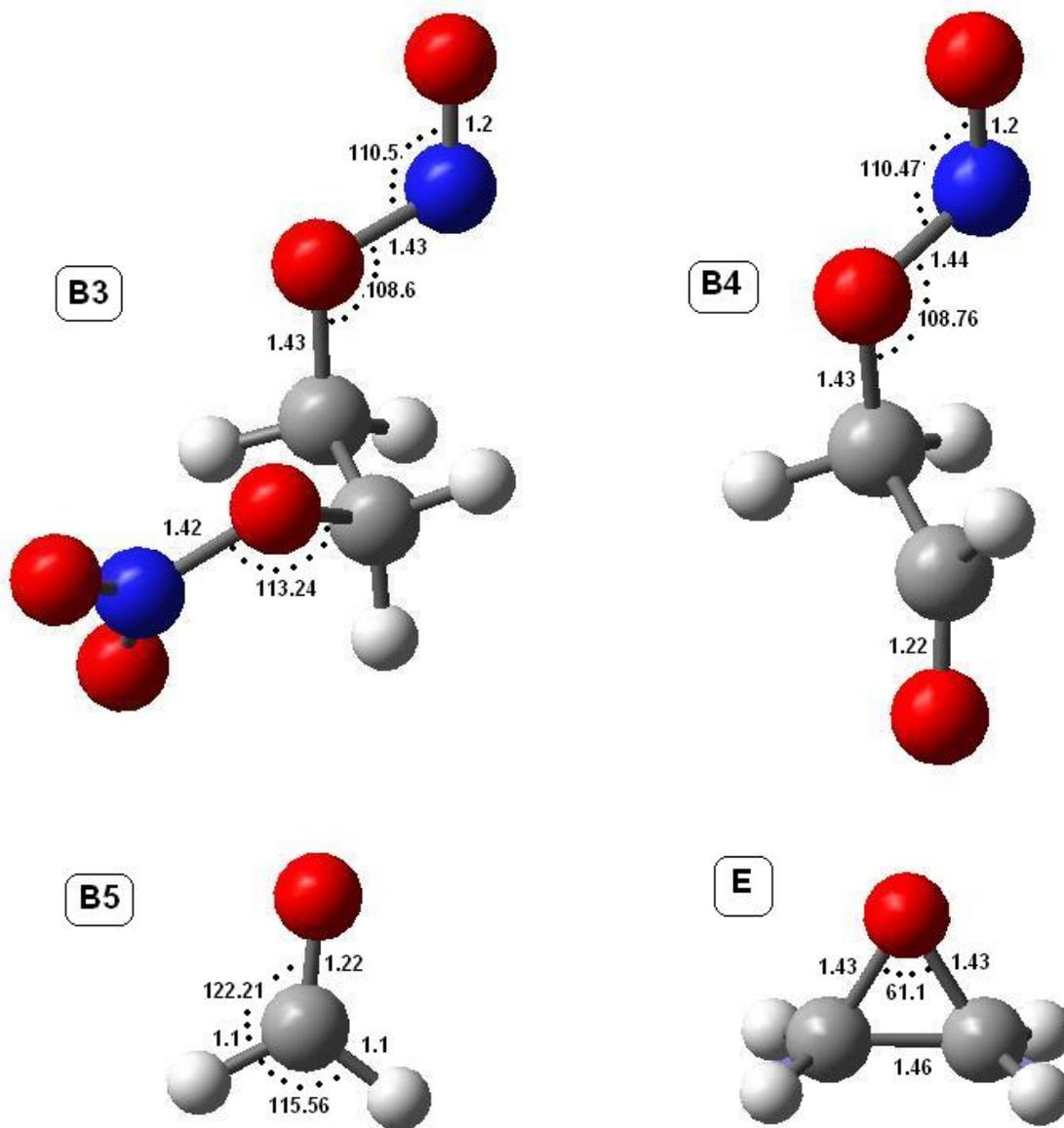


Figura 7.2. Geometrías de los productos en el mecanismo cíclico

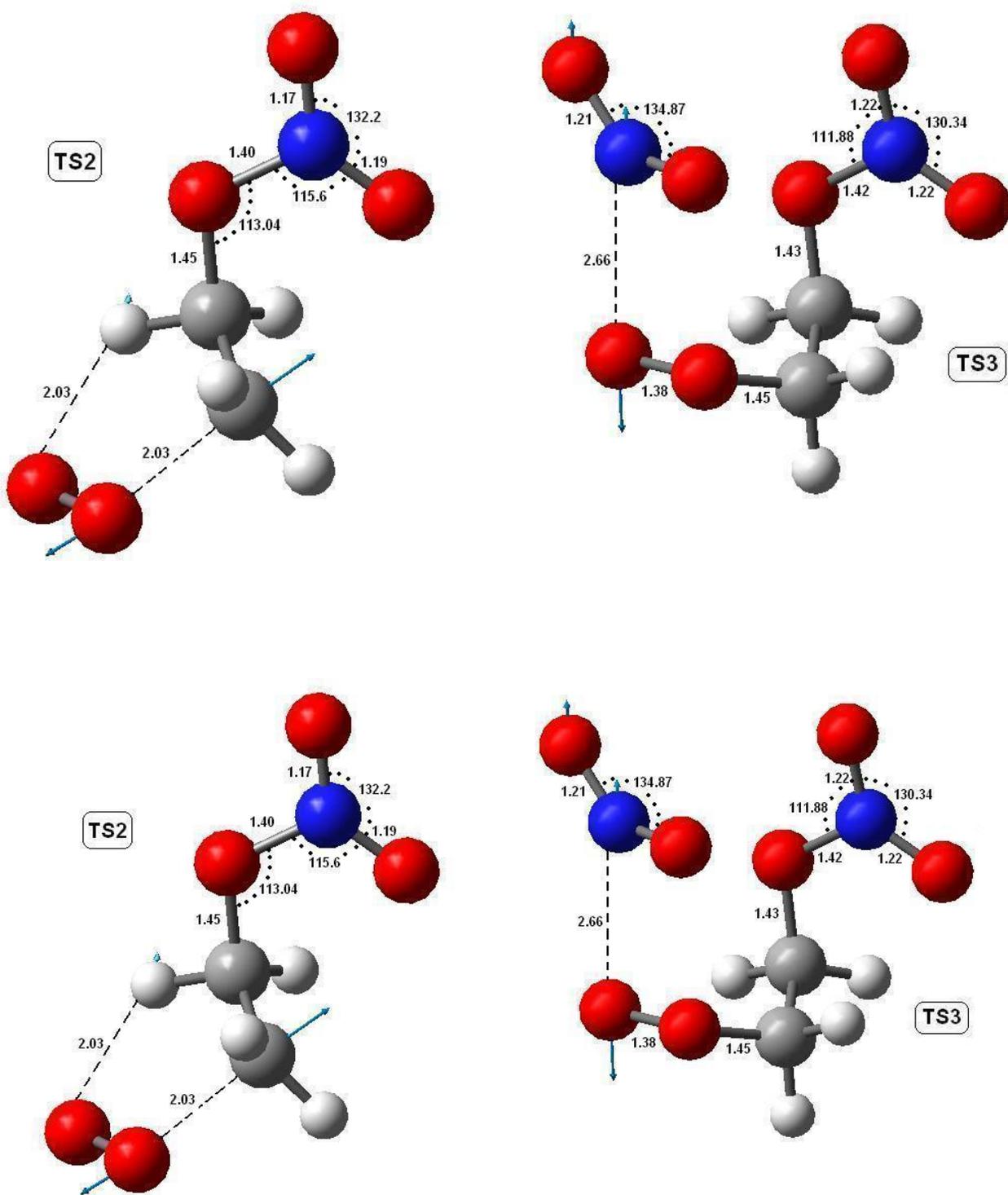


Figura 7.3. Estados de transición que conectan a los diferentes productos en la ruta abierta

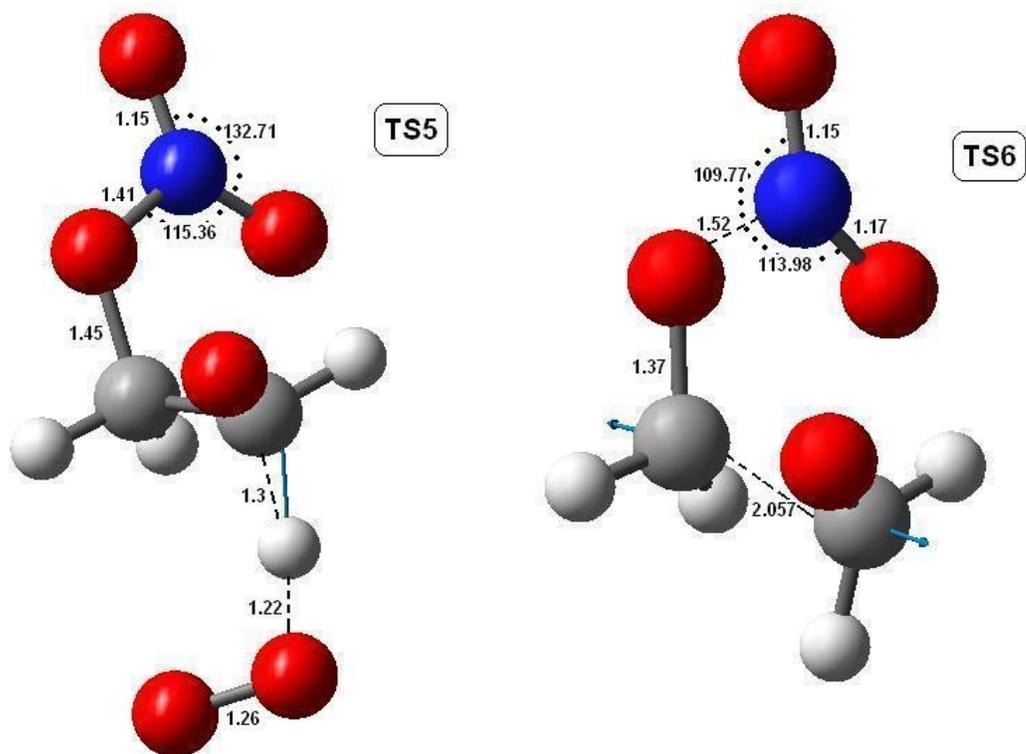


Figura 7.3. Estados de transición que conectan a los diferentes productos en la ruta abierta

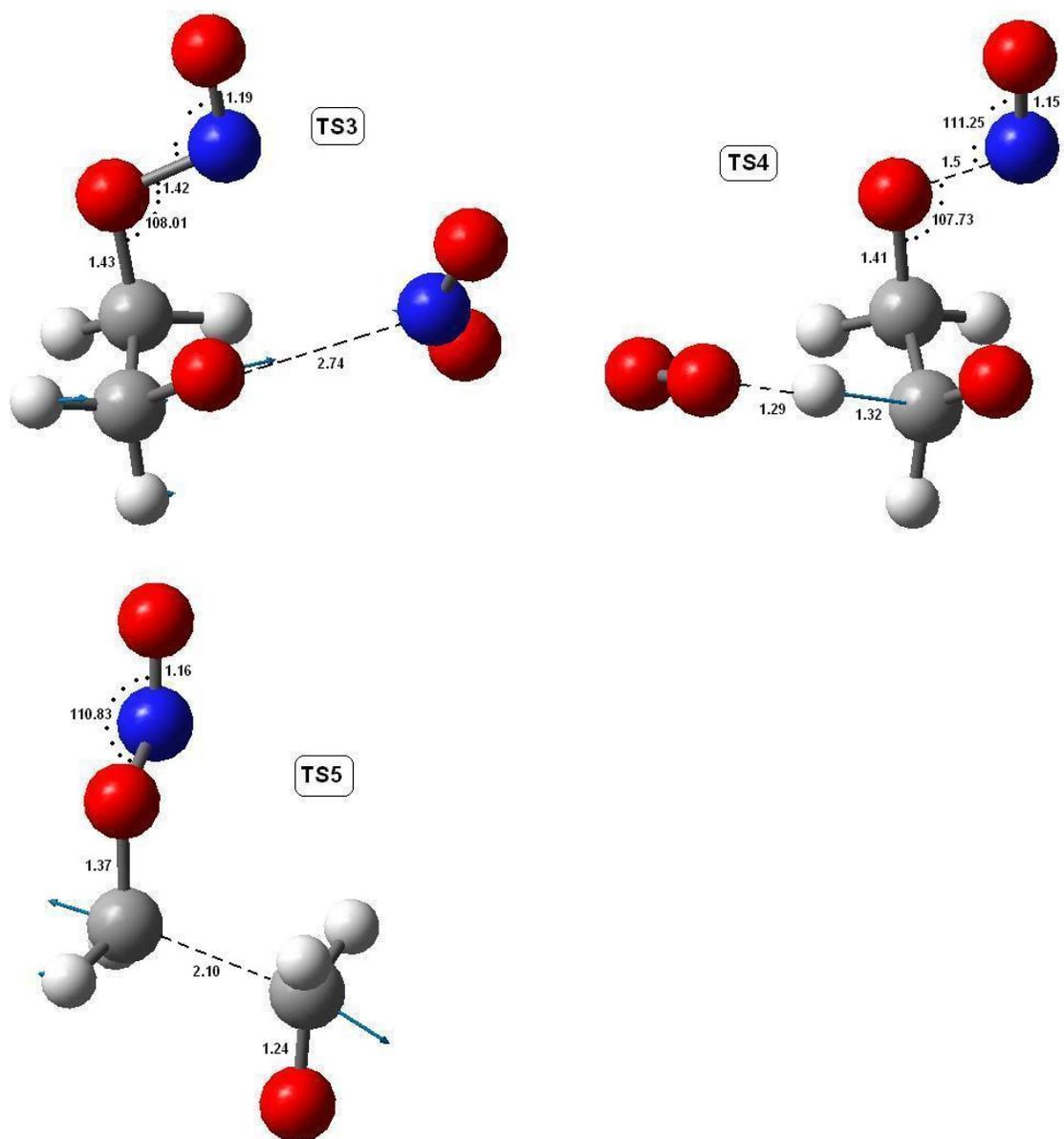


Figura 7.4. Estados de transición que conectan a los diferentes productos en la adición cíclica.

Los perfiles de energía para el mecanismo completo, calculados a nivel MP2/6-31G\*\* están representados en las Figuras 7.5 y 7.6, respectivamente.

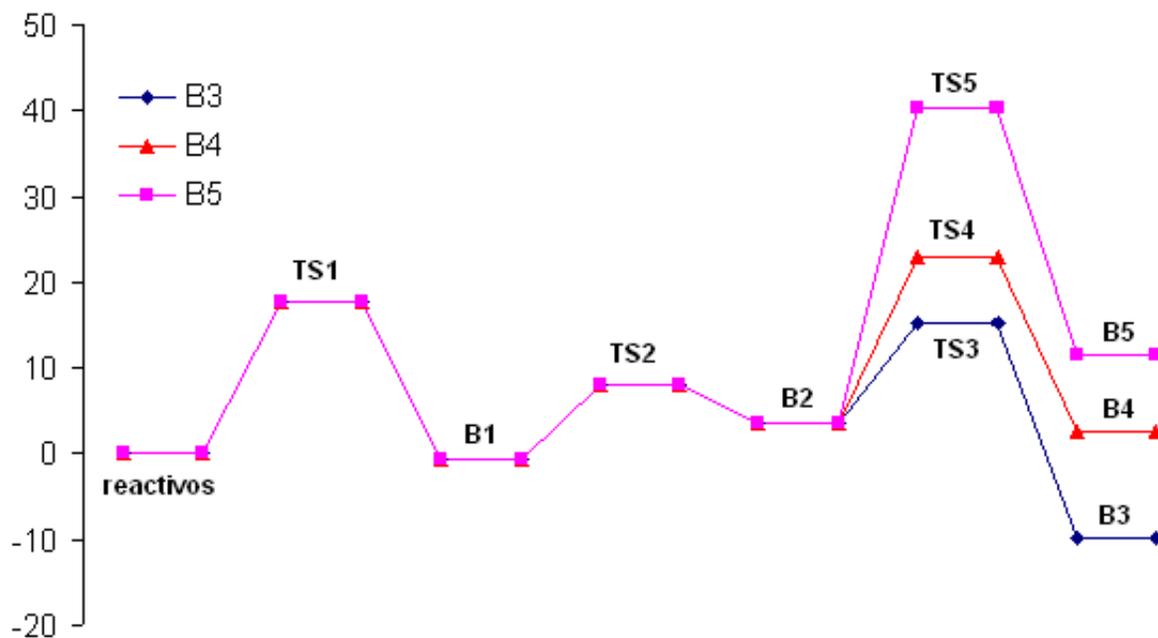


Figura 7.5. Perfil de energía a nivel PMP2/6-31G\*\* para eteno + NO<sub>3</sub><sup>•</sup> por la ruta cíclica

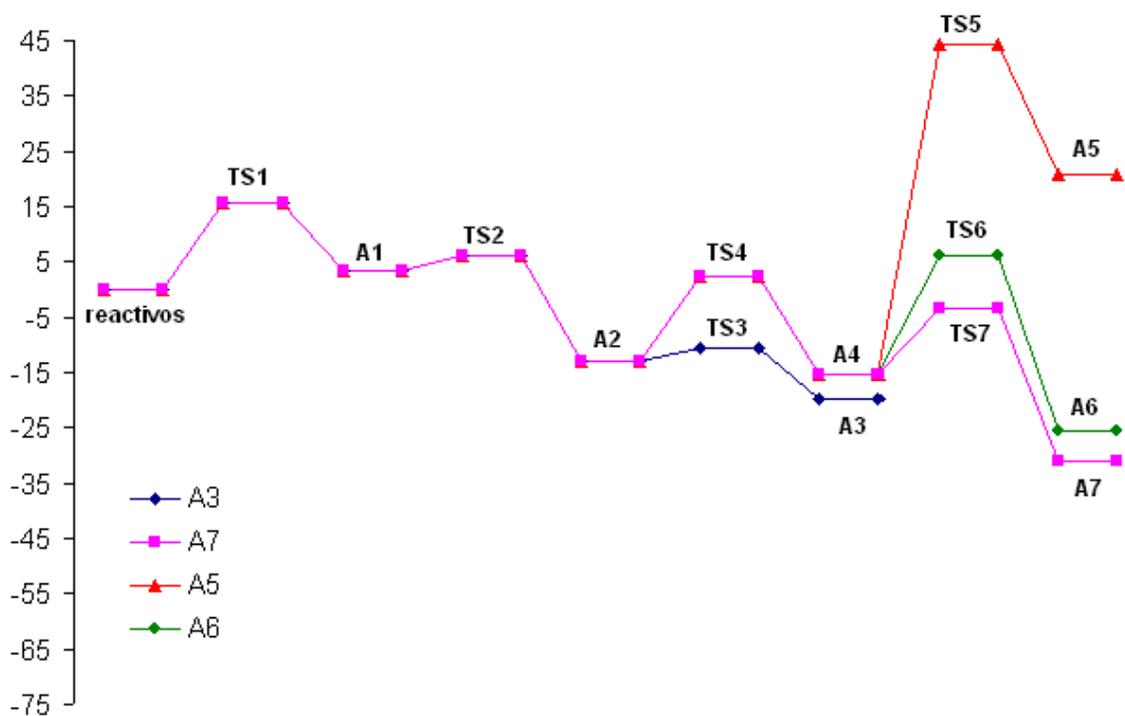


Figura 7.6. Perfil de energía eteno +  $\text{NO}_3^\bullet$  de la ruta abierta

## 7.3. Discusión

### 7.3.1. Cicloadición

El primer paso en la ruta cíclica involucra la cicloadición del radical  $\text{NO}_3$  al eteno para formar un aducto cíclico (**B1**), tal como se describió en el capítulo 5. Este aducto en principio podría reaccionar de dos formas: (i) rompiendo el enlace N-O, con la consiguiente formación de un radical tipo alcoxilo (**B2**), que a nivel MP2/6-31G\*\* es estable por -4.6 kcal/mol con respecto al aducto cíclico (**B1**), o (ii) rompiendo

el enlace C-O para formar el aducto abierto. Como se comentó en el capítulo V, las energías de activación para la disociación de los enlaces N-O y C-O son de 8.8 y 35.9 kcal/mol respectivamente, por lo cual concluimos que la ruptura del aducto cíclico ocurrirá exclusivamente por el enlace N-O. La correspondiente barrera es pequeña, mucho menor que la necesaria para regresar a reactivos, por lo que se espera que el proceso sea irreversible.

En ausencia de oxígeno, se puede romper un enlace C-O en el radical **B2** para formar el epóxido (**E**). La formación del epóxido involucra un estado de transición en el que el enlace C-O se alarga y simultáneamente el ángulo CCO se cierra. Un estado de transición análogo a éste fue reportado por Pérez-Casany et al. [41] para propeno, a partir de cálculos B3LYP, pero no fue posible obtenerlo a nivel MP2. La barrera observada por Pérez-Casany et al. para propeno es de aproximadamente 14 kcal/mol, y el correspondiente epóxido es estable por -17 kcal/mol con respecto al aducto análogo de **A1**. En presencia de  $\text{NO}_2^\bullet$ , éste se puede adicionar para formar el nitrooxi etil nitrato (o nitroxietil nitrito) (**B3**) el cual es estable por -45.0 kcal/mol con respecto a los reactivos. Este compuesto ha sido identificado en la reacción de propeno con  $\text{NO}_3^\bullet$  en ausencia de oxígeno por Akimoto et al. [18].

En efecto, en esta reacción los autores identificaron como producto mayoritario al nitroxipropil nitrito (NPN) que es el equivalente de **B3** para propeno. (Figura 7.5)

En este punto es interesante discutir el problema que se observa en todos los cálculos que involucran el radical  $\text{NO}_2$ . Por su elevada simetría, el radical  $\text{NO}_2$  es uno de los casos típicos para los cuales los cálculos de química cuántica, fallan [84]. La energía que se obtiene para  $\text{NO}_2^\bullet$  es demasiado alta, y por lo tanto las diferencias de

energía para todos los procesos en los que interviene esta molécula dan resultados incorrectos. Más adelante propondremos una manera de estimar las barreras y las energías de reacción de estos procesos.

En presencia de oxígeno, el radical alcoxilo (**B2**) puede reaccionar con una molécula de oxígeno para formar un radical peroxilo de hidrógeno  $\text{HO}_2^\bullet$  y nitrosooxietanal (**B4**). Este producto es estable por  $-21$  kcal/mol con respecto a **B2** y oxígeno, y se forma con una barrera de  $20$  kcal/mol. Otra reacción es la descomposición del radical alcoxilo para formar dos moléculas de aldehído y una de  $\text{NO}^\bullet$  (**B5**). La reacción anterior se lleva a cabo por medio de la ruptura de los enlaces C-C y N-O. Los compuestos son estables por  $-29$  kcal/mol con respecto a **B2**, pero la barrera para la ruptura de **B2** es muy alta, de  $37$  kcal/mol. Estos resultados coinciden con la observación experimental de que la formación de productos carbonílicos (aldehídos o cetonas) se observa en cantidades menores que la de productos nitrados. Entonces, en la ruta cíclica, el mecanismo de abstracción para formar nitrosooxietanal (**B4**) es más favorable que la ruta de descomposición. De hecho, de acuerdo a la elevada cantidad de productos nitrados que se obtienen en la reacción de propeno en presencia de oxígeno (Tabla 7.1), se espera que la formación de (**B4**) sea el camino preferente con respecto a la descomposición para formar formaldehído (**B5**). Además, el hecho de que existan cuatro átomos de hidrógeno que pueden ser abstraídos por la molécula de oxígeno, aumenta la posibilidad de que esta reacción ocurra, a pesar de que su energía de activación es de  $20$  kcal/mol.

### 7.3.2. Mecanismo abierto

En ausencia de oxígeno, el primer radical aducto (**A1**), que es estable por -12.2 kcal/mol, puede descomponerse desprendiendo  $\text{NO}_2^\bullet$  para formar el epóxido (**E**). El estado de transición es el mismo que en el caso de la cicloadición, y debe involucrar el alargamiento del enlace O-N simultáneo con el cierre del ángulo OCC. Si el aducto **A1** reacciona con  $\text{NO}_2$  en ausencia de oxígeno, se forma el compuesto dinitrado **A8**.

En presencia de oxígeno, el radical nitrooxietil (**A1**) puede adicionar una molécula de  $\text{O}_2$  a través de un estado de transición que tiene una barrera de solo 3 kcal/mol, para formar el radical tipo peroxilo (**A2**). Esta estructura se representa en la Figura 14A. La estructura del estado de transición (**TS2**) presenta solo una frecuencia imaginaria de  $-1012 \text{ cm}^{-1}$  en donde el modo de vibración corresponde al acercamiento de un oxígeno al carbono del eteno. El radical peroxilo es 19.1 kcal/mol más estable que el aducto **A1** y constituye un radical importante porque, a partir de él, se desarrollan una gran cantidad de reacciones (Esquema 2.1).

Una de éstas es la adición de  $\text{NO}_2^\bullet$  para formar nitrooxietil peroxinitrato (**A3**). En el caso del propeno, Bandow et al. [18] proponen que este compuesto está en equilibrio con el correspondiente radical peroxilo, a temperatura ambiente, de acuerdo con la ecuación:



Esto se puede observar en la Figura 7.7 en la que se representa la concentración de las principales especies contra el tiempo, en presencia de oxígeno. En la Figura 7.7, la gráfica de la derecha tiene 26.7 mtorr de  $\text{NO}_2^\bullet$ , lo que reduce la concentración inicial

de  $\text{NO}_3^\bullet$  por alrededor de dos órdenes de magnitud. Según los autores, ambas graficas sugieren que los productos se forman a partir del mismo intermediario. Se observa que los valores decrecen con el tiempo probablemente por reacciones secundarias y sugieren que ésto podría explicar las diferencias observadas en los valores de las concentraciones de los productos a tiempos mayores.

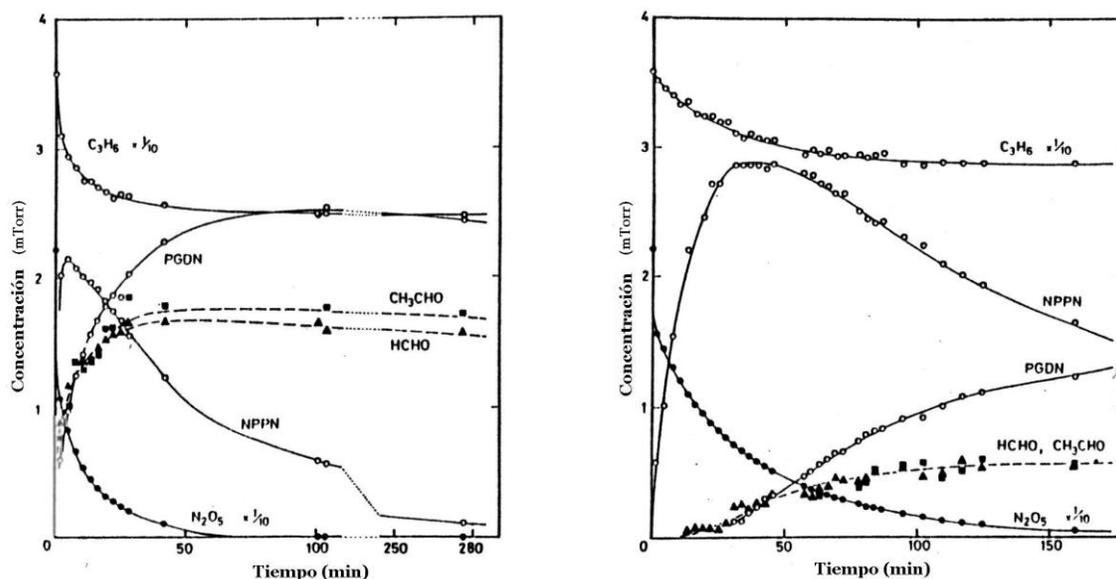


Figura 7.7. Perfil de la concentración de algunos productos contra tiempo en la reacción propeno +  $\text{NO}_3^\bullet$

El análisis de infrarrojo para la reacción del radical nitrato con propeno indica que conforme la señal del peroxinitrato empieza a desaparecer, otras señales distintas aparecen, debidas principalmente a la reacción del peroxilo con  $\text{NO}^\bullet$  o a la autoreacción. Sin embargo, los problemas con el cálculo de la energía de  $\text{NO}_2^\bullet$  no permiten la obtención de las energías relativas de **TS3** y de **A3**, con respecto al

peroxilo **A2** y  $\text{NO}_2^\bullet$ . Al igual que en el caso de la formación de **B3** (y de **A7** que se verá más adelante), al tener un valor equivocado para la energía de  $\text{NO}_2^\bullet$  es imposible determinar correctamente las diferencias. La barrera **TS3** que se obtiene es de -18 kcal/mol. Esta barrera negativa no tiene sentido físico en este caso, y se debe a que la energía calculada para  $\text{NO}_2^\bullet$  es demasiado pequeña. Sin embargo, la estructura del estado de transición **TS3** parece muy razonable y es semejante a la de otros intermediarios (Figura 7.3).

A fin de intentar obtener datos útiles para la ruta de reacción propuesta, se intentó corregir la energía de  $\text{NO}_2^\bullet$ , tomando en cuenta la observación de Bandow et al. [18] respecto de la reversibilidad de la reacción **A2** y **A3**. Suponemos que las energías de **A2** y **A3** deben ser semejantes, y que la barrera **TS3** no debe ser muy grande. Proponemos entonces aumentar la energía de  $\text{NO}_2^\bullet$ , por ejemplo en una cantidad de 20 kcal/mol con respecto a la calculada. Entonces, **TS3** tendría una barrera de solo 2 kcal/mol, y **A3** tendría una energía sólo 9 kcal/mol menor que la de **A2**. Trasladando ese mismo valor para estimar la energía de **TS3** en la reacción **B2** y **B3** del proceso cíclico, la barrera para la adición de  $\text{NO}_2^\bullet$  sería de aproximadamente 12 kcal/mol y **B3** seguiría siendo un compuesto muy estable, con una energía 25 kcal/mol menor que la del alcoxilo **B2**.

Además de la reacción anterior, el radical peroxilo (**A2**) puede reaccionar con diferentes moléculas para formar el radical tipo alcoxilo (**A4**), pero en nuestro mecanismo solo consideramos la reacción con  $\text{NO}^\bullet$ , por ser de especial importancia en la tropósfera y en atmósferas contaminadas. El estado de transición (**TS4**) para la formación del radical alcoxilo por abstracción de un átomo de oxígeno por  $\text{NO}^\bullet$  tiene una barrera de activación de 16 kcal/mol y se muestra en la Figura 7.3, en la que se ve claramente cómo el vector de transición implica el alargamiento del enlace O-O. El

radical alcoxilo tiene una energía de estabilización de -18 kcal/mol con respecto al radical peroxilo. A partir de la formación de este intermediario, se obtienen los productos identificados experimentalmente.

Para formar los productos nitrados, la molécula de  $O_2$  abstrae un átomo de hidrógeno del radical alcoxilo (**A4**). El producto que se forma es la nitrooxietanona (**A5**). La barrera de activación de este proceso es de 60 kcal/mol. La gran barrera obtenida indica que la contribución a la cantidad de productos nitrados provenientes de este mecanismo debe ser despreciable y la mayor contribución a la formación de productos nitrados proviene de cicloadición. El producto nitrooxietanona tiene una energía de estabilización de 24 kcal/mol respecto al radical alcoxilo del cual proviene.

El radical alcoxilo (**A4**) también produce formaldehído (**A6**) y desprende  $NO_2^\bullet$  con una energía de activación de 22 kcal/mol. El estado de transición de este paso está indicado en la Figura 7.3. Su energía de activación es mucho menor que la del mecanismo cíclico (37 kcal/mol) lo cual parece indicar que la mayor cantidad de formaldehído (**A6**) se forme por esta ruta.

La formación de los productos dinitrados, a partir de la reacción del radical alcoxilo con  $NO_2^\bullet$  presenta el mismo problema que las demás reacciones que involucran  $NO_2^\bullet$ . La energía de activación calculada para **TS7** es de -8 kcal/mol. La estructura de **TS7** se observa en la Figura 7.3. Este valor es muy parecido al de la barrera **TS3** del mecanismo cíclico, que también corresponde a la adición de una molécula de  $NO_2^\bullet$  a un radical tipo alcoxilo. Si utilizamos el mismo procedimiento de aumentar arbitrariamente por 20 kcal/mol la energía de  $NO_2^\bullet$ , **TS7** tendría una barrera de 12 kcal/mol, que permitiría la formación del producto **A7** observado experimentalmente. Tomando en cuenta esta corrección, el producto etanodiol

dinitrato (A7) tendría una energía de estabilización de -27.5 kcal/mol con respecto al radical alcoxilo. Bajo condiciones de laboratorio, la reacción del alcoxilo con  $\text{NO}_2^\bullet$  para formar compuestos dinitrados sólo es importante en exceso de  $\text{NO}_2^\bullet$ , pero su contribución a la cantidad de compuestos dinitrados es relevante en atmósferas contaminadas. El perfil de energía del mecanismo anterior esta en la Figura 7.6.

## 7.4. Conclusión

En este capítulo estudiamos el mecanismo completo  $\text{NO}_3^\bullet + \text{eteno}$  a nivel MP2/6-31G\*\* tanto para la ruta cíclica como abierta. Se calcularon los estados de transición, intermediarios y productos en ambas rutas al mismo nivel de cálculo.

Como lo mencionamos en el capítulo 5, la adición cíclica es ligeramente más favorable en energía que la adición abierta, además el aducto cíclico es más estable que el abierto, de tal forma que en este primer paso se favorece el mecanismo por la ruta cíclica (ruta B). A pesar de que la ruta cíclica es más favorable, ambos mecanismos están en competencia porque la diferencia entre ellos es menor de 2 kcal/mol.

A partir de ambos canales de adición, se pueden obtener todos los productos identificados experimentalmente y que son análogos a los productos en la reacción con propeno.

El radical alcoxilo se obtiene de manera distinta por ambas rutas. En el mecanismo abierto, el radical alcoxilo se obtiene después de que se forma el radical

peroxilo por abstracción de un átomo de oxígeno por  $\text{NO}^\bullet$ , con una barrera de 16 kcal/mol. En la cicloadición, el paso anterior se omite y el radical alcoxilo se forma directamente por simple ruptura del enlace N-O en el aducto **B1**, con una barrera de 8.8 kcal/mol. La formación del alcoxilo en la ruta cíclica no requiere de la presencia de oxígeno como en el caso de la ruta abierta.

En la ruta cíclica, la energía de activación para formar dos moléculas de formaldehído (**B5**) es de 37 kcal/mol, en este mecanismo se desprende  $\text{NO}^\bullet$ . En cambio, en la ruta abierta, la energía de activación para formar dos moléculas de formaldehído (**A6**) es de 22 kcal/mol, en esta ruta se desprende  $\text{NO}_2$ . Nuestros resultados indican que el formaldehído se forma mayoritariamente en la ruta abierta.

Los compuestos nitrados se pueden obtener por ambas rutas, solo que en la ruta cíclica se forma el compuesto nitrosooxietanona (**B4**), y en la ruta abierta se forma nitrooxietanona (**A5**). Estos dos compuestos se diferencian solamente por un átomo de oxígeno. La energía de activación para la formación de los productos **B4** (20 kcal/mol) y **A5** (60 kcal/mol) sugiere que la ruta cíclica es la preferida. A partir del mecanismo descrito es posible explicar porque cuando aumenta la sustitución en el enlace doble, la cantidad de nitratos totales decrece (Tabla 7.1). Para alquenos sustituidos, el mecanismo de descomposición puede llegar a ser el más favorecido. Por ejemplo en el 2,3-dimetil-2-buteno, que es el caso más notorio, no hay átomos de hidrógeno que puedan ser abstraídos (en cualquiera de las dos rutas) y entonces el producto mayoritario es la cetona.

A partir de los resultados obtenidos, proponemos que, en la reacción de eteno con el radical nitrato, la mayor cantidad de compuestos nitrados proviene de la ruta cíclica, mientras que la mayor cantidad de formaldehído proviene de la ruta abierta.



## Capítulo 8

# Conclusiones y perspectivas

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En la primera parte de esta tesis, hemos mostrado evidencia teórica de que la adición de un radical nitrato al enlace doble de una molécula de etileno podría realizarse, al menos en parte, a través de un mecanismo de cicloadición, análogo a la cicloadición de ozono a enlaces dobles. Utilizando diferentes métodos teóricos mostramos que, en todos los casos la energía del estado de transición correspondiente a la adición cíclica es aproximadamente 3 kcal/mol menor que la de la adición abierta. Además, el radical aducto formado en la cicloadición es más estable, por aproximadamente 6 kcal/mol que el aducto abierto. Estos resultados sugieren que el mecanismo de adición del radical nitrato podría ser la combinación de dos rutas, la cíclica y la abierta, lo cual permitiría explicar los resultados experimentales [62] en donde las energías de activación del  $\text{NO}_3^\bullet$  con diversos alquenos no correlacionan bien ni con los de una adición abierta típica (como es el caso de  $\text{OH}^\bullet$ ) ni con los de una cicloadición típica (como en  $\text{O}_3$ ).

En el segundo capítulo, extendimos los cálculos de los estados de transición cíclicos y abiertos a diferentes niveles para una serie de alquenos sustituidos: propeno 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, isobuteno, 2-metil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-

buteno e isopreno, mostramos que los resultados teóricos de energías de activación de cada una de las rutas para una serie de alquenos sí correlacionan bien con los datos experimentales, sugiriendo entonces que las energías de activación experimentales son, en realidad, la combinación de las de los dos caminos propuestos. Además, se vio que, según el alqueno, las diferencias en las  $E_a$  pueden explicar que se favorezca más uno de los dos caminos, y que los resultados concuerdan con la relación de productos observados experimentalmente.

Finalmente, en el tercer capítulo de resultados mostramos, para el caso de la reacción eteno+  $\text{NO}_3^\bullet$ , que, tomando en cuenta ambos caminos, es posible explicar la formación de todos los productos observados. En presencia de oxígeno, la cicloadición daría compuestos nitrosooxicarbonilos, mientras que la adición abierta produce compuestos nitrooxicarbonilos. Una parte importante en la reacción alqueno +  $\text{NO}_3^\bullet$  es la formación del radical alcoxilo, el cual se obtiene de manera distinta en ambas rutas. En el mecanismo cíclico el radical alcoxilo se obtiene sin la presencia de oxígeno molecular. En el caso del eteno, el formaldehído se forma mayoritariamente por la ruta abierta mientras que los compuestos nitrados (nitrocarbonilos y dinitrados) se forman más fácilmente a partir de la cicloadición. Sin embargo, en la ruta cíclica, las estructuras nitradas tienen un átomo de oxígeno menos que en la ruta abierta y esto podría ser fácilmente verificado experimentalmente.

Como trabajo inmediato a futuro, nos proponemos elevar el nivel de cálculo a fin de poder determinar constantes de velocidad para ambos caminos e intentar reproducir los valores experimentales de estas constantes. Se ampliará el mecanismo completo a alquenos mayores simétricos y asimétricos con el fin de verificar si el comportamiento que presenta el eteno es semejante en los alquenos mayores y de esta

manera poder predecir que mecanismo aportaría mayor cantidad de determinado producto según el alqueno.

En un futuro más lejano se aplicará los conocimientos y la experiencia adquiridos a otro tipo de reacciones radical-molécula con radicales diferentes de los radicales nitrados.

- 
- [1] Andreae, M. O.; Raemdonck, H. *Science*. **1983**, 221, 744.
- [2] Winer, A. M.; Fitz, D. R.; Miller, P. R. "Investigation of the role of natural hydrocarbons in photochemical smog formation in California" (final report, California Air Resources Board contract A0-056-32, Sacramento, Febrero 1983).
- [3] Hautefeuille, P.; Chappuis, J. *Ann. De l'Ecole Norm. Sup.* **1882**, serie 2 11, 137.
- [4] Leighton, P. A. "Photochemistry of air pollution". Academic Press, New York. **1961**.
- [5] Crutzen, P. J. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **1970**, 96, 320.
- [6] Noxon, J. F.; Norton, R. B.; Henderson, W. R. *Geophys. Res. Lett.* **1978**, 5, 675.
- [7] Noxon, J. F.; Norton, R. B.; Marovich, E. *Geophys. Res. Lett.* **1980**, 7, 125.
- [8] Geyer, A.; Alicke, B.; Konrad, S.; Schmitz, T.; Stutz, J.; Platt, U. *J. Geophysical Research*. **2001**, 106(D8), 8013.
- [9] McLaren, Robert; Salmon, R.; Liggio, J.; Hayden, K. L.; Kurt, G.; Leitch, A. R. *Atmospheric Environment*. **2004**, aceptado.
- [10] Atkinson, R.; Winer, A. M.; Pitts, J. N. Jr. *Atmospheric Environment*. **1986**, 20, 331.
- [11] Deslauriers, M. Canadian Emissions Inventory of Criteria Air Contaminants (1990). Rep. No. EPS 5/AP/7E, Pollution Data Branch, Environmental Protection Service, Environment Canada, Ottawa. **1995**.
- [12] Morris, E. D. Jr.; Niki, H. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1337.
- [13] Tuazon, E. C.; Sanhueza, E.; Atkinson, R.; Carter, W. P. L.; Winer, A. M.; Pitts, J. N. Jr. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 3095.
- [14] Kircher, C. C.; Margitan, J. J.; Sander, S. P. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6441.
- [15] Ravishankara, A. R.; Mauldin III, R. L. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3144.
- [16] Hoshino, M.; Ogata, T.; Akimoto, H.; Inoue, G.; Sakamaki, F.; Okuda, M. *Chem. Lett., Chem. Soc. Of Japan*. **1978**, 1367.

- 
- [17] Shepson, P. B.; Edney, E. O.; Kleindienst, T. E.; Pittman, J. H.; Namie, G. R.; Cupitt, L. T. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, 19, 849.
- [18] Bandow, H.; Okuda, M.; Akimoto, H. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 3604.
- [19] Niki, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. P.; Hurley, M. D. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 941.
- [20] Berndt, T.; Böge, O. *J. Atmos. Chem.* **1995**, 21, 275.
- [21] Skov, H.; Benter, Th.; Schindler, R. N.; Hjorth, J.; Restelli, G. *Atmos. Environ.* **1994**, 28, 1583.
- [22] Barnes, I.; Becker, K. H.; Zhu, G. Y. Comunicación privada. **1990**. [
- [23] Barnes, I.; Bastian, V.; Becker, K. H.; Tong, Z. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2413.
- [24] Shepson, P. B.; Edney, E. O.; Kleindienst, T. E.; Pittman, J. H.; Namie, G. R.; Cupitt, L. T. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, 19, 849.
- [25] Hjorth, J.; Lohse, C.; Nielsen, C. J.; Skov, H.; Restelli, G. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7494.
- [26] Atlas, E. *Nature.* **1988**, 331, 426.
- [27] Robert, J. M.; Fajer, R. W. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 945.
- [28] Akimoto, H.; Hoshino, M.; Inoue, G.; Sakamaki, F.; Bandow, H.; Okuda, M. *J. Environ. Sci. Health.* **1978**, A13(9), 677.
- [29] Ishiwata, T.; Tanaka, I.; Kawaguchi, K.; Hirota, E. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 2196.
- [30] Kawaguchi, K.; Hirota, E.; Ishiwata, T.; Tanaka, I. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 951.
- [31] Nelson, H. H.; Pasternack, L.; McDonald, J. R. *J. Chem. Phys.* **1983**, 87, 1286.
- [32] Graham, R. A.; Johnston, H. S. *J. Chem. Phys.* **1978**, 82, 254.
- [33] Walsh, A. D. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2301.
- [34] P.-O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 496, 1963.
- [35] Xie, Y.; Allen, W. D.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 7615.
- [36] Davidson, E. R.; Borden, W. T. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 4783.

- 
- [37] Sherrill, C. D.; Lee, M. S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 302, 425.
- [38] Crawford, T. D.; Lee, T. J. Handy, N. C.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 9980.
- [39] Eisfeld, W.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2000**, V113, N° 14, 5587.
- [40] Pérez-Casany, M. P.; Nebot-Gil, I.; Sánchez-Marín, J.; Tomás-Vert, F. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6978.
- [41] Pérez-Casany, M. P.; Nebot-Gil, I.; Sánchez-Marín, J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6277.
- [42] Pérez-Casany, M. P.; Nebot-Gil, I.; Sánchez-Marín, J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 10721.
- [43] Suh, I.; Lei, W.; Zhang, R. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 6471. Suh, I.; Lei, W.; Zhang, R. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 6471.
- [44] Bravo-Perez, G.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Cruz-Torres, A.; Ruiz, M. E. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106(18), 4645.
- [45] Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Bravo-Perez, G.; Ruiz, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(34), 8387.
- [46] Alvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N.; Vivier-Bunge, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3715.
- [47] Alvarez-Idaboy, J. R.; Diaz-Acosta, I.; Vivier-Bunge, A. *J. Comput. Chem.* **1998**, 88, 811.
- [48] 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.; Pople, J. A., *Gaussian94*; Gaussian, Inc.; Pittsburgh, PA, 1995.

- 
- [49] D. E. Bernholdt, E. Apra, H. A. Fruchtl, M.F. Guest, R. J. Harrison, R. A. Kendall, R. A. Kutteh, X. Long, J. B. Nicholas, J. A. Nichols, H. L. Taylor, A. T. Wong, G. I. Fann, R. J. Littlefield and J. Nieplocha, "Parallel Computational Chemistry Made Easier: The Development of NWChem," *Int. J. Quantum Chem. Symposium.* **1995**, 29, 475-483.
- [50] Wendell, T. Duncan.; Robert, L. Bell.; Than, N. Truong. TheRate is Java based and runs on any platform with JDK1.1.5, or better, which is freely available on most Unix platforms, as well as Macintosh and PC compatibles.
- [51] Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, N. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*; Wiley-Interscience; New York, 1986.
- [52] Atkinson, R. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1997**, 26, 215.
- [53] Martinez, E.; Cabañas, B.; Aranda, A.; Martín, P.; Salgado, S. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 927.
- [54] Wayne, R. P.; Barnes, I.; Biggs, P.; Burrows, J. P.; Canosa-Mas, C. F.; Hjorth, J.; Bras, G. L.; Moortgat, G. K.; Perner, D.; Poulet, G.; Restelli, G.; Gidebottom, I. *Atmos. Environ.* **1991**, 35A, 1
- [55] *The NIST Chemical Kinetics Data Base*; NIST Standard Reference Database 17-2Q98. National Institutes of Standards and Technology: Washington, DC.
- [56] Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *Organic Chemistry*; Allyn and Bacon, Inc.; Boston, 1983.
- [57] Dlugokencky, E. J.; Howard, C. J. *Phys. Chem.* **1989**, 93, 1091.
- [58] Anglada, J. M.; Crehuet, R.; Bofill, J. M. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1809.
- [59] Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *The Conservation of Orbital Symmetry*; Verlag Chemie Academic Press: Berlin, 1971; p 70.
- [60] Gillies, C. W.; Gillies, J. Z.; Suenram, R. D.; Lovas, F. J.; Kraka, E.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2412.
- [61] Atkinson, R. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 69.

- 
- [62] Canosa-Mas, C.; Smith, S. J.; Toby, S.; Wayne, R. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1988**, *88*, 247.
- [63] Japar, S. M.; Niki, H. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1629.
- [64] Kind, I.; Berndt, T.; Boge, O. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 111.
- [65] Marston, G.; Monks, P. S.; Canosa-Mas, C. E.; Wayne, R. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3899.
- [66] Atkinson, R. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1991**, *20*, 459.
- [67] Rudich, Y.; Talukdar, R. K.; Fox, R. W.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5374.
- [68] Francisco-Márquez, M.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Vivier-Bunge, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1392.
- [69] Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 99.
- [70] Berndt, T.; Böge, O. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*(17), 3021.
- [71] Berndt, T.; Böge, O. *International Journal of Chemical Kinetics.* **1997**, *29*, 755.
- [72] Arey, J.; Aschman, S. M.; Kwok, E. S. C.; Atkinson, R. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 1020.
- [73] Atkinson, R.; Aschman, S. M.; Winer, A. M. *J. Atmos. Chem.* **1987**, *5*, 91.
- [74] Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 127.
- [75] IUPAC; <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.
- [76] Mihelcic, D.; Klemp, D.; Müsgen, P.; Pätz, H. W.; Volz-Thomas, A. *J. Atmos. Chem.* **1993**, *16*, 313.
- [77] Somnitz, H.; Zellner, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1907.
- [78] Willie, U.; Rahman, M. M.; Schindler, R. N. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 833.
- [79] Wängberg, I. *J. Atmos. Chem.* **1993**, *17*, 229.

- 
- [80] Olzmann, M.; Benter, Th.; Liesner, M.; Schindler, R. N. *Atmos. Environ.* **1994**, 28, 2677.
- [81] Berndt, T.; Böge, O.; Kind, I.; Rolle, W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 462.
- [82] Kwok, E. S. C.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, 28, 925.
- [83] Benter, Th.; Liesner, M.; Schindler, R. N.; Skov, H.; Hjorth, J.; Restelli, G. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10492.
- [84] Eisfeld, W.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2000**, V113, N° 14, 5587.

noviembre, 2004

**Universidad Autónoma Metropolitana**  
Unidad Iztapalapa  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Departamento de Química - Área de Química Cuántica



**Estudio Teórico de un Nuevo Mecanismo  
para la Adición del Radical Nitrato a Enlaces Dobles**

Responsable de Proyecto:

A handwritten signature in black ink, which appears to read 'A. Jégoux'. The signature is written in a cursive, flowing style.

---

Dra. Ana Maria Vivier Jégoux  
Profesor Titular C, UAM-I