



**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**  
**UNIDAD IZTAPALAPA**

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**MECANISMO DE LA REACCION DEL  
RADICAL OH CON PROPENO:  
UN TRATAMIENTO *AB-INITIO*.**

T E S I S

QUE PRESENTA:

**IRINA DIAZ ACOSTA**

PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN QUIMICA**

MEXICO, D. F.

OCTUBRE DE 1997

**DEPARTAMENTO DE QUIMICA**

TESIS QUE PRESENTA:

**IRINA DIAZ ACOSTA**

PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN QUIMICA**

**Octubre de 1997**

*El hombre se guía por su intuición y la ciencia por la teoría. Ambos comulgan en el estudio; y en la praxis de la vida, las quimeras se vuelven teoría y las teorías se vuelven ciencia y es así que el hombre evoluciona.*

*Irene Sosa. 1997*

*A mis seres más queridos por su constante apoyo espiritual.*

# INDICE

	AGRADECIMIENTOS	a
I.	INTRODUCCION	1
II.	METODOS DE LA QUIMICA CUANTICA	4
	II.1. Aproximaciones fundamentales.	4
	II.2. Conjuntos de funciones de base.	7
	II.3. Principio variacional.	8
	II.4. Método de Hartree-Fock.	9
	II.5. Métodos de capa abierta.	13
	II.6. Contaminación de espín.	14
	II.7. Métodos de correlación electrónica.	16
	II.7.1. Interacción de configuraciones.	17
	II.7.2. Teoría de perturbaciones Møller-Plesset.	18
	II.8. Superficie de energía potencial.	21
III.	ANTECEDENTES	23
	III.1. Ciclo fotoestacionario del ozono.	23
	III.2. Reacción de monoalquenos con <i>OH</i> .	27

III.3.	Energías de activación negativas.	30
III.4.	Selectividad del ataque del radical <i>OH</i> al doble enlace $C=C$ .	34
IV.	METODOLOGIA COMPUTACIONAL	37
V.	RESULTADOS Y DISCUSION	39
V.1.	La reacción $C_3H_6 + OH + O_2 \rightarrow$ <i>peroxilos</i> .	39
V.1.1.	Análisis del perfil energético de la reacción.	45
V.1.2.	Localización del estado de transición en los sistemas <i>OH-eteno</i> y <i>OH-propeno</i> .	48
V.1.3.	Regioselectividad de la adición de <i>OH</i> al <i>propeno</i> .	51
V.2.	La reacción $C_3H_6 + OH \rightarrow$ <i>productos</i> en atmósfera inerte.	56
V.2.1.	Estructura de los estados de transición de migración protónica.	62
V.2.2.	Error de superposición de base.	66
V.2.3.	Análisis del perfil energético de la reacción $C_3H_6 + OH \rightarrow$ <i>productos</i> en atmósfera inerte.	67
V.2.4.	Energías de activación negativas.	69
V.2.5.	Comparación entre los sistemas <i>OH-propeno</i> y <i>OH-eteno</i> .	70
V.3.	Parámetros estructurales.	72
VI.	CONCLUSIONES	75
VII.	TRABAJO A FUTURO	80
VIII.	BIBLIOGRAFIA	82

# **AGRADECIMIENTOS.**

*Quiero agradecer profundamente a este hermoso país y a toda su gente por la acogida cariñosa que me brindaron. A todos mis profesores de los cursos de maestría les agradezco la seriedad con la que me transmitieron conocimientos y la paciencia con la que atendieron a mis inquietudes.*

*A mi asesora y guía Dra. Annik Vivier–Bunge le doy las gracias por su constante apoyo material y espiritual. Me transmitió conocimientos y experiencia siempre con dulzura y al mismo tiempo me acogió como a uno más de su familia. También le agradezco profundamente que tuviera confianza en mi trabajo y en mi, lo cual me ha ayudado a consumir esta tesis, con la ayuda de sus siempre sabios consejos he logrado tomar grandes decisiones en mi vida. Gracias Annik!*

*Un especial agradecimiento a mi colega y guía cubano Juan Raúl Alvarez Idaboy, por el ambiente cordial y de franco intercambio en el que me enseñó a trabajar, dándole mucho valor a mis ideas e inquietudes científicas. Eso me ha dado valor para confiar en mis resultados y defender mis puntos de vista.*

*Deseo dar las gracias al Dr. R. Atkinson por la rápida y efectiva respuesta a nuestro llamado, por las valiosas discusiones, sugerencias y data experimental reciente que nos proporcionó.*

*En esta universidad le doy gracias tanto al personal académico como al administrativo, desde la Coordinación de la Maestría y del Doctorado, Sistemas Escolares hasta la asesoría jurídica de los abogados, si tan sólo uno de estos eslabones fallare sería imposible llevar a término este proyecto.*

*Agradezco asimismo, a Dr. Rodolfo Esquivel, Dr. Marcelo Galván, y Dra. María Esther Ruíz por ser parte del jurado evaluador de este trabajo.*

*Siento gran agradecimiento por los que más allá de colegas se volvieron amigos y se empeñaban en mostrarme la cultura de este pueblo, hasta que al fin lograron que disfrutara tomarme el pozole con chile!*

*Agradezco el apoyo financiero del Sistema Nacional de Investigadores, al Instituto Mexicano del Petróleo a través del programa FIES-95-97-VI, a "Disarm Education Fund", a la Universidad Autónoma Metropolitana de México Unidad Iztapalapa y a su área de Química Cuántica del departamento de Química.*

Agradezco también a: María Villa, José Alejandre, Marco Mora, Marco Esparza, Antonio Campero, Juan Padilla, Robin Sagar, Victor H Uc, José L. Gázquez, Antonio Aguilar, Alberto Vela, Rubicelia Vargas y Jorge, Joel Irieta, Juan Carlos, Isidoro García, Catalina, Ives Smeyers, Bernard Schlegel, Alfonso Hdez Laguna, Cuahtemoc Rguez, José Atenco, Iseo Glez, Olga Chávez, Margaret Lee Zoreda., Tere Flores, Miguel A. García, Yuri Borodko, Luis A. Montero, Leslie Yáñez, Jorge Llano, Bernardo Llano, Esther Alonso, Cristina Díaz, Migdalia Romero, Mario Piris, Lusiano O. Triguero, Salvador Tello, Alfredo Luis, así como a Oneida Acosta Hdez, E. D. Cimarrón, Reinaldo Díaz, Lien Díaz A., Eudosia Hdez, Javier D. Bajana, Bob Schwartz, Karen, Ichiro Nobukuni, Yuki, Kim, Zenaida Acosta, José De Luz, Rafael Alaba, Claudio Agramonte, Daniel D'costa, Moraima, Cevando Agramonte, Zoila, Antonio M. Agramonte, Francisco Alaba, Yamilka Mustelier, Irene Sosa, José Agramonte, Itzel A. Agramonte, Miguel, Juan Daniel y esposa, Reinaldito, N. Merced, Cuquita, Mercedes, Tomasa, Mercedes, Cristina Acosta, Fiorenza Cordero, Emiliano, Roxana, Paula, Josefina, Concha, Tonita, Elida B., Julio B., Gabriela Hdez, Cristina Acosta, José Lino, Marilyn, Barbara, Cecar Mustelier, Jasinto, Ramona, Miguel Dacurt, Francisco, Diana, Alejandro, Héctor.

# I

## INTRODUCCION

Nuestra preocupación por el ambiente no es un fenómeno nuevo. En el siglo XII el científico y filósofo Moses Maimonides (1135 -1204) después de notar las diferencias entre el aire de las ciudades y el de los desiertos, escribe:

“Si el aire se alterara tan sólo un poco, se alteraría perceptiblemente el estado del Espíritu Físico. Entonces se pueden encontrar muchos hombres en los cuales se pueden notar defectos en las acciones de su psique en la medida del deterioro del aire, es decir, que desarrollan retraso mental, fallos en la inteligencia y falta de memoria...”(de Goodhill, 1971) <sup>12</sup>.

Una muestra de esta preocupación en nuestros días se expresa en el hecho de que una parte apreciable de la comunidad científica está trabajando en el estudio de la Química Atmosférica. Así, el investigador de origen mexicano Mario J. Molina obtuvo el premio Nobel de Química en 1995 por su trabajo en el área de la Química Atmosférica concerniente a la formación y descomposición de ozono. Molina y col. “mostraron lo sensible que puede ser la capa de ozono a la influencia de emisiones antropogénicas de ciertos compuestos. Con la explicación de los mecanismos químicos que afectan el grosor de la capa de ozono, ellos han contribuido a nuestra salvación de un problema atmosférico global que pudo tener consecuencias catastróficas.” <sup>1</sup>

Dentro de los fenómenos de contaminación atmosférica se encuentra la formación fotoquímica del ozono a nivel de la troposfera, que es un problema importante en muchas

zonas urbanas, en particular en la Ciudad de México, donde el valor de la norma de calidad del aire para este compuesto se rebasa casi todos los días del año.<sup>2</sup> El ozono no se emite directamente, sino que se forma en la atmósfera a partir de las emisiones de sus precursores, los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos. Se han desarrollado modelos<sup>2, 10, 11</sup> para relacionar la concentración de los precursores y los niveles de ozono alcanzados en un día particular, con el fin de evaluar posibles estrategias de control, tomando en cuenta los fenómenos físicos y químicos involucrados en la difusión, dispersión y transformación de los contaminantes. Un aspecto esencial de estos modelos de calidad del aire es la descripción de los mecanismos de las reacciones químicas que participan en las transformaciones atmosféricas y que se basan en el acervo de datos cinéticos de reacciones de cientos de compuestos individuales. Sin embargo, a fin de que sea factible la introducción de esta información en los modelos, es necesario elaborar mecanismos condensados para especies prototipo: alcanos y olefinas lineales y ramificados, compuestos aromáticos, etc.

La Química Cuántica es una disciplina que puede proporcionar un marco teórico y conceptual para elucidar e interpretar la mayoría de los fenómenos de interés químico. Los fundamentos básicos de esta disciplina fueron desarrollados en la primera mitad de este siglo desde los inicios de la Mecánica Cuántica. Sin embargo su aplicación ha dependido del desarrollo tecnológico de las computadoras de gran velocidad y gran capacidad de almacenamiento de información. Desde hace menos de dos décadas las supercomputadoras y estaciones de trabajo se han vuelto más accesibles a los investigadores y esto ha permitido el desarrollo acelerado de la Química Cuántica. La validez de los postulados ha sido probada en un gran número de sistemas y se han determinado propiedades con gran precisión en buena correlación con los datos experimentales.

Atendiendo la necesidad de dilucidar las características de las reacciones en la troposfera y aprovechando una herramienta teórica potente y de exactitud probada, el objetivo global del proyecto es el estudio teórico de las reacciones involucradas en la participación de alquenos pequeños en la formación de ozono troposférico. En este trabajo se ha usado el *propeno* para modelar, con métodos

# II

## METODOS DE LA QUIMICA CUANTICA

### II.1. Aproximaciones fundamentales<sup>4-7</sup>.

La ecuación de Schrödinger para el átomo monoeléctrico tiene solución exacta, pero a causa de los términos de repulsión interelectrónica del Hamiltoniano, la ecuación de Schrödinger para átomos y moléculas polielectricos no es separable en ningún sistema de coordenadas conocido y no se resuelve de forma exacta.

Se aplican tres aproximaciones fundamentales a la ecuación de Schrödinger para llegar a los métodos *ab-initio* prácticos:

1. Aproximación de Born-Oppenheimer. Debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, se mueven mucho más lentamente. La aproximación de Born-Oppenheimer aprovecha lo anterior para separar los movimientos electrónicos de los nucleares. El hamiltoniano electrónico,  $\hat{H}^{el}$ , se utiliza en la ecuación de Schrödinger para describir el movimiento de los electrones en un campo de núcleos fijos determinado por las posiciones de éstos:

$$\hat{H}^{el} \Psi^{el}(\bar{r}_i, \bar{R}_A) = E^{el}(\bar{R}_A) \Psi^{el}(\bar{r}_i, \bar{R}_A) \quad (1)$$

donde  $\bar{r}_i$  representa las coordenadas de los electrones (variables) y  $\bar{R}_A$  las de los núcleos (fijos). Resolviendo esta ecuación se obtiene una función de onda  $\Psi^{el}$ , que depende explícitamente de las coordenadas electrónicas ( $\bar{r}_i$ ) y paramétricamente de las coordenadas nucleares ( $\bar{R}_A$ ), y una energía electrónica  $E^{el}$ , que depende paramétricamente de ( $\bar{R}_A$ ).

La energía total para un conjunto de núcleos fijos también incluye la repulsión interelectrónica, de modo que la energía total está dada por:

$$E^{tot} = E^{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

El conjunto de valores de la energía total  $E^{tot}(\bar{R}_A)$ , para diferentes  $\bar{R}_A$  proporciona la superficie de energía potencial para el movimiento nuclear. Cuando ésta se incluye en el hamiltoniano nuclear:

$$H^{nucl} = T^{nucl} + E^{tot}$$

se obtienen los estados vibracionales, rotacionales y traslacionales de la molécula

$$\hat{H}^{nucl} \Psi^{nucl}(\bar{R}_A) = E \Psi^{nucl}(\bar{R}_A) \quad (3)$$

La energía  $E$  es la aproximación de Born-Oppenheimer a la energía total e incluye la energía electrónica, vibracional y rotacional. La función de onda total es:

$$\Psi(\bar{r}_i, \bar{R}_A) = \Psi^{el}(\bar{r}_i, \bar{R}_A) \Psi^{nucl}(\bar{R}_A) \quad (4)$$

2. Aproximación Hartree-Fock.<sup>4 - 6</sup> La esencia de esta aproximación consiste en reemplazar el problema de muchos electrones por un problema unielectrónico donde, haciendo uso del principio variacional, se tratan las repulsiones interelectrónicas de forma promediada. La función de onda completa de muchos electrones se expresa como un único determinante de Slater, producto de funciones unielectrónicas  $\{\psi_i$  llamadas espinorbitales:

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N\rangle \quad (5)$$

3. La Aproximación LCAO <sup>4 - 6</sup> consiste en desarrollar las funciones monoeléctricas  $\{\psi_i$  en términos de un conjunto finito de funciones de base.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (8)$$

Las aproximaciones 2 y 3 se formulan de manera que se puedan eliminar gradualmente. Esto sugiere que la convergencia de una propiedad en función del relajamiento de cada una de estas aproximaciones se puede usar como criterio para evaluar la teoría, sin necesidad de recurrir a valores experimentales.

## II.2. Conjuntos de base <sup>4,5</sup>.

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

Las funciones de base están restringidas a estar centradas en los núcleos. Esto limita su flexibilidad para describir las distribuciones electrónicas internucleares. Los conjuntos de base de valencia dividida 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 adicionan orbitales con momentos angulares mayores que el requerido por el estado basal. Por ejemplo, los conjuntos de base con polarización adicionan funciones de tipo *d* a 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 (6-31G(\*\*), 6-311G(\*\*)).

Las funciones *difusas* son versiones de gran tamaño de las funciones de tipo *s* y de tipo *p*. Este tipo de funciones permiten que los orbitales se extiendan sobre una mayor región del espacio. Los conjuntos de bases con funciones difusas son importantes para describir

sistemas donde los electrones se encuentran relativamente alejados del núcleo: moléculas con pares de electrones libres, aniones y otros sistemas con carga negativa significativa, sistemas en estados excitados, sistemas con potenciales de ionización pequeños, etc. La base 6-31+G(d) es una 6-31G(\*) con funciones difusas agregadas sobre los átomos pesados. La versión doble, 6-31++G(d), adiciona además, funciones difusas sobre los átomos de hidrógeno.

También se suelen usar bases mucho más grandes para algunos sistemas pequeños. Estos conjuntos de base agregan múltiples funciones de polarización por cada átomo al conjunto de base triple zeta. Estas bases, como por ejemplo la 6-311++G(3df,3pd), son útiles para describir las interacciones entre electrones en los métodos de correlación electrónica.

### II.3. Principio variacional<sup>4-7</sup>

El *principio variacional* es la base de uno de los métodos más poderosos y más utilizados en la mecánica cuántica. Puede ser expresado de la manera siguiente:

Dada una función de onda aproximada aceptable  $\Psi_{ap}$ , el valor de la energía de un sistema  $\langle E \rangle_{\Psi_{ap}}$  calculado a partir de esa función es siempre mayor o igual que la energía verdadera del nivel fundamental  $E_0$ :

$$\langle E \rangle_{\Psi_{ap}} \geq E_0 \quad (9)$$

El principio variacional sugiere un procedimiento para resolver problemas de mecánica cuántica:

- a) Postular varios tipos de funciones de ensayo que cumplan con las condiciones de contorno y las características de simetría del problema.
- b) Calcular con cada una de ellas el valor medio de la energía.
- c) Elegir aquella que da el valor más bajo de la energía. Esta elección se basa en la suposición de que la función que corresponda al mejor valor de la energía es la mejor función, o sea que también es la mejor representación para el estado basal del sistema.

## II.4. Método de Hartree-Fock.

Uno de los modelos cuánticos más comúnmente utilizados para átomos y moléculas es el modelo de Hartree-Fock, que consiste en representar un átomo por medio de un conjunto de orbitales  $\{\psi_i$  que le son característicos y que están ocupados por 0, 1 ó 2 electrones. Este es un modelo de partículas independientes. La función de onda total electrónica se escribe como:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)\} \quad (10)$$

en términos de espín-orbitales:

$$\psi_i(1) = \varphi_i(1) \begin{cases} \alpha(\xi_1) \\ \beta(\xi_2) \end{cases} \quad (11)$$

donde los orbitales  $\varphi_i(1)$  forman un conjunto ortonormal y son determinados variacionalmente.

La energía total, para la función de onda aproximada (10) está dada por el valor medio del operador  $\hat{H}$ :

$$\langle E \rangle = \int \Psi \hat{H} \Psi d\tau \quad (12)$$

que para el caso de un átomo se escribe:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_i \nabla^2(i) - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (13)$$

que es el hamiltoniano electrónico completo no relativista. Sustituyendo (13) y (10) en (12) y minimizando  $\langle E \rangle$ , se obtiene un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales que pueden ser escritas en la forma:

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \epsilon_i \xi_i(1) \quad (14)$$

donde

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j^N (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (15)$$

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2(1) - \frac{Z}{r_1} \quad (16)$$

$$\hat{J}_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad (17)$$

y  $\hat{K}_j(1)$  se define a través de su actuación sobre  $\psi_i(1)$ :

$$\hat{K}_j(1)\psi_i(1) = \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_j(1) \quad (18)$$

De esta manera, los orbitales variacionales  $\psi_i(1)$  son autofunciones de un operador de un solo electrón, el operador de Fock,  $\hat{F}(1)$ , que puede ser considerado como un hamiltoniano efectivo para cada electrón en su ambiente. De las ecuaciones (15) y (18) se ve sin embargo, que el operador de Fock se define en términos de sus funciones propias, por eso la resolución de la ecuación (14) se lleva a cabo por un proceso iterativo hasta alcanzar la autoconsistencia, o sea que las funciones utilizadas para definir al operador de Fock sean iguales a sus autofunciones dentro de la precisión que se desea. Este es el método del campo autoconsistente (más conocido como SCF, *self-consistent field*).

Las soluciones exactas de la ecuación (14) son los orbitales de Hartree-Fock y solamente se pueden obtener numéricamente. Cuando las soluciones son aproximadas, se llaman orbitales SCF.

Si se minimiza  $\langle E \rangle$  con respecto a espín-orbitales construidos como una combinación lineal de funciones de base, el problema ahora se refleja en cómo encontrar los coeficientes de expansión del conjunto de orbitales moleculares  $C_{\mu i}$  de la ecuación (8). A esto se le conoce como método de Hartree-Fock-Roothaan.

Podemos obtener una ecuación matricial para los coeficientes  $C_{\mu i}$  sustituyendo la expansión lineal (8) en la ecuación de Hartree-Fock (14). De aquí obtenemos las ecuaciones de Roothaan:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (19)$$

o, en forma matricial:

$$FC = SCE \quad (20)$$

En la ecuación (19):

Las  $\varepsilon_i$  son los elementos de la matriz diagonal  $\mathcal{E}$  y representan las energías unielectrónicas de los orbitales moleculares  $\psi_i$ . Las integrales:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1)d\tau \quad (21)$$

son los elementos de la matriz de transplape  $\mathbf{S}$  e indica el solapamiento entre los orbitales  $\mu$  y  $\nu$ . El conjunto de funciones de base  $\{\phi_{\mu}\}$ , se asume normalizado, linealmente independiente, pero no es ortogonal. El rango de variación de la magnitud del transplape es  $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$ . Los elementos diagonales son iguales a la unidad y los de fuera de la diagonal son menores que 1.

La matriz de Fock  $\mathbf{F}$ , es la representación matricial del operador de Fock en el conjunto de funciones de base  $\{\phi_{\mu}\}$  y representa el promedio de los efectos del campo de todos los electrones sobre cada orbital. Las integrales de la matriz de Fock,  $\mathbf{F}$ ,

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1)f\phi_{\nu}(1)d\tau \quad (22)$$

se pueden escribir en términos de los elementos  $P_{\lambda\sigma}$  de la matriz de densidad,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{CORE} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right] \quad (23)$$

En la ecuación (23), los términos,

$$H_{\mu\nu}^{CORE} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl} \quad (24)$$

representan la energía de un electrón en el campo de los núcleos solamente. Se calcula una sola vez en el proceso iterativo y luego se mantienen constantes. Son la suma de las integrales de energía cinética  $T_{\mu\nu}$  y de los de atracción nuclear  $V_{\mu\nu}^{nucl}$ . Los elementos de la matriz hamiltoniano del core,  $H_{\mu\nu}^{CORE}$  son integrales unielectrónicas que describen la energía cinética y la atracción nuclear de un electrón.

Los elementos de la matriz de densidad  $P_{\lambda\sigma}$ , se definen como:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{OCC} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i}, \quad (25)$$

La matriz  $\mathbf{P}$  es también llamada matriz de densidad de carga o de ordenes de enlace. Dado un conjunto de funciones de base  $\{\phi_{\mu}\}$ , la matriz  $P$  determina completamente la densidad de carga  $\rho(r)$  a través de:

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}^* \quad (26)$$

## II.5. Métodos de capa abierta.<sup>5</sup>

Para los sistemas de capa abierta es necesario un método no restringido, capaz de representar a los electrones desapareados. Los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  se encuentran en orbitales diferentes, caracterizados por dos conjuntos de coeficientes de expansión de los orbitales moleculares:

$$\begin{aligned}\varphi_i^\alpha &= \sum_{\mu} C_{i\mu}^\alpha \varphi_{\mu} \\ \varphi_i^\beta &= \sum_{\mu} C_{i\mu}^\beta \varphi_{\mu}\end{aligned}\tag{27}$$

En este método se debe de diagonalizar dos matrices de Fock diferentes (con sus matrices de densidades asociadas). Estos orbitales diferentes reproducen adecuadamente la disociación de un enlace y son los apropiados para tratar sistemas radicálicos. Sin embargo, las funciones propias no son estados de espín puros. Estas tienen *contaminación de espín* proveniente de otros estados de mayor multiplicidad. Por ejemplo, los estados dobletes tienen cierto grado de contaminación proveniente de los estados cuartetos y mayores.

## II.6. Contaminación de espín <sup>9</sup>

Debido a que los espín-orbitales de tipo  $\alpha$  son diferentes de los asociados a espín  $\beta$ , la función de onda UHF no es autofunción del operador  $\hat{S}^2$ . Entonces, al aplicar el operador  $\hat{S}^2$  sobre la función UHF de un doblete, por ejemplo, en vez de 0.75 se obtiene un valor un poco mayor. Se dice entonces que hay contaminación de espín, i.e., que:

$$\Psi_{UHF} = C_1 \Psi_{doblete} + C_2 \Psi_{cuartete} + C_3 \Psi_{sextete} + \dots\tag{28}$$

En general, la máxima contaminación de un estado de espín  $s$  proviene de la función con espín  $s + 1$ . Si  $\Psi_0$  es la función UHF, el operador de aniquilación

$$\hat{A}_{s+1} = \frac{\hat{S}^2 - (s+1)(s+2)}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \quad (29)$$

actuando sobre  $\Psi_0$  permite eliminar la contaminación correspondiente a  $s+1$ , y se obtiene una función de onda de Hartree-Fock no restringido proyectada,  $\Psi_{PUHF}$ :

$$\Psi_{PUHF} = \hat{A}_{s+1} \Psi_0 = \Psi_0 + \frac{\sum_{i \neq 0} \psi_i \langle \psi_i | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} = \Psi_0 + \tilde{\Psi}_1 \quad (30)$$

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

En la ecuación (30) las  $\langle \psi_j |$  son los determinantes correspondientes a todas las excitaciones simples y las dobles de tipo  $\alpha\beta$  correspondientes a excitaciones del determinante  $\langle \Psi_0 |$  obtenidos utilizando los orbitales virtuales UHF. El denominador de  $\hat{A}_{s+1}$  se encarga de que la función  $\Psi_{PUHF}$  esté normalizada, La sumatoria sobre las  $\psi_j$  puede ser restringida a las excitaciones dobles, debido a que  $\hat{H}$  contiene solamente operadores unielectrónicos o bielectrónicos y a que la función de onda UHF satisface el teorema de Brillouin, que establece que los determinantes monoexcitados  $\langle \Psi_a^r |$  no interactúan con el determinante UHF  $\langle \Psi_0 |$ :

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = 0. \quad (31)$$

La fórmula de la energía de Hartree-Fock proyectada es <sup>28</sup>:

$$\begin{aligned}
E_{PUHF} &= \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{A}_{s+1} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \hat{A}_{s+1} | \psi_0 \rangle} \\
&= \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{S}^2 | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \hat{S}^2 | \psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \\
&= E_{UHF} + \Delta E_{PUHF}
\end{aligned} \tag{32}$$

Es importante hacer notar que esta energía no obedece el principio variacional ya que la proyección se hace *después* de realizar el cálculo autoconsistente. La justificación para utilizar estas energías PUHF es totalmente empírica: muchos autores coinciden<sup>9, 15, 28, 42, 46, 48, 49,</sup> en que los resultados que se obtienen para las energías reproducen mucho mejor los resultados experimentales que las energías UHF, sobre todo en el caso de estados de transición.

## II.7. Métodos de correlación electrónica<sup>5, 6,</sup>

La teoría de Hartree-Fock trata de manera inadecuada la correlación entre los movimientos de los diferentes electrones dentro de un sistema molecular, especialmente cuando se trata de electrones de espín opuesto. El hecho de que la teoría de Hartree-Fock hace cumplir los requerimientos de que la  $|\Psi|^2$  debe ser invariante respecto al cambio de dos electrones cualesquiera debido a la antisimetría de la función de onda, automáticamente incluye uno de los efectos de correlación más grandes para un par de electrones con el mismo espín. Esta correlación se denomina correlación de intercambio. Sin embargo, en el marco de esta teoría, el movimiento de los electrones con espín opuesto queda sin correlacionar.

Cualquier método que vaya más allá del método de Hartree-Fock es un intento de tratar este fenómeno, se denominan métodos *de correlación electrónica*. Los dos métodos más comunes de enfrentar el problema de la correlación electrónica son el de *Interacción de configuraciones* y el de *Teoría de perturbaciones Moller-Plesset*.

### II.7.1. Interacción de configuraciones

El método de interacción de configuraciones <sup>5</sup> ( *CI* ) comienza por notar que la función de onda exacta no se puede expresar como un único determinante. El método *CI* procede a construir otros determinantes reemplazando uno o más orbitales ocupados en el determinante de Hartree-Fock, por orbitales virtuales. Entonces se tienen excitaciones sencillas, dobles, triples, etc., donde se sustituyen 1, 2, 3.. orbitales ocupados por 1, 2, 3... orbitales virtuales respectivamente.

El Método *Full CI* <sup>5</sup> construye la función de onda como una combinación lineal del determinante de Hartree-Fock y todos los posibles determinantes sustituidos, para una base dada:

$$\psi = b_0 \psi_0 + \sum_{s>0} b_s \psi_s \quad (33)$$

En la medida en que el conjunto de base sea infinitamente flexible, el método *Full CI* se aproxima más a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo. Este método tiene muchas de las características deseadas para un modelo teórico: bien definido, consistente con respecto al tamaño, y variacional. Sin embargo, es muy costoso

en la mayoría de los sistemas excepto en los que son muy pequeños. En la práctica, la expansión  $C_I$  se trunca en algún nivel de sustitución, considerando solamente determinantes mono, bi, tri o cuadruple excitados dentro de un conjunto pequeño de orbitales virtuales <sup>5</sup>.

## II.7.2. Teoría de Perturbaciones <sup>5-7</sup>.

En teoría de Perturbaciones se divide al Hamiltoniano exacto en dos partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (34)$$

tal que  $\hat{H}_0$  es el hamiltoniano no perturbado y soluble en forma exacta. y  $\hat{V}$  es una perturbación pequeña en comparación con  $\hat{H}_0$ . El parámetro  $\lambda$  tiene un valor entre 0 y 1 para ir introduciendo la perturbación  $\hat{V}$  en el Hamiltoniano de manera gradual.

La función de onda y la energía se pueden expresar en series de potencias en términos del parámetro  $\lambda$ :

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \lambda^3 \Psi_n^{(3)} + \dots \quad (35)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \quad (36)$$

donde  $\Psi_n^k = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k \Psi_n^0}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}$ ,  $E_n^k = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k E_n^0}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}$ ,  $k = 1, 2, \dots$  representan las correcciones de orden  $k$  a la función de onda y a la energía respectivamente, del  $n$ -ésimo estado.

Sustituyendo la función de onda y la energía perturbadas (35), (36) en la ecuación de Schrödinger, usando el Hamiltoniano de la ecuación (34) y suponiendo que las series convergen para  $\lambda=1$ , se tiene que:

$$(H_0 + \lambda V) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \dots) \quad (37)$$

Después de desarrollar los productos, se pueden igualar los coeficientes de cada lado de la ecuación para cada potencia de  $\lambda$ , dando lugar a series de relaciones que representan grados sucesivos de perturbación:

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (38)$$

$$\hat{V} \psi_n^{(0)} + \hat{H}_0 \psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} \quad (39)$$

.

.

.

La ecuación (38) no ofrece información nueva, pues es la ecuación de Schrödinger para el sistema sin perturbar del cual ya conocemos las soluciones. Igualando los coeficientes del término  $\lambda^1$ , la ecuación (39) se puede escribir:

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{V}) \psi_n^{(0)} \quad (40)$$

Desarrollando  $\psi_n^{(1)}$ , en términos de las funciones de onda sin perturbar y teniendo en cuenta que  $\hat{H}_0$  es hermítico se obtiene la corrección a primer orden de la energía:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = V_{nn} \quad (41)$$

Entonces, haciendo  $\lambda=1$  en (36),

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{(0)*} \hat{V} \psi_n^{(0)} d\tau \quad (42)$$

De la misma manera la corrección a primer orden de la función de onda es:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{j \neq n}^{\infty} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} = \sum_{j \neq n}^{\infty} \frac{V_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \quad (43)$$

y

$$\psi_n^{(1)} \approx \psi_n^{(0)} + \sum_{j \neq n}^{\infty} \frac{V_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \quad (44)$$

Procediendo de igual manera para la corrección a segundo orden, se igualan los coeficientes del término  $\lambda^2$ . Se encuentra que, para determinar la corrección a segundo orden de la energía solamente se necesita la corrección a primer orden de la función de onda:

$$E_n^{(2)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{V} \psi_n^{(1)} d\tau = \sum_{j \neq n} \frac{|V_{jn}|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} = \sum_{j \neq n} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (45)$$

En general, puede demostrarse que si conocemos las correcciones a orden  $k$  para la función de onda, podremos calcular las correcciones de la energía hasta orden  $k+1$ . Las correcciones a segundo orden quedan:

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_{j \neq n} \frac{|V_{nj}|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (46)$$

En el caso particular de la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset,  $\hat{H}_0$ , es definido como una suma de operadores de Fock unielectrónicos:

$$\hat{H}_0 = \sum_i F^i \quad (47)$$

Las fórmulas aproximadas para las energías MPn proyectadas deducidas por Sosa y Schleguel<sup>9, 28</sup> son:

$$E_{PMP2} = E_{UMP2} + \left( 1 - \frac{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_1 | \tilde{\Psi}_1 \rangle} \right) \Delta E_{PUHF} \quad (48)$$

$$E_{PMP4} = E_{UMP4} + \Delta E_{PUHF} \left\{ 1 - \frac{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_1 | \tilde{\Psi}_1 \rangle} \right\} \approx E_{UMP4} + \Delta E_{PUHF} \left\{ 1 - \frac{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 + \Psi_2 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_1 | \tilde{\Psi}_1 \rangle} \right\} \quad (49)$$

donde  $\tilde{\Psi}_1$ , es la corrección a la función de onda  $\Psi_0$  debida a la proyección de la componente  $s + 1$  de espín:

$$\tilde{\Psi}_1 = \Psi_0 - \hat{A}_{s+1} \Psi_0 \quad (50)$$

## II.8. Superficies de energía potencial<sup>5</sup>.

La superficie de energía potencial, representa la variación de la energía del sistema molecular en función de determinados cambios en su estructura. Es una relación matemática que vincula la estructura molecular con la energía resultante.

Para  $E^{tot}$ , de la ecuación (2), se transforman las coordenadas originales  $\{R_i\}$ , en un nuevo conjunto de coordenadas  $\{\xi_i\}$  correspondientes a los modos normales de vibración. Para todos los puntos estacionarios en la superficie de energía potencial

$$\frac{\partial E}{\partial \xi_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6, \quad (51)$$

y la matriz de derivadas segundas,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \quad i, j = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (52)$$

es diagonal.

Los mínimos se caracterizan por :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i^2} \geq 0 \text{ para toda } i, \quad (53)$$

y los estados de transición, por:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i^2} \geq 0 \text{ para todas las coordenadas excepto } p \quad (54)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_p^2} \leq 0 \quad \text{para la coordenada } p \quad (55)$$

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

# III

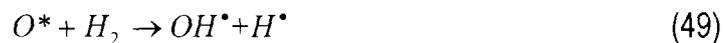
## ANTECEDENTES

### III.1. Ciclo fotoestacionario del ozono.

En la naturaleza existen variadas fuentes de formación del radical hidroxilo. Una de las fuentes más comunes es el oxígeno atómico excitado  $O(^1D)$  que reacciona con moléculas que contienen hidrógeno, por ejemplo el agua <sup>12</sup>, para formar radicales  $OH$ :



También se forma  $OH$  a partir del ataque de  $O^*$  al  $H_2$ :



y a hidrocarburos, especialmente el metano:



Los radicales hidroxilo formados de fuentes naturales (48), (49), (50) y de emanaciones urbanas (50) participan en el ciclo fotoquímico del esmog <sup>13</sup>. De gran importancia en la

troposfera de las zonas urbanizadas y muy en especial en la Ciudad de México, es la alta concentración de ozono, que depende de la relación de concentración entre diferentes óxidos de nitrógeno. En efecto, el ciclo fotoestacionario natural del ozono<sup>2, 10, 12 - 14</sup> en la parte baja de la atmósfera se puede sintetizar de la manera siguiente:



Del sistema de ecuaciones (51) y suponiendo que las concentraciones de ozono y oxígeno son estacionarias se pueden deducir las siguientes expresiones cinéticas:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_2] - k_3[O_3][NO] = 0
 \tag{52}$$

$$\frac{d[O]}{dt} = J_1[NO_2] - k_2[O][O_2] = 0
 \tag{53}$$

Si igualamos (52) y (53), la concentración de ozono se puede expresar como:

$$[O_3] = \frac{J_1[NO_2]}{k_3[NO]}
 \tag{54}$$

donde  $J_1$  es la constante de fotodisociación de  $NO_2$  y  $k_3$  es la constante cinética de la tercera reacción del conjunto de ecuaciones (51).

El ozono no se emite directamente a la atmósfera, sino que se forma debido al aumento de la relación  $[NO_2]/[NO]$  según (54). La modificación de esta relación está estrechamente relacionada con las reacciones que los radicales  $OH$  inician con los

hidrocarburos provenientes de las emanaciones. Los radicales  $OH$  actúan como oxidantes <sup>12</sup> de los hidrocarburos formando radicales libres orgánicos:



Estos reaccionan con oxígeno formando radicales peroxilo<sup>12, 14, 15</sup>:

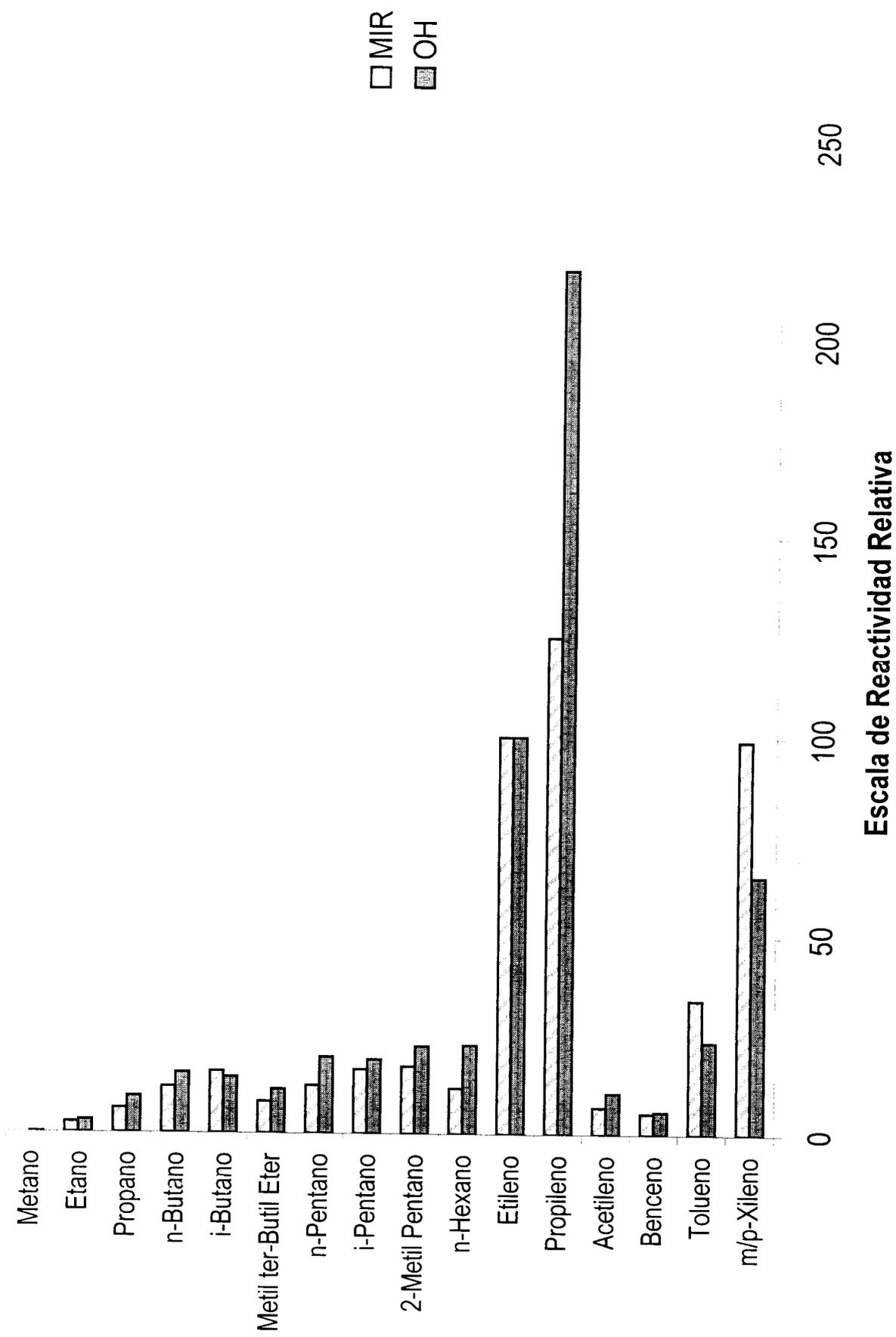


que participan activamente en reacciones con otros radicales libres y con  $NO$  <sup>12</sup>:



Una vez que estos compuestos orgánicos volátiles participan en la reacción (57) entonces alteran la relación de concentraciones de óxidos de nitrógeno de la expresión (54) dando como consecuencia la formación de ozono troposférico.

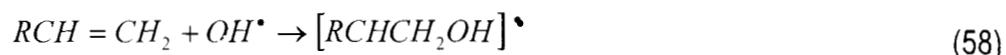
Los compuestos orgánicos no saturados son de especial importancia en la troposfera de zonas urbanas. En la Tabla I <sup>25</sup> se indica la reactividad relativa de varios compuestos orgánicos volátiles respecto a dos de las escalas de reactividad más utilizadas: una (indicada por  $OH$ ) está relacionada con la desaparición de  $OH$ , la otra (Reactividad Máxima Incrementada indicada como MIR) está relacionada con la producción de ozono.



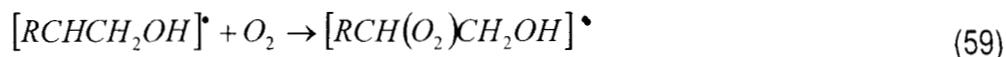
**Tabla I.** Escalas de Reactividad Relativa. Escala OH, se mide con respecto a la desaparición de OH. Escala MIR, de acuerdo con la capacidad formadora de Ozono.

### III.2. Reacción de monoalquenos con OH.

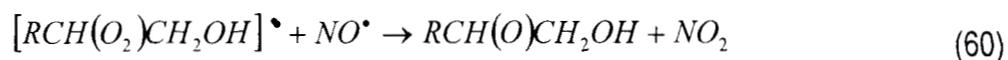
Entre el conjunto de compuestos orgánicos volátiles que se encuentran en la troposfera, los alquenos son especialmente reactivos en relación a su potencial de formación de ozono <sup>11</sup> como resulta, de la adición del *OH* al doble enlace carbono-carbono <sup>12, 16</sup>:



La posterior reacción del *aducto-OH* con oxígeno da un radical *peroxilo*:



que reacciona con NO formando un radical alcoxilo <sup>12, 19, 20 - 24</sup>:



Junto con la reacción (57), la reacción (60) modifica la relación NO<sub>2</sub>/NO en (54) y como consecuencia aumenta la concentración de ozono troposférico.

Uno de los mayores consumidores de *OH* es el *propeno*, que también es uno de los que forman más ozono de acuerdo con la escala MIR ( Reactividad Incrementada Máxima ). Por esta razón es considerado un contaminante atmosférico importante pues, por un lado, participa en una secuencia de reacciones que tienen como productos finales aldehídos altamente tóxicos y por otro lado, altera la relación de equilibrio de los óxidos de nitrógeno con

la consecuencia indirecta de que se produce ozono troposférico <sup>12, 18</sup> a través de la ecuación (54).

La reacción del *propeno* con el radical *OH* puede, en principio, proceder vía la abstracción de hidrógeno de uno de los átomos de carbono, <sup>14, 19, 21</sup>



o por adición del *OH* al doble enlace:

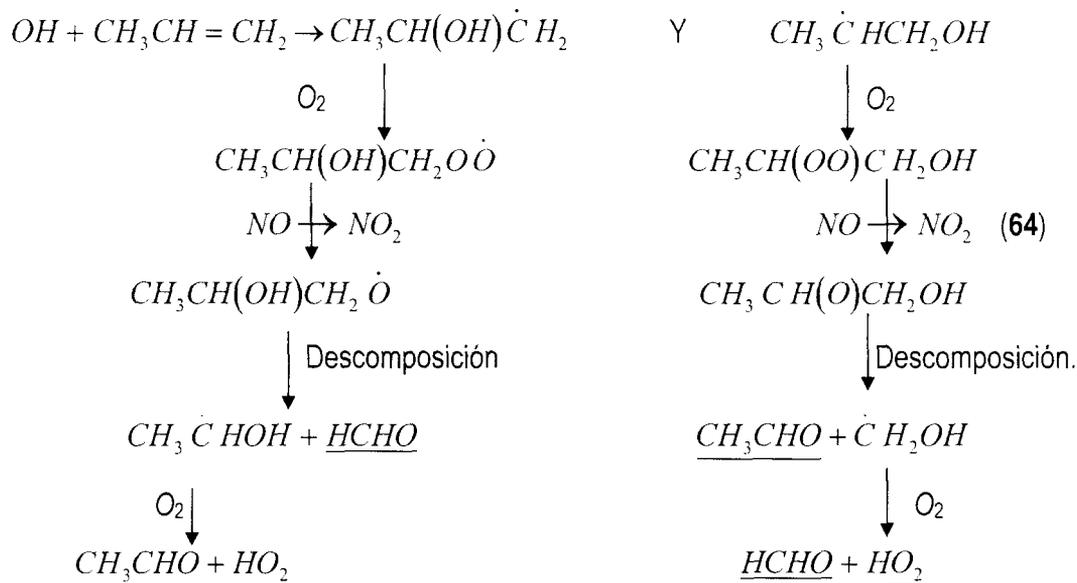


Los resultados experimentales <sup>18</sup> muestran que 95% de la reacción total ocurre según la alternativa (62).

Los radicales *β-hidroxiálqulicos* resultantes reaccionan rápidamente con  $O_2$  <sup>16 - 23</sup> para formar *β-hidroxiálquil peroxilos*:

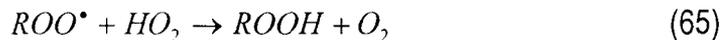


Estos pueden oxidar el *NO* a *NO*<sub>2</sub> produciendo los correspondientes radicales alcoxi *RO*<sup>•</sup>, o pueden formar nitratos hidroxiálqulicos *RONO*<sub>2</sub>. Posteriormente los radicales alcoxi se descomponen, y en presencia de oxígeno molecular, reaccionan para dar formaldehído, acetaldehído y peróxido de hidrógeno, independientemente de si la posición de adición del radical *OH* fue el carbono terminal o central. Un mecanismo de la reacción total fue propuesto por Atkinson <sup>19</sup> y es el siguiente:



Las especies subrayadas son los productos finales. Se aprecia claramente de las reacciones (64) que los productos finales no ofrecen ninguna información sobre la posición de adición del OH al doble enlace ya que ambos caminos producen los mismos productos finales.

En ausencia de NO, los radicales peroxilos se recombinan entre si o reaccionan con HO<sub>2</sub><sup>20-23</sup> de acuerdo con:



En este caso los productos finales que se obtienen sí están en dependencia directa con la posición de adición del OH en la reacción (62), y es con base en ésta, que Cvetanovic<sup>3</sup> concluyó que la adición del OH ocurre preferentemente en el carbono terminal ( 65% ).

Es comúnmente aceptado<sup>26, 27</sup> que la reacción de un alqueno con OH es la determinante en la participación de alquenos (y de hidrocarburos en general) en la formación de ozono troposférico y se han medido y reportado las constantes de velocidad

para el ataque de  $OH$  en una gran variedad de hidrocarburos <sup>21, 23</sup>. Sin embargo, solamente se han reportado trabajos teóricos para el etileno y para el acetileno con  $OH$  <sup>28</sup>. Debido a la gran cantidad de datos experimentales disponibles, éste constituye un tema ideal para el estudio teórico de las reacciones de radicales y para tratar de entender las sutiles interacciones que gobiernan un ataque radicalico. De hecho, las reglas de selección <sup>29, 30, 31, 59, 66, 68</sup> para la adición de un radical a un enlace  $\pi$  no son muy específicas. Normalmente se acepta <sup>32, 33</sup> que la adición ocurre de tal manera que se forme el radical energéticamente más estable pero las excepciones son relativamente comunes pues las diferencias de energía por hiperconjugación y efectos inductivos son menores que las diferencias de energías que se producen por efectos estéricos y polares.

### III.3. Energías de activación negativas.

De acuerdo con la teoría de Arrhenius la constante de velocidad de reacción se puede expresar como  $K = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$  donde  $A$  es el factor pre-exponencial, o factor de frecuencia, y  $Ea$  es la energía de activación. Si se representa el logaritmo de la constante de velocidad de reacción en función de la temperatura se obtiene una recta con pendiente  $B = \frac{Ea}{R}$ . En el caso de los alquenos y cicloalquenos la reacción de adición del radical  $OH$  está caracterizada por una constante de reacción que decrece con el aumento de la temperatura ( entre 250 y 425 K ) <sup>21</sup> y al ajustar esta constante a la ecuación de Arrhenius se obtiene el parámetro  $B$  con signo negativo. En la Tabla II se pueden apreciar los parámetros  $B$  de Arrhenius para la reacción de diferentes alquenos con el radical  $OH$ .

Definimos la energía de activación como la diferencia entre la energía media del estado de transición  $\langle E \rangle_{TS}$  y la energía promedio de los reaccionantes  $\langle E \rangle_R$ :<sup>8</sup>

$$E_{act} = \langle E \rangle_{TS} - \langle E \rangle_R, \quad (66)$$

**Tabla II<sup>21</sup>.** Constantes de velocidad de reacción  $k$  y parámetros de Arrhenius a 298 K y presión total de aire de 760 Torr. (  $k = Ae^{(-B/T)}$  entre 250 - 425 K ) para la reacción de radicales OH con alquenos.

Alqueno	$10^{12} \times k(298 \text{ K})$ ( $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$10^{12} \times A$ ( $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$B$ (K)
Eteno	8.52	1.96	-438
Propeno.	26.3	4.85	-504
1-Buteno	31.4	6.55	-467
<i>cis</i> -2-Buteno	56.4	11.0	-487
<i>trans</i> -2-Buteno	64.0	10.1	-550
2-Metilpropeno	51.4	9.47	-504
1-Penteno	31.4	*	*
<i>cis</i> -2-Penteno	65	*	*
<i>trans</i> -2-Penteno	67	*	*
3-Metil-1-Buteno	31.8	5.32	-533
2-Metil-1-Buteno	61	*	*
2-Metil-2-Buteno	86.9	19.2	-450
1-Hexeno	37	*	*
2-Metil-1-Penteno	63	*	*
2-Metil-2-Penteno	89	*	*
<i>trans</i> -4-Metil-2 Penteno	61	*	*
2,3-Dimetil-2-Buteno	10	*	*
3,3-Dimetil-1-Buteno	28	*	*
1-Hepteno	40	*	*
<i>trans</i> -2-Hepteno	68	*	*
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.

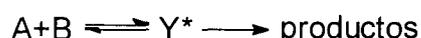
<sup>21</sup>Atkinson (1997)

\* Datos no reportados  
continúación de datos

El parámetro  $B$  es negativo para todos los casos de la Tabla II lo cual resulta en energías de activación negativas. Esto ha servido de base a algunos autores <sup>12, 34, 35, 36, 57, 63, 64</sup> para hablar de reacciones con energías de activación negativas. Diferentes autores han propuesto diferentes explicaciones a este comportamiento <sup>18, 34, 35, 36, 37, 57</sup>.

Singleton y Cvetanovic <sup>38</sup> explicaron la aparición de energías de activación negativas en reacciones aparentemente elementales y en el límite de altas presiones, como el resultado de la formación de un complejo pre-reactivo débilmente enlazado, el cual se forma sin energía de activación, seguido por una segunda reacción donde la energía de su estado de transición es menor que la de los reaccionantes aislados. Para sistemas a bajas presiones, Mozurkewich y Benson <sup>34, 35, 57</sup> usaron la teoría RRKM <sup>8</sup> para desarrollar expresiones cuantitativas de las velocidades de reacciones con energías de activación negativas y comportamientos que se desvían grandemente del comportamiento lineal de Arrhenius.

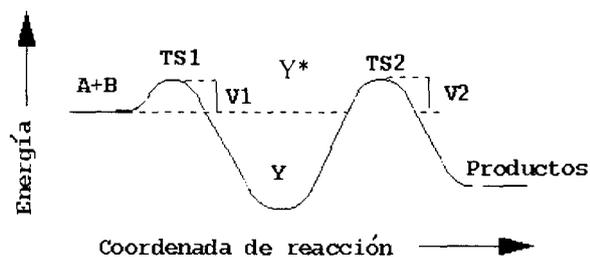
El esquema de una reacción ordinaria que ocurre vía un intermediario estable:



presenta un perfil de reacción que tiene la forma indicada en la Figura 1. Este perfil típico <sup>34, 35, 57</sup> tiene un mínimo, correspondiente a la formación de un intermediario complejo estable, en medio de dos estados de transición, el primero (TS1) no rígido, sin cambios significativos en la energía, y el segundo (TS2)\* rígido, que generalmente requiere grandes incrementos en la energía para romper y formar enlaces.

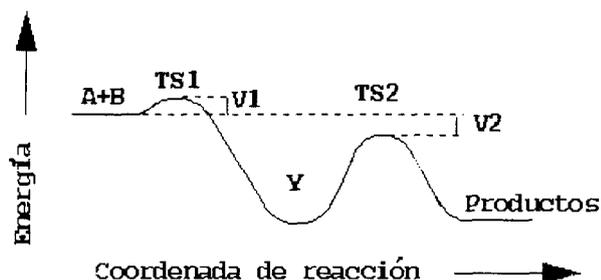
---

\* TS significa Estado de Transición.



**Figura 1.** Superficie de energía potencial de una reacción bimolecular vía un intermediario estable.

Si el segundo estado de transición es rígido y el primero es no rígido entonces la descomposición de  $Y^*$  a productos será el proceso determinante de la velocidad de la reacción. El estado de transición rígido para este paso tendrá una variación significativa de energía en relación al intermediario (Y), pero debe tener energía potencial negativa con respecto a los reaccionantes ( $V_2$ ). Bajo estas condiciones, la Figura 1 se transforma en la Figura 2 para la cual la ecuación de Arrhenius presenta un exponente positivo. Las reacciones del radical  $OH$  con  $CO$ ,  $HNO_3$  y  $HNO_4$  son consistentes con dicho perfil <sup>34, 35</sup>.



**Figura 2.** Perfil energético para reacciones bimoleculares en fase gaseosa con grandes desviaciones del comportamiento lineal de Arrhenius y/o con energías de activación negativas.

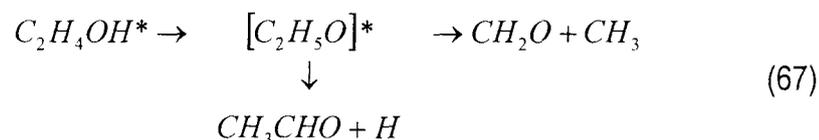
### III.4. Selectividad del ataque del radical OH al doble enlace C=C.

Se han medido y reportado constantes de velocidad para el ataque del OH a una gran variedad de hidrocarburos <sup>16 - 21, 21, 58, 59, 63, 64</sup>. Sin embargo, la posición en la que se adiciona el OH usualmente no se especifica y las constantes se reportan para el consumo total de radicales OH. Debido a que estas reacciones ocurren con una energía de activación muy pequeña, dependen de otras moléculas para la estabilización del aducto. Es por eso que son muy sensibles a las condiciones experimentales, y en particular a la presión <sup>17, 60</sup>. Como consecuencia no se conocen bien los mecanismos de reacción detallados.

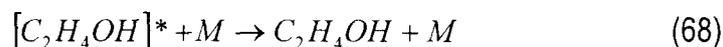
De entre los alquenos, el *propeno* es especialmente importante en la troposfera de las grandes ciudades, debido a su gran índice de formación de ozono <sup>39</sup>. Es interesante estudiar su mecanismo de reacción detallado porque es el más simple de los hidrocarburos no saturados que exhiben la posibilidad de diferencias de selectividad de posición en la adición del OH y los resultados experimentales no son claros en relación a si la adición del OH ocurre en el carbono terminal o en el central. Como se mencionó anteriormente, Cvetanovic reportó, basándose en un análisis de los productos finales después de la adición de O<sub>2</sub><sup>3</sup>, que el 65% de las adiciones ocurren en el carbono terminal. Las energías de formación de los aductos se pueden estimar a partir de consideraciones termodinámicas. Tomando en cuenta el calor de formación del 2-propanol  $\Delta H_f^0 [CH_3CH(OH)CH_3] = -65.1 Kcal / mol$  <sup>53</sup>, la energía de disociación de enlace de un hidrógeno primario en el propano  $\Delta H_{DE}^0 [C - H]_{primario} = 99.7 Kcal / mol$  <sup>53</sup>, y el calor de disociación del hidrógeno  $\Delta H_f^0 [H] = 52.1 Kcal / mol$  <sup>53</sup> se puede estimar el calor de

formación del aducto  $CH_3CH(OH)CH_2$ .  $\Delta H_f^\circ [CH_3CH(OH)CH_2] = -17.5 Kcal / mol$ <sup>22</sup>. De igual manera, se obtiene el calor de formación del aducto en con el  $OH$  en el carbono terminal,  $CH_3CHCH_2(OH)$   $\Delta H_f^\circ [CH_3CHCH_2(OH)] = -14.8 Kcal / mol$ <sup>22</sup>, utilizando el calor de disociación del hidrógeno, la energía de disociación de enlace para un hidrógeno secundario del propano  $\Delta H_{DE}^0 [C - H]_{secundario} = 98.5 Kcal / mol$ <sup>53</sup> y el calor de formación de 1-propanol  $\Delta H_f^\circ [CH_3CHCH_3(OH)] = -61.2 Kcal / mol$ <sup>53</sup>. Según estos cálculos el aducto con el  $OH$  en el carbono central es el más estable.

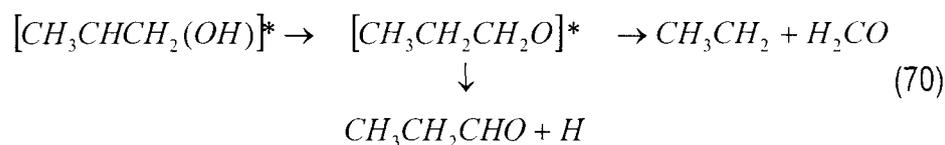
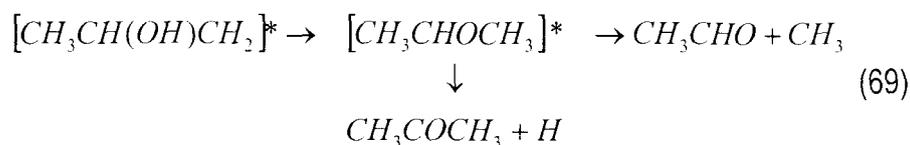
Si esta reacción ocurre en atmósfera inerte y a bajas presiones, el aducto excitado  $[R-OH]^*$  no se puede estabilizar por colisiones, y Bartlels<sup>40</sup> y col. propusieron que, para el etileno, se produce un reordenamiento, seguido de una descomposición de acuerdo con la siguiente reacción:



A 295 K y 2.7 mbar(He), se encontró que la producción total de la reacción había sido cuatro veces la cantidad de aducto estabilizado<sup>40</sup>:



Lo anterior sugiere que estos canales son grandes consumidores de radical  $OH$  a bajas presiones. Para el *propeno* en condiciones análogas, se esperaría que cada radical  $\beta$ -hidroxialquílico,  $[R-OH]^*$  conllevara a un radical alcoxi diferente, los cuales se descompondrían en radicales y compuestos carbonílicos diferentes:



En este trabajo se estudiaron las reacciones (67), (69) y (70) mediante cálculos *ab-initio* con el objetivo de verificar la factibilidad teórica del reordenamiento propuesto por Bartels y col.<sup>40</sup> para el *propeno-OH* calculando las energías de activación requeridas para la descomposición unimolecular de  $[R-OH]^*$ , para proseguir con el reordenamiento de las reacciones (69) y (70) y para regresar a los reaccionantes. Así se logró determinar la regioselectividad de la adición del radical *OH* al *propeno* en condiciones tales que ninguna otra reacción bimolecular pueda afectar los resultados. Se obtuvieron las estructuras y energías de los reaccionantes, complejos  $\pi$ , productos y estados de transición para el reordenamiento y descomposiciones subsecuentes de los aductos *OH-propeno* en ausencia de oxígeno molecular a bajas presiones y se siguieron en detalle los caminos de reacción. También se realizaron cálculos equivalentes para el sistema *OH-eteno* para comparar con los datos experimentales reportados para este sistema a bajas presiones y atmósfera inerte<sup>36</sup>. Los cambios de entropías de los reactivos a los estados de transición también se discuten.

# IV

## METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Los cálculos de la estructura electrónica se realizaron con el sistema de programas Gaussian94<sup>41</sup>. Se utilizó Hartree-Fock restringido ( RHF ) para los sistemas de capa cerrada, Hartree-Fock no restringido ( UHF ) y Hartree-Fock open restringido ( ROHF ) para los de capa abierta ( radicales ). Las correcciones de la energía de correlación se introdujeron con la teoría de perturbaciones Møller-Plesset hasta segundo orden de corrección ( MP2 y UMP2 para sistemas cerrados y abiertos respectivamente ). Se usaron los resultados de los cálculos con proyección de espín ( PMP2 ), pues se ha mostrado<sup>14, 28, 42, 46, 48 - 50</sup>, que dan diferencias de energías que están en mejor concordancia con los valores experimentales.

Todas las geometrías fueron optimizadas completamente hasta el nivel MP2/6-31G\*\*, aunque también se utilizaron métodos como PM3 y HF, MP4 (SP) y bases como 3-21G\*\*, 6-31G\*, 6-311G\*\*, 6-31+G\*\*. La posición de los máximos, mínimos y puntos de ensilladura, se verificaron mediante el cálculo de las frecuencias de vibración. Los puntos de ensilladura o estados de transición presentaron una, y sólo una, frecuencia de vibración imaginaria.

Los cálculos ab-initio se llevaron a cabo, en la Cray YMP4/464 y en la Silicon Graphics Origin2000 ambas de la Universidad Nacional Autónoma de México ( UNAM ) y en la Silicon Graphics Power Challenge la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa ( UAM-I ) así como en una Power Indigo 2 del área de Química Cuántica de

esta misma universidad. Para el análisis de los orbitales moleculares y la visualización de las frecuencias de vibración se utilizó el paquete SPARTAN <sup>43</sup>.

# V

## RESULTADOS Y DISCUSION

### V.1. La reacción $C_3H_6 + OH + O_2 \rightarrow$ *peroxilos*

Como fue mencionado en los antecedentes, no nos ocuparemos de la reacción de abstracción de hidrógeno por el radical  $OH$ , y se estudiará solamente la reacción de adición al doble enlace del *propeno*. El primer paso, la adición del radical  $OH$  a los carbonos del doble enlace, ocurre según la ecuación (62), dando origen a dos posibles caminos de reacción (64). La adición del radical  $OH$  pasa por un complejo  $\pi$  pre-reactivo\* y de ahí a través de dos estados de transición diferentes por la posición de adición del radical  $OH$ , se forman los radicales  *$\beta$ -hidroxialquílicos*. A partir de aquí la reacción puede seguir dos caminos diferentes que dependen de si existe oxígeno molecular en el medio o si ocurre en atmósfera inerte. La adición de una molécula de  $O_2$  a los radicales  *$\beta$ -hidroxialquílicos* da lugar a la formación de los radicales  *$\beta$ -hidroxialquil peroxilos* correspondientes, pasando por sus respectivos estados de transición. En el Esquema I se muestra una representación del mecanismo que sigue esta reacción en el caso de que el paso subsecuente sea la adición de  $O_2$ .

---

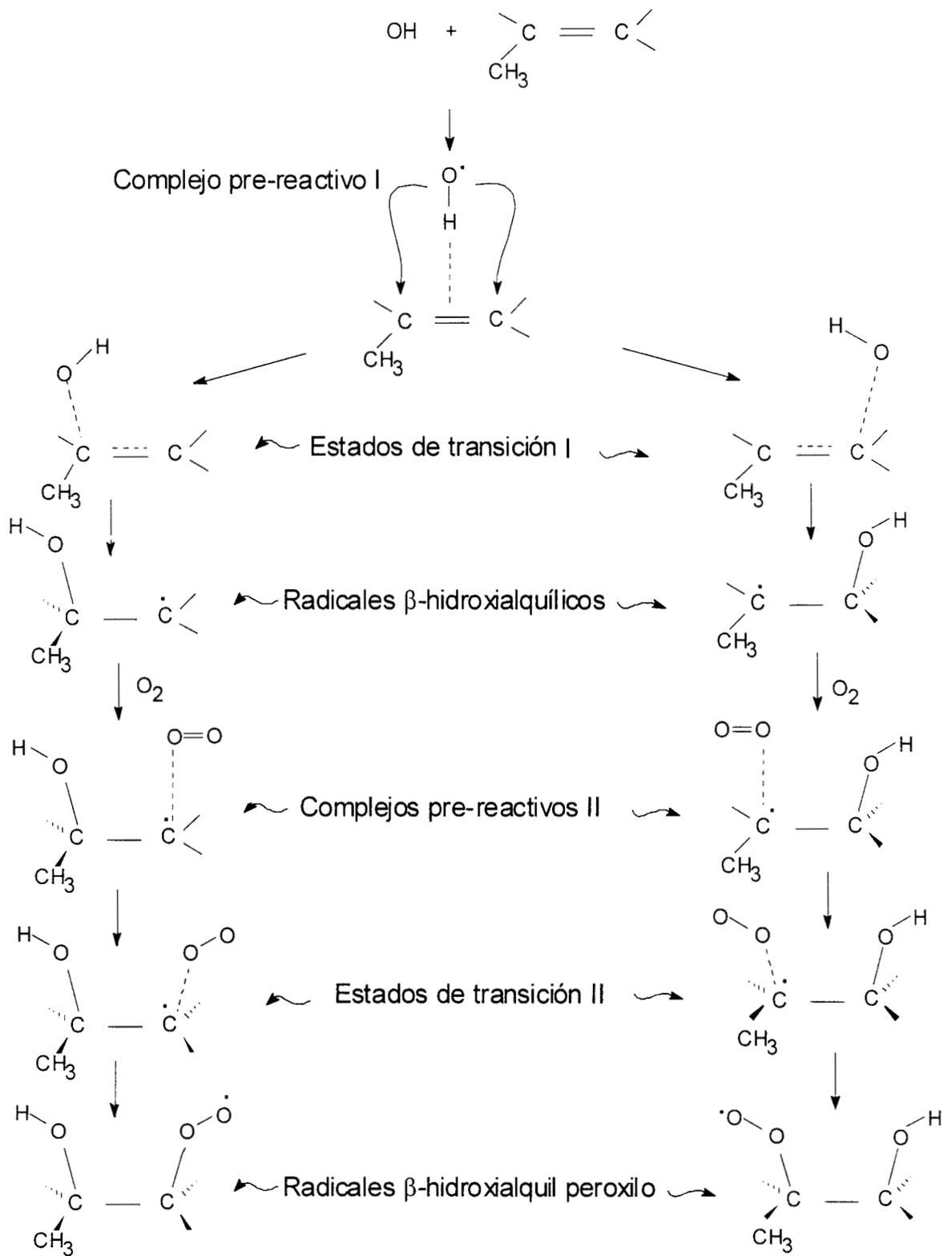
\*Complejo  $\pi$  prereactivo: Es un estado que tiene todas sus frecuencias de vibración positivas lo cual corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial. Este complejo es el mínimo inmediato antes del estado de transición y la distancia de enlace que corresponde a la coordenada de reacción es menor que en los reaccionantes aislados y mayor que en el estado de transición.

Se obtuvieron las geometrías optimizadas de todos los puntos relevantes a lo largo del camino de reacción para la adición del *OH* al *propeno* en su carbono terminal y en su carbono central (Figura 3), así como para la subsecuente adición de oxígeno molecular (Figura 4), a diferentes niveles de cálculo, hasta MP2/6-31G\*\*. Adicionalmente la reacción fue modelada con la base 6-311G\*\*, con bases que incluyen funciones difusas (6-31+G\*\*), y se realizaron cálculos de energía MP4 *single point*\* a las geometrías de reaccionantes, complejos pre-reactivos, estados de transición y productos optimizados a nivel MP2. Los resultados de energías totales en Hartrees, están dados en la Tabla III.

La Figura 5 muestra el perfil de energías PMP2 calculadas al nivel 6-311G\*\* a lo largo de los posibles caminos para la reacción  $C_3H_6 + OH + O_2$ . En esta figura, la adición del *OH* al carbono central se representa con una línea continua, y la adición al carbono terminal con una línea discontinua. Las energías están expresadas en Kcal/mol, relativas a las de los reaccionantes aislados.

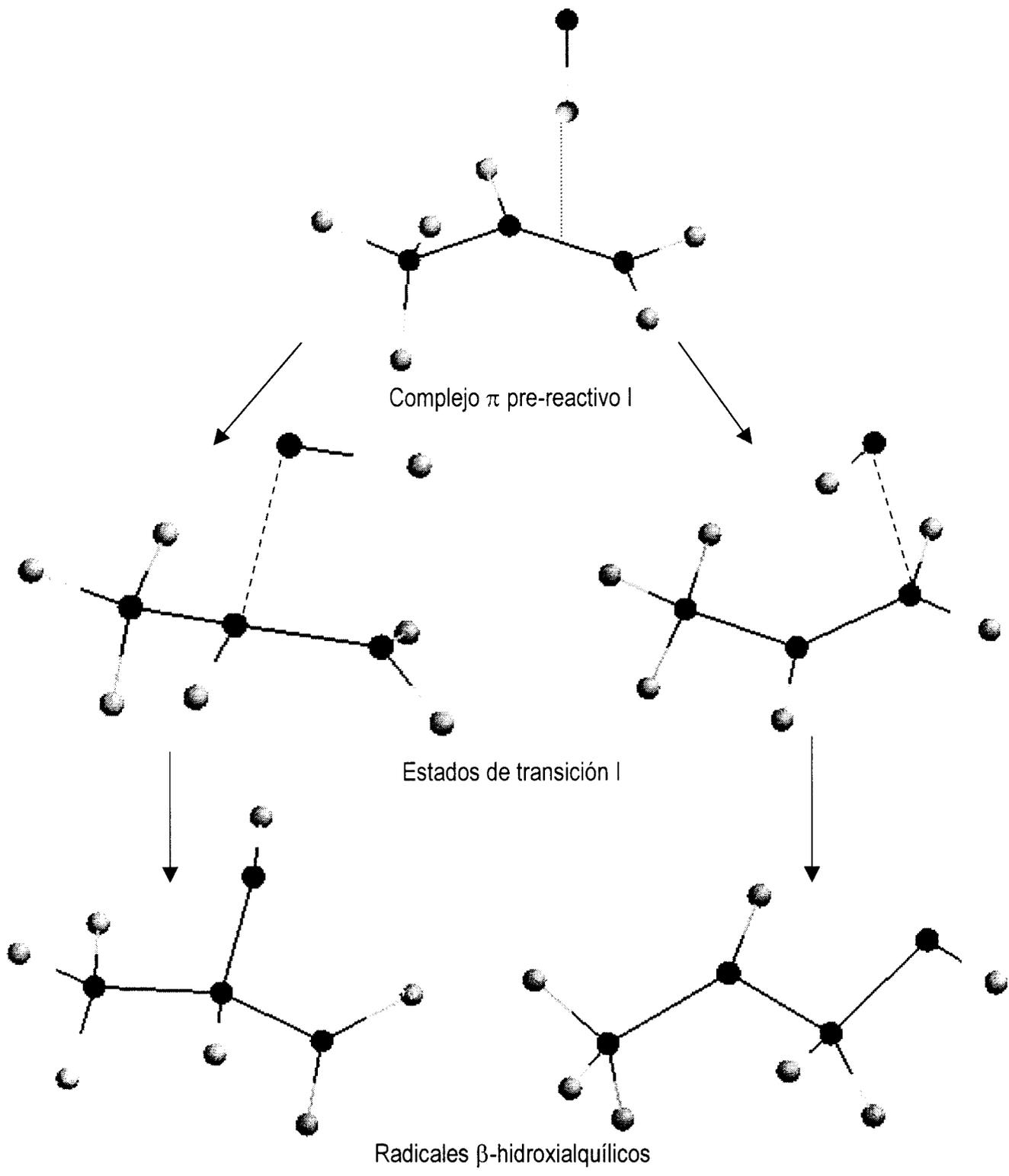
---

\* MP4 single point en este caso significa MP4//MP2/6-311G\*\*

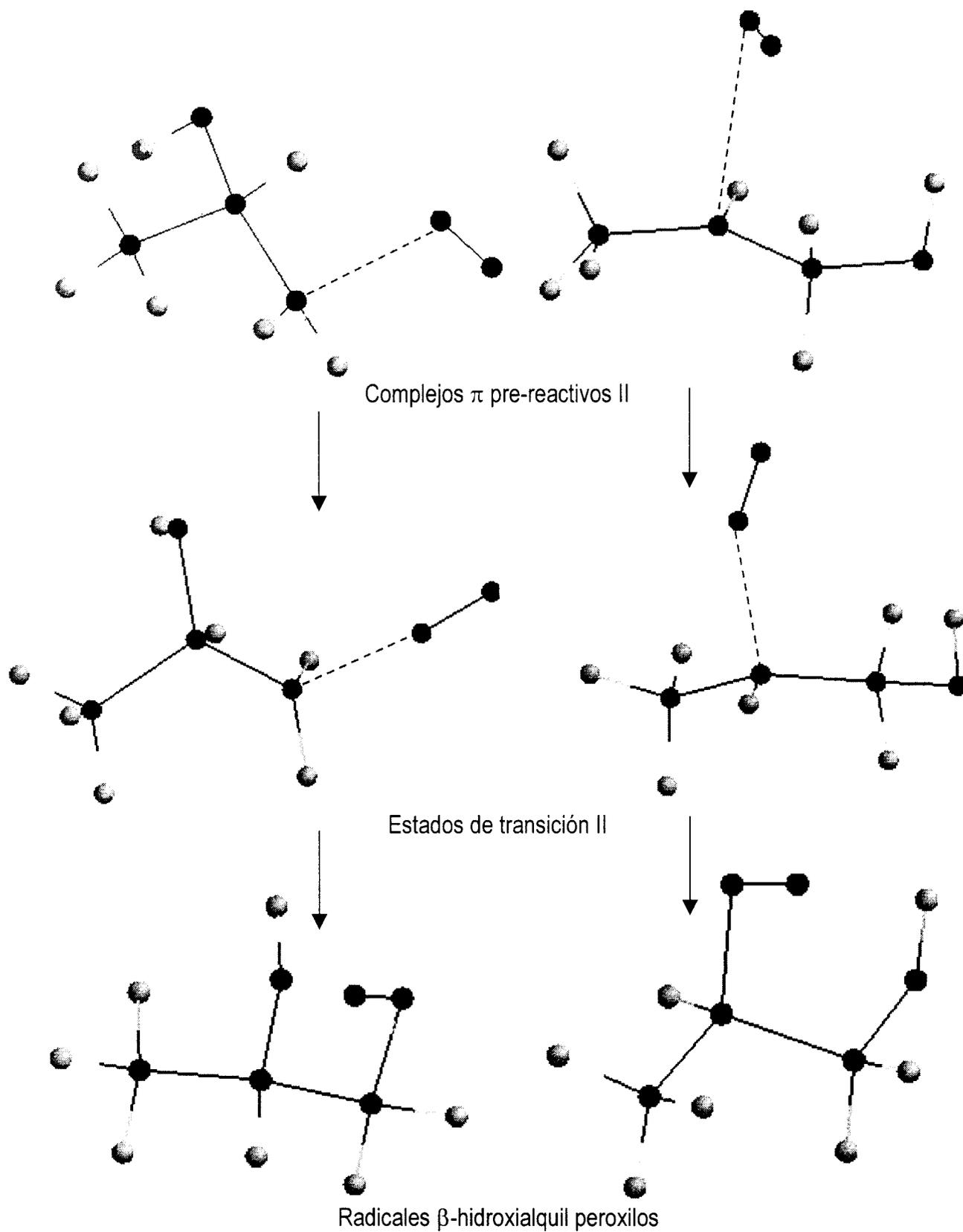


**Esquema I.** Representación del mecanismo de reacción para  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{peróxidos}$ .





**Figura 3.** Geometrías optimizadas a nivel MP2/6-311G\*\* de los puntos estacionarios en la reacción  $C_3H_6 + OH \rightleftharpoons [C_3H_6OH]$ .



**Figura 4.** Geometrías optimizadas a nivel MP2/6-311G\*\* de los puntos estacionarios en la reacción  $[C_3H_6OH] + O_2 \rightleftharpoons [C_3H_6(O_2)OH]$ .

### V.1.1. Análisis del perfil energético de la reacción.

Como puede observarse en la Figura 5, los reaccionantes son el punto de máxima energía a lo largo de todo el camino de la reacción. Esto se debe a la alta reactividad del radical *OH*, y explica por qué la reacción ocurre prácticamente en los límites del control por difusión<sup>12, 21</sup>, es decir, no existe energía de activación, entendida como la barrera energética que deben vencer los reaccionantes para llegar a los productos. Los estados de transición de las adiciones en las dos posiciones tienen una energía menor ( o casi igual ) a los reaccionantes. Según se acercan los reaccionantes, disminuye la energía hasta llegar a un mínimo en el cual los reaccionantes están relativamente lejos uno del otro. La existencia de este mínimo había sido observada anteriormente por Sosa y Schlegel<sup>28</sup>, para la reacción *OH-eteno*. En vista de que los resultados de Sosa y Schlegel corresponden a optimizaciones completas de las geometrías sólo hasta nivel Hartree-Fock, adicionalmente se calcularon las geometrías optimizadas de las estructuras del eteno, estado de transición, aducto, y complejo pre-reactivo hasta el nivel PMP2/6-31+G\*\*. No se observaron cambios apreciables ni en las geometrías ni en las energías HF con respecto a las reportadas por Sosa y Schlegel<sup>28</sup>, no siendo así en el caso de las energías MP2/6-31G\*, pues Sosa y Schlegel<sup>28</sup> las calcularon con la distancia C-O fija y minimizando la energía con respecto a los demás parámetros ( véase la Tabla IV ).

El perfil calculado puede analizarse para dos situaciones extremas: una, a muy bajas presiones, donde el choque entre partículas es muy poco frecuente de modo que la energía total inicial de los reactivos se conserva; y otra, a altas presiones, donde los productos se estabilizan por el intercambio de energía debido a los choques con otras partículas. Los resultados experimentales reportados<sup>12, 19, 21, 23, 44, 45</sup> se refieren

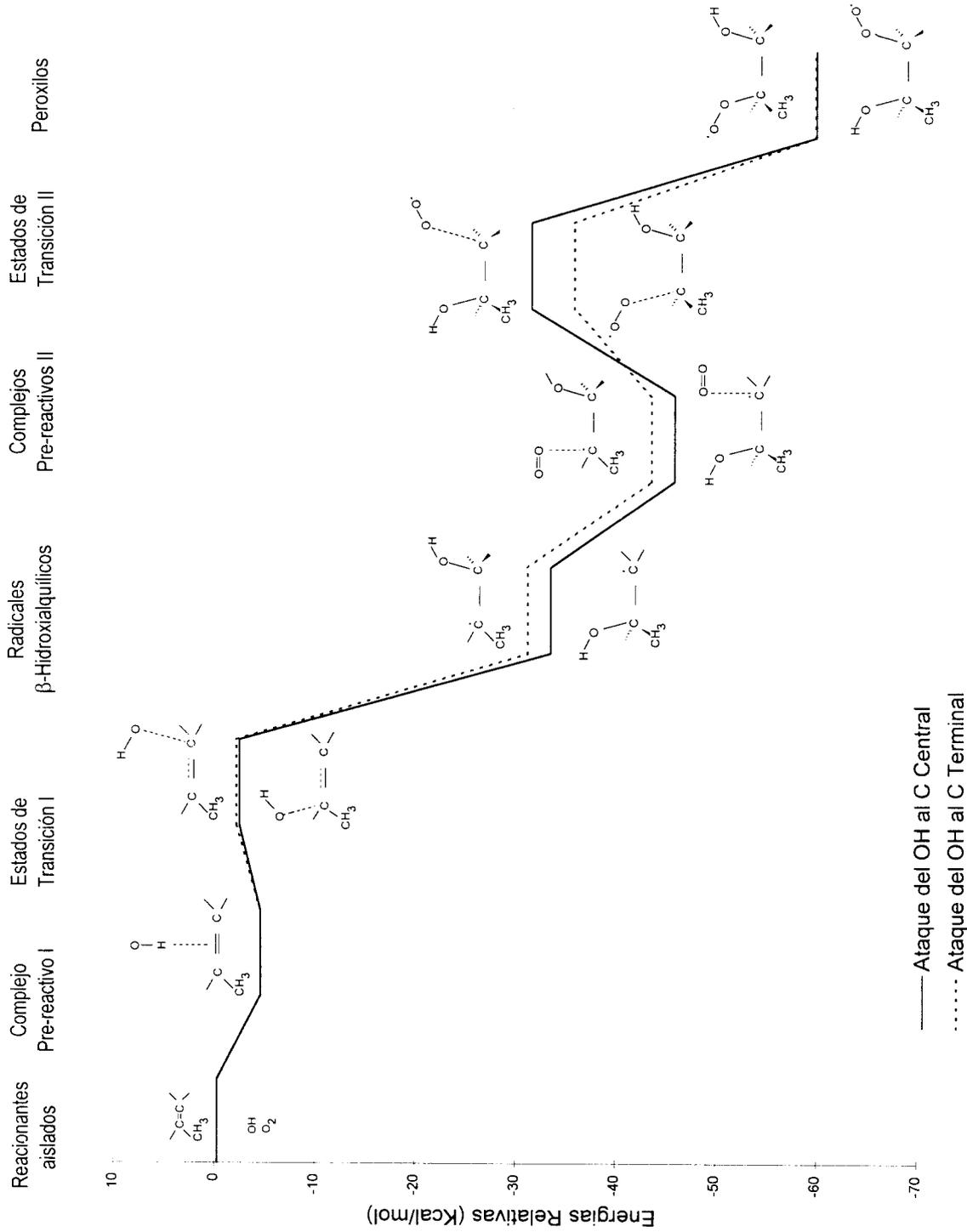
esencialmente al segundo caso, por lo que, por el momento, nuestras interpretaciones se dirigen en esta dirección.

Aún en este caso límite, excluyendo las diferencias entre los dos caminos estudiados, las barreras energéticas que se observan a lo largo del perfil de la reacción son suficientemente pequeñas como para ser vencidas a la temperatura ambiente, pero debe tenerse en cuenta que en los trabajos experimentales en que se ha estudiado esta reacción, se ha seguido la cinética de la misma a partir de la variación de la concentración de los reaccionantes iniciales, lo cual no da información acerca de las velocidades relativas de las etapas siguientes de la reacción.<sup>46, 60</sup>

**Tabla IV.** Datos de energía ( en Hartrees ) obtenidos para el sistema *eteno + OH*. y para el mismo sistema según Sosa y Schlegel<sup>28</sup>.

	PUHF/3-21G	PUHF/6-31G*	PMP2/6-31G*	PMP2/6-311G**	PMP2/6-31+G**
$C_2H_4 + OH$	-152.57220	-153.41612	-153.80843	-153.85085	-153.86583
$C_2H_4 + OH$ <sup>28</sup>	-152.57215 <sup>28</sup>	-153.41664 <sup>28</sup>	-153.80647 <sup>28</sup>	----	----
Complejo $\pi$	-152.57728	-153.42151	-153.81353	-153.85595	-153.86742
Complejo $\pi$ <sup>28</sup>	-152.57711 <sup>28</sup>	-153.42100 <sup>28</sup>	-153.81190 <sup>28</sup>	----	----
TS I	-152.56279	-153.40004	-153.81015	-153.85257	-153.86737
$C_2H_4OH$	-152.59465	-153.44658	-153.85910	-153.89904	-153.91364
$C_2H_4OH$ <sup>28</sup>	-152.59436 <sup>28</sup>	-153.44635 <sup>28</sup>	-153.85765 <sup>28</sup>	----	----

---- No se reportan cálculos a ese nivel

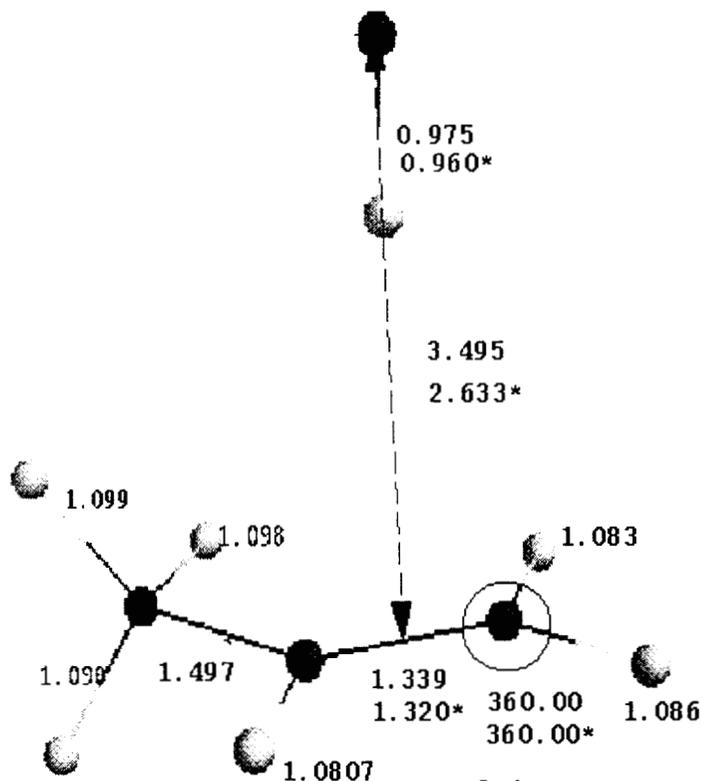


**Figura 5.** Perfil de Energias Relativas (kcal/mol) PMP2/6-31G\*\* para la reaccion  $C_3H_6 + OH + O_2$

## V.1.2. Localización del estado de transición en los sistemas OH-eteno y OH-propeno.

En ambos sistemas, *eteno* y *propeno*, el radical *OH* se aproxima al alqueno con su átomo de hidrógeno apuntando hacia el centro del doble enlace ( véase la Figura 6 ), seguidamente el radical *OH* rota hasta que, en el estado de transición ( Figura 7 ), se ubica paralelo al doble enlace. En las Figuras 6 y 7 se pueden apreciar los parámetros estructurales del complejo  $\pi$  pre-reactivo y del estado de transición para la adición de *OH* al carbono terminal de *propeno*, que se pueden comparar con la reacción similar del *eteno* + *OH* a nivel MP2/6-31G\*\*. En particular la planaridad de los enlaces alrededor de los átomos de carbono se puede inferir a partir del valor del ángulo indicado con el círculo y que es igual a la suma de los ángulos alrededor de dicho carbono. El mínimo correspondiente a la energía del complejo pre-reactivo para el *propeno* aparece a una distancia bastante mayor que para el caso del *eteno*: aproximadamente 3.5 y 2.6 Å respectivamente.

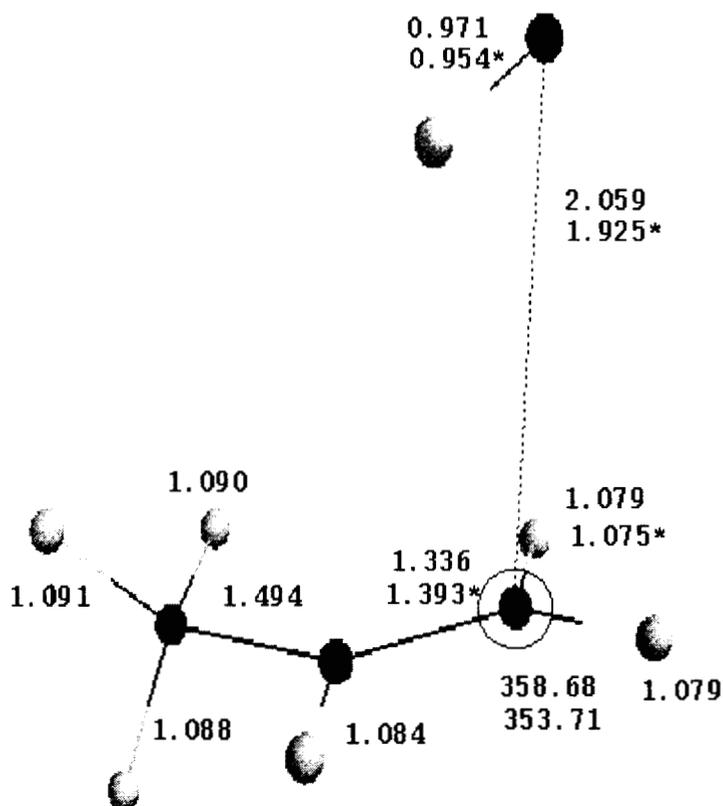
Un estado de transición temprano implica la formación de una estructura débilmente enlazada con muy ligeras deformaciones en las geometrías del alqueno y del radical <sup>61</sup>. En la Figura 7 se puede apreciar que la distancia carbono-oxígeno es de 2.059 Å para el *propeno* y 1.925 Å para el *eteno* . Así, el estado de transición *propeno* + *OH* es más parecido a los reaccionantes que su equivalente para el *eteno* + *OH*, porque el TS del *propeno* + *OH* está menos deformado con respecto a la estructura del *propeno*, es mayor la planaridad del carbono atacado 358.68° vs. 353.71°. En los productos de adición este mismo ángulo mide: para el  $C_2H_4OH(C\text{ central})$  327.64° y para el  $C_3H_6OH(C\text{ terminal})$  327.66°. Los dos son muy parecidos entre sí y muy cercanos al valor para el carbono tetraédrico: 328.5 aproximadamente ( 109.5 x 3 ) (Figura 7).



**Figura 6.** Complejo pre-reactivo *propeno + OH* determinado a nivel MP2/6-31G\*\* ( Los números señalados con \* se refieren a los parámetros estructurales correspondientes al complejo pre-reactivo *eteno + OH* ) El Círculo alrededor del carbono terminal señala el ángulo cuyo valor está indicado, y que es igual a la suma de los ángulos alrededor de ese carbono. En este caso la simetría es plana ( el ángulo vale  $360^\circ$  ).

El postulado de Hammond <sup>47</sup> establece esencialmente, que el estado de transición para reacciones elementales altamente endotérmicas es similar al(los) producto(s) en estructura y energía (  $\Delta G^\ddagger$  grande ), mientras que el estado de transición para una reacción elemental altamente exotérmica es similar a el(los) reaccionante(s) en estructura y energía (  $\Delta G^\ddagger$  pequeña ). En nuestro caso, los estados de transición para los sistemas *propeno-OH* y *eteno-OH* son más parecidos a los reaccionantes que a los productos, lo

cual según el postulado de Hammond <sup>47</sup> es característico de reacciones exotérmicas. Se ha observado el mismo comportamiento también en la reacción *tolueno* + *OH* <sup>14, 48</sup>.



**Figura 7.** Estado de transición ( TS ) *propeno* + *OH* determinado a nivel MP2/6-31G\*\* ( Los números señalados con \* se refieren a los parámetros estructurales del estado de transición del *eteno* + *OH* ). El Círculo alrededor del carbono terminal señala el ángulo cuyo valor está indicado, y que es igual a la suma de los ángulos alrededor de ese carbono. En este caso el TS para el *propeno* + *OH* es casi plano ( 358.68° en lugar de 360° ).

En la segunda reacción, el oxígeno molecular se aproxima al radical  $\beta$ -hidroxialquílico colocándose aproximadamente paralelo al plano molecular, para formar el radical peroxilo con el grupo O-O apuntando hacia afuera del resto de la molécula ( Figura 4 ). Lo anterior es un

comportamiento común para los peróxidos <sup>14, 15</sup>. Desde el punto de vista de sus orbitales moleculares, los peróxidos forman un enlace  $\sigma_{C-O}$  por la superposición de uno de los lóbulos del HOMO  $\pi^*$  de la molécula de oxígeno con el orbital  $p_z$  del átomo de carbono. La formación de un complejo  $\pi$  pre-reactivo relativamente muy estable antes de la formación del peróxido es un resultado nuevo ( Figura 5 y Tabla III ).

Para la reacción del *propeno* + *OH*, el complejo pre-reactivo es estable por aproximadamente 4.3 Kcal/mol con respecto a los reactivos, mientras que la barrera energética para la formación de los aductos *OH-propeno* es de solamente 2.4 Kcal/mol para la adición al carbono terminal y de 2.1 Kcal/mol para la adición al carbono central. Así, se observa una diferencia de energía neta negativa de aproximadamente -2 Kcal/mol, entre los reactivos y el estado de transición. Para la reacción siguiente, de adición de  $O_2$  a los aductos *OH-propeno*, los complejos pre-reactivos tienen energías mucho menores que sus correspondientes reactivos, siendo ambos estables por más de 12 Kcal/mol.

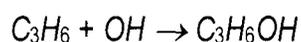
### **V.1.3. Regioselectividad de la adición del *OH* al *propeno*.**

De acuerdo con reglas empíricas de la termoquímica para la adición de un radical a un doble enlace, el aducto favorecido debe ser el de menor calor de formación. Consideraciones sencillas discutidas brevemente en los antecedentes de este trabajo, permiten estimar el calor de formación de  $CH_3CH^*CH_2(OH)$  en -14.8 Kcal/mol, y de  $CH_3CH(OH)CH_2^*$  en -17.5 Kcal/mol <sup>21, 22</sup>. Entonces debe esperarse que la adición del *OH* ocurra preferentemente en el carbono central, con una diferencia de calor de formación entre los isómeros de aproximadamente 2.7 Kcal/mol. Tomando en cuenta que en ambos

casos se utilizan puntos de partida similares, es probable que los errores que afectan el cálculo termoquímico sean parecidos, entonces la tendencia de estabilidad que predice la termoquímica nos proporciona una información útil.

Los resultados de este trabajo están en concordancia con las consideraciones antes expuestas. Las energías de los aductos de adición, radicales  $\beta$ -hidroxialquílicos, se relacionan de la siguiente manera: se obtiene una energía de formación menor para el aducto en el carbono del centro que para el aducto en el carbono terminal, contrariamente al resultado experimental de Cvetanovic <sup>3</sup>. Este comportamiento se mantiene a todos los niveles de cálculo utilizados, como se muestra en la Tabla V.

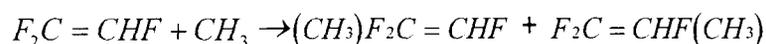
**Tabla V.** Energías (en Hartrees) de los productos de adición de la reacción



	$C_3H_6OH$ (terminal)	$C_3H_6OH$ (central)	$E_{(terminal)} - E_{(central)}$ (kcal/mol)
PUHF/3-21G	-191.4140550	-191.4172520	2.006
PUHF/6-31G*	-192.4781243	-192.4814390	2.080
PUHF/6-31G**	-192.4972753	-192.5008657	2.253
ROHF/6-31G**	-192.4900176	-192.4935236	2.200
PMP2/6-31G*	-193.0215648	-193.0249114	2.100
ROMP2/6-31G**	-193.0855220	-193.0887378	2.018
PMP2/6-31G**	-193.0868614	-193.0905421	2.310
PMP2/6-31+G**	-193.1029080	-193.1065573	2.290
PMP4/6-31G**//MP2/6-31G**	-193.1461699	-193.1498158	2.288

Todos los métodos empleados arrojan diferencias de energías entre estos dos isómeros en un rango de 2.0 a 2.3 Kcal/mol y la selectividad de posición es la misma independientemente del método empleado, siendo el  $C_3H_6OH(C\text{ central})$  el más estable siempre. El resultado a nivel MP2/6-31G\*\*, sin embargo, es considerado fiable por muchos autores<sup>14, 28, 49, 50</sup>. Entonces, postulamos que el resultado MP2/6-31G\*\* puede considerarse correcto. Con el fin de evaluar esta hipótesis más profundamente escogimos un sistema bien caracterizado experimentalmente para evaluar la respuesta del nivel de cálculo con respecto a la selectividad de posición del ataque de radicales libres. La adición del radical  $CH_3$  al trifluoroeteno ( $CF_2 = CHF$ ) es considerado un ejemplo típico de orientación por efecto dipolo-dipolo, y para este sistema se sabe que se forma preferentemente ( $CH_3F_2CCHF^*$ ). Los resultados MP2/6-31G\*\* obtenidos reproducen bien los datos experimentales<sup>51</sup>. En la Tabla VI se reportan las energías para los dos productos de adición. Se aprecian las diferencias energéticas en Kcal/mol entre los dos productos de adición. Aunque son pequeñas son suficientes para provocar que experimentalmente se forme el aducto I mayoritariamente.

**Tabla VI.** Energías (en Hartrees) de los productos de adición de la reacción



E (Hartrees)→	E(MP2/6-31G**)	E(MP2/6-311G**)
I. $(CH_3)F_2C = CHF$	-415.1043335	-415.3281472
II. $F_2C = CHF(CH_3)$	-415.099726	-415.3241608
$E_I - E_{II}$ (Kcal/mol)→	2.89	2.50

Como se mencionó en los antecedentes, Cvetanovic reportó <sup>3</sup>, a partir de un estudio de los productos finales de la reacción de *propeno* + *OH*, que el 65% de la reacción total ocurría por adición al carbono terminal. A partir de estos resultados se concluyó que la adición por el carbono terminal era la favorecida energéticamente. Sin embargo, de la Figura 5 y la Tabla III se puede notar que, para el primer paso, la altura de las barreras es prácticamente igual mientras que los calores de reacción favorecen, por 2.7 Kcal, la adición en el carbono central. Esta diferencia no puede atribuirse a la calidad de los cálculos realizados, sino que es perfectamente razonable dada la atracción electrostática en el momento del ataque entre el polo positivo de la molécula atacada que se encuentra en el grupo metilo y el oxígeno del radical *OH* que está cargado negativamente. Anteriormente se dijo que, este tipo de interacciones dipolo-dipolo son en ocasiones decisivas frente a la débil influencia de los efectos electrónicos. En el caso del ataque por el carbono terminal las distancias entre el oxígeno y el grupo metilo son mucho mayores y no se observa la misma estabilización (véase la Figura 8). No obstante dada la alta reactividad del *OH* es posible que estas pequeñas diferencias energéticas no sean notables y que una reacción consecutiva sea la responsable de la selectividad de posición inferida de los rendimientos relativos de los productos.

Alternativamente, la causa de los resultados reportados por Cvetanovic<sup>3</sup> pudiera provenir del factor entrópico en el estado de transición. La barrera para la adición en el carbono central es de 0.3 Kcal más baja que la del carbono terminal. Si se calculan las entropías de activación (Tabla VII) se encuentra que el estado de transición de la adición por el carbono central tiene 1.04 cal/mol menos entropía que el del terminal. Esta diferencia a 300 K es equivalente a 0.3 Kcal/mol, lo cual cancela la diferencia energética y da una energía libre de activación prácticamente igual para los dos.

Tabla VII. Entropías de formación de los estados de transición involucrados en la reacción de <i>eteno</i> y <i>propeno</i> con <i>OH</i> en atmósfera inerte.		Entropías en cal/mol a nivel MP2/6-311G**
Estados de transición I	Para el eteno	67.60
	<i>OH</i> en el C central	74.23
	<i>OH</i> en el C terminal	75.27
Estados de transición II	O en el C central	69.53
	O en el C terminal	70.30

En cualquier caso es evidente que las causas de los rendimientos relativos reportados por Cvetanovic<sup>3</sup> no se deben a la estabilidad relativa de los radicales resultantes en la adición de OH al doble enlace, pues de acuerdo a nuestros cálculos el radical más estable es el que se forma como producto de la adición del OH al carbono central y no el que se suponía de acuerdo a los resultados de Cvetanovic.

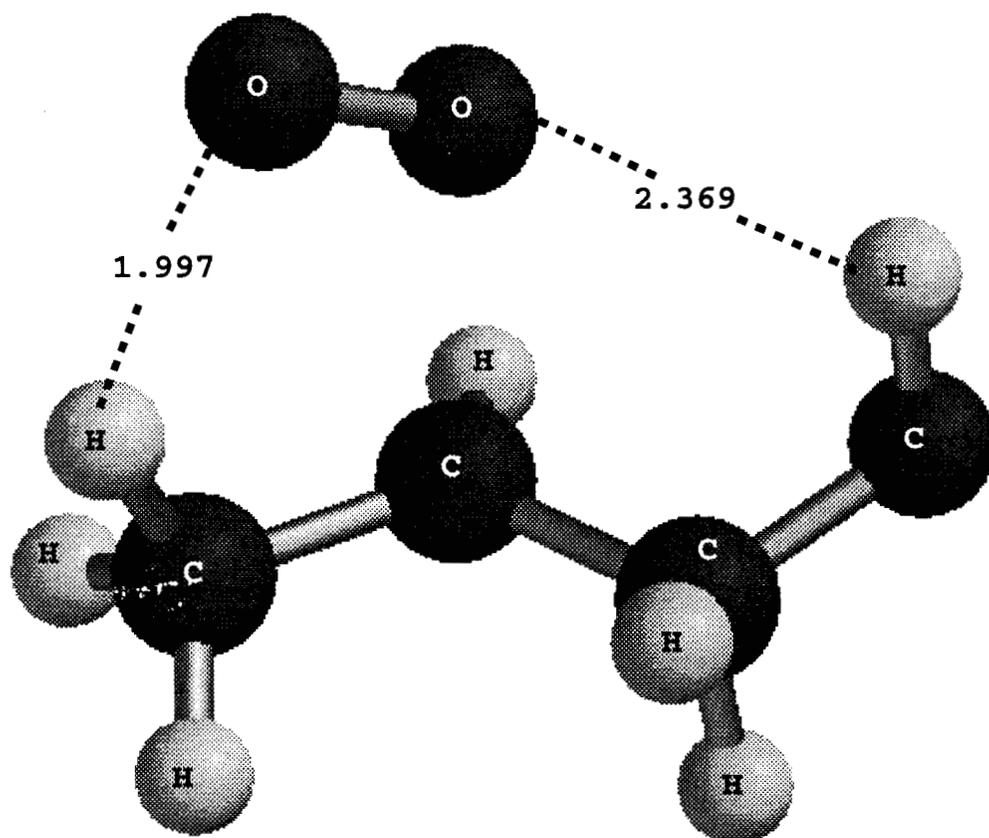
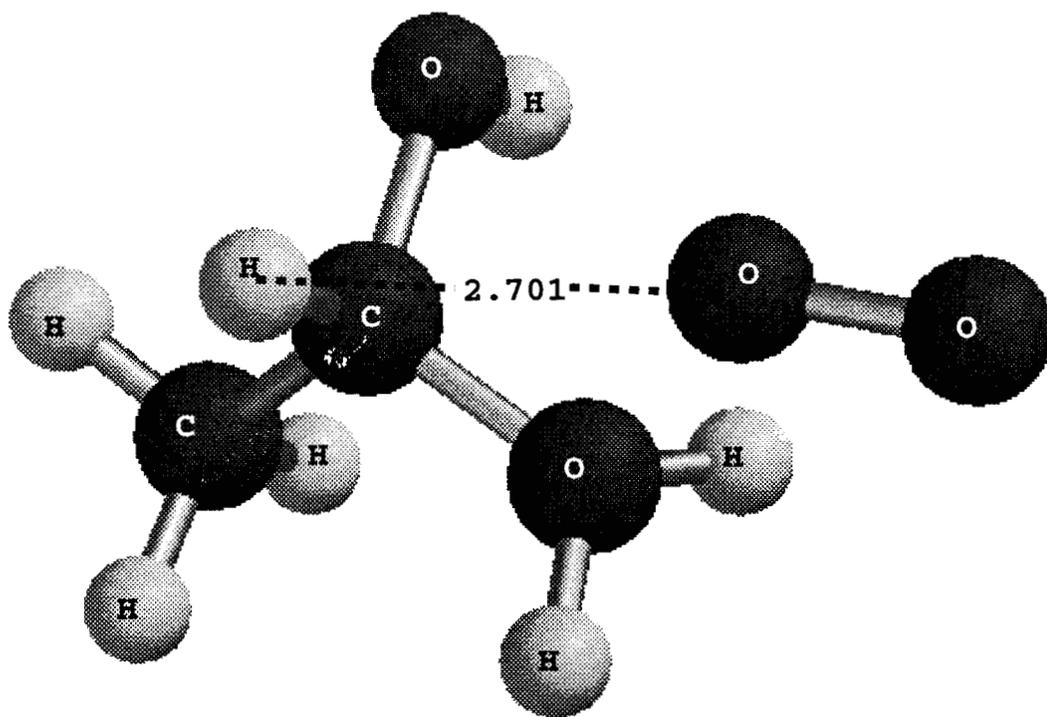
En el caso específico de la reacción estudiada en el presente trabajo, a partir de los resultados mostrados en la Tabla III y en el perfil de la reacción de la Figura 5, se observa claramente que en la segunda etapa, es decir en la adición de oxígeno molecular, existe una inversión en la estabilidad relativa de los puntos críticos de ambos caminos de reacción. En efecto, la barrera de adición de O<sub>2</sub> al radical  $CH_3CH(OH)CH_2^{\bullet}$  (producto de la adición primaria de OH al carbono central que era el más estable) es mayor en 5.2 Kcal/mol que para  $CH_3CH^{\bullet}CH_2(OH)$ . En condiciones de presiones suficientemente

bajas esta diferencia no sería apreciable, pues los aductos tendrían un exceso de energía suficiente como para continuar la reacción. A las presiones en que ocurren estas reacciones, cercanas a los límites de alta presión <sup>38</sup>, los aductos pierden su exceso de energía cinética por los choques con otras partículas presentes en el medio y es de esperarse que la diferencia en las energías de activación de la segunda reacción sea determinante. Este razonamiento justificaría la selectividad observada por Cvetanovic, de manera que queda esclarecida la aparente discrepancia entre los resultados.

Esta conclusión, desarrollada a partir de los resultados obtenidos, se confirma si se tienen en cuenta las constantes de velocidades relativas de los aductos con oxígeno molecular reportadas por Miyoshi y col.<sup>52</sup> que son  $1.2 \times 10^{-11}$  y  $3.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivamente para el  $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH}$  y el  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ .

## **V.2. La reacción $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{productos}$ en atmósfera inerte.**

Si la reacción *propeno* + OH ocurre en atmósfera inerte y a bajas presiones, el aducto excitado  $[\text{R-OH}]^*$  no se puede estabilizar por colisiones ni forma los peroxilos. El paso subsecuente es la migración de un átomo de hidrógeno y la descomposición en diferentes compuestos carbonílicos (como expusimos previamente en los antecedentes). En esta sección trataremos las reacciones (67), (69) y (70).

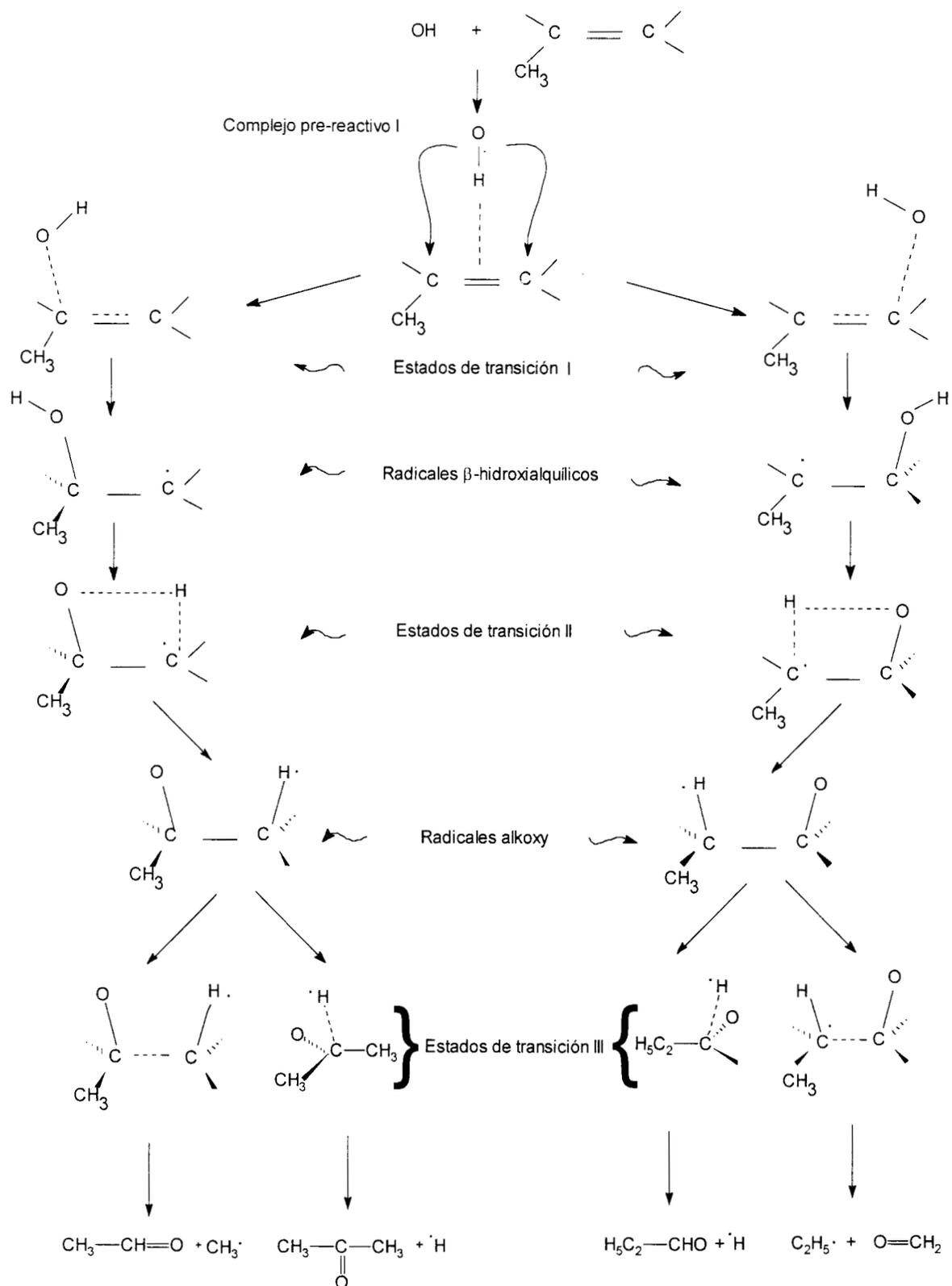


**Figura 8.** Estados de transición II optimizados a nivel MP2/6-311G\*\* para  $C_3H_6 + OH + O_2$ .

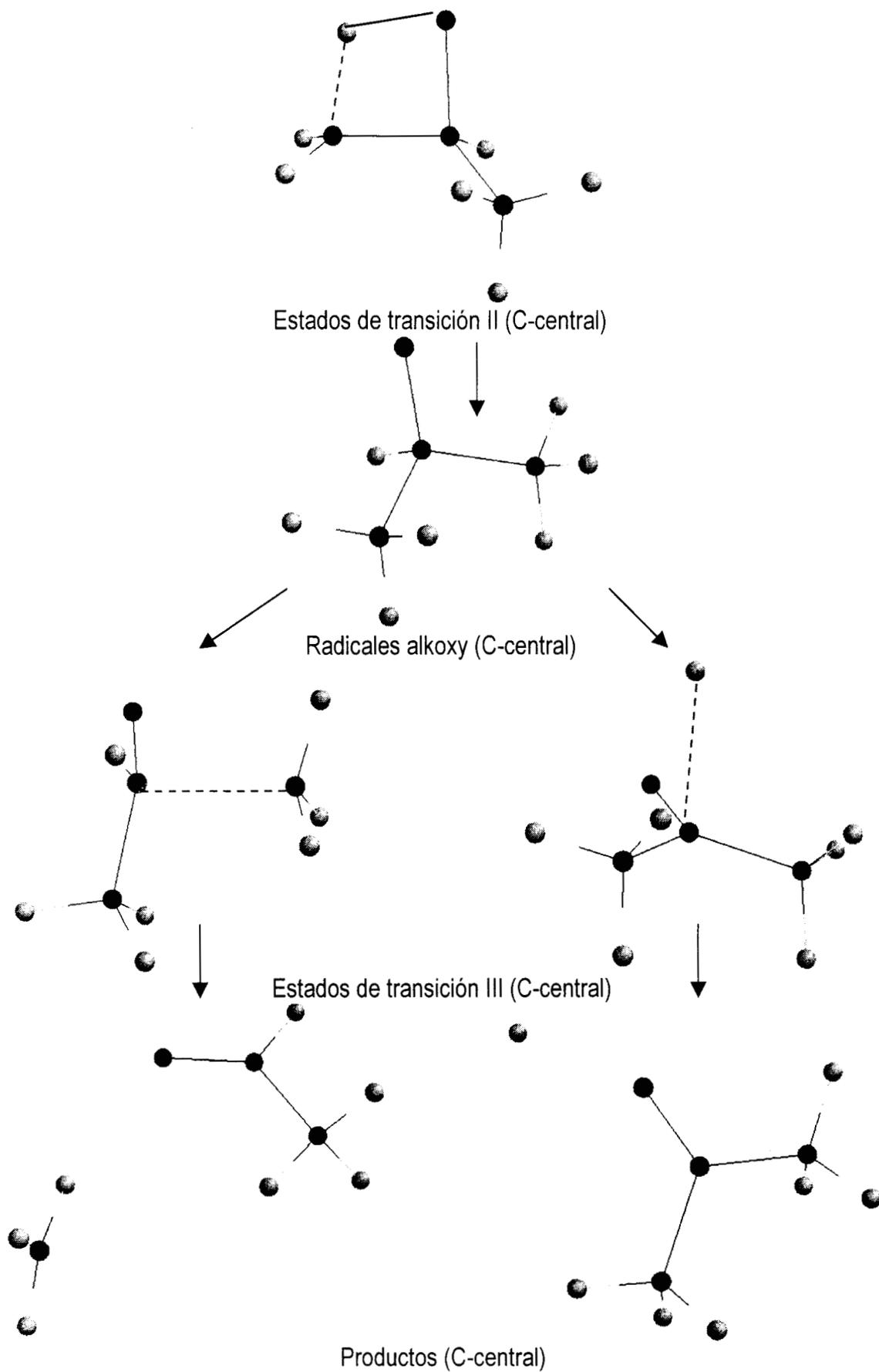
En el Esquema II se muestra una representación del mecanismo de la reacción  $C_3H_6 + OH \rightarrow \text{productos}$  en atmósfera inerte. Los radicales  $\beta$ -hidroxialquílicos sufren un reordenamiento con la migración del protón del  $OH$  que ocurre vía los estados de transición II para formar los correspondientes radicales alcoxi. Estos posteriormente se descomponen pasando por los estados de transición III para formar aldehídos, cetonas, y radicales libres.

Se obtuvieron las geometrías para los puntos críticos correspondientes a la migración del átomo de hidrógeno y la posterior descomposición final. Todo esto se obtuvo a nivel MP2 con dos bases diferentes, la base 6-31G\*\* y la 6-311G\*\*. El sistema *eteno* +  $OH$  también fue calculado con la base triple-zeta.

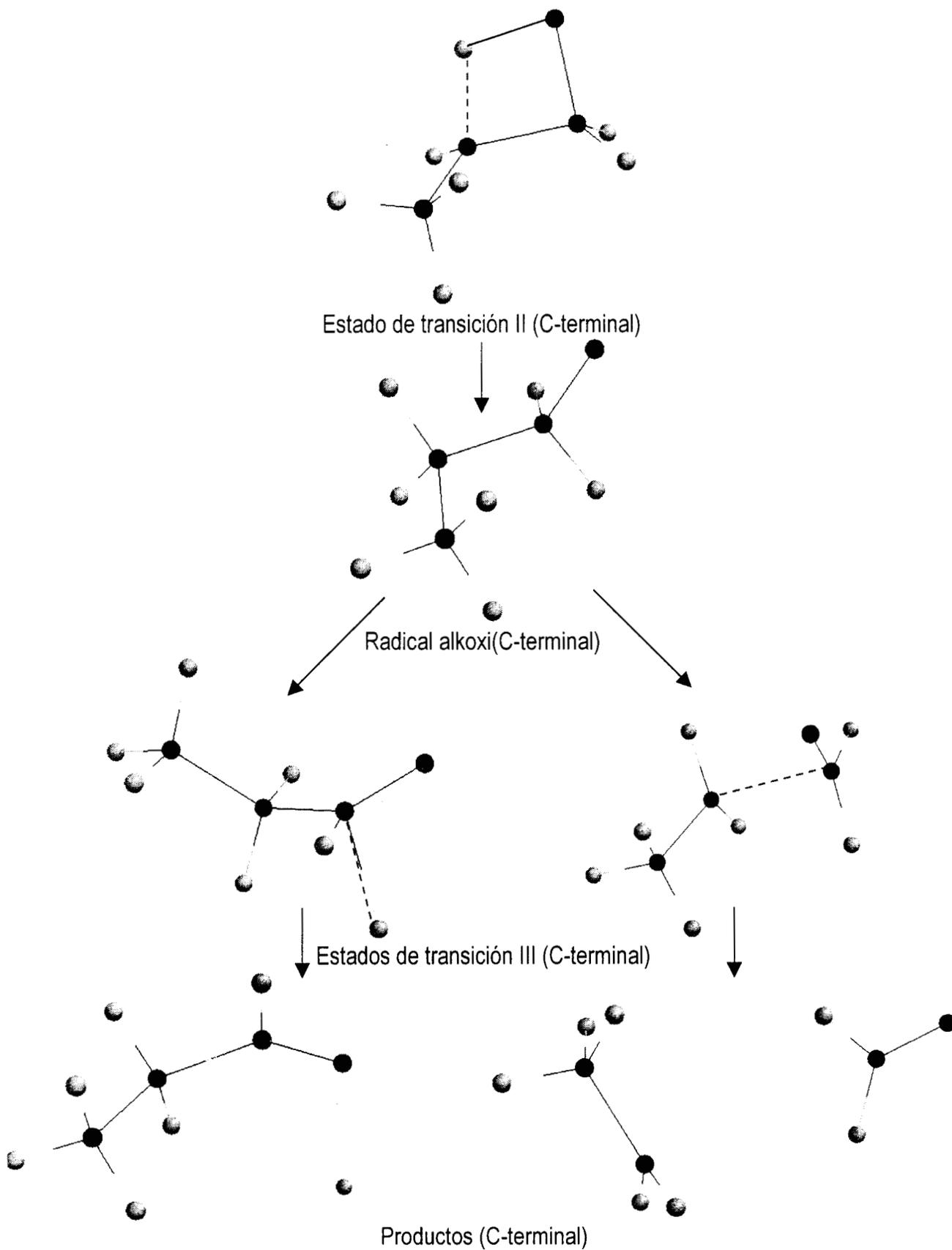
Las geometrías optimizadas de la migración protónica y de la descomposición se presentan en la Figura 9 para el caso en que el radical  $\beta$ -hidroxialquílico tiene el  $OH$  en el C central, y en la Figura 10 para el radical  $\beta$ -hidroxialquílico con el  $OH$  en el carbono terminal. Adicionalmente la reacción fue modelada con bases que incluyen funciones difusas (6-311+G\*\*), y se realizaron cálculos de energía MP4 *single point* (MP2/6-311+G\*\*) a las geometrías de reaccionantes, complejos  $\pi$  pre-reactivos, estados de transición y productos optimizados a nivel MP2. Los resultados de las energías totales en Hartrees, están dados en la Tabla VIII.



**Esquema II.** Representación del mecanismo de reacción para  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{productos}$  en atmósfera inerte.



**Figura 9.** Geometrías optimizadas a nivel MP2/6-311G\*\* de los puntos estacionarios en la reacción  $[CH_3CH(OH)CH_2] \rightarrow$  productos en atmósfera inerte.



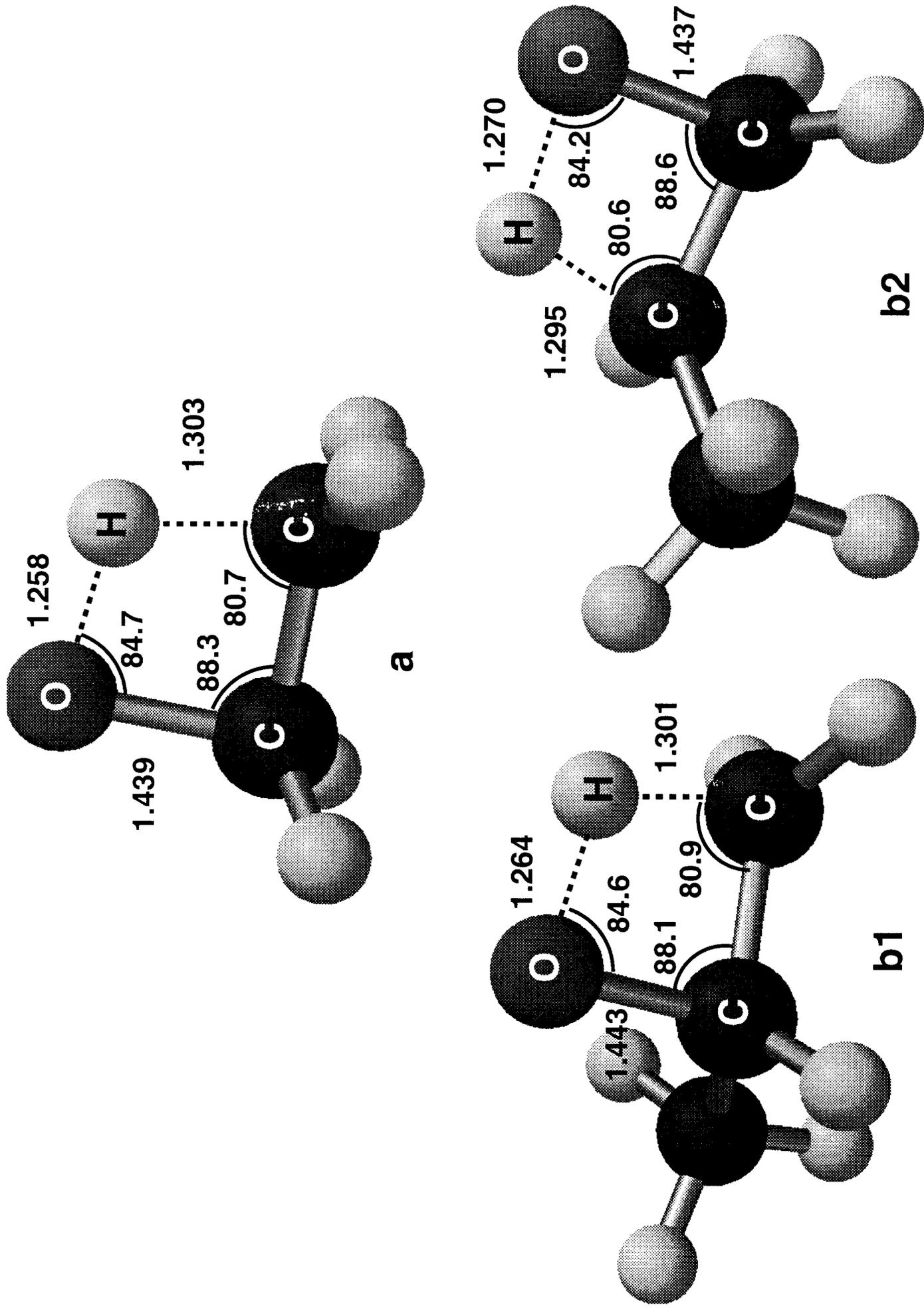
**Figura 10.** Geometrías optimizadas a nivel MP2/6-311G\*\* de los puntos estacionarios en la reacción  $[CH_3CHCH_2(OH)] \rightarrow$  productos en atmósfera inerte.

### V.2.1. Estructura de los estados de transición de migración protónica.

En la Figura 11, se muestran tres estados de transición correspondientes a la migración protónica, obtenidos usando la base triple-zeta: (a) para el sistema *eteno-OH*, (b1) para el *propeno* con el *OH* adicionado en el carbono central y (b2) para el *propeno* con el *OH* adicionado en el carbono terminal. Se puede notar que los tres estados de transición de la Figura 11 corresponden a estructuras tensionadas, con ángulos CCH menores a  $81^\circ$  y ángulos CCO menores a  $89^\circ$ . Se puede notar también que las distancias entre los átomos de hidrógeno que migran y los átomos de carbono a los cuales están conectados son apenas mayores (por  $0.3 \text{ \AA}$ ) a las distancias normales de enlace. Estas distancias se pueden comparar con las de los estados de transición I, donde la distancia C...O supera a la distancia de enlace típica en  $0.6 \text{ \AA}$ , y que corresponde a estados de transición poco rígidos.

Los resultados energéticos en la Tabla VIII están dados en Hartrees y corresponden a funciones de onda espín-proyectadas. La Tabla IX contiene los mismos valores de energías de la Tabla VIII pero relativas a la energía de los reaccionantes y expresadas en Kcal/mol. En la Tabla IX también se reportan los valores relativos de energías para la reacción *eteno + OH* calculadas a nivel MP2/6-311G\*\*.





**Figura 11.** Estados de transición II optimizados a nivel MP2/6-311G\*\* para  $C_3H_6 + OH$  en atmósfera inerte.

**Tabla IX.** Valores de energía, en Kcal/mol y relativa a la de los reaccionantes aislados, para las reacciones del propeno y del eteno calculadas al nivel MP2/6-311G\*\*. ( Los valores entre paréntesis son valores experimentales propuestos por Bartels y col. <sup>40</sup> )

	$C_3H_6 + OH$ (C Terminal)	$C_3H_6 + OH$ (C Central)	$C_2H_4 + OH$
Reaccionantes aislados	0.00	0.00	0.00
complejo $\pi$ pre-reactivo	-4.35	-4.35	-3.20
Estados de transición I	-1.71	-2.06	-1.08
radicales $\beta$ -hidroxialquílico	-30.47	-33.23	-30.24 (29.5)
Estados de transición II	3.92	1.32	3.61 ( $\leq 2$ )
Radicales Alkoxi	-32.51	-27.34	-27.23 (25.9)
Estados de transición III	-2.18	-7.46	
	-9.81	-12.22	
Productos	-11.85	-18.80	
	-16.20	-23.28	

## V.2.2. Error de superposición de base.

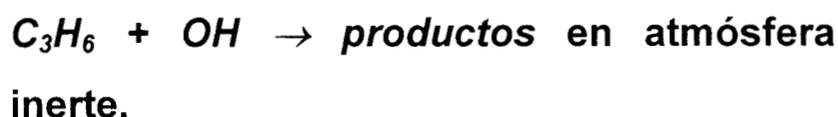
La magnitud del error de superposición de base (BSSE) se estimó primeramente al nivel de cálculo MP2/6-31G\*\* usando el método *counterpoise* <sup>54</sup>. Sin embargo, se sabe que este método sólo proporciona una estimación del BSSE y no una cota superior del error<sup>55, 56</sup>. Las contribuciones del *propeno* y del *eteno* a la energía debido a la presencia de las funciones de base del radical *OH* son aproximadamente las mismas ( 0.94 y 0.81 Kcal/mol, respectivamente ) mientras que las contribuciones de las funciones de base del *propeno* y del *eteno* a la energía del radical *OH* son muy diferentes ( 1.33 y 0.22 Kcal/mol respectivamente ). Estas contribuciones proporcionan un total de error de superposición de base de 2.27 Kcal/mol para el sistema *propeno-OH* y 1.03 Kcal/mol para el sistema *eteno-OH*.

Ya que el BSSE disminuye al aumentar la base <sup>55, 56</sup> varios autores recomiendan el uso de bases mayores en lugar de introducir correcciones dudosas. Entonces, las diferencias entre los reaccionantes aislados y el complejo  $\pi$  pre-reactivo se calcularon con la base triple-zeta 6-311G\*\*, pero las diferencias no disminuyeron como se esperaba, sino que se mantuvieron prácticamente iguales: 4.349 Kcal/mol con la base 6-31G\*\* y 4.355 Kcal/mol con la base 6-311G\*\*. Esto sugiere que algún efecto cancela el BSSE. En este trabajo no se incluye el error de superposición de base. Queda por realizar un estudio más profundo sobre este tema.

El cálculo MP4 *single point* sobre geometrías optimizadas a nivel MP2/6-311G\*\* arrojó como resultado una disminución de la energía total de todos los intermediarios. Sin embargo, si consideramos que este cálculo no corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial y que las disminuciones en la energía son del orden de las diferencias de energías importantes del camino, entonces se recomienda usar energías MP4 para

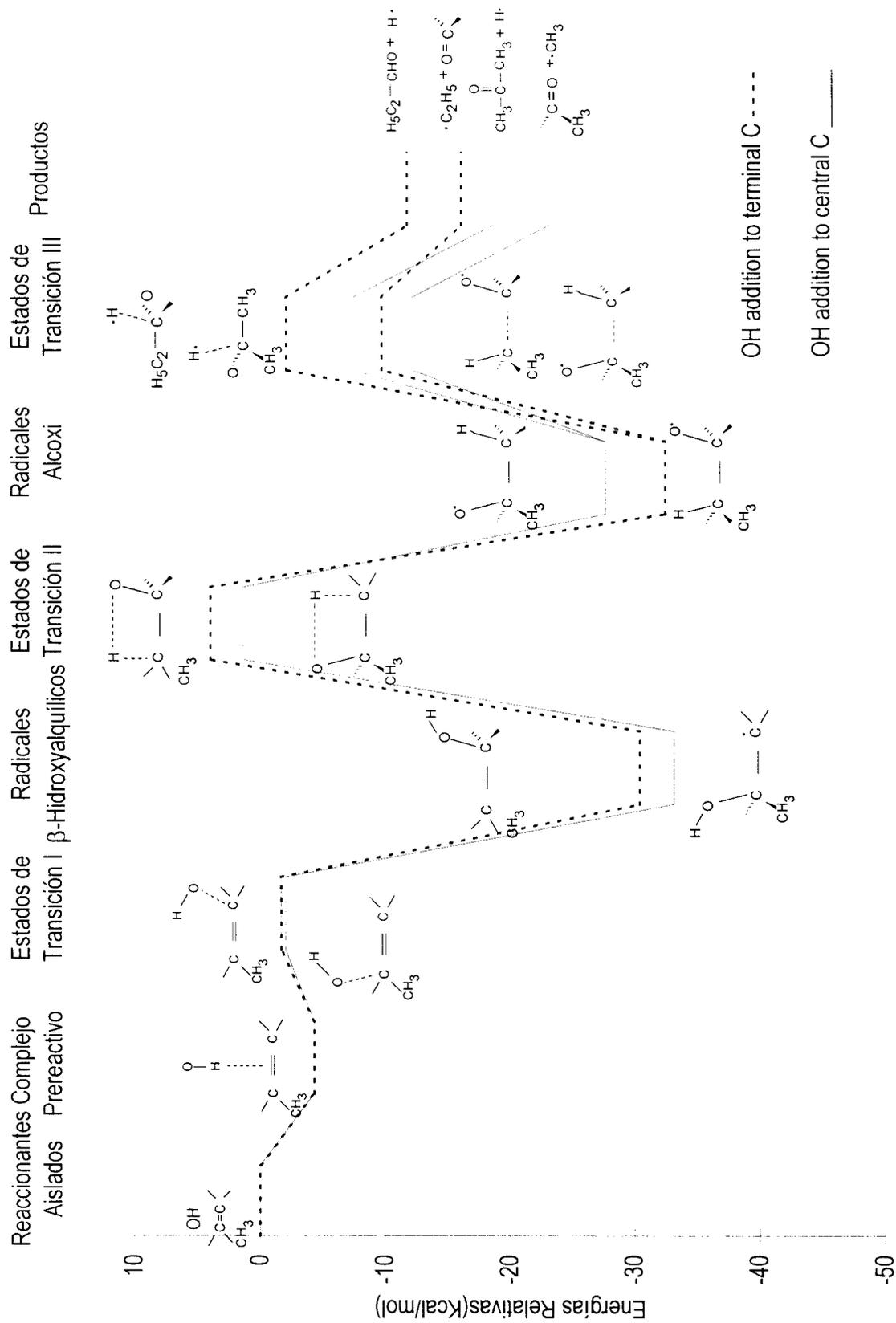
describir un perfil de reacción sólo en el caso en que representen mínimos en la superficie de energía potencial, o lo que es lo mismo, cuando el cálculo corresponde a una optimización completa de la geometría. Debido a que los resultados a nivel MP2/6-311G\*\* están en concordancia con los resultados experimentales de que se dispone y a que la optimización de geometría a nivel MP4 tendría un costo computacional muy alto, no resulta práctico realizar este último.

### V.2.3. Análisis del perfil energético de la reacción



La Figura 12 muestra los perfiles de energía a lo largo de los caminos de reacción para el proceso completo *OH-propeno* → *productos* para la adición del OH en el carbono central ( que se representa con línea continua ) y en el carbono terminal ( con línea discontinua ). Las energías están expresadas en Kcal/mol y relativas a la energía de los reaccionantes libres. Se observa que los reaccionantes aislados son un punto de energía máximo apenas superado por las energías de los estados de transición II: en el límite de bajas presiones, el complejo  $\pi$  pre-reactivo que se forma a partir de los reaccionantes y que tiene una energía total correspondiente al primer mínimo pequeño en la Figura 12, conserva su exceso de energía cinética en lugar de estabilizarse por colisiones, por lo que su tiempo de vida debe ser tan pequeño que se vuelve irrelevante.

En ausencia de estabilización colisional, es decir, a bajas presiones después de la formación de los radicales  *$\beta$ -hidroxipropilos*, dos reacciones son posibles: la disociación



**Figura 12.** Perfil de energías PMP2/6-311G\*\* para la reacción  $C_3H_6 + OH =$  productos en atmósfera inerte.

para regresar a los reaccionantes ( con una constante de velocidad  $k_{-1}$  ) y la migración protónica para formar un radical alcoxi ( con constante de velocidad  $k_2$ ). El estado de transición de esta reacción tiene energía interna mucho mayor que cualquier otro punto en todo el camino de reacción ( aproximadamente 34 Kcal/mol con respecto a cualquiera de los radicales  $\beta$ -hidroxipropilos ) con el resultado de que, a bajas presiones y en atmósfera inerte, la reacción



se vuelve reversible. Sin embargo, como la energía de los estados de transición II es sólo ligeramente mayor ( por 1.32 kcal/mol ) que la de los reaccionantes iniciales, a una presión suficientemente baja, una pequeña fracción de los radicales  $\beta$ -hidroxipropilos procederá a formar radicales alcoxi. Una vez que estos intermediarios están formados, la reacción de disociación debe ocurrir rápida e irreversiblemente: rápidamente, porque la barrera de energía de los estados de transición III es mucho menor que la de los estados de transición II, e irreversiblemente, porque la reacción bimolecular inversa se hace improbable a tan bajas presiones.

#### V.2.4. Energías de activación negativas.

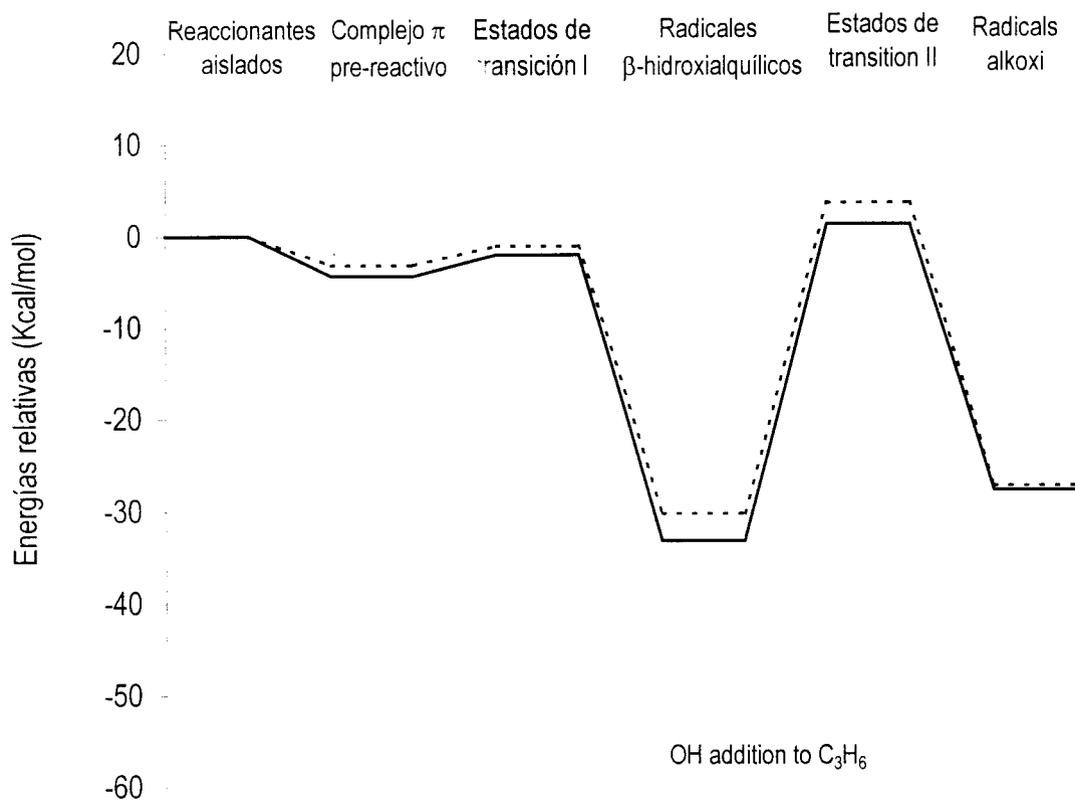
En principio se pueden obtener 4 grupos de productos finales diferentes, de los cuales los más estables son el acetaldehído y el radical metilo derivados de la adición inicial del radical  $OH$  en el carbono central. Una caracterización cuantitativa de estos productos finales podría dar una respuesta definitiva acerca de la regioselectividad de la adición del  $OH$  al propeno.

El perfil de energías que se muestra en la Figura 12 es un caso típico de los estudiados por Benson y col.<sup>34, 35, 57</sup> de reacciones que presentan energías de activación negativas, y que ocurre en dos pasos. El primero es un paso reversible, con un estado de transición flexible para formar un complejo de adición, y el segundo paso está caracterizado por un estado de transición tenso correspondiente a la migración protónica. Si aumenta la temperatura, entonces se da la posibilidad de que ocurran tanto la reacción inversa como la de reordenamiento. Pero como los estados de transición I son menos rígidos que los II, un aumento en la temperatura favorece la reacción inversa y, como consecuencia decrece la velocidad de consumo de radicales *OH*. Esto implica una energía de activación negativa en términos de la ecuación de Arrhenius.

### **V.2.5. Comparación entre los sistemas *OH*-propeno y *OH*-eteno.**

En la Figura 13 se muestra un camino de reacción parcial, donde se comparan los sistemas *OH*-eteno y *OH*-propeno. Bartels y col.<sup>40</sup> han estimado que para la reacción de *eteno* + *OH*, las diferencias de energía entre el primer estado de transición y el segundo deben ser de 2 Kcal/mol aproximadamente. Esto está razonablemente de acuerdo con el valor de 3.6 Kcal/mol obtenido en este trabajo a reserva de que este valor se mejore si se puede eliminar el BSSE. Esta diferencia es una medida de la relación  $k_{-1}/k_2$  o, lo que es lo mismo, es una medida de la importancia relativa de la reacción inversa comparada con la reacción de reordenamiento. Nosotros obtenemos una diferencia entre TS1 y TS2 igual a 1.32 Kcal/mol para el radical *β*-hidroxialquílico con el *OH* en el átomo de carbono central del propeno, lo cual sugiere que la reacción de reordenamiento podría estar más

favorecida para el caso del *propeno* que para el del *eteno*, dando como consecuencia una constante de velocidad efectiva de consumo de radicales *OH* mayor para el caso del *propeno*.

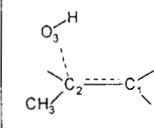
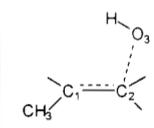
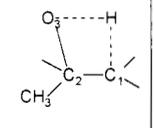
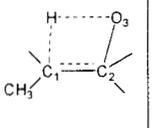
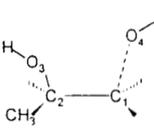
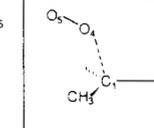


**Figura 13.** Comparación de los perfiles energéticos de *propeno-OH* y *eteno-OH*. PMP2/6-311G\*\*

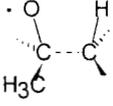
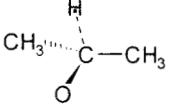
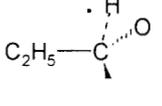
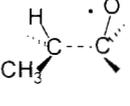
### V.3. Parámetros estructurales.

En la tabla X se resumen los parámetros estructurales más relevantes que caracterizan a los diez estados de transición involucrados en las reacciones  $C_3H_6 + OH + O_2 \rightarrow$  peroxilos y  $C_3H_6 + OH \rightarrow$  productos en atmósfera inerte.

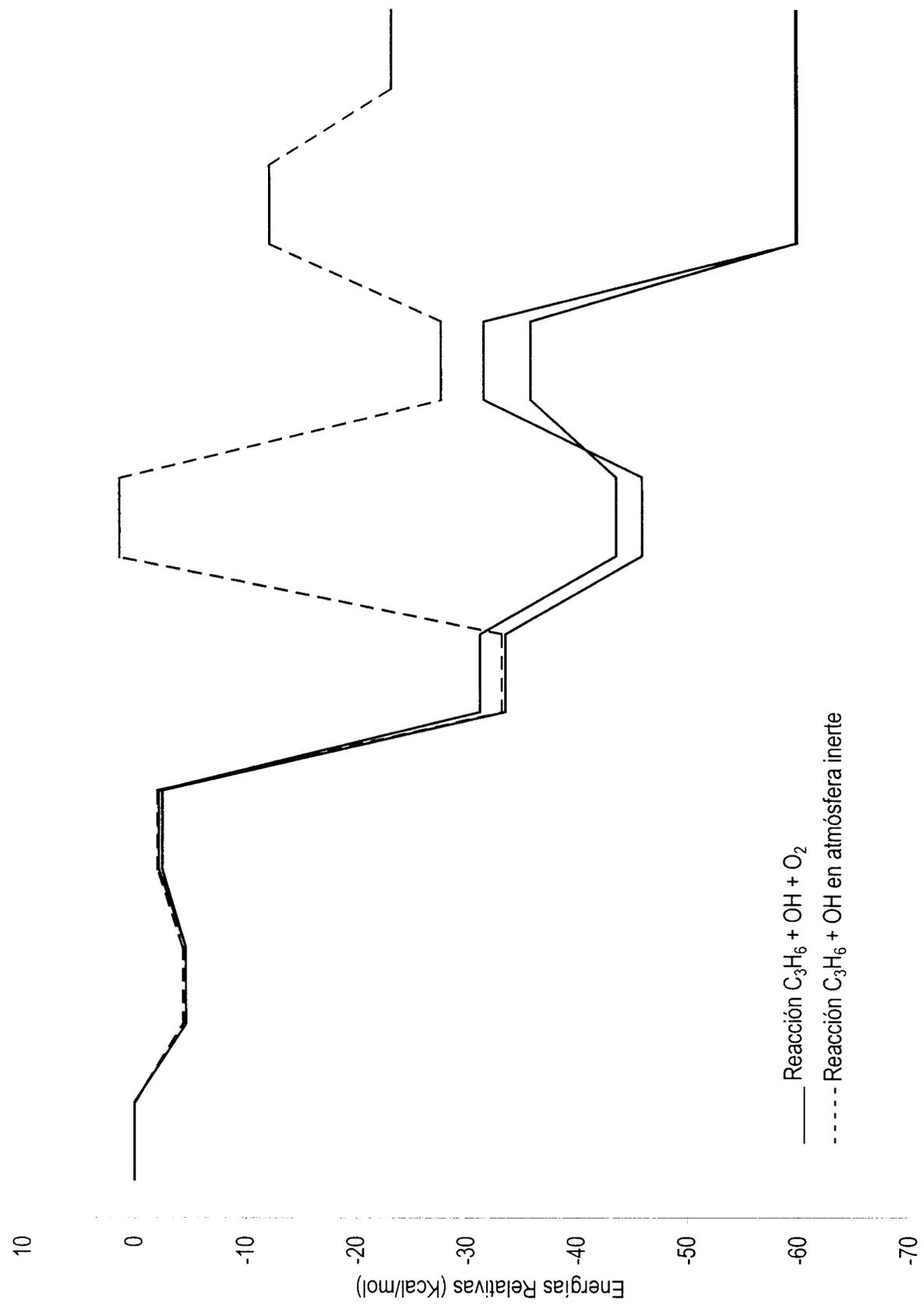
**Tabla Xa.** Parámetros estructurales relevantes de todos los estados de transición estudiados.

						
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1.340	1.336	1.503	1.505	1.497	1.499
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.064	2.060	1.444	1.437	1.409	1.402
O <sub>3</sub> H	0.972	0.971	1.260	1.270	0.949	0.949
C <sub>1</sub> H			1.301	1.297		
C <sub>1</sub> O <sub>4</sub>					1.975	1.948
O <sub>4</sub> O <sub>5</sub>					1.181	1.186
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94.14	97.16	88.14	88.62	112.80	113.56
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>4</sub>					103.60	106.34
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H			80.88	80.65		
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	102.03	99.31	84.63	84.24	107.09	106.77
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	29.85	41.82	0.816	1.678	62.41	61.56
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>4</sub> O <sub>5</sub>					129.21	49.64
Alrededor de C <sub>1</sub>			352.64	352.05	349.23	348.92
Alrededor de C <sub>2</sub>	358.54	358.68				

**Tabla Xb.** Estados de transición de descomposición de la reacción en atmósfera inerte.

				
CC	1.953	1.529	1.524	2.061
CO	1.256	1.220	1.211	1.221
CH	1.081	1.582	1.620	1.082

En la Figura 14 se presentan de forma comparativa los perfiles de la reacción  $C_3H_6 + OH$  en atmósfera de oxígeno (línea continua) y en atmósfera inerte (línea discontinua). De esta última sólo se representa el camino menos energético para mayor simplicidad. Se puede concluir que, en presencia de oxígeno molecular, el paso subsecuente de la reacción que se encuentra más favorecido será la adición  $O_2$  pues se esta manera los radicales  $\beta$ -hidroxialquílicos proceden a estabilizarse formando un complejo  $\pi$ , y no ocurre la de migración protónica. Esto es válido solo en el caso de altas presiones donde las barreras energéticas cobran sentido físico, pero en el caso de bajas presiones ambos caminos se considerarían probables pues los intermediarios conservan su exceso de energía, la cual sería suficiente para vencer cualquiera de estas barreras. Esto significa que una vez que el *propeno* ha sido emanado a la troposfera (donde la presión se considera en los límites de altas presiones) participará en la serie de reacciones (64), produciendo un aumento en la concentración de ozono troposférico .



**Figura 14.** Perfiles energéticos de  $C_3H_6 + OH$  en atmósfera de oxígeno y en atmósfera inerte. Nivel MP2/6-311G\*\*

## VI

# CONCLUSIONES

Durante este trabajo se estudió la reacción de adición del radical *OH* al *propeno* en dos tipos de atmósferas diferentes: en atmósfera de oxígeno y en atmósfera inerte. Ambos procesos constan de reacciones sucesivas que involucran radicales libres y que se caracterizan por presentar energías de activación negativas o muy cercanas a cero. También se consideraron diferentes condiciones externas para la interpretación de los resultados: (i) presiones muy bajas, de modo que los intermediarios no tienen la posibilidad de estabilizarse por colisiones y (ii) presiones normales donde es posible dicha estabilización.

Las estructuras y energías de los reaccionantes, intermediarios estables, estados de transición y productos de las reacciones iniciadas por el ataque de un radical *OH* al *propeno* en atmósfera de oxígeno y en atmósfera inerte, se obtuvieron a los niveles MP2/6-31G\*\* y MP2/6-311G\*\*. Si bien se espera que los resultados obtenidos a niveles más altos de cálculo sean cuantitativamente más exactos, los resultados obtenidos con la base más pequeña son congruentes con los primeros y se consideran adecuados para describir el mecanismo de la reacción, por lo que se sugiere el uso de estos últimos para estudiar reacciones similares cuando el tamaño del sistema no permita usar una base triple-zeta. También se incluyen en nuestros análisis los resultados que obtuvimos para la reacción *eteno* + *OH*.

Se mostró que la reacción  $OH + \text{propeno}$  es energéticamente muy favorecida, tanto por la altura de las barreras como por los calores de formación de los radicales  $\beta$ -hidroxialquílicos, y que la adición debería ser posible tanto en el carbono central como en el carbono terminal del propeno. En efecto, ambos caminos presentan diferencias energéticas muy pequeñas, favoreciendo sin embargo, la adición al carbono central. En la etapa siguiente, que ocurre en presencia de oxígeno molecular, se observa un cruzamiento entre los perfiles de energías cuando se adiciona el  $O_2$ , favoreciéndose, por 5 Kcal/mol, la adición al aducto  $OH\text{-propeno}$  menos estable. Estos resultados permiten resolver la aparente discrepancia entre datos termodinámicos (que favorecen el ataque del  $OH$  al carbono central) y los resultados experimentales obtenidos por Cvetanovic <sup>3</sup> indirectamente de un estudio de los productos (en el que encuentra que 65% de los productos finales son consistentes con la adición del  $OH$  al carbono terminal), si se considera la reacción subsecuente, de adición de  $O_2$  al aducto  $OH\text{-propeno}$ .

El ataque del  $OH$  no sería entonces necesariamente el paso determinante en los procesos atmosféricos que intervienen en la formación de ozono en atmósferas ricas en  $NO_x$ . Esto puede explicar las diferencias observadas entre varias escalas de reactividad <sup>5</sup>, algunas de las cuales se construyen en dependencia de las constantes de velocidad de desaparición de  $OH$  <sup>64</sup>.

En concordancia con estudios experimentales de Morris y col., <sup>60</sup> a medida que la presión aumenta, el proceso de estabilización por colisiones se hace importante. Estos autores detectaron por espectroscopía de masa la presencia de los productos de adición del  $\text{eteno} + OH$  y  $\text{el propeno} + OH$ , y además observaron que a medida que aumenta la presión de 1 a 4 torr se incrementan los picos correspondientes a estos aductos. De acuerdo con las barreras calculadas debería ser posible detectar ambos radicales  $\beta$ -hidroxialquílicos en la medida en que pierdan su exceso de energía que proviene de los

reaccionantes. Para el segundo paso en atmósfera inerte los productos que se favorecen provienen de la primera etapa, con la adición del radical  $OH$  al átomo de *carbono* central.

Las reacciones de adición de  $OH$  a alquenos son muy rápidas y se ha observado que con el aumento de la temperatura disminuye la velocidad de desaparición de  $OH$ , por lo que al ajustar los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius aparece un exponente que corresponde a un parámetro  $E_a$  negativo. Si se considera la reacción como elemental, la explicación de la energía de activación negativa tiene que partir del postulado de que la reacción ocurre sin barrera energética, o sea, de que la reacción ocurre en cada colisión. La velocidad de la reacción estaría controlada por la velocidad de difusión. Si fuera así, entonces no se explica que alquenos con grupos voluminosos sustituidos tengan constantes de velocidad mayores que otros más pequeños que difunden más rápido.

Queda entonces la opción de que la reacción no sea elemental, pero el efecto térmico de la reacción de adición es usualmente superior a las 30 kcal/mol. La reacción directa se asume que ocurre sin energía de activación, por lo tanto a altas presiones es despreciable la ocurrencia de la reacción inversa.

En términos de la teoría del estado de transición Singleton y Cvetanovic<sup>38</sup> idearon un camino de reacción que debería dar  $E_a$  negativo. Este camino postula la existencia de un complejo  $\pi$  relativamente estable que se encuentra en equilibrio con los reaccionantes. El complejo es el que da origen al aducto *alqueno-OH*, es decir, que en lugar de una reacción elemental hay una reversible y una consecutiva. Ellos postularon que si  $k_1$  es la constante de velocidad para la reacción de formación del complejo  $\pi$ ,  $k_{-1}$  es la de formación de los reaccionantes a partir del complejo  $\pi$  y  $k_2$  es la formación del radical  $\beta$ -hidroxialquílico, entonces la  $k$  efectiva de la reacción es  $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ , y la energía de

activación global es  $E_a = E_1 + E_2 - E_{-1}$ . Aparece un efecto de energía de activación negativa cuando  $E_{-1} > (E_1 + E_2)$  o, si  $E_1$  es cercana a cero, cuando  $E_{-1} > E_2$ . O sea, que esta tendencia es de esperarse que aumente en la medida en que se formen complejos  $\pi$  más estables. Aunque ésta fue la primera de las hipótesis postuladas para explicar la energía de activación negativa, no está totalmente aceptada, pues desde entonces varios autores han propuesto otras hipótesis al respecto. Sin embargo, el camino postulado por Singleton y Cvetanovic <sup>38</sup> es exactamente el tipo de camino de reacción que se observa en la Figura 5, obtenida a partir de cálculos de química cuántica *ab-initio*.

Los resultados presentados en esta tesis para el caso de *propeno* y el *eteno* corresponden a perfiles de reacción que cumplen con lo postulado por estos autores. Se observa una estabilización del sistema por alrededor de 4 kcal/mol y el subsiguiente punto estacionario es un estado de transición con una energía superior a la del mínimo, pero notablemente inferior a la de los reaccionantes aislados. Este tipo de complejo o asociación molecular es común en la mayoría de las reacciones químicas que involucran ruptura de enlaces (las reacciones en fase gaseosa en que sólo se forman enlaces, como la recombinación de radicales, tienen un perfil de reacción que decrece monótonicamente y no se aprecian puntos estacionarios además del producto) La formación de este complejo es resultado de las interacciones de tipo Van der Waals y electrostáticas entre las moléculas. Por lo general, estos mínimos son apreciables en el perfil energético de las reacciones, pero lo que resulta singular en el tipo de reacciones en estudio es que el estado de transición que se forma a continuación tiene una energía inferior a la de los reaccionantes aislados y además es sólo ligeramente superior a la del complejo  $\pi$ .

Debe señalarse que en este caso nos referiremos exclusivamente a las reacciones que tienen una dependencia negativa con la temperatura, que ocurren a presiones cercanas al límite de altas presiones y nada tiene que ver con los trabajos de Mozurkewich

y Benson <sup>34, 35, 57</sup> para reacciones que ocurren a bajas presiones con un comportamiento similar y que fue uno de los motivos de trabajo de esta tesis.

En el caso de bajas presiones, el complejo  $\pi$  pre-reactivo no se podría estabilizar, ya que la energía inicial no podría disiparse. Por lo tanto, la presencia de ese primer mínimo es irrelevante. Se formarían los radicales  $\beta$ -hidroxialquílicos, pero éstos no se podrían estabilizar tampoco. Si la barrera de la reacción siguiente es mayor que la de la reacción inversa, es de esperarse que buena parte de los radicales  $\beta$ -hidroxialquílicos se descompongan regresando a los reactivos iniciales. Cuanto más alta la temperatura, más descomposición, de modo que la constante de reacción efectiva disminuye con T. El modelo de Mozurkewich y Benson <sup>34, 35, 57</sup> propone la presencia de un mínimo muy pronunciado entre dos estados de transición tales que el primero es poco ligado y el segundo es de mayor energía y mucho más tenso. Este modelo corresponde exactamente a lo que obtuvimos en el caso de la reacción *propeno* + OH en atmósfera inerte a bajas presiones, cuyo camino está representado en la Figura 12.

La buena correspondencia obtenida entre las energías *ab-initio* y los resultados experimentales, nos permite concluir que las variaciones de energía interna probablemente son las que definen el curso de las reacciones del radical OH con *alquenos* y no las entropías. En efecto, el estado de transición en carbono central tiene menos entropía que el del carbono terminal, pero tal diferencia a temperatura ambiente es muy pequeña y trae como resultado que las energías libres de activación sean prácticamente iguales para los dos.

## VII

# TRABAJO FUTURO

Como hemos dicho anteriormente las reacciones de los alquenos con el radical *OH* son muy rápidas, y han sido ampliamente estudiadas. Las velocidades de estas reacciones para el caso de alquenos mayores tienen valores en los límites de control por difusión pero, para los más pequeños, las constantes de velocidad de reacción pueden diferir de un alqueno a otro hasta en dos órdenes de magnitud<sup>21</sup>.

Se ha observado que la sustitución de un hidrógeno por un grupo metilo en un carbono del doble enlace incrementa la constante de velocidad de la reacción de adición de *OH*: por ejemplo, del *etileno* al *propileno* *k* se triplica, mientras que del *propileno* al *2-metilpropeno* se duplica. Si en vez de un *metilo* se sustituye un *etilo* el incremento es mucho menor, pero todavía apreciable, mientras que al pasar de *etilo* a *propilo* no se observan cambios ( véase la tabla II ). Todas estas observaciones muestran una relación entre la velocidad de reacción y los efectos electrónicos o polares de los sustituyentes, mientras que no se detecta el efecto sobre la velocidad que podría esperarse por factores estéricos cuando el centro de reacción está más impedido por la presencia de sustituyentes alquílicos. Este tipo de efectos tienen, sin embargo consecuencias sobre la estabilización del radical aducto, pues disminuyen la energía interna del sistema. En este trabajo llegamos a la conclusión de que la presencia del grupo *metilo*, en el caso del *propeno* cuyos hidrógenos están parcialmente cargados positivamente e interactúan con el

oxígeno hidroxílico, favorece por efecto dipolo-dipolo la adición por el *carbono* más sustituido ( véase la Figura 8 y el perfil energético en la Figura 5 ).

Curiosamente, aunque las reacciones con energías de activación negativa han sido discutidas desde diferentes enfoques, hasta donde tenemos conocimiento, no se ha intentado dar una explicación a la aparente contradicción que representa el hecho de que la reactividad frente al radical *OH* aumente con el incremento en grupos *metilo* ( que deben disminuir la barrera de activación y aumentar los impedimentos estéricos ) en una reacción que se postula ocurre sin barrera de activación.

Así mismo, cuando se observan las ecuaciones de Arrhenius propuestas para diferentes alquenos, aunque no existen correlaciones claras, se observa una tendencia al incremento del factor pre-exponencial cuando el doble enlace está más sustituido, o ,lo que es lo mismo, en la medida en que el centro de reacción está más impedido estéricamente ( Tabla II ). Dada la planaridad del sistema, podría explicarse la ***no influencia*** del factor estérico, pero parece difícil encontrar una justificación al incremento tan grande de la entropía por la presencia de grupos *metilo*. El incremento de los grados de libertad variacionales no es la causa, pues en ese caso la velocidad de reacción del *1-buteno* sería igual a la del *trans-2-buteno* y en realidad es la mitad. ( Tabla II )<sup>21</sup>.

A partir de los resultados aquí obtenidos para el *propeno* y el *eteno* se intentará encontrar una relación cuantitativa entre las energías de los reaccionantes aislados, de los estados de transición de adición de *OH* y los resultados cinéticos reportados para una serie de reacciones de alquenos sustituidos, con el objetivo de confirmar la validez de la hipótesis de Singleton y Cvetanovic <sup>38</sup> y para determinar las causas de la diferente reactividad de los *alquenos* frente al radical *OH*.