

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
METROPOLITANAN  
UNIDAD IZTAPAAALAPA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**MECANISMOS DE LAS  
REACCIONES DE LA OXIDACIÓN  
DEL ISOPRENO EN LA ATMÓSFERA**

TESIS  
QUE PRESENTA  
MISAE LA FRANCISCO MÁRQUEZ  
PARA OBTENER EL GRADO  
DE MAESTRA EN QUÍMICA

México, D. F., Julio 2002

ESTA TESIS SE DESARROLLO  
EN EL ÁREA DE QUÍMICA CUÁNTICA  
DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
DE LA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DE LA  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALA.

BAJO LA DIRECCIÓN Y ASESORÍA DE LA

**DRA. ANNIK VIVIER JEGOUX**

A las personas que han iluminado mi vida:

A mis padres, huella indeleble en mi ser.

A mi tía Angélica por todo el apoyo que me ha brindado

A mis hermanos

A mi maestra: Dra. Annik Vivier Jegoux. Por sus consejos y orientación en la elaboración de esta tesis.

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

Agradezco al Dr. Marcelo Galván Espinosa por sus consejos en esta tesis.

A mis amigos.

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

# Índice

1. Introducción . . . . .	2
2. La emisión de isopreno a la troposfera . . . . .	5
3. La atmósfera . . . . .	9
4. Reacciones del isopreno en la troposfera . . . . .	15
5. Mecanismos de reacciones que ocurren con energía de activación negativa . . . . .	21
6. Metodología . . . . .	24
6.1 Estructuras y energías totales . . . . .	25
6.2 Cálculo de las energías de activación . . . . .	26
6.3 Cálculo de las entalpías de reacción . . . . .	26
6.4 Cálculo de las constantes de velocidad de reacción . . . . .	27
7. Resultados . . . . .	28
8. Discusión . . . . .	47
9. Conclusiones . . . . .	52
Apéndices	
A.1 Métodos de Hartree-Fock . . . . .	55
A.2 Método Perturbativo Møller-Plesset (MPn) . . . . .	60
A.3 Funciones de base . . . . .	62
 Bibliografía . . . . .	 66

# 1. INTRODUCCIÓN

El isopreno es uno de los compuestos orgánicos más importantes en la química troposférica de áreas urbanas y rurales, debido a su elevada concentración y a su reactividad con radicales hidroxilo y nitrato, y con el ozono. Constituye aproximadamente el 40% de la masa de los compuestos orgánicos no metánicos emitidos a la atmósfera. Es producido casi exclusivamente por fuentes naturales, y su emisión representa un mecanismo importante de transmisión de carbón de la biosfera a la atmósfera. Estudios realizados con plantas muestran que el isopreno se desprende a la luz y especialmente en días calurosos y con poco viento. Estas condiciones son también las ideales para la producción de ozono en una troposfera contaminada. Obviamente, el isopreno es uno de los hidrocarburos que más participan en la formación de ozono troposférico, y los caminos para su descomposición constituyen un tema de gran interés en la química atmosférica que trata de la contaminación del aire. Sin embargo, el mecanismo de la degradación del isopreno en la troposfera no se conoce completamente [1,2].

Durante el día, los radicales OH son los principales responsables de iniciar la oxidación del isopreno, al igual que la de los demás hidrocarburos. En principio, el radical OH puede adicionarse a cualquiera de los cuatro átomos de carbono de los dobles enlaces, aunque se espera que la adición a los carbonos terminales sea favorecida debido a que se forman productos con posibilidad de estructuras resonantes. La cuestión de la selectividad en la adición de OH al isopreno ha sido el tema de varios artículos teóricos o teórico-experimentales recientes [3-10].

Stevens et al. [7] encontraron evidencia experimental indirecta de la formación de los cuatro productos (que llamaremos I a IV según que OH se adicione a los carbonos 1, 2, 3 ó 4, respectivamente). Sus cálculos teóricos indican, sin embargo, que los productos I y IV tienen energías considerablemente más bajas que II y III, siendo el producto I el más estable de todos. Sobre la base de cálculos RRKM de constantes de velocidad de reacción para la formación de los productos a muy bajas presiones, Stevens et al. [8] predijeron la siguiente distribución de isómeros: 72%, 1%, 1% y 28% para los productos I a IV respectivamente. Estos resultados siguen la misma tendencia ya obtenida por Jenkin et al. [9] a partir de resultados de un estudio de relaciones estructura-actividad: 59%, 4.7%, 4.7% y 31%. En una serie de artículos recientes [3, 4, 10], la proporción isomérica ha sido calculada con la teoría del estado de transición variacional canónica (CVTST) aplicada a la disociación de los productos. Se obtuvo la siguiente distribución: 56%, 2%, 5% y 37%. Finalmente, en una investigación reciente acerca de la formación de los radicales hidroxiperoxilo Lei et al. [5] realizaron cálculos CVTST para determinar las constantes de velocidad asociadas con la adición de O<sub>2</sub>, basados en cálculos de energías para los seis radicales peroxilo.

Debido a que la energía de activación experimental de la reacción de adición de OH al isopreno es negativa, siempre se ha supuesto que las barreras de la reacción inicial son irrelevantes y que la adición a todos los carbonos es posible. En este trabajo, se examina esta suposición utilizando métodos de la química cuántica para calcular las energías y estructuras de los puntos estacionarios a lo largo de los cuatro posibles caminos de adición.

Así, el objetivo de este trabajo es estudiar la reacción del isopreno con el radical OH, desde la formación de los complejos pre-reactivos y los estados de transición correspondientes a las adiciones en las diferentes posiciones, a fin de:

Verificar la hipótesis de la adición de OH a los cuatro carbonos, calculando las energías de activación en cada caso.

Explicar la aparición de productos finales originados en la adición de OH a posiciones termodinámicamente desfavorables.

Validar el mecanismo propuesto para reacciones que ocurren con energía de activación negativa.

Para ello se utilizarán procedimientos de solución ab-initio de la ecuación de Schrödinger que se basan en la ecuación no relativista para estados estacionarios, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Muchos de los métodos tienen, como punto de partida, funciones de Hartree-Fock. En el caso de radicales libres se utiliza la teoría de Hartree-Fock en su formulación para capas abiertas. Los cálculos se realizarán con el método perturbativo de Møller Plesset, MP2, con varias bases de orbitales atómicos, y también con el método de funcionales de la densidad en la formulación B3LYP.

## **2. LA EMISIÓN DE ISOPRENO A LA TROPOSFERA**

Entre los compuestos mayoritarios de los aceites esenciales figuran los terpenoides. Estos compuestos son sustancias muy abundantes en el mundo de los productos naturales y están formados por varias unidades isoprénicas, cuyo número sirve como criterio para su clasificación. El isopreno, al igual que los terpenos, es generado por los procesos metabólicos de las plantas. Las emisiones procedentes de la vegetación dependen de la cantidad de árboles y arbustos en el área [11]. A partir de estudios hechos en California sobre la emisión de terpenos en diferentes condiciones de humedad, luz y temperatura, se estima que se emiten a la atmósfera aproximadamente 130  $\mu\text{g}$  por metro cuadrado y por hora [12]. La velocidad de vaporización de los monoterpenos depende de su presión de vapor, de la humedad y de la cantidad de aceite presente en la superficie de las hojas, y las velocidades de emisión no dependen directamente de la actividad fotosintética. De lo anterior se deduce que el mecanismo es físico, y que la emisión se lleva a cabo en la superficie de las hojas.

Las velocidades de emisión de los hidrocarburos naturales y su composición química pueden ser medidas por un método sencillo que consiste en colocar una bolsa de teflón sobre la planta y medir la cantidad de hidrocarburos en la bolsa en función del tiempo [12], como se muestra en la Figura 1.

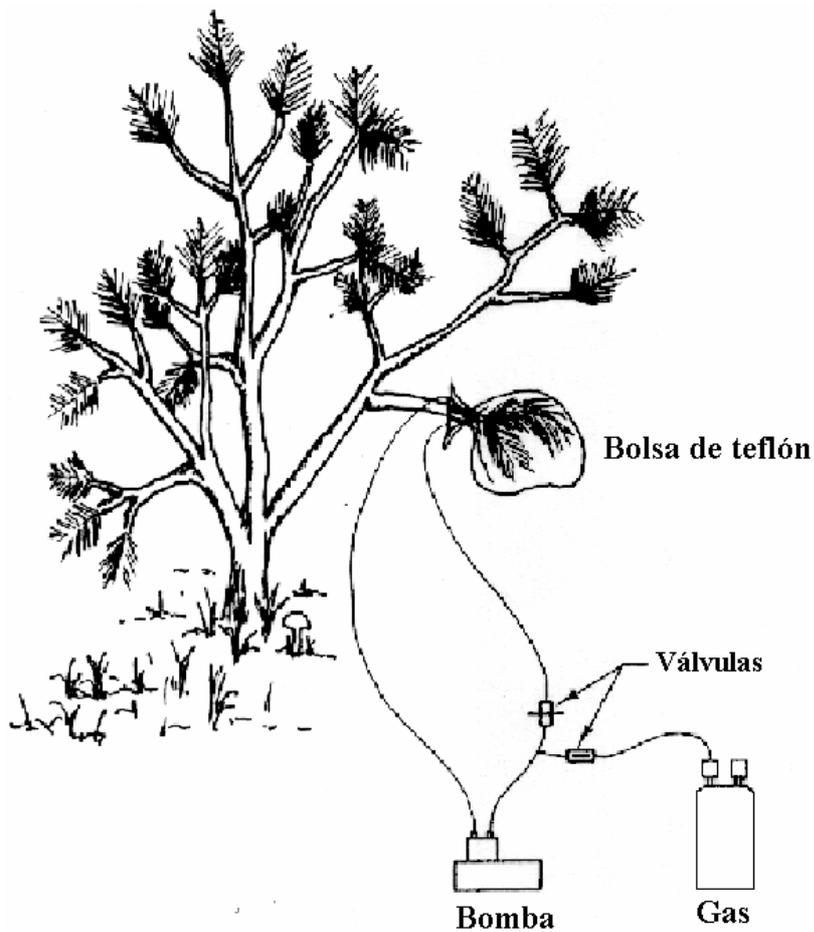


Figura 1. Método experimental para la recolección de gases emitidos por la muestra vegetal encerrada en la bolsa de teflón.

El aumento de la concentración de isopreno durante el día es probablemente el resultado de la combinación de los efectos de la intensidad de luz y de la temperatura [13]. En la Figura 2, se observa la relación entre la temperatura ambiente y las medidas de concentración del isopreno. También se encuentra una correlación entre la velocidad de emisión del isopreno y la intensidad de la radiación solar sobre el bosque.

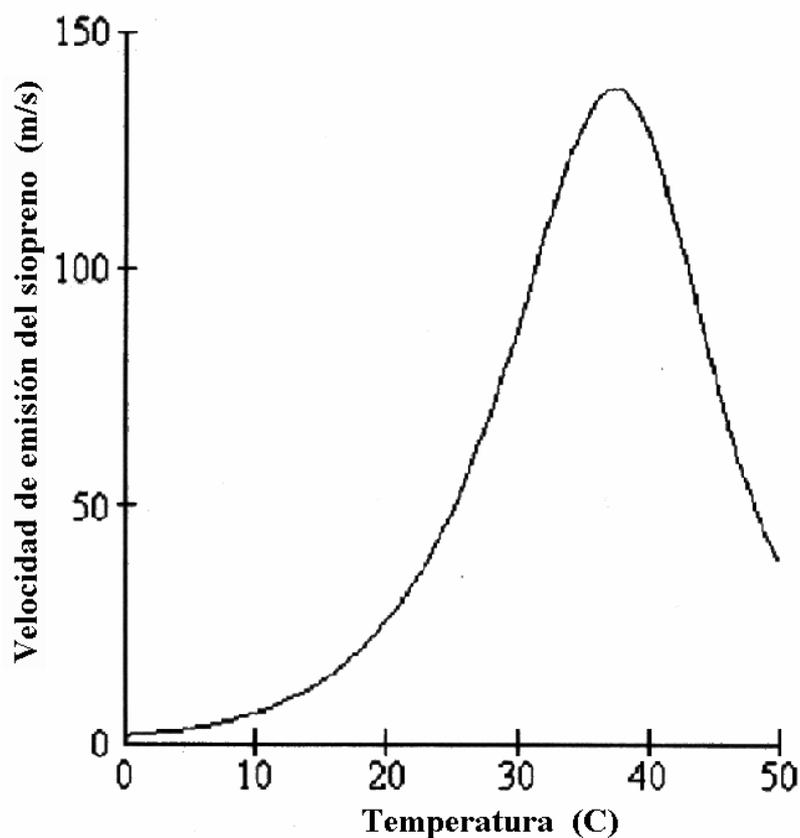


Figura 2. Variación de la velocidad de emisión de isopreno en función de la temperatura.

El isopreno ( $C_5H_8$ ,  $MM=68.1$ ) es: un líquido incoloro con una densidad de  $0.6805 \text{ g/cm}^3$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , una presión de vapor de  $550 \text{ mmHg}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , un punto de fusión de  $-145.95 \text{ }^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $34.067 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es insoluble en agua fría pero soluble en etanol y dietil éter (Budavari, 1996; HSDB, 1997). El coeficiente de partición en octanol-agua es 2.42. Una concentración de  $2.79 \text{ mg/m}^3$  en el aire es equivalente a 1 ppm. Es fácil de encender con chispas o flamas. La mezcla de los vapores con el aire puede ser explosiva y se forman polímeros [14].

Uno de los aspectos más importantes de las reacciones del isopreno en la troposfera tiene que ver con su capacidad de participar en la formación de ozono [15]. El ozono suele ser un contaminante secundario ya que por lo común no se vierte directamente a la atmósfera sino que se forma a partir de contaminantes primarios, o precursores, a través de reacciones provocadas por la luz solar. Uno de éstos es el isopreno.

La concentración de ozono cerca de la superficie terrestre tiene efectos adversos en el género humano, en la vegetación y en materiales no biológicos. En seres humanos la exposición al ozono causa irritación de las mucosas, enfermedades respiratorias y reducción de la resistencia a las infecciones. Se indica que los primeros efectos sobre el hombre aparecen cuando su concentración alcanza 0.10 ppm. Para proteger la salud pública de la contaminación por ozono se han establecido estándares que especifican distintos límites, desde 0.060 ppm para 1 hora de exposición (World Health Organization) a 0.120 ppm, a no ser excedido más de un día por año [16].

Las plantas son más sensibles aún y pueden observarse daños en algunas especies a concentraciones de 0.04 ppm. El daño en la vegetación se manifiesta por un deterioro visible en las hojas y reducción en el crecimiento, floración y cosechas. El elevado nivel de ozono en algunas áreas rurales es el responsable de pérdidas cuantiosas en cosechas y del daño observado en florestas de Europa y Estados Unidos. La acción sobre la salud humana y la vegetación continúan siendo objeto de una intensa investigación. Así, un suplemento publicado por la Environmental Protection Agency (EPA), abarcando el periodo 1986-89, reseña casi un millar de trabajos sobre el tema [16].

Es también de gran importancia práctica y económica la acción del ozono sobre materiales susceptibles a deterioro por oxidación. Ellos incluyen elastómeros, como caucho natural y ciertos polímeros sintéticos, fibras textiles, colorantes y en menor extensión, las pinturas. Estos efectos han sido muy estudiados y se han usado diversos antioxidantes u otros medios de protección para reducir la velocidad de ataque [16].

### 3. LA ATMÓSFERA

La atmósfera es la envoltura gaseosa que rodea a la Tierra. Comenzó a formarse hace unos 4600 millones de años con el nacimiento de la Tierra. La mayor parte de la atmósfera primitiva probablemente se perdió en el espacio, pero nuevos gases y vapor de agua se fueron liberando de las rocas que forman nuestro planeta [17-19].

La atmósfera de las primeras épocas de la historia de la Tierra estaba formada por vapor de agua, dióxido de carbono y nitrógeno, junto con muy pequeñas cantidades de hidrógeno y monóxido de carbono, pero en ausencia de oxígeno. Era una atmósfera ligeramente reductora hasta que, hace unos 2500 o 2000 millones de años, la actividad fotosintética de los seres vivos introdujo oxígeno y ozono, y hace unos 1000 millones de años la atmósfera llegó a tener una composición similar a la actual.

En la actualidad los seres vivos siguen desempeñando un papel fundamental en el funcionamiento de la atmósfera. Las plantas y otros organismos fotosintéticos toman  $\text{CO}_2$  del aire y devuelven  $\text{O}_2$ , mientras que la respiración de los animales y la quema de bosques o combustibles realizan el efecto contrario, retirando  $\text{O}_2$  y devolviendo  $\text{CO}_2$  a la atmósfera.

Los principales gases que forman la atmósfera son el nitrógeno, el oxígeno, argón y dióxido de carbono. En menor proporción se encuentran el vapor de agua, el ozono y diferentes óxidos de nitrógeno y de azufre (Tabla I).

Tabla I. Principales gases en la troposfera.

Gases	% (en vol)
N <sub>2</sub>	78.084
O <sub>2</sub>	20.946
Ar	0.934
CO <sub>2</sub>	0.033
Ne	0.0018
He	0.00052
CH <sub>4</sub>	0.000165
Kr	0.00011
H <sub>2</sub>	0.000058
N <sub>2</sub> O	0.000033
Xe	0.000009
H <sub>2</sub> O	Variable
SO <sub>2</sub>	10 <sup>-9</sup> - 10 <sup>-8</sup>
NH <sub>3</sub>	10 <sup>-8</sup> - 10 <sup>-7</sup>
NO + NO <sub>2</sub>	10 <sup>-10</sup> - 10 <sup>-6</sup>
O <sub>3</sub>	10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-5</sup>
HNO <sub>3</sub>	10 <sup>-9</sup> - 10 <sup>-3</sup>

Los componentes de la atmósfera se encuentran concentrados cerca de la superficie, comprimidos por la atracción de la gravedad, conforme aumenta la altura la densidad de la atmósfera disminuye con gran rapidez. En los 5.5 kilómetros más cercanos a la superficie se encuentra la mitad de la masa total y antes de los 15 kilómetros de altura está el 95% de toda la materia atmosférica.

La mezcla de los gases que llamamos aire mantiene la proporción de sus distintos componentes casi invariable hasta los 80 km de altura, aunque cada vez el aire es menos denso conforme aumenta la altitud. A partir de los 80 km aproximadamente, la composición se hace variable.

Basándose en el perfil de temperatura y altitud se puede dividir la atmósfera en diferentes regiones [17-20]:

La *troposfera*, que abarca hasta un límite superior llamado *tropopausa* que se encuentra a los 9 km en los polos y a los 18 km en el ecuador. En ella se producen

importantes movimientos verticales y horizontales de las masas de aire (vientos) y hay relativa abundancia de agua, por su cercanía a la hidrosfera. Por todo esto es la zona de las nubes y los fenómenos climáticos, lluvias, vientos, cambios de temperatura, etc. Es la capa de mayor interés para la ecología. En la troposfera la temperatura va disminuyendo en una proporción de 6.5 °C por km, hasta llegar a -70 °C en su límite superior.

La *estratosfera* comienza a partir de la *tropopausa* y llega hasta un límite superior llamado *estratopausa* que se sitúa a los 50 km de altitud. En esta capa la temperatura cambia su tendencia hasta llegar a alrededor de 0 °C en la estratopausa. Casi no hay movimientos de aire en dirección vertical, pero los vientos horizontales llegan a alcanzar frecuentemente los 200 km por hora, lo que facilita el que cualquier sustancia que llega a la estratosfera se difunda por todo el globo con rapidez, que es lo que sucede con los clorofluorocarbonos (CFC) que destruyen el ozono. Entre los 15 y 35 km, a la capa que contiene esos gases se le denomina ozonósfera. El ozono en la estratosfera absorbe muchos rayos ultravioleta (UV). Las emisiones UV no se encuentran en los rangos de luz visible y no podemos verlos. Las pequeñas cantidades de rayos UV que logran alcanzar la superficie de la Tierra son los responsables de las quemaduras solares; la estratosfera actúa como filtro para protegernos de estos peligrosos rayos.

La siguiente capa es la *mesosfera* que se extiende entre los 50 y los 100 km de altitud. Aquí la temperatura desciende con la altura, la más baja alcanza -92 °C. Conforme se alcanza la *termosfera* el proceso se invierte, la temperatura aumenta progresivamente hasta alcanzar los 2000 °C a varios miles de kilómetros de la superficie terrestre.

La *mesopausa*, separa la *mesosfera* de la *termosfera* y comienza aproximadamente entre los 80 y 100 km, contiene ínfimas cantidades de oxígeno y nitrógeno, pero estos absorben radiación solar. La temperatura en esta capa puede alcanzar los 1200 °C. Más allá de la termosfera se encuentra la *exosfera*, cuya temperatura se mantiene constante.

Así como la *ozonósfera* es considerada como una capa dentro de la estratosfera, sobre la base de la respuesta característica a los elementos que inciden en ella, también la

*ionosfera* es igualmente considerada parte de la estratosfera. Algunos científicos llaman termosfera a toda la capa existente entre 80 y 400 km, otros llaman ionosfera sólo a la capa que se extiende de 100 a 300 km.

La *ionosfera* es una capa activa eléctricamente, en ella es absorbida la mayor parte de la radiación de longitudes de onda cortas del sol. En esa región, el aire está tan enrarecido que la densidad es muy baja. Son los lugares en donde se producen las auroras boreales y en donde se reflejan las ondas cortas de radio, pero su funcionamiento afecta muy poco a los seres vivos.

En la estratosfera se llevan a cabo una serie de reacciones fotoquímicas que involucran ozono y oxígeno molecular [20]:



El  $O_3$  absorbe radiación solar entre 210 y 290 nm.

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

En la termosfera la temperatura se eleva debido al aumento de la absorción de la radiación solar por el  $O_2$  y el  $N_2$  a longitudes de onda menores o iguales a 200 nm. También algunas especies atómicas absorben en esa región.

La localización de las diferentes regiones varía con la latitud y con la estación del año, tal como se muestra en la Figura 3.

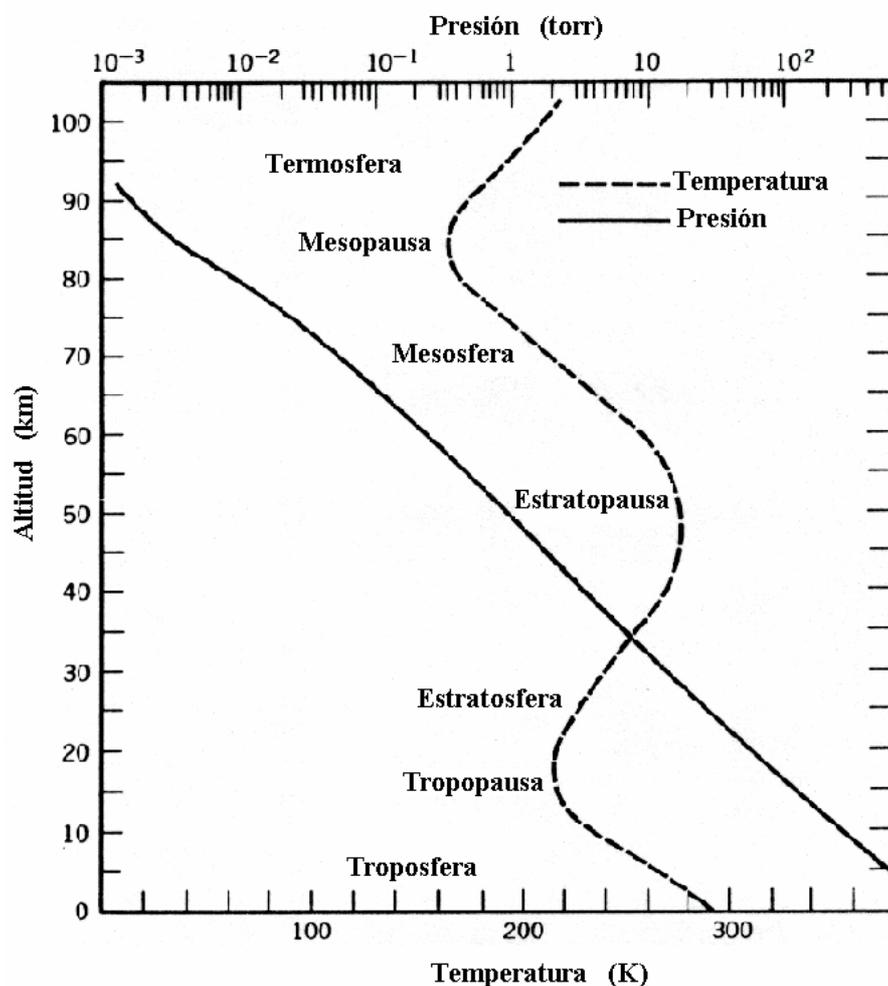


Figura 3. Variación de la temperatura con la altitud.

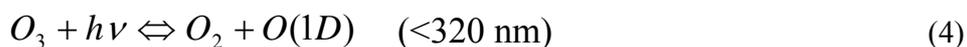
La presión disminuye rápidamente con la altura, como se observa en la Tabla 2, pero además hay diferencias de presión entre unas zonas de la troposfera y otras, las cuales tienen gran interés desde el punto de vista climatológico. En las denominadas zonas de altas presiones, la presión, reducida al nivel del mar y a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , es mayor de  $0.9937 \times 10^{-3}\text{ atm}$ , mientras que en las zonas de bajas presiones el valor es menor que ese número. En meteorología se trabaja con presiones reducidas al nivel del mar y a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  para igualar datos que se toman a diferentes alturas y con diferentes temperaturas y poder hacer así comparaciones.

Tabla 2. Características de la atmósfera a distintas alturas (promedios válidos para las latitudes templadas) [17].

Altura (m)	Presión (x 10 <sup>-3</sup> atm)	Densidad (g dm <sup>-3</sup> )	Temperatura (°C)
0	999.8	1.226	15
1000	886.8	1.112	8.5
2000	784.4	1.007	2
3000	691.7	0.910	-4.5
4000	608.1	0.820	-11
5000	532.9	0.736	-17.5
10000	260.6	0.413	-50
15000	118.0	0.194	-56.5

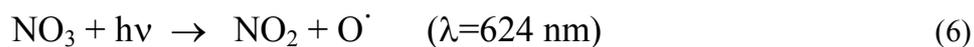
#### 4. REACCIONES DEL ISOPRENO EN LA TROPOSFERA

Durante el día, los radicales OH son los responsables de iniciar la reacción de oxidación del isopreno, al igual que la de los demás hidrocarburos [20, 21]. La concentración de radicales OH es sólo de 0.01 ppm y su vida media en una atmósfera contaminada es de 1 segundo, aproximadamente. Son producidos principalmente a partir de la fotólisis ultravioleta del O<sub>3</sub> con radiación de longitud de onda menor de 320 nm por el siguiente mecanismo:



Durante la noche las reacciones más importantes de los hidrocarburos se inician con el ataque del radical nitrato. Las reacciones de este radical han empezado a ser estudiadas desde que su existencia en cantidades apreciables fue descubierta por Hautefeuille y Chappuis [22]. En general es un poco menos reactivo que el radical OH, pero su concentración en la troposfera es relativamente alta durante la noche (aproximadamente 100 veces mayor que la del OH durante el día).

Así, el radical OH es importante durante el día, y el NO<sub>3</sub> lo es durante la noche. De día se genera OH fotoquímicamente, mientras que, en presencia de luz, el NO<sub>3</sub> es fotolizado [20, 21].



La velocidad de la reacción del isopreno con el radical OH se ha reportado a varias temperaturas, y se han calculado los parámetros de Arrhenius [8, 23-29]. En publicaciones recientes, Chuong y Stevens [8] obtuvieron la siguiente expresión:  $k = [(9.3 \pm 5.4 \times 10^{-29} \exp (1560 \pm 230 / T)] \text{ cm}^6 \text{ molécula}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La energía de activación negativa para la reacción del isopreno con OH se encuentra bien establecida y es similar a la que ocurre en la adición de OH a alquenos en general. La constante de velocidad sólo depende de la presión por debajo de 2 torr y a temperaturas mayores de 343 K [26] y por lo tanto no es relevante en condiciones atmosféricas.

El mecanismo de la oxidación del isopreno en la troposfera diurna se inicia [3-10, 30, 31] con la adición de un radical OH a los dobles enlaces carbono-carbono, formando los siguientes radicales hidroxi alquilo:



**I**

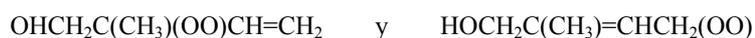
**II**

**III**

**IV**

Si la adición ocurre en los carbonos externos, se obtienen radicales hidroxi alquilo con carácter resonante, productos **I** y **IV**, de los cuales se espera que sean considerablemente más estables que los otros. En publicaciones recientes [3-5, 10, 27-29] se plantea la formación de los productos **II** y **III** para tratar de explicar la presencia de 3-metilfurano como producto final.

El paso siguiente es la adición de oxígeno molecular a los cuatro productos. La adición de O<sub>2</sub> a cada uno de los productos **I** y **IV** da como resultado dos posibles radicales peroxilo, mientras que en el caso de los productos **II** y **III** se forma un solo radical peroxilo por cada producto. Se obtiene entonces un total de seis radicales hidroxi peroxilo:



**V**

**VI**

originados de la adición de OH a C<sub>1</sub>,



**VII**

**VIII**

formados a partir de los radicales hidroxil alquil **II** y **III**, respectivamente, y

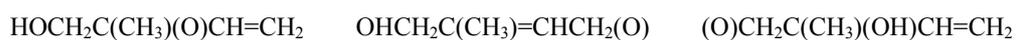


**IX**

**X**

originados de la adición de OH a C<sub>4</sub>,

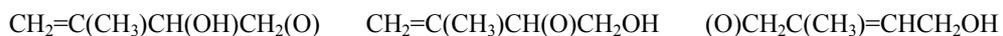
Las estructuras anteriores son las que se obtienen después de la adición de O<sub>2</sub>. A concentraciones altas de NO<sub>x</sub>, los radicales peroxilo reaccionan con NO para producir NO<sub>2</sub> y los radicales alcoxi correspondientes:



**XI**

**XII**

**XIII**

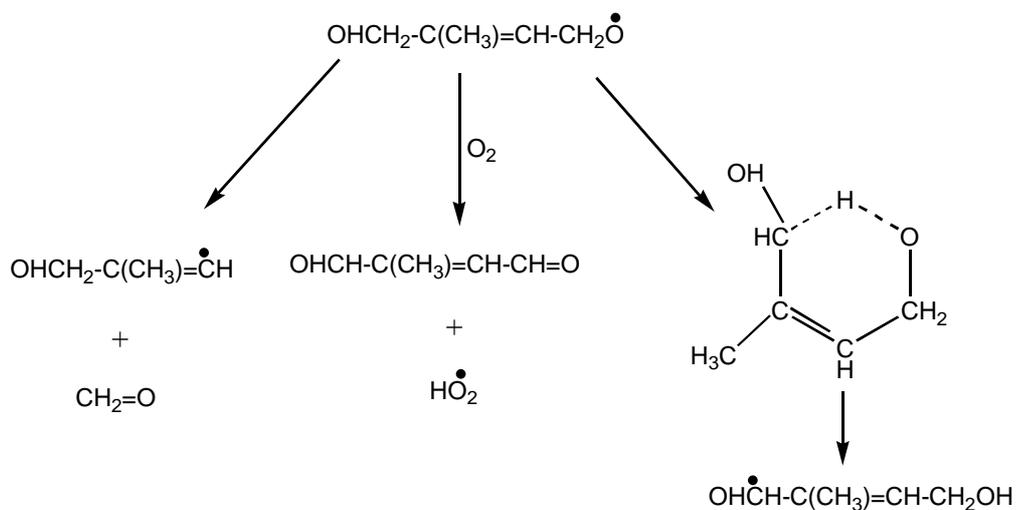


**XIV**

**XV**

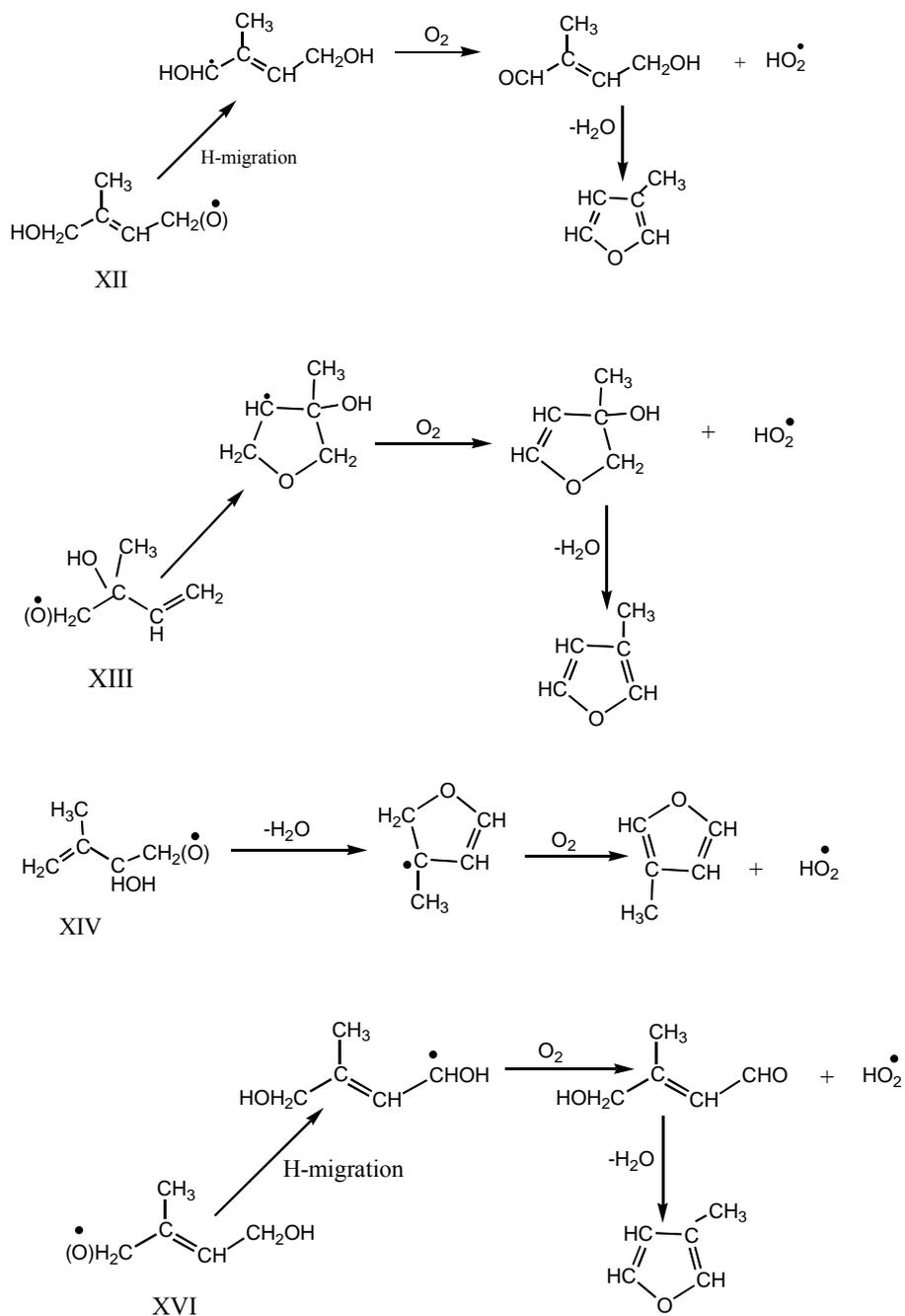
**XVI**

En condiciones troposféricas los radicales alcoxi reaccionan fundamentalmente de acuerdo a alguno de los siguientes caminos [6]: (1) la ruptura de uno de los enlaces C-C vecino del grupo alcoxi, (2) la abstracción de un átomo hidrógeno por O<sub>2</sub> para formar un carbonilo, y (3) la isomerización, que consiste en la migración 1,5 de un átomo de hidrógeno. Estos procesos se ilustran en el Esquema 1 para el caso del hidroxialcoxi **XII**:



Esquema 1

El comportamiento de los diferentes radicales alcoxi depende de su estructura y de la posición de los grupos funcionales. Los productos mayoritarios que se obtienen son formaldehído, metil vinil cetona  $[(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]$  y metacroleína  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O})$ . Estos compuestos constituyen mas del 60% de los productos finales [23, 30]. A partir de la proporción de metil vinil cetona a metacroleína se ha establecido que la adición al doble enlace trisustituido es la preferente, en un factor de aproximadamente 1.4 [6, 7, 31-34]. También se ha detectado la presencia 3-metilfurano. La presencia de 3-metilfurano como producto en la reacción en fase gas del isopreno con el radical OH, fue observada por primera vez por Gu et al. [32] usando espectroscopia de masas. Atkinson et al. [6] confirmaron estos resultados usando cromatografía de gases y espectroscopia infrarroja, y determinaron el rendimiento bajo condiciones atmosféricas simuladas. Propusieron un mecanismo que consiste de dos caminos que se originan en los radicales alcoxi **XII** y **XVI** en el Esquema 1. Además, Paulson et al [31] propusieron un camino análogo para formar 3 metil furano a partir del alcoxi **XIII**. En el Esquema 2 se presentan cuatro posibles mecanismos de formación de 3 metil furano.



Esquema 2. Mecanismos propuestos para la formación del 3-metilfurano.

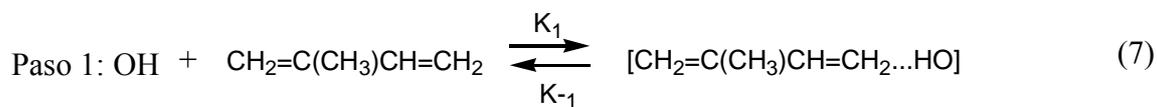
## 5. MECANISMO DE REACCIONES QUE OCURREN CON ENERGÍA DE ACTIVACIÓN NEGATIVA

La reacción del radical OH con isopreno se caracteriza por presentar una energía de activación negativa ( $E_a$ ), es decir que la velocidad a la cual se consume OH decrece al aumentar la temperatura. Este tipo de comportamiento es bastante frecuente en las reacciones de adición de radicales libres a dobles enlaces. Las reacciones de OH con alquenos, por ejemplo, son muy rápidas, y sus velocidades, alcanzan, para alquenos mayores, el límite impuesto por el control por difusión, o sea que casi todas las colisiones son efectivas [20, 35-37].

Se han propuesto varias posibles explicaciones para justificar la medición experimental de un parámetro de Arrhenius  $E_a$  negativo.

4. Se asume que la reacción es elemental con  $E_a = 0$ . Se postula que para estas reacciones en el rango de temperaturas estudiada la frecuencia de choques Decrece [38].
5. Se asume que la reacción es elemental con  $E_a=0$ . Se postula las  $E_a$  negativas se deben a que el factor pre-exponencial para estas reacciones disminuye con la temperatura [39].
6. Se postula que la reacción es compleja, con un primer paso reversible seguido de uno irreversible [35].

La más aceptada [35] propone que la reacción es compleja, y que ocurre en dos pasos que se pueden ejemplificar, para el caso de isopreno + OH, de acuerdo al mecanismo que se describe a continuación. En el primer paso, se forma un complejo pre-reactivo, o asociación molecular, cuya estabilidad depende de interacciones a largas distancias entre los reactivos:



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



La curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción tiene entonces la forma esquematizada en la Figura 4.



Figura 4. Esquema de un camino de reacción que muestra la formación de un complejo pre-reactivo y un estado de transición cuya energía es menor a la de los reactivos. La energía de activación aparente es negativa.

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

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (9)$$

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

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{\frac{(E_1 + E_2 - E_{-1})}{RT}} \quad (10)$$

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

$$E_a = E_2 - E_{-1} = (E_{TS} - E_{P-R}) - (E_{P-R} - E_R) = E_{TS} - E_R \quad (11)$$

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

Aplicando la Teoría Clásica del Estado de Transición al mecanismo propuesto se obtienen constantes de velocidad calculadas que concuerdan notablemente con los resultados experimentales [40].

## 6. METODOLOGÍA

Los métodos de la química cuántica son especialmente útiles en la determinación de mecanismos de reacción, pues es posible calcular estructuras y propiedades de sistemas, independientemente de su estabilidad. Así, los métodos de la química cuántica permiten el estudio de estados de transición y de otros intermediarios de vida muy corta para los cuales los métodos experimentales no pueden ser utilizados.

Además, las reacciones de la química atmosférica tienen otras particularidades que las hacen especialmente susceptibles de ser estudiadas por estos métodos. En primer lugar, se trata de reacciones en fase gaseosa. A la presión atmosférica, las interacciones entre moléculas del gas son relativamente débiles, y es posible estudiar las moléculas aisladas sin preocuparse por los efectos del entorno. En segundo lugar, las moléculas gaseosas son, en general, relativamente pequeñas, y es posible utilizar los métodos más precisos de la química cuántica.

Los cálculos de estructura electrónica se llevaron a cabo utilizando los paquetes de programas comerciales Gaussian 94 [41]. Para los radicales libres se emplearon métodos ab-initio no restringidos. Las correcciones a la energía correspondientes a la energía de correlación se introdujeron con la teoría de perturbaciones Møller-Plesset de segundo orden (MP2). Se utilizaron los cálculos con proyección de espín (PMP2). Se hicieron puntos simples a un nivel MP2/cc-pVTZ. Tomando en cuenta las geometrías MP2 se volvieron a optimizar a un nivel DFT con la base 6-31G\*\* con el fin de comparar los resultados y porque se ha encontrado que frecuentemente estos métodos son complementarios [5, 7]. En efecto, puede ocurrir que la optimización de una geometría sea más fácil con alguno de los métodos, aunque no existe una explicación general para ello. Para los estados de transición el método B3LYP no conduce siempre a una estructura adecuada, aunque puede ser eficiente y rápido para calcular mínimos en la superficie de energía potencial. El problema de la contaminación de espín en el caso de sistemas de capas abiertas es un inconveniente

serio en los métodos perturbativos, aunque se subsana parcialmente mediante la proyección de la componente S+1 en la función de onda.

En este trabajo se utilizaron los siguientes métodos: (1) la teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden, (2) la teoría de funcionales de la densidad con el funcional B3LYP. Estos métodos se encuentran brevemente resumidos en los Apéndices.

## 6.1 ESTRUCTURAS Y ENERGÍAS TOTALES

Se optimizaron las estructuras de todos los puntos estacionarios involucrados en la reacción del isopreno + OH como son: reactivos, pre-reactivos, estados de transición y productos, para la adición del radical OH a los cuatro carbonos de los dobles enlaces del isopreno.

Las geometrías fueron optimizadas con el método de teoría de perturbaciones a segundo orden MP2 con, y sin, la opción *FULL* que toma en cuenta las excitaciones de electrones tanto internos como de valencia. Para esto se utilizó una base de orbitales 6-311G(d,p), que contiene orbitales de polarización sobre todos los átomos y en la que la capa de valencia se representa con funciones doble Z.

A fin de mejorar las energías totales, éstas fueron calculadas, a las geometrías optimizadas en el paso anterior, utilizando una base de orbitales más completa, la base triple zeta cc-pVTZ, de Dunning [42]. En esta base, cada orbital está expresado como combinación lineal de tres funciones tipo Slater [43]. Las funciones tipo Slater se ajustan por medio de una combinación lineal de funciones gaussianas [42]. Sekusak et al. [44] encontraron que la base cc-pVTZ da la mejor concordancia entre valores experimentales y teóricos en el caso de la adición del radical hidroxilo a etenos halogenados.

Las geometrías de los puntos estacionarios se reoptimizaron con el método de funcionales de la densidad en la opción B3LYP, utilizando una base de orbitales 6-31G(d,p).

El carácter de los puntos estacionarios fue confirmado mediante un cálculo de frecuencias realizado al mismo nivel que la optimización de geometría. Todos los estados de transición reportados presentan una, y solo una, frecuencia imaginaria, correspondiente al vector de transición esperado.

Todas las energías fueron corregidas agregando a la energía total la corrección correspondiente al punto cero vibracional en todos los modos de vibración (ZPE). Para las entalpías, se agregó la corrección térmica (TCE), que contiene, además de la ZPE, la corrección por el efecto de la temperatura [45]. En el caso de los cálculos con la teoría de perturbaciones, se reportan solamente las energías proyectadas (PMP2).

## 6.2. CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN

De acuerdo con la expresión deducida en la Sección 1.4, la barrera de la reacción completa se puede expresar como:

$$E_a = E_{TS} - E_R \quad (12)$$

donde TS es el estado de transición y R es la suma de los reactivos. Las energías  $E_{TS}$  y  $E_R$  son las energías totales corregidas con las energías al punto cero vibracional.

## 6.3. CÁLCULO DE LAS ENTALPÍAS DE REACCIÓN

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

$$\Delta H = E_p - E_R + TCE_p - TCE_R - \Delta RT \quad (13)$$

donde  $E_p$  se refiere a la energía los productos,  $E_R$  la energía de los reactivos y las TCE son las correcciones térmicas a la energía.

#### 6.4. CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

La constante de velocidad de reacción se cálculo utilizando la teoría del estado de transición convencional (CTST por sus siglas en inglés) implementadas en el programa The Rate 1.1 [46].

Los coeficientes de velocidad para la reacción del isopreno + OH se puede expresar como:

$$k(T) = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}^\ddagger(T)}{Q_{OH}(T)Q_{Isop}(T)} e^{-E_a / RT} \quad (14)$$

donde  $\kappa$  es el factor de tunelaje,  $Q$  es la función de partición,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $h$  es la constante de Planck.

## 7. RESULTADOS

En la conformación más estable, la cadena del isopreno tiene una estructura *trans* (Figura 5). Como ya observaron Stevens y Seymour [7], sin embargo, la energía de la conformación *cis* es solo 1.5 kcal/mol mayor, y es probable que ambas estructuras existan y estén en equilibrio a temperatura ambiente. En este trabajo sólo se han considerado las adiciones del radical OH a la conformación *trans* del isopreno.

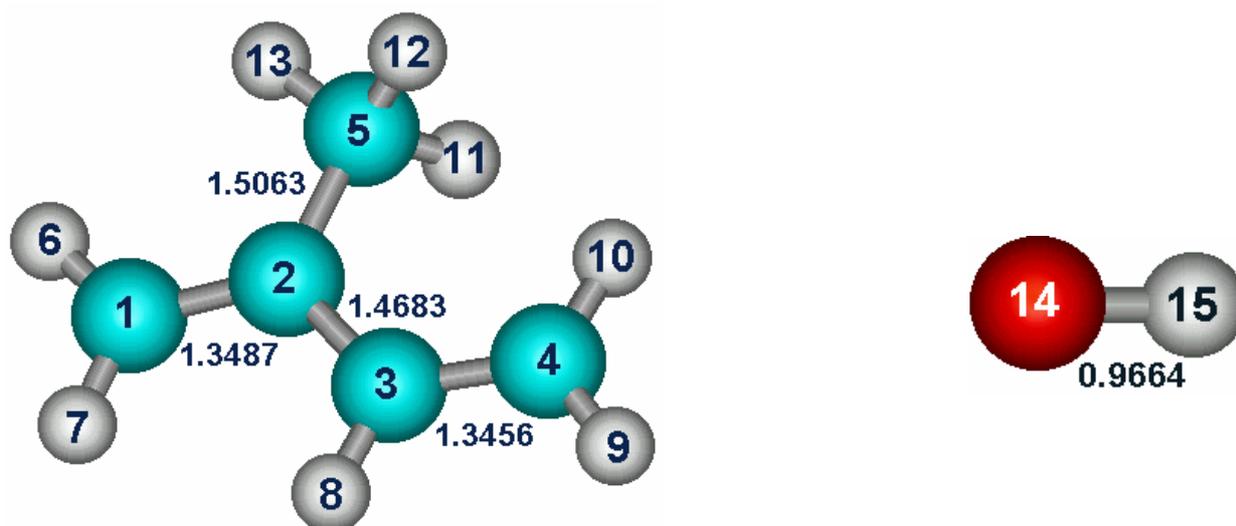


Figura 5. Geometrías de los reactivos, optimizadas con el método MP2/6-311G\*\*.

El ataque del radical OH al isopreno es muy similar al observado en monoalquenos [5, 9] y en aromáticos [47]. Al principio el átomo de hidrógeno del radical OH, que tiene una carga positiva, se aproxima a alguno de los dobles enlaces para formar un complejo

pre-reactivo. En el caso del isopreno, se han identificado dos complejos, llamados PR<sub>1-2</sub> y PR<sub>3-4</sub>, en los que el radical OH apunta hacia los dobles enlaces en un plano aproximadamente perpendicular al plano del isopreno y a una distancia de alrededor de 2.5 Å de los átomos de carbono (Figura 6). Estas estructuras se estabilizan por la atracción coulombica entre el átomo de hidrógeno del radical OH y la densidad electrónica  $\pi$  sobre el doble enlace. Además, existen atracciones de largo alcance entre el átomo de oxígeno y un átomo de hidrógeno del grupo metilo que causan una cierta inclinación del radical OH hacia el grupo metilo. En el caso de PR<sub>1-2</sub>, la orientación del radical OH no es totalmente simétrica debido al efecto estérico del grupo metilo.

Se encontró que las energías de los complejos pre-reactivos calculadas con el método B3LYP, relativas a las de los reactivos e incluyendo las correcciones ZPE, son - 2.65 y - 3.33 kcal/mol, para PR<sub>1-2</sub> y PR<sub>3-4</sub>, respectivamente. Las estructuras de los complejos se representan en la Figura 6. Algunas distancias de enlace se indican en la figura. Todos los parámetros de las geometrías optimizadas se dan en la Tabla III.

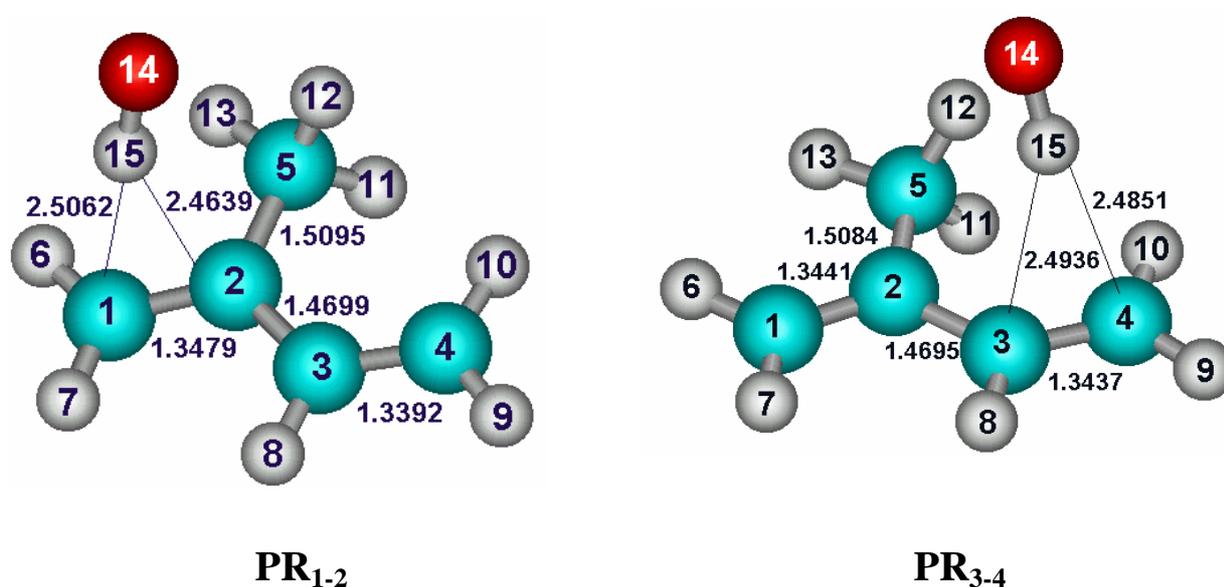


Figura 6. Estructuras de los complejos pre-reactivos optimizadas a nivel B3LYP/6-311G\*\*.



Con el método MP2/6-311G\*\*, la energía de estabilización que se obtiene para el complejo pre-reactivo PR<sub>3-4</sub> es de -3.11 kcal/mol. La estructura correspondiente, sin embargo, no está completamente optimizada y presenta una pequeña frecuencia imaginaria de  $-21.6 \text{ cm}^{-1}$ . La geometría es similar a la que se muestra en la Figura 6, excepto por la interacción del oxígeno con el hidrógeno del grupo metilo. En efecto, en la estructura B3LYP, se observa la inclinación del átomo de oxígeno hacia H<sub>12</sub> y la distancia O-H<sub>12</sub> es 2.63 Å, mientras que en la estructura obtenida con MP2 esta distancia es de 3.26 Å (Figura 6).

No ha sido posible obtener convergencia para el complejo pre-reactivo 1-2 con el método MP2/6-311G\*\*. La energía más baja que se ha logrado es de 1.95 kcal/mol por debajo de los reactivos, pero la correspondiente estructura no está optimizada. Sin embargo, aunque la optimización no es completa, la geometría es muy similar a la de B3LYP. Se usaron varias bases diferentes para intentar alcanzar el punto estacionario, sin éxito. No es posible dar una justificación teórica para el comportamiento del método MP2 en la optimización del complejo pre-reactivo PR<sub>1-2</sub>. Como sugieren C. González et al. [48], es posible que acoplamiento espurios en el Hessiano actualizado durante la optimización causen que el optimizador se mueva alrededor de un mínimo local sin llegar a converger.

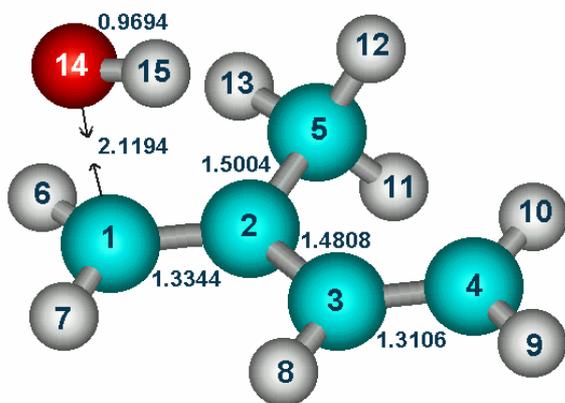
Los resultados de las energías electrónicas, de las correcciones a la energía debidas al punto cero vibracional (ZPE) y de las correcciones térmicas para los reactivos, los complejos pre-reactivos, los estados de transición y los productos se indican en la Tabla III. En esta tabla, las energías se reportan para todos los métodos empleados. En el caso de los puntos simples con MP2/cc-pVTZ, los resultados se reportan para las dos opciones, con (opción *Full*) y sin (opción *FC*) las excitaciones de los electrones de la capa más interna.

A partir de las estructuras de los pre-reactivos, el radical OH puede voltearse en el plano perpendicular al de la cadena de carbonos del isopreno y aproximarse a uno de los átomos de carbono, a medida que la energía aumenta hasta llegar a un máximo en el estado

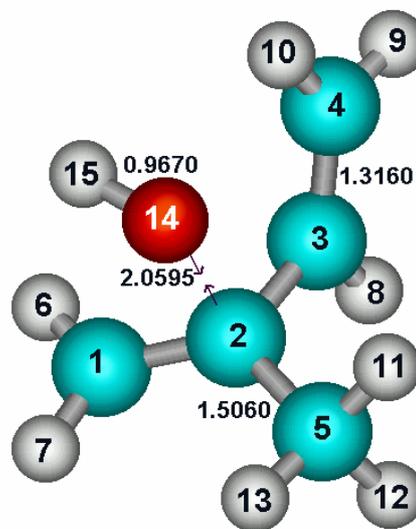
de transición. Las estructuras optimizadas de los cuatro estados de transición, obtenidas con el método MP2/6-311G\*\*, se presentan en la Figura 7. Se indican algunos parámetros relevantes así como las componentes más importantes del vector de transición. El radical OH se encuentra en un plano aproximadamente paralelo al del isopreno, con el átomo de oxígeno apuntando directamente al átomo de carbono al cual atacará. El átomo de hidrógeno del OH apunta hacia el doble enlace. Las distancias O...C son de alrededor de 2.05 Å para el caso de los carbonos internos, y un poco mayores para los externos (2.11 Å). Debido a que el estado de transición es temprano, el carácter del doble enlace se mantiene bastante. Para las estructuras obtenidas con el método MP2 se tiene que:

C = C	1.30 – 1.31 Å
C ≈ C	1.33 – 1.34 Å
C – C	1.50 – 1.51 Å

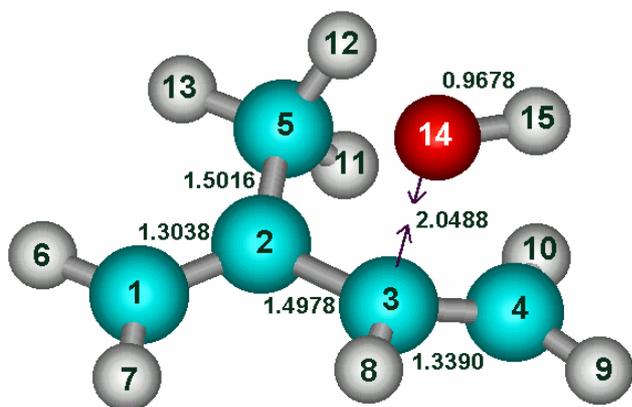
donde hemos usado el símbolo  $\approx$  para indicar el enlace en el estado de transición. La geometría casi plana alrededor de los átomos de carbono de los dobles enlaces es también una indicación de que el estado de transición es temprano. Los parámetros estructurales de la geometría optimizada de los estados de transición se reportan en la tabla IV. Los resultados son muy similares a los obtenidos en la adición del OH al propeno [49].



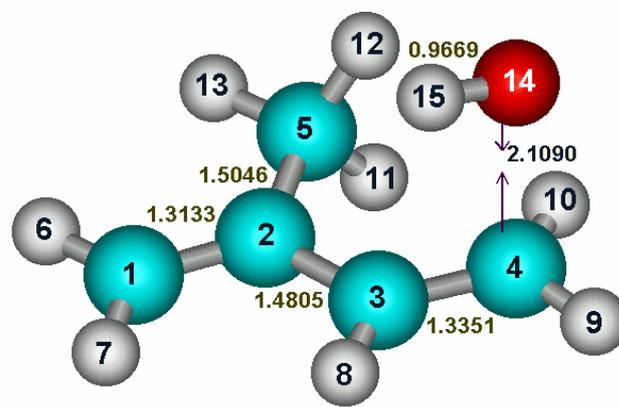
TS 1



TS 2



TS 3



TS 4

Figura 7. Geometrías de los estados de transición, optimizadas con el método MP2/6-311G\*\*.

Tabla IV. Parámetros de las geometrías optimizadas con MP2/6-311G\*\* de los estados de transición.

Parameter	TS <sub>1</sub>	TS <sub>2</sub>	TS <sub>3</sub>	TS <sub>4</sub>	Parameter	TS <sub>1</sub>	TS <sub>2</sub>	TS <sub>3</sub>	TS <sub>4</sub>
r(C-C <sub>2</sub> )	1.3344	1.3408	1.3038	1.3133	A(H <sub>1</sub> C-C <sub>1</sub> )	121.3	120.8	121.5	121.6
r(C-H <sub>1</sub> )	1.0826	1.0843	1.0855	1.0851	A(H <sub>2</sub> C-C <sub>2</sub> )	120.8	120.8	121.5	121.3
r(C-C <sub>1</sub> )	1.0841	1.0841	1.0859	1.086	A(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	119.1	120.2	118.8	119.6
r(C-O <sub>1a</sub> )	2.1194				A(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	122.0	122.1	123.9	122.9
r(C-C <sub>1</sub> )	1.4808	1.4931	1.4978	1.4905	A(C <sub>1</sub> -O <sub>1a</sub> H <sub>1a</sub> )	97.6			
r(C-C <sub>1</sub> )	1.5004	1.506	1.5016	1.5046	A(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	125.3	125.7	123.9	124.5
r(C <sub>2</sub> -O <sub>1a</sub> )		2.0595			A(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> )	115.2	113.4	115.3	116.0
r(C-C <sub>1</sub> )	1.3106	1.316	1.329	1.3351	A(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> H <sub>1a</sub> )	110.6	109.7	110.9	110.6
r(C <sup>+</sup> H <sub>1</sub> )	1.0892	1.0905	1.0852	1.0882	A(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> H <sub>2a</sub> )	110.4	109.1	109.0	109.6
r(C-O <sub>1a</sub> )		2.0488			A(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> H <sub>2a</sub> )	110.6	110.8	110.6	110.7
r(C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> )	1.0843	1.0853	1.0837	1.0818	A(C <sub>2</sub> -O <sub>1a</sub> H <sub>1a</sub> )		104.9		
r(C <sub>1</sub> H <sub>2</sub> )	1.058	1.0621	1.0604	1.0624	A(C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> )	121.1	120.5	120.7	120.4
r(C <sub>1</sub> -O <sub>1a</sub> )				2.1050	A(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> H <sub>2a</sub> )	122.1	120.8	121.7	121.8
r(C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> )	1.0951	1.0911	1.0949	1.0949	A(C <sub>2</sub> -O <sub>1a</sub> H <sub>1a</sub> )		105.3		
r(C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> )	1.0649	1.0657	1.0624	1.0608	A(C <sub>2</sub> -O <sub>1a</sub> H <sub>1a</sub> )			105.3	
r(C <sub>1</sub> H <sub>2</sub> )	1.091	1.0914	1.0918	1.0915	A(C <sub>2</sub> -O <sub>1a</sub> H <sub>1a</sub> )				99.3
r(O <sub>1a</sub> -H <sub>1a</sub> )	0.9664	0.967	0.9678	0.9669					
					D(H <sub>1</sub> C-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	-175.7	-10.3	-178.5	179.8
					D(H <sub>2</sub> C-C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	-6.7	171.4	1.6	0.4
					D(H <sub>1</sub> C-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	8.7	-171.4	0.7	0.7
					D(H <sub>2</sub> C-C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	177.7	10.3	-179.2	-179.5
					D(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	-174.0	92.4	148.8	-179.1
					D(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>1</sub> )	5.9	-88.6	-15.9	-2.6
					D(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>1a</sub> )	-32.7			
					D(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>1b</sub> )	-125.1	-139.9	-116.8	-118.1
					D(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> )	115.8	110.4	124.1	123.3
					D(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>2a</sub> )	-4.0	-19.0	3.5	2.5
					D(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>1a</sub> H <sub>1a</sub> )		-39.3		
					D(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub> )	-180.0	179.9	-171.6	-177.7
					D(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1a</sub> )	-0.3	0.9	10.9	-9.6
					D(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1b</sub> )			-4.9	
					D(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> )				21.3

Se observa claramente que los vectores de transición corresponden al movimiento esperado en el que el átomo de oxígeno se aproxima a cada uno de los carbonos. Las frecuencias imaginarias son: -493, -575, -549 y -506  $\text{cm}^{-1}$ , para la adición de OH a los carbonos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , respectivamente. Las frecuencias más grandes corresponden a la adición a los carbonos internos, indicando que sus estados de transición son más apretados que los que corresponden a la adición de OH a los carbonos de los extremos.

En el caso de los estados de transición, el método B3LYP es el que falla, y no se consigue convergencia para todas las posiciones. Solamente se logró optimizar el  $\text{TS}_3$ , que presenta una frecuencia imaginaria de -253  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al vector de transición esperado para el acercamiento de los átomos O y  $\text{C}_3$ . El  $\text{TS}_3$ , calculado con B3LYP ocurre considerablemente más temprano que con el método MP2, a una distancia O...C de 2.118 Å. También se obtuvo un estado de transición para la posición  $\text{C}_2$ , pero el movimiento correspondiente al vector de transición es ambiguo. Las estructuras  $\text{TS}_1$  y  $\text{TS}_4$  no convergieron. Las energías reportadas en la Tabla V para el método B3LYP son el resultado de cálculos de puntos simples a la geometría MP2.

Como el objetivo principal de este trabajo era comparar las barreras de energía para la adición de OH a los cuatro átomos de carbono de la cadena del isopreno, se trató de calcular las energías de los estados de transición cambiando la base. En particular se realizaron puntos simples de los reactivos, estados de transición y productos, a las geometrías MP2. Las energías de activación, corregidas para las ZPE, se indican en la Tabla VI para los métodos empleados.

Tabla V. Energía electrónica, Corrección de la energía al punto cero vibracional (ZPE) y Corrección térmica a la Energía (TCE), en unidades atómicas, de los puntos estacionarios. *Todos los valores fueron calculados con la geometría del MP2/6-311.*

	<u>MP2/6-311G**</u>		SP		SP		<u>B3LYP/6-31G**</u>	
	Energy	ZPE (TCE)	MP2(FC)/cc-pVTZ	MP2(full)/cc-pVTZ	CCSD(T)/6-311+G**	Energy	ZPE (TCE)	
Isoprene	-194.722630	0.113736 (0.119688)	-194.855578	-194.933501	-194.811854	-195.322536	0.113759 (0.119601)	
OH	-75.574387	0.008783 (0.011143)	-75.620710	-75.633091	-75.596240	-75.728482	0.008416 (0.010776)	
PR1-2	-270.300001					-271.057286	0.124221 (0.133165)	
PR3-4	-270.303684	0.1224228 (0.132569)	-270.478575	-270.569391	-270.412361	-271.057162	0.1223967 (0.132133)	
TS1	-270.300714	0.1227680 (0.135494)	-270.482130	-270.574136	-270.409969	-271.062427		
TS2	-270.292550	0.129816 (0.133732)	-270.472552	-270.564454	-270.402172	-271.051133		
TS3	-270.294744	0.128291 (0.136002)	-270.476183	-270.568038	-270.403727	-271.054575		
TS4	-270.301065	0.127718 (0.135391)	-270.482456	-270.574213	-270.409264	-271.063109		
Isomer 1	-270.368234	0.130119 (0.1376029)	-270.549215	-270.641154	-270.391500	-271.120269	0.128303 (0.135895)	
Isomer 2	-270.345710	0.129646 (0.136974)	-270.524835	-270.616436	-270.449446	-271.091670	0.126067 (0.133868)	
Isomer 3	-270.343975	0.128568 (0.136263)	-270.524328	-270.615894	-270.448275	-271.092346	0.126214 (0.134214)	
Isomer 4	-270.364585	0.129987 (0.137383)	-270.545237	-270.637089	-270.387713	-271.115978	0.128165 (0.135702)	

Tabla VI. Energías de activación en kcal/mol [eq. (1)].

	MP2/6-311G**	MP2(FC)/cc-pVTZ //MP2/6-311G**	MP2(full)/cc-pVTZ //MP2/6-311G**	B3LYP/6-31G**
C <sub>1</sub>	0.9	-0.4	-1.5	-7.2
C <sub>2</sub>	7.4	6.9	5.9	-0.1
C <sub>3</sub>	5.0	3.7	2.7	-2.2
C <sub>4</sub>	0.7	-0.6	-1.5	-7.6

Los valores medios de  $S^2$  y las frecuencias imaginarias para el estado de transición se indican en la Tabla VII. Con el método MP2 la contaminación de espín es significativa, los valores de  $\langle s^2 \rangle$  para los estados de transición van de 0.94 a 1.13. Después de la proyección de la componente correspondiente al cuarteto en la función de onda, estos valores se reducen a menos de 0.82. Como observaron Sekusak et al. [44] para el caso de las reacciones OH-alqueno. En estos casos, se espera que los resultados del MP2 proyectado sean los más confiables.

Tabla VII. Valores medios de  $S^2$  antes y después de la proyección del cuarteto, y frecuencias imaginarias, para los estados de transición calculados con el método MP2.

	$\langle S^2 \rangle$		$\nu_i$ (cm <sup>-1</sup> )
	Antes	Después	
TS <sub>1</sub>	1.12	0.82	-593
TS <sub>2</sub>	0.94	0.76	-572
TS <sub>3</sub>	1.05	0.79	-549
TS <sub>4</sub>	1.12	0.82	-506

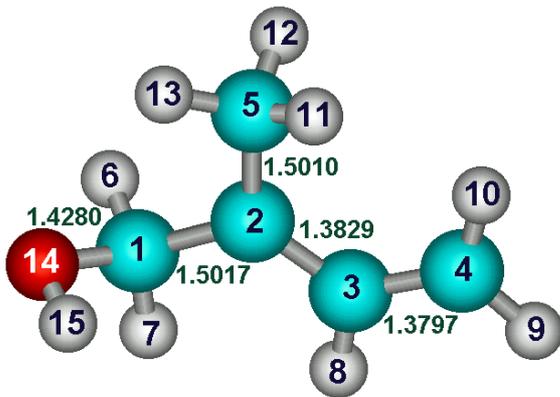
El argumento que se utilizó para deducir la expresión de la Ecuación (11) para la determinación de la energía de activación efectiva (o neta) depende de que la constante de

velocidad de reacción para el segundo paso del mecanismo propuesto,  $k_2$ , sea mucho menor que la de la reacción inversa del primer paso,  $k_{-1}$  [35]. Para que esto sea cierto, el cambio en la entropía en el paso 2 debe ser mucho menor que en la reacción  $-1$ . Hemos obtenido los cambios de entropía correspondientes, a 298 K, para los dos caminos, y sus valores MP2 se reportan en la Tabla VIII. Aunque la estructura del complejo pre-reactivo  $PR_{1-2}$  calculado con el método MP2 no corresponde a un mínimo, los errores afectan de la misma manera a  $\Delta S(k_{-1})$  que a  $\Delta S(k_2)$ , de modo que la energía más baja obtenida para  $PR_{1-2}$  no se usó para construir la Tabla VIII a fin de estimar los cambios de entropía en los dos procesos. Se puede ver que, en todos los casos,  $\Delta S(k_{-1})$  es del orden de 26 cal/K mol, mientras que  $\Delta S(k_2)$  es negativo y del orden de  $-4$  cal/K mol.

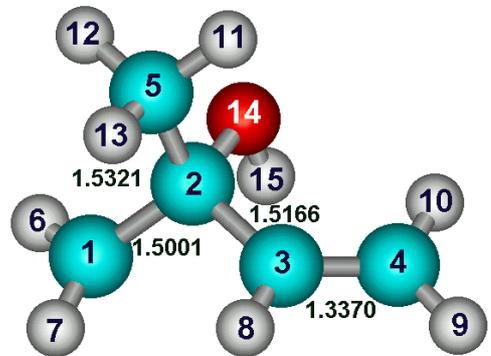
Tabla VIII. Cambios de entropía, en  $\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ , calculados con el método MP2/6-311G\*\*.

	$\Delta S (k_{-1})$	$\Delta S(k_2)$
C <sub>3</sub>	26.732	-4.529
C <sub>4</sub>	26.732	-4.399

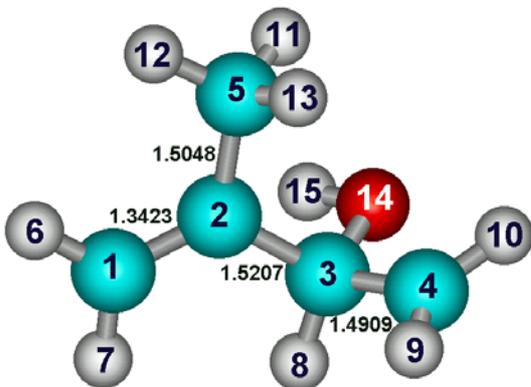
Los estructuras de los cuatro aductos OH-isopreno fueron descritos por Stevens et al. [7] para una variedad de métodos. Sin embargo, a fin de que nuestros cálculos sean compatibles, los recalculamos con MP2/6-311G\*\* en la opción *FC*, que no toma en cuenta los determinantes obtenidos haciendo excitaciones de los electrones internos. Las geometrías optimizadas de los cuatro productos que se obtuvieron de la reacción OH + isopreno se observan en la Figura 8, estos son muy parecidos a los obtenidos por Stenves et al. [7]. En la Referencia 30 los cálculos MP2 se realizaron con la misma base pero en la opción *Full*.



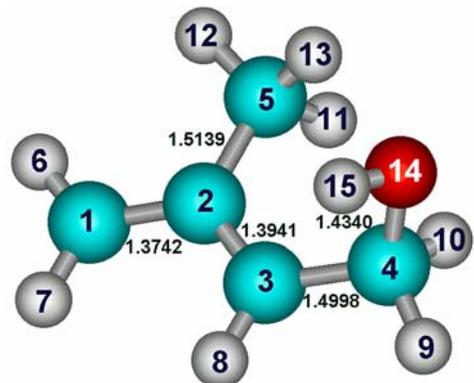
**Producto 1**



**Producto 2**



**Producto 3**



**Producto 4**

Figura 8. Geometrías de los cuatro productos OH-isopreno, optimizadas con el método MP2/6-311G\*\*.

Es interesante mencionar aquí las diferencias significativas que se observan en las tendencias según que se utilice PMP2 (*full*) o PMP2 (*frozen core*) con la base 6-311G\*\*. Las energías totales en ambos casos se reportan en la Tabla IX. Se puede observar que, cuando se incluyen las excitaciones internas, se reduce considerablemente la diferencia de las energías totales entre los productos obtenidos con el OH enlazado a carbonos de los extremos y aquellos en los que está enlazado a los carbonos del centro de la cadena. Efectivamente, si el radical OH se añade a los átomos internos, las energías de reacción calculadas con y sin las excitaciones de los electrones de la capa K son prácticamente las mismas con las dos opciones, mientras que son muy diferentes para los productos I y IV. Si se utiliza la base completa (cc-pVTZ) sin embargo, las energías relativas con *full* y *FC* son similares.

Tabla IX. Efecto de las excitaciones internas sobre las energías relativas para los productos OH-isopreno.

	PMP2( <i>FC</i> )/6-311G**	PMP2( <i>full</i> )/6-311G**	PMP2( <i>FC</i> )/cc-pVTZ	PMP2( <i>full</i> )/cc-pVTZ
C <sub>1</sub>	-37.30	-44.69	-45.76	-46.76
C <sub>2</sub>	-30.51	-30.56	-30.46	-31.25
C <sub>3</sub>	-29.40	-29.47	-30.15	-30.91
C <sub>4</sub>	-34.46	-42.40	-43.27	-44.21

Las entalpías de reacción a 298 K, incluyendo las correcciones TCE, se indican en la Tabla X para los métodos empleados.

Tabla X. Entalpías de reacción a 298 K en kcal/ mol.

	MP2( <i>FC</i> )/6-311G**	MP2( <i>full</i> )/6-311G**	MP2( <i>FC</i> )/cc-pVTZ	MP2( <i>full</i> )/ccpVTZ	B3LYP/6-31G**
C <sub>1</sub>	-45.8	-46.8	-42.1	-43.1	-40.6
C <sub>2</sub>	-30.5	-31.3	-27.2	-28.0	-23.9
C <sub>3</sub>	-30.2	-30.9	-27.3	-28.1	-24.1
C <sub>4</sub>	-43.3	-44.21	-39.7	-40.7	-38.0

Los perfiles de energía obtenidos usando PMP2 para las cuatro trayectorias se muestran en la Figura 9. En estas curvas se observa claramente la formación del complejo pre-reactivo estable seguido por un estado de transición cuya energía es más baja que la de los reactivos.

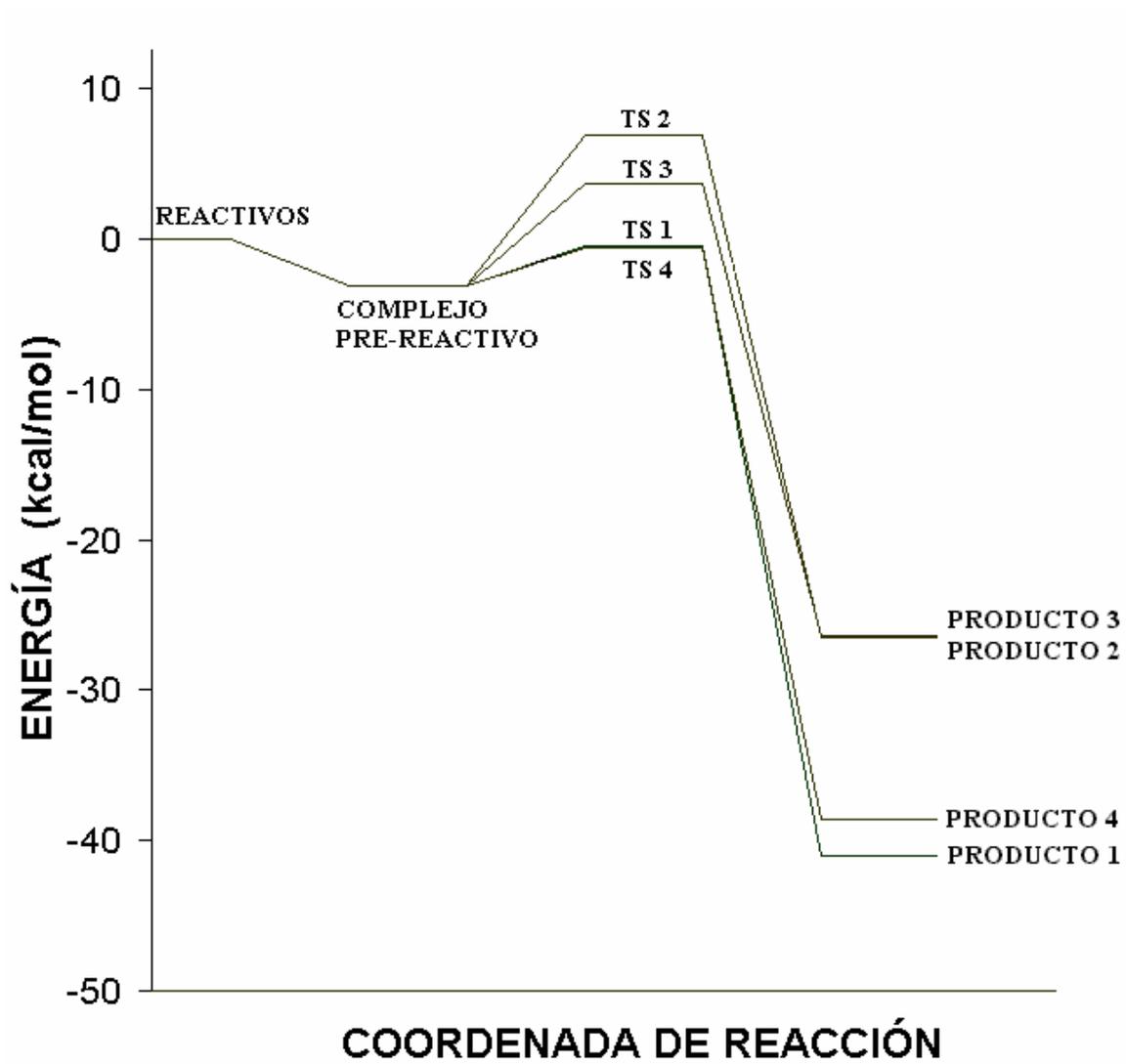


Figura 9. Perfiles completos de energías correspondientes a la adición de OH a las cuatro posiciones del isopreno.

En este trabajo, también se ha estudiado la dependencia de  $k$  con la temperatura. Se calcularon los parámetros de Arrhenius para las trayectorias  $C_1$  y  $C_4$  así como para la reacción global. Las trayectorias  $C_2$  y  $C_3$  no han sido incluidas por tener velocidades mucho menores.

Los coeficientes de velocidad y la proporción  $\Gamma_1=k_1/k$  para la adición en el carbono  $C_1$  se reportan en la Tabla XI. Se obtiene una muy buena concordancia entre el valor experimental de la constante de velocidad de reacción y la constante global calculada. A 298 K el valor calculado es 1.1 veces el valor experimental, con las mayores diferencias a bajas temperaturas ( $k_{\text{calc}} = 1.4 \times k_{\text{exp}}$ , a 200 K). Los valores experimentales a bajas temperaturas, sin embargo, pueden tener errores considerables, ya que fueron determinados por extrapolación de los resultados experimentales obtenidos en el rango de temperatura de 290 K a 422 K.

Tabla XI. Coeficientes de velocidad  $\times 10^{-10}$  ( $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) y la proporción  $\Gamma_1=k_1/k$  de la adición en  $C_1$ , para la reacción del isopreno + OH.

T (K)	$k_1$	$k_4$	$\Gamma_1$	$k=k_1+k_4$	$k_{\text{exp}}$	$k_{\text{exp}}$
200	9.20	7.55	0.55	16.75	11.83	10.98
250	5.24	4.29	0.55	9.53	7.86	7.29
298	3.68	2.95	0.56	6.64	6.03	5.60
300	3.64	2.92	0.56	6.56	5.98	5.55
350	2.85	2.23	0.56	5.08	4.92	4.57
400	2.40	1.84	0.57	4.25	4.25	3.95

Las gráficas de Arrhenius para  $k$ ,  $k_1$  y  $k_4$  se muestran en la Figura 10. La ecuación de dos parámetros para el coeficiente global es (Tabla XII):

$$k = 1.19 \pm 0.63 \times 10^{10} \exp[520 \pm 16)/T] \text{ l-mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

La constante muestra poca dependencia con la temperatura y una energía de activación pequeña y negativa.

El mejor ajuste de las constantes para los caminos de adición a C<sub>1</sub> y C<sub>4</sub> da las expresiones que se reportan en la Tabla XII. De acuerdo con estos resultados, las energías de activación para los dos caminos son casi idénticas: -1.03 y -1.04 kcal/mol, respectivamente.

Tabla XII. Constantes de velocidad de reacción para la adición en C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub> y para la reacción total isopreno + OH (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

	$k=A\exp(-B/T)$
$k_1$	$(6.64\pm 0.26)\times 10^9 \exp[(518\pm 11)/T]$
$k_2$	$(5.27\pm 0.38)\times 10^9 \exp[(523\pm 21)/T]$
$k$	$(1.19\pm 0.63)\times 10^{10} \exp[(520\pm 16)/T]$
$k$ (Ref. 25)	$1.53\times 10^{10} \exp [409/T]$
$k$ (Ref. 26)	$1.42\times 10^{10} \exp[(409\pm 29)/T]$

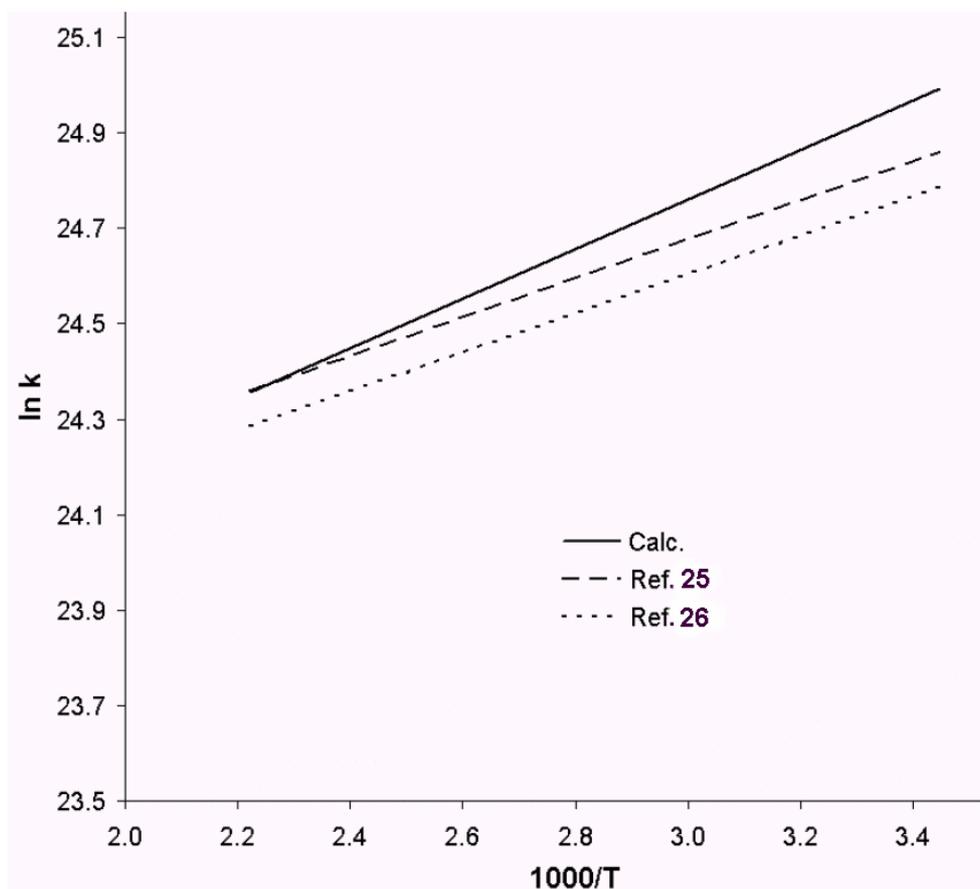


Figura 10. Ajustes lineales de la ecuación de Arrhenius. Entre valores experimentales y teóricos de la reacción del isopreno + OH.

A fin de demostrar que la migración 1-4 de un átomo de hidrógeno es factible en condiciones atmosféricas, se realizó también un cálculo de la constante de velocidad de reacción en el rango de temperaturas 290-440 K. Los resultados se presentan en la Tabla XIII. El valor encontrado para la constante de velocidad de la migración  $k_{\text{migr}}$  es:

$$k_{\text{migr}} = 3.53 \times 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ a } 298 \text{ K}$$

El valor del coeficiente de efecto túnel es relativamente grande: 6.83. Tomando en cuenta este factor, la energía de activación aparente sería de 2.53 kcal/mol.

Tabla XIII. Coeficientes  $\times 10^{-9}$  ( $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) y el factor de tunelaje ( $\kappa$ ) para la migración 1-4 del hidrógeno.

T (K)	$\kappa$	$k_{\text{migr}}$
290	7.68	3.20
298.15	6.83	3.53
310	5.86	4.07
320	5.21	4.56
340	4.24	5.65
360	3.56	6.91
380	3.06	8.33
400	2.69	9.92

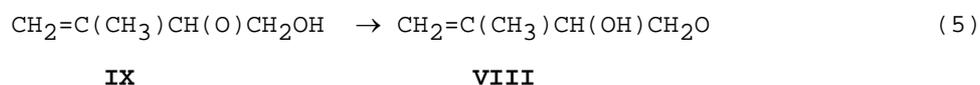
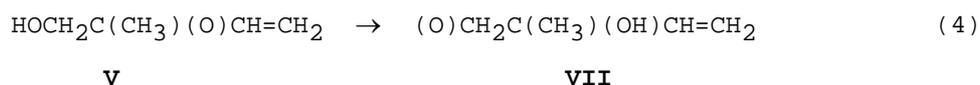
## 8. DISCUSIÓN

Los resultados de la Tabla VI muestran claramente que las barreras de los estados de transición para las trayectorias que llevan a la adición del OH a los átomos centrales son considerablemente más grandes que las de los átomos externos, lo cual sugiere que los primeros no pueden ocurrir. Además, los resultados PMP2 indican que las energías de activación para la adición a C<sub>1</sub> y C<sub>4</sub> son muy parecidas. La energía de activación más baja calculada concuerda muy bien con los datos experimentales, y este resultado puede ser utilizado en este caso para validar el método de cálculo.

Los métodos usados en este trabajo llevan al resultado de que la barrera más baja de todas corresponde a la trayectoria para la adición a C<sub>4</sub>, aunque la barrera para la adición a C<sub>1</sub> es apenas una fracción de kcal/mol más alta que la anterior. Sin embargo, todos los datos experimentales coinciden en que la adición a C<sub>1</sub> es la favorecida experimentalmente. Efectivamente, el cálculo de la constante de velocidad de reacción para las posiciones C<sub>1</sub> y C<sub>4</sub> indica que la primera es ligeramente mayor que la segunda, y que la proporción  $\Gamma_1$  es aproximadamente 0.55. El valor de  $\Gamma_1$  calculado es menor que el valor experimental reportado, el cual se encuentra entre 0.59 [9] y 0.72 [7]. Creemos que nuestro valor de  $k_4$  está un poco sobrestimado.

Dos factores pueden ser determinantes para que la adición se de preferentemente por C<sub>1</sub>. En primer lugar, el producto correspondiente a OH unido a C<sub>1</sub> es considerablemente más estable que el que tiene OH en C<sub>4</sub>. En la Tabla X se puede ver que, con cualquiera de los métodos utilizados en este trabajo, la diferencia entre los  $\Delta H$  para C<sub>1</sub> y C<sub>4</sub> es de aproximadamente 2.4 kcal/mol. En segundo lugar, y de acuerdo con los resultados de Dibble [30] el peroxilo **V** es más estable que el peroxilo **IX** por 1.5 kcal/mol, de modo que a partir de esa etapa, el camino por C<sub>1</sub> es el de menor energía.

En todos los niveles de cálculo encontramos que la adición a C<sub>2</sub> requiere de aproximadamente 6 kcal/mol más que la adición a los carbonos terminales. Para la adición a C<sub>3</sub>, la barrera es aproximadamente 4 kcal/mol más alta que para C<sub>1</sub> o C<sub>4</sub>. Estos resultados sugieren que la adición directa a C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> no ocurre. El 3-metilfurano tendría que formarse entonces, después de la adición a C<sub>1</sub> o C<sub>4</sub>, siguiendo la trayectoria sugerida por Atkinson et al. [33] como se muestra en el Esquema 1. Otra posibilidad sería que, después de la adición a uno de los carbonos terminales y la formación de los radicales alcoxi **V** o **IX**, ocurriera una migración de un átomo de hidrógeno entre OH y el oxígeno alcoílico O<sup>•</sup>, de modo que el grupo OH quedara finalmente en los átomos de carbono centrales:



De acuerdo con cálculos realizados por Dibble [30] sobre los radicales alcoxi, las reacciones (4) y (5) son ligeramente exotérmicas ( $\Delta H$  es solo de 0.5 kcal/mol). Sin embargo, ambas reacciones involucran un estado de transición de cinco miembros, y nuestros resultados indican que sus barreras de energía son demasiado altas (29.4 y 28.3 kcal/mol para las migraciones de 1-2 y 4-3 respectivamente) para que estos procesos ocurran.

La barrera para la migración del hidrógeno del alcoxi **XII** en la primera trayectoria del esquema 1, en cambio, involucra un estado de transición que es un ciclo de seis miembros. Hemos determinado su estructura utilizando el método MP2/6-311G\*\* y está

representado en la Figura 11. Los correspondientes parámetros geométricos están dados en la Tabla XIV. La energía de activación PMP2/6-311G\*\* incluyendo las correcciones ZPE, es de solamente 4.5 kcal/mol y el factor de tunelaje para esta migración es de 6.83 a 298.15 K, por lo que la constante de reacción de migración 1-4 del H tiene un valor de  $3.53 \times 10^{-9} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Son resultados que se obtienen para la trayectoria, que corresponde a la migración de un hidrógeno desde C<sub>1</sub> hacia el átomo de oxígeno unido a C<sub>4</sub> (en el esquema 1).

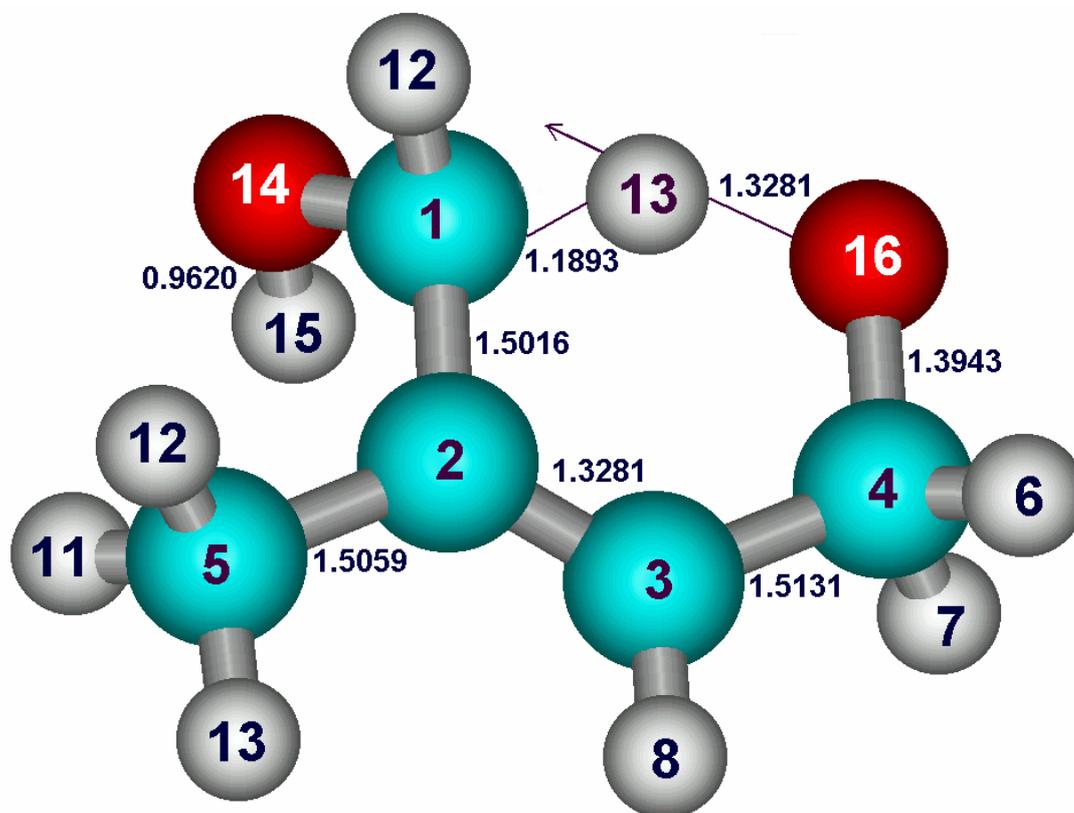


Figura 11. Geometría del estado de transición de la migración 1-4 del hidrógeno, optimizada con el método MP2/6-311G\*\*.

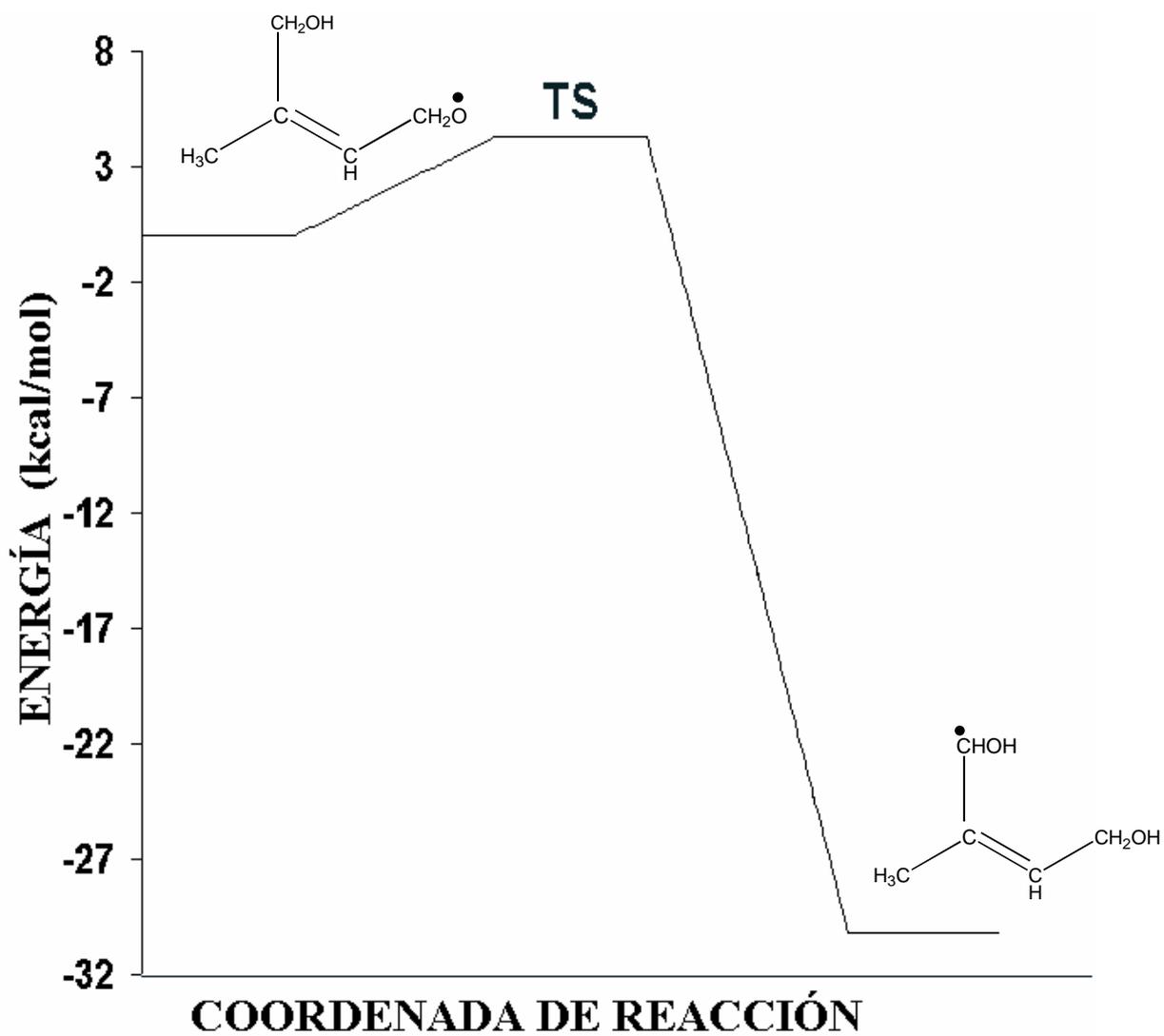


Figura 12. Perfil de energía para la migración de hidrógeno calculado con el método MP2/6-311G\*\*.

Tabla XIV. Parámetros de la geometría optimizada para el estado de transición de la migración del hidrógeno 1-4.

Parámetro	TS	Parámetro	TS	Parámetro	TS
r(C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	1.5131	A(H <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	107.6	D(H <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	135.4
r(C <sub>1</sub> H <sub>6</sub> )	1.1023	A(H <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	108.7	D(H <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	-108.3
r(C <sub>1</sub> H <sub>7</sub> )	1.1006	A(O <sub>16</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	113.7	D(O <sub>16</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	17.5
r(C <sub>1</sub> O <sub>16</sub> )	1.3943	A(C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	123.1	D(H <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	-45.5
r(O <sub>16</sub> H <sub>13</sub> )	1.3563	A(C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	116.2	D(H <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	70.8
r(C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	1.3281	A(C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> )	118.8	D(O <sub>16</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	-163.4
r(C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	1.0891	A(C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> )	124.2	D(C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> )	0.6
r(C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> )	1.5016	A(C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> )	113.7	D(C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> )	178.7
r(C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> )	1.5059	A(C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> )	103.2	D(C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> )	-117.5
r(C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> )	1.0932	A(C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )	113.9	D(C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> )	-3.7
r(C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> )	1.1893	A(C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )	11.4	D(C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )	119.2
r(C <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )	1.4018	A(C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	110.2	D(C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )	-2.8
r(O <sub>14</sub> H <sub>15</sub> )	0.9620	A(C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )	110.1	D(C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	-124.0
r(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )	1.0926	A(C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> O <sub>16</sub> )	149.0	D(C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )	118.0
r(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	1.0957	A(C <sub>4</sub> O <sub>14</sub> H <sub>15</sub> )	106.1	D(C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> O <sub>16</sub> )	-21.3
r(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )	1.0938			D(C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>14</sub> H <sub>15</sub> )	-50.5

## 9. CONCLUSIONES

En este trabajo se utilizaron varios métodos de la química cuántica, basados en diferentes aproximaciones para la correlación electrónica, para estudiar la reacción de adición del radical OH al isopreno. Se consideraron cuatro posibles posiciones del isopreno para la adición del radical OH. Los resultados muestran que solamente la adición a los carbonos terminales es factible. Este resultado es importante en vista de que se han hecho especulaciones en artículos recientes en cuanto a los mecanismos para la formación de 3-metilfurano, el cual se ha observado entre los productos finales. En este trabajo se valida el mecanismo propuesto por Atkinson et al. para la formación de 3-metilfurano a partir de la adición de OH a los carbonos terminales. La migración 1-4 de un átomo de hidrógeno presenta una barrera de solo 2.5 kcal/mol, y es muy probable que esta reacción ocurra bajo condiciones atmosféricas y sea la responsable de la formación del 3-metilfurano.

Con base en la discusión de anterior se puede concluir que, cuando la reacción OH-isopreno ocurre a presión atmosférica, se tiene lo siguiente:

- i) La reacción no es elemental.
- ii) La adición total del OH es irreversible debido al gran efecto térmico de la reacción 7 y 8.
- iii) La rapidez total depende de la rapidez de dos reacciones competitivas (la reversible del primer paso y la del segundo paso), la primera es más afectada por la temperatura que la última.

Nosotros afirmamos que únicamente la hipótesis de Singleton y Cvetanovic es compatible con los puntos de arriba, i.e., la existencia de un complejo pre-reactivo relativamente estable, en equilibrio con los reactivos y a partir del cual la adición del aducto

es formada irreversiblemente. Sin embargo, la energía de activación de las reacciones OH-alquenos a presiones altas puede ser calculada como la diferencia entre la energía del TS y la de los reactantes, sin tener que obtener un complejo pre-reactivo.

El mecanismo propuesto proporciona una explicación clara de la conducta experimental. Si  $E_1$  es más grande que  $E_2$ , el primero será relativamente más favorecido por un incremento en la temperatura y la rapidez total disminuirá. Esta explicación fue predicha por Singleton y Cvetanovic hace algún tiempo. Es de interés notar que aunque matemáticamente la constante de rapidez efectiva puede ser escrita como la de una reacción elemental, aunque con una energía de activación negativa, ésta (la última) no tiene un significado físico. En particular, en reacciones en las cuales el efecto de tunelaje es importante (como en el caso de la abstracción de un hidrógeno de los alquenos pequeños) únicamente  $E_2$  debe ser considerada.

Los coeficientes de velocidad y los parámetros de Arrhenius reportados en este trabajo están de acuerdo con los valores experimentales. Los resultados de las constantes de velocidad se muestran en la Tabla XII a diferentes temperaturas, cabe mencionar que las constantes de velocidad en la adición  $C_2$  y  $C_3$ , no se tomaron en cuenta debido a que son apreciablemente menores y pueden no ser tomadas en cuenta. A partir de estos resultados concluimos que la adición del radical OH en las posiciones  $C_2$  y  $C_3$  no se llevan a cabo.

La constante total calculada como la suma de los  $k$  correspondientes a las posiciones de OH en las posiciones  $C_1$  y  $C_4$  da un resultado que concuerda con la constante global determinado experimentalmente [25, 26], lo cual sugiere que el mecanismo de la reacción propuesto en este trabajo es correcto. También se muestra que la migración del hidrógeno  $C_1$  a  $C_4$  es factible.

Los valores de las energías obtenidas a un nivel PMP2 para los productos no dependen de las bases empleada. Los resultados siguen la misma tendencia de estabilidad (productos  $1 < 4 < 2 < 3$ ). También para los reactivos y los TS se observa la misma tendencia de estabilidad. Pero los resultados que mejor se ajustan al resultado experimental son las

energías relativas que se obtiene con PMP2/ccpTVZ, como se muestra en la Tabla VI. Las energías de activación globales en las posiciones C<sub>1</sub> y C<sub>4</sub> son negativas (-0.4 y -0.6) kcal/mol, estos resultados fueron los que se usaron para calcular las constantes de velocidad.

Con el método B3LYP tampoco se obtuvieron buenos resultados para los estados de transición.

# APENDICES

## A.1 MÉTODOS DE HARTREE-FOCK

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

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (15)$$

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

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (16)$$

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

La última sumatoria de la Ec. 16 corresponde a la repulsión internuclear y se considera constante dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer; sumándose su valor a la energía electrónica para obtener la energía total electrónica. El Hamiltoniano correspondiente a esta última es:

$$\hat{H}^{el} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \right] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (17)$$

y se conoce como Hamiltoniano electrónico.

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

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_i^0 + \sum_{i=1}^{N/2-1} \sum_{j=i+1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (18)$$

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

$$H_i^0 = \int \phi_i^*(1) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \right] \phi_i(1) dr_1 \quad (19)$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) dr_1 dr_2 \quad (20)$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) dr_1 dr_2 \quad (21)$$

donde  $1 \equiv r_1$  y  $2 \equiv r_2$

Las condiciones para optimizar la función de onda según el principio variacional fueron deducidas por J. C. Slater [51] y V. Fock [52] independientemente, de donde se obtienen  $N$  ecuaciones integrodiferenciales acopladas de la forma:

$$\hat{H}_i^{ef} \phi_i(1) = E_i \phi_i(1) \quad (22)$$

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

$$\hat{H}_i^{ef} \equiv \hat{F} = \hat{H}_i^0(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (23)$$

En el caso de los átomos, las ecuaciones (Ec. 23) se pueden resolver numéricamente dentro del modelo de campo central que permite la descomposición de los orbitales como producto de una función analítica (armónicos esféricos) y una función radial que es la que se determina numéricamente.

Para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock de manera analítica Roothaan [53] introdujo un procedimiento que consiste en expresar los orbitales como combinación lineal de un conjunto de funciones conocidas  $\varphi$ :

$$\phi_i = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu i} \varphi_{\nu} \quad (24)$$

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

$$\hat{F}(1) \sum_{\nu=1}^k c_{\nu i} \varphi_{\nu} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k c_{\nu i} \varphi_{\nu} \quad (25)$$

que pueden ser escritas matricialmente como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (26)$$

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

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

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

$\mathbf{E}$  es la matriz de las energías orbitales  $\varepsilon_i$ .

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

Para resolver la Ec. 26 es necesario un proceso iterativo ya que  $\hat{F}$  también depende de los coeficientes. Se parte de unos coeficientes de prueba con los que se construye una primera matriz densidad ( $\mathbf{P}$ ), de elementos:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{N/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^* \quad (27)$$

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

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

Se considera que un sistema es de capa cerrada cuando todos sus electrones están apareados. En el modelo Hartree-Fock Restringido (RHF) el número de ocupación de los orbitales es siempre igual a dos y se emplean funciones espaciales idénticas para cada par de electrones con espines opuestos. Cuando cada electrón es descrito por su propio espín-orbital el modelo es de Hartree-Fock No Restringido (UHF).

El modelo RHF proporciona una función de onda que es autofunción de los operadores de espín  $S_z$  y  $S^2$ . Sin embargo no se tiene en cuenta la correlación electrónica entre electrones de diferente espín que ocupan el mismo orbital espacial.

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

$$\hat{F}^\alpha \phi_j^\alpha = \varepsilon_j^\alpha \phi_j^\alpha \quad (28a)$$

$$\hat{F}^\beta \phi_j^\beta = \varepsilon_j^\beta \phi_j^\beta \quad (28b)$$

donde  $\hat{F}^\alpha$  y  $\hat{F}^\beta$  incluyen la energía cinética, de atracción nuclear y el potencial efectivo para los electrones de espín  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente. En este caso los potenciales efectivos incluyen las interacciones de Coulomb con todos los otros electrones que forman el sistema y las de intercambio solamente con aquellos de igual espín que el que se considera. Para resolver las Ec. 28 se utiliza un procedimiento análogo al desarrollado por Roothaan para el modelo RHF.

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

Otra forma de construir las funciones de onda para moléculas de capa abierta, es el Hartree-Fock restringido de capa abierta, ROHF. En este método, los electrones apareados tienen el mismo orbital espacial, simplemente hay uno más en  $\alpha$  que en  $\beta$ . Aquí no hay contaminación de espín pero la energía no es tan buena como la de UHF. El ROHF

principalmente se usa para casos donde la contaminación de espín es demasiado grande en UHF.

## A.2 Método Perturbativo Møller-Plesset (MPn).

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

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}' \quad (29)$$

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

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

$$\hat{H} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \hat{g}(i) \quad (30)$$

donde:

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

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

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

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

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

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

⋮

De las expresiones anteriores se deduce que como la corrección de primer orden a la energía del estado base sería:

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

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

Debido a su eficiencia computacional y a los buenos resultados que da para propiedades moleculares, así como a que converge en la gran mayoría de los casos, los cálculos MP se han convertido en el método de opción para tratar efectos de correlación electrónica en las propiedades moleculares de estado base. Los cálculos MP2 en moléculas de capa cerrada producen del 85% al 95% de la energía de correlación correspondiente al conjunto de base que se haya empleado.

No obstante es conveniente señalar que este método no debe emplearse con bases inferiores a 6-31G\* y aun con estas bases el error por truncar la base es mayor que el error

por truncar el tratamiento de correlación. Además para especies de capa abierta, las funciones de onda SCF no restringidas no son autofunciones de  $\hat{S}^2$ , por lo que esta contaminación de espín puede llevar a errores en los cálculos MP no restringidos, lo que es típico del formalismo UHF. Otro aspecto a tener en cuenta es que aunque los cálculos MP funcionan bien, en general, en las cercanías de la geometría de equilibrio, no sucede igual si la geometría de partida es lejana a esta así como que no es aplicable a estados electrónicos excitados.

### **A3. FUNCIONES DE BASE**

Para el método MP2 con la correlación de Dunning que consiste en las bases de triple zeta, como la 6-311G, usan tres funciones tipo Slater para cada tipo de orbital. En ambos casos las funciones tipo Slater se ajustan por medio de una combinación lineal de funciones gaussianas [45], la base cc-pVTZ. En los últimos, 4s, 3p, 2d y si las funciones de polarización de valencia son usados para representar los orbitales atómicos del carbono y oxígeno, mientras que 3s, 2p y 1d son funciones para representar el hidrógeno. Como ya se destacó por Sekusak et al. [44], esta base da los mejores resultados entre el experimental y teórico en el caso de la adición del radical hidroxilo a etenos halogenados.

#### **Conjunto de Bases**

Un conjunto de bases es una descripción matemática de los orbitales de un sistema. Esta expresión matemática involucra orbitales moleculares formados como combinación lineal de un conjunto predefinido de funciones moleculares mono-electrónicas, ó funciones de base, generalmente centradas sobre un núcleo atómico.

Un orbital molecular individual está definido por:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

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

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

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

donde  $\zeta$  es el exponente de Slater.

Y las funciones tipo Gaussiano.

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

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

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

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

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

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

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

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

utilizando funciones Slater es muy complicada e ineficiente en términos de tiempo de cómputo. En cambio, las funciones gaussianas tienen la propiedad de que el producto de dos funciones Gaussianas de tipo 1s, cada una sobre un centro diferente, es igual, salvo por una constante, a una función gaussiana de tipo 1s centrada en un centro intermedio entre los primeros. Así, utilizando estas funciones, las integrales de cuatro centros se reducen a integrales de dos centros.

Una solución es utilizar funciones de base en la forma de combinaciones lineales de Gaussianas primitivas ( $\phi_p^{FG}$ ). Estas combinaciones lineales son llamadas Gaussianas contraídas.

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

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

Los conjuntos de base mínimos contienen el menor número de funciones necesarias para representar todos los electrones de un átomo y mantener la simetría esférica. El STO-

3G es un conjunto de base mínimo que usa tres funciones Gaussianas primitivas para representar cada orbital atómico de tipo Slater.

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

Como las funciones de base están restringidas a estar centradas en los núcleos, esto limita su flexibilidad para describir las distribuciones electrónicas inter nucleares. Los conjuntos de base valencia compartida dan mayor flexibilidad en el tamaño pero no en la forma del orbital. Los conjuntos de bases polarizadas eliminan esta limitación, pues para la descripción de cada átomo adicionales orbitales con momentos angulares mayores que el requerido por el estado basal. Por ejemplo, los conjuntos de bases con la polarización añaden funciones tipo d a las bases de los átomos de la segunda fila de la tabla periódica, de tipo f a los metales de transición (6-31G\*, 6-311G\* y de tipo p a los átomos de hidrógeno.

## BIBLIOGRAFIA

1. Guenther, A.; Hewitt, C. N.; Erickson, D.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Kliger, L.; Lerdau, M.; McKay, W. A.; Pierce, T.; Sholes, B.; Steinbrecher, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J.; Zimmerman, P., *J. Geophys. Res.*, 1995, 100, 8873.
2. Rasmussen, R. A., y Khalil M. A., *J. Geophys. Res.*, 1988, 93, D2, 1417.
3. Lei, W.; Zhang, R.; McGivern, W. S.; Derecskei-Kovacs, A.; North, S. W. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 326, 109.
4. Lei, W.; Derecskei-Kovacs, A.; Zhang, R. *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 5354.
5. Lei, W.; Zhang, R.; McGivern, W. S.; Derecskei-Kovacs, A.; North, S. W. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 471.
6. Atkinson, R., *Int. J. Chem. Kin.*, 1997, 29, 99.
7. Stevens, P. S.; Seymour, E.; Li, Z. *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 5989.
8. Stevens, P. S.; L'Esperance, D.; Choung, B.; Martin, G. *Int. J. Chem. Kin.* 1999, 31, 637.
9. Jenkin, M. E.; Hayman, G. D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, 91, 1911.

10. Atkinson, R. y Aschmann, S. M., *Int. J. Chem. Kin.* 1989, 21 594.
11. Zimmerman, P. R.; Greenberg, J.P. y Westberg erg, C. E., *J. Geophys. Res.*, 1988, 93, D2, 1407,1408.
12. Lamb, B.; Westberg, H. y Allwine, G., *J. Geophys. Res.*, 1995, 90, D1, 2380-2384.
13. Isoprene Emission (BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY)
14. Isoprene CAS No. 78-79-5. First Listed in the Ninth Report on Carcinogens.
15. Ozono en la contaminación del aire, Acad. Ing. Quím. Burastero J. J. Centro de investigaciones Tecnológicas ANCAP.
16. Carter, W. P.; Y Atkinson R., *International J. Chem. Kinetics*, 1996, 28, 497-498.
17. CIENCIAS DE LA TIERRA Y DEL MEDIO AMBIENTE (libro electrónico)
18. LA ATMÓSFERA (libro electrónico)
19. Seinfeld, J. H. *atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley-Interdscience Publication, New York 1986.
20. Finlayson-Pitts, J. N. Jr. *Atmospheruc Chemistry: Fundamentals and Experimental Technniques*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1986.
21. Stevens, P.S.; Mather, J.H.; Brune, W. H.; Eisele,F.; Tanner, D.; Jefferson, A.; Cantrell, C.; Shetter, R.; Sewall, S.; Fried, A.; Henry, B.; Williams, E.; Baumann, K.; Goldan, P. Y Kuster, W., *J. Geophys. Res.*, 1997, 102, No. D5, 6379.

22. Hautefeuille, P., Chappui, J., Ann de l'Ecole Norm. Sup., 1882, 2, 11, 137.
23. Atkinson, R. y Aschmann, S. M., Int. J. Chem. Kin. 1984, 16, 1175.
24. Carter, W. P.; Atkinson, R., Int. J. Chem. Kin., 1996, 28, 497.
25. Atkinson, R., Int. J. Chem. Kin., 1997, 29, 99.
26. Kleindienst, T. E.; Harris, G. W.; Pitts, J. N. Jr.; Environ. Sci. and Technol. 1982, 16, 844.
27. Chuong, B.; Stenvens, P. S. J. Phys. Chem. A 2000, 104, 5230.
28. McGivern, W.S.; Suh, I. A.; Clikienbeard, A. D.; Zhang, R.; North, S. W., J. Phys. Chem. A2000, 104, 6609.
29. Zhang, D.; Zhang, R.; Church, C.; North, S. W.; Chem. Phys. Lett., 2001, 343,49.
30. Dibble, T. S.; J. Phys. Chem. A 1999, 103, 8559.
31. Paulson, S. E.; Seinfeld, J. E. J. Geophys. Res. 1992, 97, 20703.
32. Gu, C. L., Rynard, C. M.; Hendry, D. G.; Mill, T.; Environ. Sci. Technol. 1985, 19, 151.
33. Atkinson, R.; Aschmann, S. A.; Tuazon, J. A. y Zielinska, B.; Int. J. Chem. Kin. 1989, 21, 593
34. Toazon, E. C.; Atkinson, R. J., J. Amer. Chem., 1998, 19,1039.

35. Singleton, D. L.; Cvetanovic, R. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1998, 120, 1039.
36. Mozurkewich, M.; Benson, S. W., *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 6429.
37. Mozurkewich, M.; Lamb, J. J., y Benson, S. W., *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 6435.
38. R. Zellner and K. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 984-989.
39. Atkinson, R.; Perry, R. A., and Pitts, J. N., *J. Chem. Phys.*, 1977 66, 3170.
40. Alvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N.; Vivier-Bunge, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 3715.
41. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schelegel, H. B.; Scuseria, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprinch, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Karkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennuncci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, G.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ciolowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Geomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T. A.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalz, V.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Che, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; Gaussian98, (Revision A. 1); Gaussian, Inc.; Pittsburgh, PA, 1998.
42. Dunning, Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 1007; Kendall, R. A.; Dunning, J.; T: H: Harrison, R. J: *J. Chem. Phys.* 1992, 96. 6796.
43. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 34, 1293, 1929

44. Sekuřak, C.; Schlegel, H. B. J: Chem A 1998, 102, 1583.
45. Foresman, J.B. y Frisch, E. Exploring chemistry with electronic structure methods, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996.
46. Ducan, W.T.; Bell, R. L.; Truong, T. N.; j. comp Chem., 1998, 19, 1039.
47. Uc, V. H.; García-Cruz, I.; Hernandez-Laguna, A.; Vivier-Bunge, A. *J. Phys. Chem. A* **2000**; *104*; 7847; Uc, V.H.; García-Cruz, I.; Vivier-Bunge, A. *Quantum Systems in Chemistry and Physics Vol. 2: Advanced Problems and Complex Systems*, Kluwer Academic Publishers: Great Britain, **2000**, p. 241.
48. Comunicaci3n Privada.
49. Díaz-Acosta, I.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Vivier; Bunge, A. *Int. J. Chem. Kin.* 1999, 31, 29.
50. Slater, J. C., *Phys. Rev.*, 1929, 34, 1293.
51. Slater, J. C., *Phys. Rev.*, 1929, 35, 210.
52. Fock, V., *Z Physik*, 1930, 61, 126.
53. Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, 69.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IDONEA COMUNICACION DE RESULTADOS

MECANISMOS DE LAS REACCIONES DE OXIDACION DEL ISOPRENO EN LA ATMOSFERA

En México, D.F. se presentaron a las 11:00 horas del día 25 del mes de JULIO del año 2002 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA;  
DRA. ANA MARIA FRANCISCA VIVIER JEGOUX;  
DR. JUAN RAUL ALVAREZ IDABOY Y  
DRA. ANNIA GALANO JIMENEZ

bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última se reunieron a la presentación de la Idónea Comunicación de Resultados para la obtención del Grado de

en: CIENCIAS (QUIMICA)

MISAE LA FRANCISCO MARQUEZ



MISAE LA FRANCISCO MARQUEZ  
FIRMA DE LA INTERESADA

presentó una comunicación de resultados, cuya denominación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, III y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

— APROBARLA —

REVISO

LIC. CARMEN LLORENS FABREGAT  
DIRECCIÓN DE SISTEMAS ESCOLARES

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

VISTO BUENO

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA  
DIRECTOR DE DIVISION

PRESIDENTE

DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN  
ESPINOSA

VOCAL

DRA. ANA MARIA FRANCISCA VIVIER  
JEGOUX

VOCAL

DR. JUAN RAUL ALVAREZ IDABOY

SECRETARIA

DRA. ANNIA GALANO JIMENEZ