



*UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA*

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

***ESTUDIO AB-INITIO DE LAS REACCIONES DE
ADICIÓN DEL RADICAL OH EN BUTENOS:
ANÁLISIS DE LOS PERFILES DE ENERGÍA Y
ENTROPIA***

*INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
QUÍMICAS Y FÍSICAS*

*TESIS
QUE PRESENTA
Q. ELIZABETH ESCAMILLA ROA
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA*

México D.F. Noviembre del 2000

A mi mamá por su cariño comprensión y su incondicional apoyo, este logro también es tuyo, gracias hoy y siempre.

A mis hermanos Tina, Lupita y Chucho por su apoyo y cariño a lo largo de mis estudios.



Con cariño Liz.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco especialmente a mi querido asesor Dr. Rodolfo Esquivel Olea ya que gracias a su apoyo confianza y paciencia termine esta tesis, gracias por brindarme algo tan valioso como es el conocimiento.

Agradezco a la Dra. Annik Vivier Jegoux, al Dr. Robin P. Sagar y al Dr. Isidoro García Cruz por su participación en el jurado evaluador de esta tesis.

Al área de Química Cuántica en especial a la Dra. Annik Vivier por su apoyo en momentos difíciles.

Un especial agradecimiento al Dr. Alfonso Hernández Laguna por su confianza y enseñanzas.

Agradezco a mis Amigos Víctor, Cata y Angélica por su apoyo y solidaridad.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico que me brindo para poder concluir con mis estudios.

Agradezco al IMP por el apoyo económico que me otorgo mediante una beca FIES.

INDICE

- 1 Introducción
- 2 Antecedentes energéticos de los hidrocarburos **225973**
 - 2.1 La atmósfera
 - 2.2 Reacciones para producir el radical OH
 - 2.3 Los hidrocarburos y el ciclo fotoestacionario del ozono
 - 2.4 Mecanismos de reacción de los hidrocarburos y energías de activación negativas
 - 2.5 Reacciones de los butenos con el radical OH
 - 2.5.1 Mecanismos propuestos para el 1-buteno
 - a) Adición del radical OH en carbono terminal
 - b) Adición del radical OH en carbono central
 - c) Mecanismo de abstracción de hidrógeno
 - 2.5.2 Mecanismo propuesto para el 2-buteno
 - a) Adición del radical OH
- 3 Métodos de la Química Cuántica
 - 3.1 Métodos basados en la mecánica molecular
 - 3.2 Métodos basados en la estructura electrónica
 - 3.3 Ecuación de Schrödinger
 - 3.4 Densidad electrónica
 - a) Momento dipolar
 - b) Polarizabilidad eléctrica
 - c) Análisis de cargas atómicas (Mulliken)
 - 3.5 Método variacional
 - 3.6 Aproximación Hartree-Fock
 - 3.7 Método Hartree-Fock no Restringido UHF
 - 3.8 Contaminación de espín y energías proyectadas
 - 3.9 Teoría de perturbaciones
 - 3.10 Interacción de configuraciones
 - 3.11 Interacción de configuraciones cuadrática

- 4 Teoría de la Información
 - 4.1 Antecedentes
 - 4.2 Aplicación de la Teoría de la Información en Química
 - 4.3 Información faltante
 - 4.4 Condiciones de la información faltante
 - 4.5 Propiedades de la función I_f
 - 4.6 Definiciones de Entropías Informacionales
 - a) Entropía de Shannon
 - b) Entropía de Jaynes y Conjetura de Collins

- 5 Metodología
 - 5.1 Conjuntos de bases
 - 5.2 Cálculos de energías
 - 5.3 Cálculos de entropías
 - 5.4 Superficies de energía potencial y caracterización de estados de transición
 - 5.5 Coordenadas de Reacción Intrínseca

- 6 Resultados
 - 6.1 Análisis de energía
 - 6.1.1 Optimización de geometrías
 - 6.1.2 Optimización de estructuras 1-buteno
 - 6.1.3 Optimización de estructuras Isobuteno
 - 6.1.4 Optimización de estructuras 2-buteno
 - 6.1.5 Resumen de los perfiles energéticos
 - 6.2 Análisis de entropía
 - 6.2.1 Perfiles de entropía 1-buteno y 2-buteno
 - 6.2.2 Análisis de los perfiles de entropía del 1-buteno gauche y 2-buteno
 - 6.2.3 Análisis de la trayectoria de reacción del 1-buteno gauche a nivel QCISD
 - 6.2.4 Análisis del método IRC
 - 6.2.5 Perfiles de entropía analizando las trayectorias de reacción descritas por el IRC
 - 6.2.6 Análisis de los parámetros geométricos
 - 6.2.7 Otros parámetros de la densidad analizados

- 7 Conclusiones
 - 7.1 Energía
 - 7.2 Entropía
 - Conclusiones generales

- 8 Bibliografía

CAPÍTULO 1

Introducción

Los contaminantes en el aire han tenido un fuerte impacto en la atmósfera ya que debido a las condiciones que imperan en las sociedades industrializadas, se han elevado las emisiones de origen antropogénico, sin embargo la preocupación por la atmósfera existe desde el año 1272. El rey Eduardo I de Inglaterra trató de despejar los cielos llenos de humo al prohibir el uso del "carbón marítimo", posteriormente en 1161 sale la primera publicación de los problemas de contaminación del aire "Fumifugium" o como disipar las inconveniencias del aire en Londres publicado por Carlos II. Más tarde, la revolución industrial trajo consigo el uso del carbón para generar energía que es producto de los procesos de combustión que originan problemas de contaminación del aire.

Cuando ocurre la combustión perfecta o teórica, el hidrógeno y el carbono se combinan con el oxígeno para producir calor, luz, dióxido de azufre y vapor de agua. Sin embargo, las impurezas del combustible y la inadecuada proporción entre el combustible y el aire, debido a temperaturas de combustión demasiado altas o bajas, son causa de la formación de productos secundarios como el monóxido de carbono, el óxido de azufre, el óxido de nitrógeno, cenizas finas e hidrocarburos no quemados, todos ellos considerados contaminantes del aire.

Existe también la contaminación que es causada por las emisiones de origen biogénico, las cuales son generadas por erupciones volcánicas,

incendios forestales, tormentas de polvo, etc. A pesar de que la producción de contaminantes es mucho mayor cuando procede de fuentes naturales que de fuentes de origen tecnológico, la distribución y dispersión global de dichos contaminantes resulta en concentraciones promedio que son bajas. Mediante la precipitación, oxidación y absorción de mares y suelos, la atmósfera se puede limpiar por sí sola si se le da el tiempo suficiente.

Los contaminantes producidos por el hombre se les conoce como contaminantes de origen antropogénico, consecuencia del gran desarrollo industrial, por lo que la mayor parte de la contaminación del aire la provoca el hombre, solamente en Estados Unidos se descargan anualmente a la atmósfera más de 200 millones de toneladas de residuos gaseosos, sólidos y líquidos [1].

Debido al gran desarrollo industrial en muchos países del mundo y en especial en las grandes urbes, la contaminación atmosférica es uno de los principales problemas ambientales, las emisiones de tipo antropogénico y biogénico modifican el ciclo fotoestacionario del ozono, la modificación de este ciclo se lleva a cabo en la capa de la atmósfera conocida como tropósfera. Este ciclo fotoestacionario tiene gran importancia ya que mediante el aumento en la concentración de $[\text{NO}]$ ó $[\text{NO}_2]$ se modifica la concentración de ozono, afectando la salud de los seres vivos. Algunos de los contaminantes que se encuentran en esta capa atmosférica son los siguientes: sulfatos, nitratos, carbonatos, plomo, ozono e hidrocarburos. Los hidrocarburos presentes en la atmósfera juegan un papel muy importante en el aumento en la concentración de ozono, dentro de los principales contaminantes orgánicos tenemos los alcanos, alquenos, alquinos y compuestos aromáticos

Se han realizado estudios cinéticos en reacciones que ocurren en la atmósfera y se reportan constantes de velocidad, además, se proponen mecanismos de reacción que no son claros, debido a que es difícil reproducir las condiciones atmosféricas en el laboratorio. Para los alquenos existe confusión en la trayectoria de reacción. Los mecanismos de reacción pueden iniciarse por dos rutas: adición al doble enlace y abstracción del hidrógeno cercano al doble enlace, aunque analíticamente han sido cuantificados los productos provenientes de cada mecanismo, hay cierta incertidumbre al respecto.

Otro aspecto que no es del todo claro es la adición del radical OH en moléculas asimétricas como propeno y buteno, ya que puede adicionarse en carbonos secundarios o primarios generando el radical alquilo, para este tipo de moléculas se sabe que la adición en carbonos centrales genera un radical primario más estable que el radical secundario generado por la adición en carbonos terminales. Es importante destacar que bajo los principios básicos de la Química Orgánica (reacciones de adición electrofílica) el radical secundario es más estable que un radical primario, los productos de adición que se reportan experimentalmente son contrarios a lo que se esperaría de acuerdo a los conceptos de la Química Orgánica. Experimentalmente, se han identificado los productos derivados de cada tipo de adición mediante estudios de productos estables realizados por Cvetanovic en 1976 [2].

Dentro de los estudios cinéticos se han encontrado energías de activación negativas en propeno, tolueno, eteno y buteno [3] (en donde la constante disminuye al aumentar la temperatura), estas energías aparecen porque este tipo de reacciones aparentemente va de reactivos a productos sin que exista una barrera para la transformación de reactivos a productos. Experimentalmente, este fenómeno se ha observado en la reacción de adición de OH en propeno y buteno (isómeros). Muchas explicaciones proponen que la reacción ocurra vía un complejo débilmente enlazado, cercano a los reactivos, precursor de un estado de transición. Estos aspectos, que no son claros si se analizan desde la perspectiva de la Química Orgánica, motivan el interés por estudiar estos mecanismos desde el punto de vista de la Química Teórica, analizando y proponiendo mecanismos alternos, teniendo un mejor conocimiento del sistema.

Con el surgimiento de la Mecánica Cuántica y el desarrollo computacional, los problemas químicos se pueden abordar mediante cálculos de estructura electrónica. El tratamiento de los sistemas con los métodos de la Química Cuántica tiene un fundamento basado en principios físico-matemáticos, que se refleja en un mejor conocimiento de los sistemas químicos. La Química Cuántica aborda diversos problemas de sistemas moleculares, así como también permite analizar fenómenos tales como la reactividad química.

Se han realizado estudios teóricos de los mecanismos de reacción en la tropósfera que han servido para aclarar y reforzar los mecanismos propuestos por los estudios experimentales [4]. Los estudios realizados van

desde el análisis de las dos rutas de reacción: adición en propeno [5], eteno [6] y tolueno [7] y la abstracción en alcanos [8] y tolueno [8]. Es importante destacar que algunos de estos mecanismos ya habían sido estudiados a nivel teórico. También se han corroborado las energías de activación negativas, determinando la estructura del complejo pre-reactivo. Además, se encontró que la geometría de la estructura de mínima energía corresponde al producto de adición en carbonos centrales, todos estos estudios corroboran las evidencias experimentales.

En esta tesis se propone otra forma de estudiar este tipo de mecanismos, mediante la teoría de la información, la cual proporciona un nuevo enfoque para el estudio de los sistemas, esta teoría se basa en conceptos estadísticos y tiene el propósito de desarrollar procedimientos sistemáticos que permitan estimar las propiedades y comportamiento de un sistema físico del que sólo se tiene información limitada o insuficiente. Matemáticamente, se han desarrollado expresiones para la información faltante que tiene alguna semejanza con la entropía termodinámica, por lo cual se le conoce como entropía informacional o entropía de Shannon, quien aplicó estos conceptos en teoría de comunicaciones. Estos conceptos también han sido aplicados en áreas tan diversas como física, biología, psicología, economía, etc.

En Química, se han hecho estudios aplicados al análisis de la estructura electrónica a través de la densidad de carga de la cual se puede extraer gran cantidad de información, algunos conceptos como el principio de máxima entropía, la Conjetura de Collins, la localización y deslocalización de la carga, tienen relación directa con la estructura electrónica y se pueden analizar mediante la teoría de la información, las aplicaciones son las siguientes:

1.- Gadre et al [9] han estudiado la suma de las entropías en el espacio de posiciones y de momentos como una medida de la calidad de la función de onda, en estos trabajos construyen funciones de onda Hartree-Fock “single-zeta” y “double-zeta”, para átomos neutros en estados basales y excitados. De estos resultados concluyen que existe cierta tendencia en la suma de entropías, la cual aumenta al aumentar la calidad de la función de onda.

2.- Esquivel et al han estudiado la validez de la conjetura de Collins [10], mostrando una interpretación física de la entropía de Jaynes a través de la

energía de correlación. Además, se extendió este estudio para estudiar moléculas y corroborar la conjetura de Collins, reafirmando así el significado físico de la entropía de Jaynes tanto en átomos como en moléculas [11].

3.- M. Ho et al [12] han realizado estudios numéricos de la entropía informacional en moléculas, para funciones de onda desarrolladas en una variedad de conjuntos de base tipo gaussiano para relacionar parámetros geométricos con la entropía Shannon

4.- Se ha analizado la entropía de Shannon para estudiar fenómenos de localización o deslocalización de los electrones en sistemas de interés biológico [13].

5.- M. Ho et al han estudiado la entropía de Shannon para estudiar reacciones del tipo SN2 comparando los perfiles de entropía y energía [14].

6.- Recientemente se ha aplicado la entropía de Shannon en moléculas con actividad biológica para obtener descriptores estructurales, los conceptos de la teoría de la información son usados para desarrollar modelos estructura propiedad: temperatura de ebullición, capacidad calorífica molar, energía de formación de Gibbs, entalpía de vaporización, índices de refracción y densidad de alcanos [15].

Después de conocer algunas de las aplicaciones de la teoría de la información basadas en los diferentes criterios de entropía (Jaynes y Shannon), queda de manifiesto que estos conceptos proporcionan una alternativa para estudiar sistemas electrónicos, ya que los conceptos de entropía aplicados a estudios ab-initio proporcionan información basada en la densidad electrónica, la cual es susceptible a los cambios químicos.

En el caso particular del mecanismo de reacción del 1-buteno y 2-buteno con el radical OH, hay aspectos importantes que se requieren estudiar como se mencionó anteriormente. Por ello, se propone en esta tesis el estudio energético de la adición del radical OH a varios conformeros del buteno para corroborar evidencias experimentales y contar con trayectorias de reacción confiables. Así, en una primera etapa se obtienen perfiles energéticos, lo cual conlleva a determinar las estructuras de mínima energía

a lo largo de la trayectoria de reacción: reactivos, pre-reactivos, estados de transición y productos de adición.

Una vez determinadas las estructuras correspondientes a la trayectoria de reacción y establecido el perfil de reacción energético. El objetivo de la segunda parte del trabajo es analizar la trayectoria energética con la entropía de Shannon para obtener un “perfil entrópico” tomando las funciones de onda de las geometrías optimizadas energéticamente para calcular las entropías de Shannon.

La comparación de los perfiles energéticos y entrópicos es el objetivo medular del presente trabajo ya que por medio de esta comparación podemos responder algunas cuestiones importantes que se plantean desde el inicio del trabajo:

- 1.- ¿El perfil de entropía muestra estructura a lo largo de la trayectoria de reacción?,
- 2.- ¿Cuál es el significado químico de la información que se obtiene de los perfiles de entropía?
- 3.- ¿Cómo se puede interpretar la información que proviene de la trayectoria de reacción (reactivos, pre-reactivos, estados de transición y productos de adición) desde un punto de vista entrópico.

A pesar de que el mecanismo de reacción SN2 [14], es relativamente sencillo, la interpretación química del perfil de entropía no es simple. Es de esperar que la interpretación en reacciones más complejas como la de adición de un radical en hidrocarburos, sea aún más complicada pero con mayor riqueza de información.

CAPÍTULO 2

Antecedentes Energéticos de Hidrocarburos

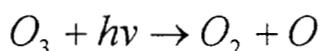
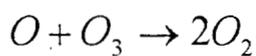
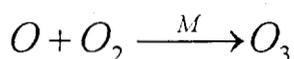
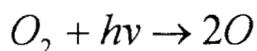
2.1 La atmósfera

La atmósfera determina los procesos biológicos en la tierra dando protección a especies animales y vegetales mediante procesos fisico-químicos que se llevan a cabo en diferentes capas, constituidas de acuerdo a su altura, composición, temperatura y tipo de reacciones, estas capas se clasifican como sigue:

Tropósfera (0-15 km): parte baja de la atmósfera, en esta capa ocurren los procesos meteorológicos y además, es donde se depositan los contaminantes, vapor de agua, etc., el incremento en la temperatura se debe a la absorción de radiación visible y ultra violeta. Las reacciones que ocurren en esta capa tienen gran importancia ya que con el desarrollo industrial, los contaminantes que provienen de los compuestos orgánicos volátiles (hidrocarburos) modifican el ciclo fotoestacionario del ozono, incrementando la concentración de ozono en esta capa.

Estratósfera (15-50 km): en esta capa se lleva a cabo la absorción de radiación por la concentración de oxígeno y ozono ($\lambda < 210-290$). Esta capa tiene gran importancia ya que la presencia del ozono es esencial para la

vida en la tierra, gracias al ozono la radiación que llega a la superficie de la tierra no es dañina para los seres vivos. La concentración de ozono se modifica constantemente por reacciones que se inician con la fotodisociación, desencadenando una serie de reacciones en las cuales el ozono es creado y destruido, algunos compuestos como los fluorocarbonos y óxidos de nitrógeno están destruyendo la capa de ozono, ocasionando problemas como el cáncer de piel y modifican el clima, entre otros [16].



Mesósfera (50-85 km): a diferencia de las capas anteriores en esta capa la temperatura disminuye debido a la altitud y a que la concentración de ozono disminuye.

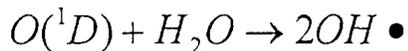
Termósfera (85 km): el aumento de la temperatura en esta capa se debe a la absorción de la luz (en regiones $\lambda < 200\text{nm}$) por moléculas de oxígeno y nitrógeno.

2.2 Reacciones para producir el radical OH

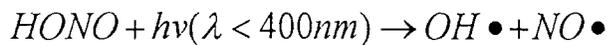
Uno de los principales procesos que se llevan a cabo en la atmósfera son los procesos fotoquímicos los cuales producen radicales libres mediante fotodisociación. Para la producción del radical OH se proponen algunos mecanismos:

a) Mediante la fotólisis del O_3 produciendo un átomo de oxígeno excitado:

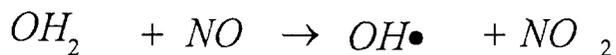




b) En áreas contaminadas el radical se produce por la fotodisociación de ácidos nitrosos.



c) La formación mediante el peróxido de hidrógeno con NO:



2.3 Los Hidrocarburos y el ciclo fotoestacionario del ozono

Los contaminantes en la atmósfera están clasificados de acuerdo a su abundancia y reactividad, lo cual se muestra en las Tablas I en la que observamos la importancia que tienen los hidrocarburos.

Dentro de los hidrocarburos más importantes se encuentran los alcanos, alquenos, alquinos y compuestos aromáticos, cuya oxidación se inicia con el ataque del radical OH mediante la abstracción del hidrógeno para el caso de los alcanos y la adición de este radical para los alquenos y aromáticos, posteriormente se forma el radical R-OO para terminar con la formación de aldehídos, cetonas y peroxialquilnitratos (PAN) [4].

El ciclo fotoestacionario del ozono [4, 17, 18] es el responsable de la síntesis de ozono, que está relacionado directamente con las concentraciones de NO y NO₂. La concentración de ozono se modifica por la presencia de algunos compuestos: sulfatos, nitratos, carbonatos, plomo y algunos compuestos orgánicos, generados en su mayoría por el hombre (antropogénicos).

ESCALA DE REACTIVIDAD RELATIVA

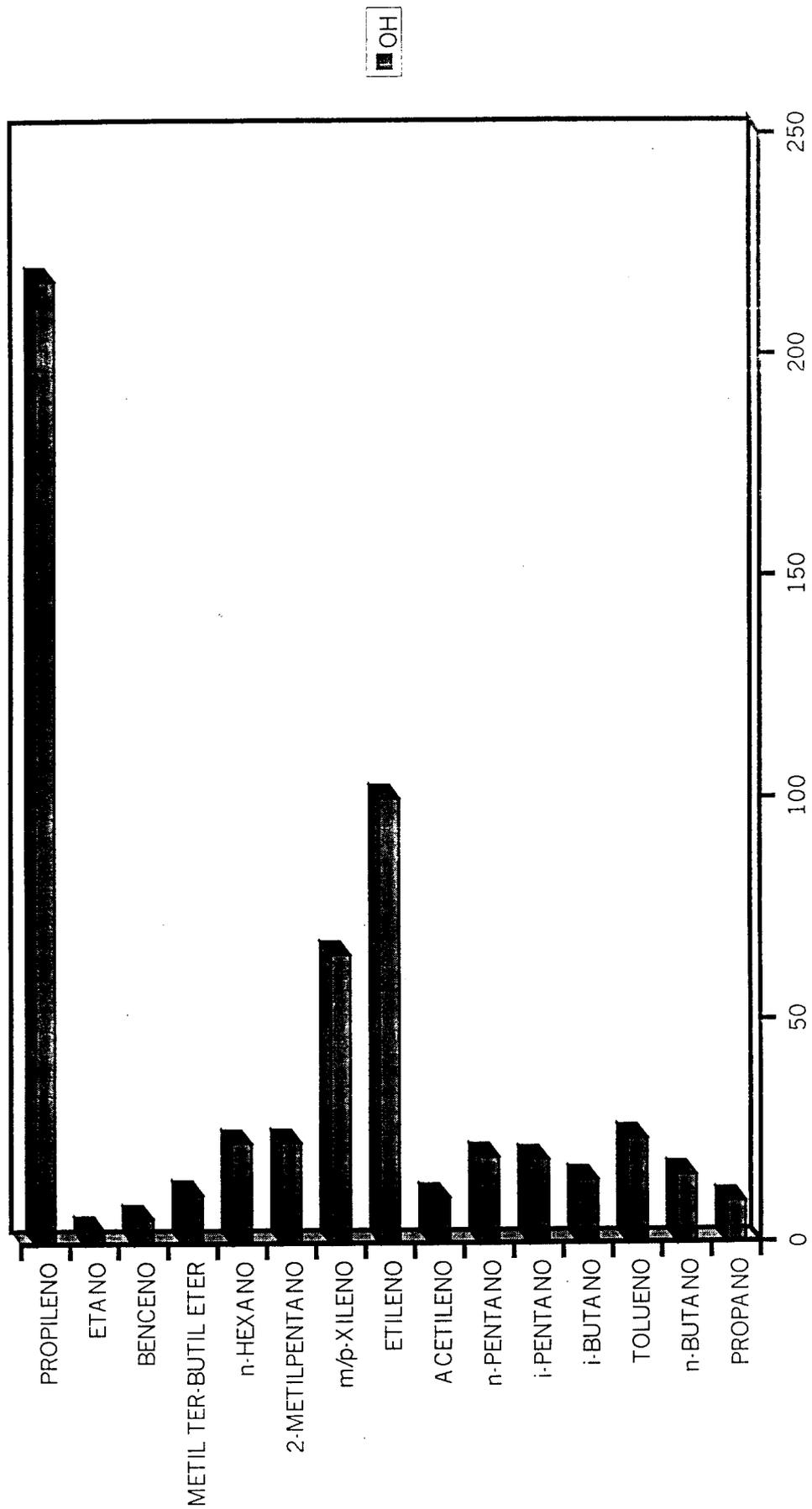
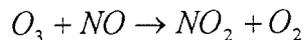
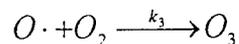
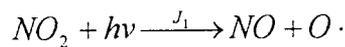


Tabla I Escala de reactividad relativa respecto al consumo de OH.

Los hidrocarburos (alcanos, alquenos, alquinos, aromáticos) en la tropósfera son compuestos que reaccionan rápidamente con el radical OH, este tipo de reacciones inician con la producción del radical OH mediante la fotólisis de ozono produciendo un átomo de oxígeno excitado (mostrado anteriormente). El radical OH desencadena una serie de reacciones que producen radicales del tipo: R(alquil), RO(alcoxi), HO₂ (hidroxiperoxil), en las diferentes etapas del mecanismo oxidando al NO y modificando el ciclo fotoestacionario del ozono, que trae como consecuencia problemas de contaminación atmosférica. Las reacciones que se llevan a cabo en el ciclo fotoestacionario del ozono se muestran a continuación.

El ciclo fotoestacionario inicia con la fotodisociación del NO₂



Por lo que la concentración de ozono:

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

La relación entre la concentración de ozono con NO y NO₂ es modificada por la presencia de compuestos orgánicos que reaccionan con radicales OH.

2.4 Mecanismo de reacción de los hidrocarburos y energías de activación negativas

Los hidrocarburos reaccionan con el radical OH de dos diferentes formas, con la adición de éste al doble enlace o la abstracción del hidrógeno cercano al doble enlace. Experimentalmente se ha encontrado que la reacción de abstracción se favorece más en alcanos, en cambio en los alquenos y aromáticos se favorece la reacción de adición del radical OH [19].

Los alquenos reaccionan rápidamente con el radical OH mediante la adición, sin embargo, para moléculas como el 1-buteno, tenemos que se puede llevar a cabo la adición a carbonos terminales o centrales. Experimentalmente no se ha podido determinar la preferencia por lo que los mecanismos no son claros [20].

Es importante mencionar que este tipo de moléculas presentan energías de activación negativas que son explicadas por la existencia de complejos pre-reactivos. El complejo pre-reactivo es una estructura débilmente enlazada la cual se forma sin energía de activación seguida por una segunda reacción, donde la energía de su estado de transición es menor que la de los reactivos aislados para sistemas a bajas presiones [21]. Se han desarrollado expresiones cuantitativas de las velocidades de reacción con energías de activación negativas, que se desvían del comportamiento Arrhenius, como se muestra en la Figura (2.1).

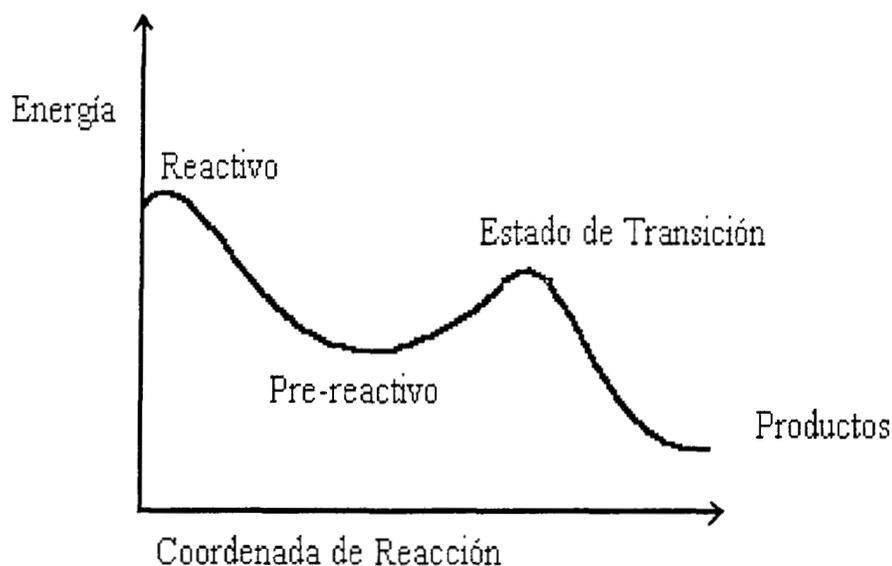


Figura 2.1 Energías de activación negativas, el estado de transición se encuentra por debajo de los reactivos.

De acuerdo con la teoría de Arrhenius (Figura 2.1) la constante de velocidad de reacción se puede expresar como $k=Ae^{-E_a/RT}$, donde A es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia, y E_a 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 $B=E_a/RT$, 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 (250-425 K), al ajustar esta constante con la ecuación de Arrhenius se obtiene un parámetro B con signo negativo. Este parámetro es observado en la Tabla II, que representa las energías de activación negativas, esto le ha servido a algunos autores para hablar de reacciones con energías de activación negativas, existiendo diferentes explicaciones para este comportamiento.

Singleton y Cvetanovic [22] explicaron la aparición de energías de activación negativas en reacciones elementales, como 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 reactivos aislados. Para sistemas a bajas presiones, los autores desarrollaron expresiones cuantitativas de las velocidades de reacción con energías de activación

negativas y comportamientos que se desvían del comportamiento lineal de Arrhenius.

Alqueno	$10^{12}k$ (298°) ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) 1)	$10^{12}a$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) 1)	B (K)
Eteno	8.52	1.96	-438
Propeno	26.3	4.85	-504
1-buteno	31.4	6.55	-467
cis-2-buteno	56.4	11.0	-487
trans-2-buteno	64.0	10.1	-550
2-metilpropeno	51.4	9.47	-504
1-penteno	31.4	-	-
cis-2-penteno	65.0	-	-
trans-2-penteno	67.0	-	-
3-metil-1-buteno	31.8	5.32	-533
2-metil-1-buteno	61.0	-	-
2-metil-2-buteno	86.9	19.2	-450
1-hexeno	37.0	-	-
2-metil-1-penteno	63.0	-	-
2-metil-2-penteno	89.0	-	-
tras-4-metil-2-penteno	61.0	-	-
2,3-dimetil-2-buteno	10.0	-	-
3,3-dimetil-1-buteno	28.0	-	-
1-hepteno	40.0	-	-
trans-2-hepteno	68.0	-	-

Tabla II Constantes de velocidad de la reacción OH con alquenos, k y parámetros de Arrhenius a 298°K, 1 atm. ($k = Ae^{\left(\frac{-B}{T}\right)}$) de 250-425°K.

2.5 Reacciones de los butenos con el radical OH

La reacción del OH con alquenos se da generalmente por una reacción de adición del OH la cual está en competencia con la abstracción de hidrógeno cercano al doble enlace, el mecanismo no es muy claro ya que el tipo de reacción depende de las condiciones experimentales. Se han estudiado los mecanismos de la adición respecto de la abstracción, encontrando experimentalmente que el 95 % de las reacciones ocurre vía adición para los alquenos [23].

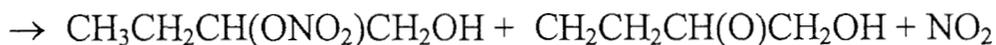
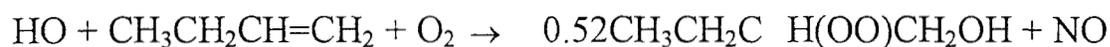
Se sabe por análisis de espectrometría de masas que la primera parte de la reacción inicia con el ataque del radical OH (en condiciones atmosféricas: 298 °K y 1 atmósfera). Para el 2-buteno la adición es al doble enlace, mientras que para el 1-buteno además de la adición, se observa la abstracción en porcentajes menores o iguales al 10% [24], por lo que se cree que la abstracción existe, aunque en pocas cantidades. En moléculas asimétricas es importante destacar que la adición invierte el orden de estabilidad en el radical (bajo el concepto de la química orgánica clásica). El mecanismo de adición del 1-buteno y 2-buteno presenta energías de activación muy bajas (negativas) que dependen de otras moléculas para su estabilización, por lo que los mecanismos que se proponen son sólo especulaciones.

Estudios experimentales muestran que no es muy clara la adición del OH al carbono terminal o en el carbono central, un estudio (experimental) de productos finales mostrado por Cvetanovich [2] reportó que después de la adición del O₂, el 65% de las adiciones ocurre en el carbono central. Experimentalmente se proponen los siguientes mecanismos de reacción :

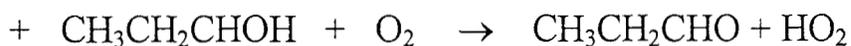
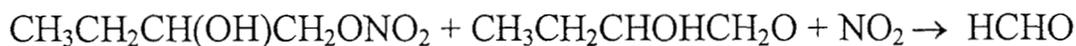
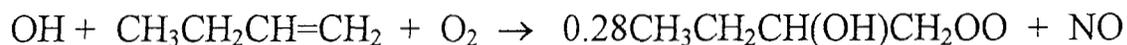
La reacción del 1-buteno con el radical OH tiene como producto principal el propanal (94%), que proviene del mecanismo de adición al carbono central, también existe la adición al carbono terminal, obteniendo el formaldehído como producto principal, para el caso del 2-buteno, existe poca información en reacciones atmosféricas, sólo se reportan resultados para el trans-2-buteno [22] que tiene como producto principal el acetaldehído (92%).

5.2.1 Mecanismos propuestos para el 1-buteno

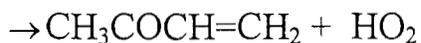
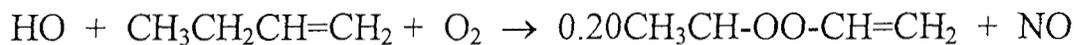
a) Adición del radical OH en carbono terminal



b) Adición del radical OH en carbono central

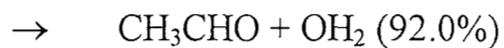
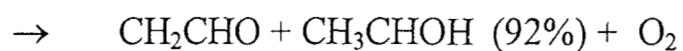
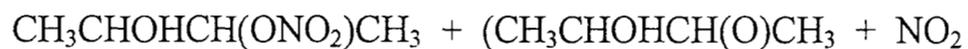
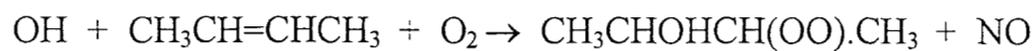


c) Mecanismo de abstracción de hidrógeno



2.5.2 Mecanismo propuesto para el 2-buteno

a) Adición del radical OH



CAPÍTULO 3

Métodos de la Química Cuántica

Los cálculos teóricos de estructura electrónica se pueden clasificar en dos grandes categorías: *ab-initio* o semiempírico, proporcionando información de la energía, superficies de energía potencial, constantes de velocidad, valores termodinámicos entre otros, esta información puede emplearse para corroborar o interpretar resultados experimentales. En una reacción química se reorganiza la estructura electrónica de un sistema molecular mediante la ruptura y formación de enlaces, los electrones de valencia definen el cambio estructural de reactivos y productos, la descripción teórica de la estructura molecular se basa en aproximaciones que se dividen en dos teorías: la teoría enlace valencia (VB) y la teoría de orbitales moleculares (OM).

La teoría de enlace valencia surgió en el año 1927 por Heitler y London, la cual describe los pares de electrones del enlace de la molécula de hidrógeno. La teoría de orbitales moleculares fue desarrollada por Hund, Mulliken y Huckel, en donde se considera la estereoquímica y la simetría de la molécula.

Debido a la gran complejidad de las reacciones atmosféricas, este tipo de reacciones pueden ser tratadas con métodos teóricos de la Química Cuántica, para analizar y corroborar los mecanismos propuestos experimentalmente, o bien, proponer mecanismos de reacción alternos.

En la actualidad, se han diversificado los métodos para el estudio de estructura electrónica, con lo cual se pretende una mejor descripción de los sistemas. Los métodos que emplea la Química Cuántica dependen de los fundamentos físicos sobre los que están sustentados, estos métodos se clasifican de la siguiente forma:

3.1 Métodos basados en la Mecánica Molecular:

La mecánica molecular describe a las moléculas en términos de las conexiones de átomos, distorsiones de enlaces, ángulos de enlace, ángulos diedros, tomando en cuenta las interacciones Coulombicas y de van der Waals, dando como resultado una buena aproximación de la geometría y de la energía molecular [25].

Sin embargo, en los cálculos de mecánica molecular no se explican las interacciones electrónicas, pues los efectos electrónicos están implícitos por medio de parámetros, restando exactitud al método.

3.2 Métodos basados en la estructura electrónica

Utilizan leyes de la mecánica cuántica obteniendo la energía del sistema mediante la solución de la ecuación de Schrödinger. Para sistemas polielectrónicos no se tiene una solución exacta de esta ecuación, sin embargo, existen muchas aproximaciones que permiten obtener resultados confiables y se pueden clasificar en dos grandes metodologías:

a) Métodos Semiempíricos: Se caracterizan por usar parámetros derivados de datos experimentales para simplificar la aproximación de la ecuación de Schrödinger, se aplican en sistemas moleculares de gran tamaño y se dice que son métodos baratos en términos computacionales ya que el tiempo requerido para estos cálculos es pequeño. Existe una extensa variedad de métodos semi-empíricos tales como el AM1, MINDO/3, PM3.

b) Métodos Ab-initio: Se basa en las leyes de la mecánica cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger mediante rigurosas aproximaciones matemáticas. Sin embargo tienen la desventaja de estar limitado a sistemas pequeños por la complejidad del tratamiento matemático que utilizan.

Estos métodos están clasificados de acuerdo a la exactitud con la que manejan el cálculo, ya que para el átomo de hidrógeno sabemos que existe una solución exacta para la ecuación de Schrödinger, sin embargo para átomos polielectrónicos y moléculas no se tiene una solución exacta debido a las interacciones que existen (repulsiones) mencionaremos algunos de los métodos aproximados que van desde el método Hartree–Fock, hasta métodos más complejos, conocidos como métodos correlacionados.

3.3 Ecuación de Schrödinger

La Química Teórica esta gobernada por las leyes de la mecánica cuántica que postulan que las propiedades de un sistema son determinadas por observables que se pueden encontrar al resolver la ecuación general (3.1)

$$\hat{G}\Psi = \gamma\Psi \quad (3.1)$$

Donde γ es un observable particular, Ψ es la expresión matemática de la función de estado la cual define al sistema dado y \hat{G} es un operador matemático, Ψ es comúnmente llamada la función de onda, que en la mecánica cuántica se conoce también como eigenfunción, mientras que γ es conocido como eigenvalor, este conjunto de eigenfunciones y eigenvalores se obtienen resolviendo la ecuación (3.1) obteniendo un eigenvalor para cada eigenfunción.

La relación que guardan estos conceptos con la química cuántica, es mediante la ecuación de Schrödinger (ecuación 3.2) obteniendo la energía del sistema que es un observable

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

El operador Hamiltoniano \hat{H} es un operador de energía que considera las contribuciones de energía cinética y potencial del sistema electrónico, la solución de la ecuación de Schrödinger de un sistema dado se apoya en el

conjunto de funciones de onda electrónicas Ψ_i con la energía E_i que representan el conjunto de estados electrónicos (básales y excitados del sistema). La solución de la ecuación de Schrödinger es exacta para sistemas con un electrón y para sistemas multielectrónicos, la solución de esta ecuación se da mediante aproximaciones que son matemáticamente complicadas, ya que requieren enormes cantidades de tiempo de computo [26].

3.4 Densidad electrónica

La función de onda contiene la información de un estado mecánico-cuántico, esta función puede ser expresada como un producto de espín orbitales.

$$\Psi = \Psi (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (3.3)$$

Donde x_1 representa las coordenadas de espacio y de espín de la i -ésima partícula, la función de onda es una función de $3N$ variables espaciales y N de espín, para su análisis es conveniente introducir una construcción matemática definida como matriz densidad [27, 28, 29] de primer orden la cual se define como:

$$\rho(r, r') = \int \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi^* (x_1', x_2', x_3', \dots, x_N') ds_1 dx_2 dx_N \quad (3.4)$$

En esta ecuación tenemos representadas las coordenadas de espín del electrón l y r representa las coordenadas espaciales. La densidad de carga de un sistema de N -electrones se define de acuerdo a la matriz densidad de primer orden con $r=r'$.

$$\rho(r) = N \int \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi^* (x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) ds_1 dx_2 dx_N \quad (3.5)$$

Donde r representa las coordenadas del electrón 1, dx_N representa el elemento de integración sobre las variables espaciales y de espín del N -ésimo electrón, $dx_N = d(r_N, S_N)$ y ds_1 sobre la variable de espín del electrón 1, el prefactor N es una consecuencia de la indistinguibilidad de los electrones en el sistema, la densidad de carga es una distribución tridimensional y representa N veces la probabilidad de encontrar un electrón a una distancia r del origen, esta densidad de carga $\rho(r)$ es el elemento diagonal de la matriz de primer orden.

La densidad de carga es un concepto muy importante en Química debido a que partir de esta distribución de carga electrónica, se pueden determinar propiedades estructurales, físicas y químicas, además de criterios de reactividad.

Existen dos formas para obtener la densidad uno de ellos es por métodos experimentales con difracción de rayos X, otra forma es utilizando la química cuántica [30, 31, 32, 33, 34] en la cual se asocia la carga electrónica con la densidad $\rho(r)$ de las moléculas, detectando la forma de la molécula en una región de concentración electrónica dada por la densidad electrónica nos sirve para determinar tipos de enlace, distancias de enlace etc. Sin embargo no solo los parámetros estructurales existen, también hay otros parámetros obtenidos de la densidad de carga llamados “descriptores de la densidad” tales como:

a) Momento dipolar

Propiedad que se refiere a la distribución de carga en moléculas, definido en términos de momentos de la densidad, experimentalmente se determina a partir del efecto Stark o por estudios de polarizabilidad eléctrica [35].

b) Polarizabilidad eléctrica

La polarizabilidad dipolo eléctrico de un átomo o molécula describe la respuesta de la nube electrónica a un campo eléctrico externo, manifestando esta respuesta en términos de momentos inducidos.

Usando la aproximación de Hasse-Kirkwood Vinti [36] para la polarizabilidad estática, las polarizabilidades se pueden expresar en

términos de la susceptibilidad diamagnética χ de acuerdo con la siguiente relación.

$$\alpha = \frac{16}{a_0} \left(\frac{mc^2 \chi}{Nae^2} \right) \quad (3.6)$$

Donde a_0 es el radio de Bohr o bien, en términos de momento de la densidad

$$\alpha = \frac{4}{9a_0} \langle r^2 \rangle \quad (3.7)$$

En el cuál $\langle r^2 \rangle$ es el segundo momento de la densidad

c) Análisis de cargas atómicas (Mulliken)

La densidad electrónica $\rho(M)$ se encuentra integrando los electrones contenidos en un volumen del espacio, esta densidad nos da la distribución electrónica en una molécula, si utilizamos el análisis de población de Mulliken en la aproximación LCAO, obtenemos la distribución molecular. Este análisis proporciona información cualitativa de la distribución de carga en una molécula y correlaciona fácilmente valores experimentales como enlaces, polarización, efectos mesoméricos entre otros [37].

$$n = \int \rho(M) dv_M \quad (3.8)$$

$$n = \sum_p \sum_q D_{pq}^{HF} S_{pq} \quad (3.9)$$

Si los orbitales atómicos están centrados en los átomos A y B el análisis de población queda definido por:

$$P_{AB} = \sum_{P \in A} \sum_{q \in B} D_{pq}^{HF} S_{pq} \quad (3.10)$$

Dando el número total de electrones en uno o dos centros conocidos como análisis de población en P_{AA} y P_{AB} , donde n es el número de electrones, D es el determinante y S es un conjunto de base. A pesar de que existen otros descriptores como el momento cuadrupolar y susceptibilidad magnética entre otros, sólo mencionamos los descriptores utilizados en este trabajo.

3.5 Método variacional

Si queremos encontrar las funciones y valores propios del Hamiltoniano, el valor de este Hamiltoniano es calculado por medio de una función de prueba la cual es una aproximación a la función de onda exacta, la función de prueba se varía y para cada nueva función se evalúa el valor esperado del Hamiltoniano, de acuerdo con el principio variacional, cada uno de estos valores esperados son siempre más grandes que el valor esperado del Hamiltoniano exacto. Por lo tanto, se trata de cambiar la función de onda para hacer que este valor sea lo más pequeño posible.

Considerando la ecuación de Schrödinger, ecuación (3.2), donde E y Ψ son la función y energía exacta del Hamiltoniano, respectivamente, la forma matemática del Hamiltoniano no es separable en ningún sistema de coordenadas, de manera que podemos hallar la forma analítica de la función de onda, si consideramos ahora la función arbitraria ζ sujeta a la única restricción de que sea normalizada al sistema cuya función de onda es Ψ y que difiere de ella por no más que una variación de primer orden [38].

$$\zeta = \Psi \delta\Psi \quad (3.11)$$

En base a esta función, consideramos el siguiente funcional

$$\varepsilon[\zeta] = \frac{\langle \zeta | H | \zeta \rangle}{\langle \zeta | \zeta \rangle} \quad (3.12)$$

Se puede demostrar que este funcional es una aproximación de la energía exacta E y difiere de ésta por solo un término de segundo orden ($\varepsilon\Psi$)

$$\varepsilon[\zeta] = E + \frac{\langle \varepsilon\Psi | H - E | \varepsilon\Psi \rangle}{\langle \zeta | \zeta \rangle} \quad (3.13)$$



Aunque la función de prueba tiene un error a primer orden, para la energía total es sólo a segundo orden.

Existe además un principio muy importante para el método variacional: el principio variacional que establece

$$\varepsilon \geq E_0 \quad (3.14)$$

Cualquier función de prueba ζ conduce a un valor de energía que nunca es menor que la energía del estado basal del sistema E_0 . Este resultado permite escoger la mejor función de onda de entre varias alternativas sobre la base del criterio de mínima energía.

3.6 Aproximación Hartree – Fock

Este método considerado como punto de partida para cálculos más complejos y considera que cada electrón del sistema se mueve en un campo de energía potencial promediado inducido por el resto de los electrones que consiste en representar un átomo por medio de un conjunto de orbitales $\{\psi_i\}$ característicos ocupados por 0, 1 ó 2 electrones. Este es un modelo de partículas independientes en el cual la función de onda total electrónica queda expresada de la siguiente forma.

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1(1)\psi_2(2),\dots,\psi_N(N)\} \quad (3.15)$$

Se considera la doble ocupación espacial orbital.

$$\psi_i(1) = \varphi_i(1)\{\alpha(1),\beta(2)\} \quad (3.16)$$

Donde los orbitales $\varphi_i(1)$ forman un conjunto ortonormal y son obtenidos del método variacional.

La energía asociada para la función de onda es:

$$\langle E \rangle = \int \Psi \hat{H} \Psi d\tau \quad (3.17)$$

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_i \nabla^2(i) - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.18)$$

La ecuación (3.18) muestra el hamiltoniano electrónico completo no relativista, sustituyendo las ecuaciones (3.7) y (3.10) en (3.9) y minimizando $\langle E \rangle$, se obtiene un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales escritas de la siguiente forma:

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i \xi_i(1) \quad (3.19)$$

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j^N (2J_j(1) - K_j(1)) \quad (3.20)$$

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2(1) - \frac{Z}{r_1} \quad (3.21)$$

$$J_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad (3.22)$$

$$K_j(1)\psi_i(1) = \left[\psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_j(1) \quad (3.23)$$

El operador de Fock se define en término de sus funciones propias por lo que la solución de la ecuación (3.11) se lleva a cabo por un proceso iterativo hasta alcanzar la autoconsistencia, este es el método conocido como del campo autoconsistente (SCF).

Los operadores coulombico J y de intercambio K son los operadores con los cuales se obtiene la solución del hamiltoniano, teniendo una mejor descripción del sistema electrónico, reflejado en la energía de correlación, esta energía de correlación está definida como la diferencia entre la energía exacta E_0 y la energía Hartree Fock E_{HF} este método es de gran importancia ya que es la base para poder desarrollar métodos más exactos para el estudio de átomos y moléculas [29].

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (3.24)$$

3.7 Método Hartree-Fock no Restringido UHF

Para sistemas de capa abierta se necesita un método no restringido, que represente los electrones desapareados, los electrones alfa y beta que se encuentran en orbitales diferentes, estos orbitales representan adecuadamente la disociación de un enlace, permitiendo obtener orbitales deslocalizados de sistemas con alto grado de resonancia y son apropiados para tratar sistemas radicálicos. Las funciones propias no son de espín puro[26].

Cuando utilizamos los métodos de Hartree-Fock (UHF) proyectados encontramos la solución en un espacio restringido, las razones que justifican el uso de este método son:

a) No hay garantía de que la función de onda UHF sea de un estado de espín puro (eigenfunción de los operadores S^2 y S_z), por otro lado, conocemos que un determinante de Slater con n_α electrones de espín $1/2$ y n_β electrón con espín $-1/2$ tal que $n_\alpha \geq n_\beta$ representa un estado espín puro

si, y sólo si, el número de la doble ocupación es igual a n_β . Esta función corresponde al tipo RHF, asociado al número cuántico S igual a $\frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta)$.

b) Es fácil obtener cálculos de interacción de configuraciones si se dispone de un conjunto único de orbitales moleculares usados para α y β electrones, los cuales corresponden a una función de espín puro.

c) Se utiliza el SCF para desarrollar los cálculos UHF en lugar de RHF. El cálculo UHF es mejor en estudios de la superficie de energía potencial de una molécula dentro de las regiones de equilibrio, de igual manera son buenos para moléculas disociadas [26].

225973

3.8 Contaminación de Espín y Energías Proyectadas

Debido a que los espín orbitales de tipo alfa son diferentes de los espín orbitales beta, la función de onda UHF no es autofunción del operador S^2 , entonces al aplicar este operador sobre UHF de un doblete, por ejemplo se obtiene un valor mayor de 0.75, entonces se dice que hay contaminación de espín. Debido a que la máxima contaminación de espín proviene de la función con espín $S + 1$, si la función es UHF, el operador de aniquilación es:

$$\hat{A}_{s+1} = \frac{\hat{S}^2 - (s+1)(s+2)}{\psi_0 | \hat{S}^2 | \psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \quad (3.25)$$

Actuando sobre ψ_0 , permite eliminar la contaminación de espín proveniente de la función $S+1$, se obtiene una función de onda Hartree-Fock no restringida proyectada, PUHF:

$$\psi_{PUHF} = \hat{A}_{s+1} \psi = \psi_0 = \frac{\sum_{i \neq j} \psi_j \langle \psi_j | \hat{S}^2 | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \hat{S}^2 | \psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} = \psi_0 + \psi_1 \quad (3.26)$$

Con un valor esperado de S^2 mucho más cercano a $S(S+1)$, en la ecuación [39] el denominador de \hat{A}_{s+1} se encarga de que la función ψ_{PUHF} esté normalizada y las ψ_j son determinantes correspondientes a excitaciones del determinante ψ_0 obtenidas utilizando los orbitales virtuales UHF, la suma sobre los ψ_j puede ser restringida a las excitaciones dobles, debido a que \hat{H} contiene sólo operadores mono o bielectrónico y la función de onda UHF satisface el teorema de Brillouin, que establece que los determinantes monoexcitados ψ_a^r no interactúan con el determinante $UHF || \psi_0 \rangle$:

La fórmula de la energía de Hartree – Fock proyectada es:

$$E_{PUHF} = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{A}_{s+1} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \hat{A}_{s+1} | \psi_0 \rangle} \quad (3.26)$$

$$E_{PUHF} = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{S}^2 | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \hat{S}^2 | \psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \quad (3.27)$$

$$= E_{UHF} + \Delta E_{PUHF} \quad (3.28)$$

Este tipo de energía no obedece el principio variacional ya que la proyección se hacen después de realizar el SCF, las energías PUHF tienen una justificación empírica: muchos autores [39, 40, 41,] coinciden en que los resultados que se obtienen para las energías reproducen mejor los resultados experimentales que las energías UHF siendo de gran importancia en los estados de transición.

Una primera aproximación a la proyección de espín para energías UMP_n es la corrección de espín Ψ_1 , que puede ser reducida por la suma ya contenida en Ψ_1, Ψ_2 , etc. Esto conduce a la siguiente aproximación para las energías proyectadas UMP_2 , para la energía UMP_2 tenemos:

$$E_{PMP_2} = E_{UMP_2} + \Delta E_{PUHF} \left[1 - \frac{\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 \rangle} \right]$$

3.9 Teoría de perturbaciones

En esta teoría el Hamiltoniano se puede resolver exactamente el sistema H_0 , dividiendo el Hamiltoniano exacto en dos partes:

$$H = H_0 + \lambda v \quad (3.29)$$

Donde H_0 es el Hamiltoniano no perturbado y v es una perturbación pequeña en comparación con H_0 , el parámetro λ tiene un valor entre 1 y 0 para ir introduciendo la perturbación en el Hamiltoniano de manera gradual.

La función de onda y la energía se pueden expresar en serie de potencia en términos del parámetro λ :

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \lambda^3 \psi_n^{(3)} + \dots \quad (3.30)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \quad (3.31)$$

donde

$$\Psi_n^k = \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k \psi_n^0}{\partial \lambda^k} \right)_{\lambda=0} \quad (3.32)$$

$$E_n^k = \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k E_n^0}{\partial \lambda^k} \right)_{\lambda=0} \quad (3.33)$$

$$k=1,2,3,\dots$$

son las correcciones de orden k a la función de onda y a la energía del n -ésimo estado respectivamente. Sustituyendo la función de onda y la energía perturbada (3.22) y (3.23) en la ecuación de Schrödinger, usando el Hamiltoniano en la ecuación (3.22) y suponiendo que las series convergen para $\lambda = 1$ se tiene:

$$(H_0 + \lambda V)(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots)(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \dots) \quad (3.34)$$

Después de desarrollar los productos, se pueden igualar los coeficientes de cada lado de la ecuación para cada potencial de λ , dando lugar a una serie de relaciones que representan grados sucesivos de perturbaciones:

$$\hat{H}_0 \psi_n^0 = E^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (3.35)$$

$$\hat{V} \psi_n^0 + \hat{H}_0 \psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} \quad (3.36)$$

La ecuación (3.27) no tiene información nueva, pues es la ecuación de Schrödinger para el sistema sin perturbar del cual ya conocemos la solución, igualando los coeficientes del término λ^2 la ecuación (3.29) se puede escribir:

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{V}) \psi_n^{(0)} \quad (3.37)$$

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.

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = V_{nn} \quad (3.38)$$

Entonces, haciendo $\lambda = 1$ en (3.24)

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{(0)*} \hat{V} \psi_n^{(0)} d\tau \quad (3.39)$$

$$\psi_n^{(1)} \approx \psi_n^{(0)} + \sum_{j \neq n} \frac{V_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \quad (3.40)$$

Procediendo de igual manera para la corrección a segundo orden, se igualan los coeficientes del término λ^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:

$$E_n^{(2)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{V} \psi_n^{(1)} d\tau = \sum_{j \neq n} \frac{|V_{nj}|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} = \sum_{j \neq n} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (3.41)$$

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

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_{j \neq n} \frac{|V_{nj}|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (3.42)$$

En el caso particular de la teoría de perturbaciones de Moller-Pleset, \hat{H}_0 es definido como una suma de operadores de Fock monoeléctricos:

$$\hat{H}_0 = \sum_i F^i \quad (3.43)$$

Las fórmulas aproximadas para las energías MPn proyectadas deducidas por Sosa y Schlegel son:

$$E_{PMP2} = E_{UMP2} + \left(1 - \frac{\langle \tilde{\psi}_1 | \psi_1 \rangle}{\langle \tilde{\psi}_1 | \tilde{\psi}_1 \rangle} \right) \Delta E_{PUHF} \quad (3.44)$$

Donde ψ_1 es la corrección a la función de onda ψ_0 debida a la proyección de la componente s+1 de espín:

$$\psi_1 = \psi_0 - \hat{A}_{s+1} \psi_0 \quad (3.45)$$

MP2: Uno de los métodos que incluyen la energía de correlación es la teoría de perturbaciones de segundo orden, en el modelo Moller - Plesset (MP) el cálculo convencional de energías a nivel MP2 consiste en un cálculo SCF seguido por una transformación integral, y la formación de la suma de las integrales, se involucran dos orbitales ocupados y dos orbitales virtuales [27, 29, 42].

3.10 Interacción de Configuraciones

El fundamento sobre el que se basa es que la función de onda puede ser expresada con mas de un determinante. El método CI construye otros determinantes remplazando uno o más de los orbitales ocupados en el determinante Hartree-Fock por orbitales virtuales, teniendo excitaciones sencillas, dobles, triples, etc, se substituyen orbitales ocupados por orbitales virtuales. La función de onda se construye como una combinación lineal de determinantes Hartree-Fock y todos los posibles determinantes sustituidos por una base dada, la función de onda esta definida.

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + c_s |S\rangle + c_D |D\rangle + c_T |T\rangle + c_Q |Q\rangle + \dots \quad (3.46)$$

El término $|S\rangle$ representa los términos que incluyen excitaciones simples, $|D\rangle$ representa los términos que incluyen la doble excitación y así sucesivamente.

La función de onda esta definida.

$$\Psi = \sum_{kp} \phi_k^{(p)} \alpha_{kp} \quad (3.47)$$

Donde las funciones $\theta_k^{(p)}$ son combinaciones lineales de los determinantes de Slater, los determinantes de Slater se construyen a partir de espín orbitales ortonormales $\psi_{ilm_1 m_s}$, los cuales se forman de combinaciones lineales de orbitales tipo Slater normalizados, multiplicados por un armónico esférico y una función de espín, los parámetros no lineales ξ_{jl} (exponentes orbitales) se determinan minimizando la energía en el proceso variacional.

$$\phi_k^p = \sum_{\alpha=p}^{nK} D_{K\alpha c^{(p)}K\alpha} \quad (3.48)$$

$$\psi_{ilm_1 m_s} = R_{il(r)} Y_{lm_1}(\phi, \theta) \varepsilon_{m_s}(\sigma_s) \quad (3.49)$$

$$R_{il(r)} = \sum_j S_{ij}(r) \alpha_{ijl} \quad (3.50)$$

$$S_{ij}(r) = N_{jlr} r^{j-1} \exp[-\xi_{jlr}] \quad (3.51)$$

3.11 Interacción de Configuraciones Cuadrática

Dentro de los métodos de Interacción de configuraciones se encuentran la Interacción de Configuraciones Cuadrática, los cuales tienen un mejor tratamiento de la correlación electrónica obteniendo buenas aproximaciones. El método Moller-Plesset en algunos sistemas la convergencia es lenta, para estos casos el método QCI es un modelo exitoso ya que el método incluye los efectos de simples y dobles excitaciones adicionando términos de orden elevado como MP4 y pueden incluir opciones simples y cuádruples [27].

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_s|S\rangle + c_D|D\rangle + c_T|T\rangle + c_Q|Q\rangle \quad (3.52)$$

De la ecuación (3.53) el término $|S\rangle$ representa los términos que incluyen excitaciones simples, $|D\rangle$ representa los términos que incluyen las dobles excitaciones, $|T\rangle$ representa las excitaciones triple y $|Q\rangle$ las excitaciones cuádruples.

CAPÍTULO 4

Teoría de la Información

En la primera parte del trabajo se analizó el mecanismo de adición del radical OH en 1-buteno y 2-buteno encontrando la preferencia en la adición al carbono 2 para el caso del 1-buteno, como lo proponen algunos estudios experimentales y teóricos, todo esto analizado con estudios energéticos, sin embargo, estos mecanismos se puede analizar con la "Teoría de la Información". Posteriormente se revisarán algunos conceptos básicos relacionados con la teoría de la información.

4.1 Antecedentes

La teoría de la información se origina como una teoría especial de comunicaciones. Propuesta por Shannon en 1948 [43] encontrando una gran variedad de aplicaciones en diversos campos desde ciencias exactas hasta ciencias sociales. Por ejemplo, en la decodificación de la información genética [44], en la formulación de las leyes fundamentales de la termodinámica son algunos de los campos donde se aplica esta teoría [45].

El concepto de información como una cantidad relacionada a la entropía aparece en 1894 con Boltzman [46], quien establece que cada pieza de información obtenida de un sistema físico esta relacionada con un número decreciente de sus posibles estados, por lo que el incremento en la entropía significa pérdida de información, la aplicación en física fue desarrollada

por Szillard en 1929, en mecánica cuántica y física atómica se utilizó este concepto por Neumann en 1932 [47].

225973

Pese a la gran aplicación que tiene la teoría de la información, es aun limitada en física y química. En la actualidad la teoría de funcionales de la densidad ha centrado su atención en la densidad electrónica y en la matriz densidad de primer orden. La teoría de la información proporciona herramientas útiles para el análisis de estas funciones a través de entropía informacional, este concepto contrariamente a la mayoría de las cantidades definidas en el espacio de posiciones o momentos, no es un valor esperado del espacio de Hilbert, es por ello que la elucidación de los conceptos de teoría de la información es de gran relevancia para entender el significado físico en la caracterización de sistemas electrónicos.

La teoría de la información tiene como objetivo estimar las propiedades de un sistema físico del que sólo se tiene información limitada, lo cual significa información insuficiente para determinar un estado mecánico-cuántico único para el sistema, en el caso de la mecánica cuántica. Es importante destacar que la información limitada es también llamada información faltante, para la cual se ha desarrollado una expresión matemática que describe adecuadamente la función IF existiendo algunos criterios y condiciones que permiten obtener una expresión general, que posteriormente se aplicará a sistemas electrónicos.

4.2 Aplicaciones de la Teoría de la Información en Química.

Específicamente en química encontramos algunas aplicaciones, por ejemplo, en química analítica se minimizan errores y tiempos de reacción, para lograr mayor selectividad en la estimación de la eficiencia de los métodos analíticos [48]. Los estudios de átomos y moléculas se basan en la densidad electrónica que permiten interpretar una gran cantidad de problemas químicos como la reactividad de moléculas, la teoría de la información describe la información faltante que puede ser interpretada como una medida de la información contenida en un sistema, esta teoría tiene relación con la densidad (analizada posteriormente), de ahí la importancia que tiene la aplicación en problemas químicos.

La importancia de la aplicación de la teoría de la información en moléculas se puede ver si consideramos la densidad electrónica de un sistema dado, de la cual desconocemos su precisión, es decir, que tan alejada esta de la distribución exacta, por medio de la entropía podríamos decir cuál de todas ellas puede acercarse al valor exacto, de acuerdo al principio de máxima entropía, es decir, la que tenga el valor máximo de entropía, describirá mejor al sistema. Otra aplicación de la entropía es en la optimización de parámetros para determinar la geometría, distancias de enlace, ángulos, etc.

Algunos trabajos recientes reflejan la importancia de esta teoría en la aplicación en problemas de estructura electrónica como lo es caso de Gadre [9] ha utilizado funciones de onda Hartree-Fock zeta y doble zeta para átomos neutros en estados basales y excitados, concluyendo que existe cierta tendencia de la entropía de aumentar cuando aumenta la cantidad de la función de onda, además que en el estado basal se muestra un mínimo de entropía.

M. Ho et al. [12] han realizado estudios para determinar la dependencia de las entropías de información de Shannon y la distancia sobre la geometría molecular.

Por otra parte, se ha mostrado numéricamente la validez de la conjetura de Collins dando una interpretación física de la entropía por medio de la energía de correlación, en estudios de átomos y moléculas, estudiado por Esquivel et al.[10]

Se ha encontrado que la entropía de Shannon puede servir como medida de la localización y deslocalización de un sistema, de acuerdo a su distribución de la densidad electrónica. En el caso de la entropía de Shannon la cual mide la localización y deslocalización de un sistema de acuerdo a su distribución electrónica, se ha aplicado en sistemas de interés biológico y recientemente la entropía se ha aplicado para analizar trayectorias de reacción tipo SN_2 , de las aplicaciones de la teoría de la información se hablo en el Capítulo 1.

4.3 Información Faltante

La teoría de la información tiene como objetivo estimar las propiedades de un sistema físico del que sólo se tiene información limitada la cual significa información insuficiente para determinar un estado mecánico-cuántico único para el sistema, esto en el caso de la mecánica cuántica.

El concepto de información faltante (IF) de acuerdo al formalismo de la teoría de la información, se entiende como la información requerida para determinar la inferencia correcta, y se puede establecer cuantitativamente a través de una función que depende de la distribución de probabilidades para cada inferencia P_1, P_2, \dots, P_n .

La información faltante definida:

$$IF(P_1, P_2, \dots, P_n) \quad (4.1)$$

representa una medida numérica de la cantidad de información adicional necesaria para reducir la distribución de probabilidades cuyos valores son uno ó cero.

Es importante encontrar una expresión matemática que describa adecuadamente la función información faltante IF, con este propósito analizaremos algunos criterios y condiciones para llegar a una expresión general, que posteriormente se aplicará a sistemas electrónicos.

Considerando una distribución de probabilidades discreta con probabilidades para cada evento P_1, P_2, \dots, P_n la función IF debe satisfacer una serie de condiciones.

4.4 Condiciones de la Información Faltante

I.-La función $IF(P_1, P_2, \dots, P_n)$ debe ser una función continua de las probabilidades P_1, P_2, \dots, P_n

II.-Si todas las probabilidades son iguales:

$$P_j = \frac{1}{n} \text{ para toda } j$$

Entonces $IF\left(\frac{1}{n}, \frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n}\right)$ deberá ser una función monotónicamente decreciente del entero positivo n .

III. La relación de consistencia para todas las posibles agrupaciones de las inferencias dada una hipótesis, consideran n inferencias A_1, A_2, \dots, A_n , cada una de las cuales con una probabilidad inicial P_1, P_2, \dots, P_n y arregladas en n' grupos mutuamente excluyentes.

Las primeras k inferencias están agrupadas en una sola inferencias $(A_1 \vee A_2 \vee \dots \vee A_k)$ con probabilidades P'_1 igual a $(P_1 + P_2 + \dots + P_k)$ y así sucesivamente hasta el grupo n' . La probabilidad de que A_1 sea la inferencia correcta dada la hipótesis original y la aseveración de que el grupo uno es el correcto $\frac{P_1}{P'_1}$ y similarmente para el resto de las inferencias de esta manera la función IF deberá satisfacer la siguiente relación de consistencia.

$$IF(P_1, P_2, \dots, P_n) = IF(P'_1, P'_2, \dots, P'_n) + P'_1 IF\left(\frac{P_1}{P'_1}, \dots, \frac{P_k}{P'_1}\right) + \dots + P'_n IF\left(\dots, \frac{P_n}{P'_n}\right) \quad (4.2)$$

Donde $IF(P'_1, P'_2, \dots, P'_n)$ es la información faltante para cada grupo y P'_1 es la probabilidad pesada del grupo 1, P'_2 del grupo 2 y así sucesivamente para todos los n grupos.

Esta relación establece que la información faltante total es la suma de la información necesaria para determinar el grupo correcto más la suma de las probabilidades pesadas de la información necesaria para determinar la inferencia final de ese grupo. Es decir, primero necesitamos información para determinar en que grupo se encuentra la inferencia correcta y una vez determinado éste, necesitamos más información para determinar cuál de las inferencias de ese grupo es la correcta.

La condición I nos permite trabajar con probabilidades que sean exclusivamente números racionales. Por lo tanto, nuestro problema ahora es determinar la forma $IF(P_1, P_2, \dots, P_n)$. Cuando las probabilidades están restringidas a ser números racionales, vamos a considerar el caso especial en que todas las inferencias son igualmente probables, con probabilidad $\frac{1}{N}$, donde N es el número de inferencias. Si además agrupamos las inferencias en n grupos con una probabilidad de $P_i = \frac{N}{m_i}$ cada grupo, la condición III establece que IF se puede expresar como.

$$IF\left(\frac{1}{N}, \dots, \frac{1}{N}\right) = IF(P_1, \dots, P_n) + P_1 IF\left(\frac{1}{m_1}, \dots, \frac{1}{m_1}\right) + \dots + P_n IF\left(\frac{1}{m_n}, \dots, \frac{1}{m_n}\right) \quad (4.3)$$

Para simplificar las ecuaciones vamos a introducir una abreviación, si tenemos n inferencias igualmente probables, es decir cada inferencia con una probabilidad de $\frac{1}{n}$ definimos una función $F(n)$.

$$F_{(n)} = IF\left(\frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n}\right) \quad (4.4)$$

De esta forma la ecuación (4.3) se transforma como

$$F(N) = IF(P_1, \dots, P_n) + \sum_{j=1}^n p_j F(m_j) \quad (4.5)$$

Necesitamos ahora determinar la forma de la función $F(n)$. Para ello consideramos un caso especial, supongamos que cada uno de los grupos tienen un mismo número de elementos m , es decir, $m_j = m$, tenemos entonces.

$$\sum_{j=1}^n P_j F(m_j) = \sum_{j=1}^n P_j F(m) = F(m) \sum_{j=1}^n P_j = F(m) \quad (4.6)$$

En este caso, la ecuación (4.3) es

$$F(nm) = F(n) + F(m) \quad (4.7)$$

La función que se sabe cumple esta condición es la función logaritmo:

$$F(n) = K \ln(n) \quad (4.8)$$

ya que IF debe ser una función monótonicamente creciente del entero positivo n , de acuerdo con la condición II, K debe ser escogida positiva.

Regresando al caso de la ecuación (4.5) podemos resolver para IF

$$IF(P_1, \dots, P_n) = F(N) - \sum_{j=1}^n P_j F(m_j) \quad (4.9)$$

$$= -\sum_{j=1}^n P_j [F_{(m_j)-F(N)}] \quad (4.10)$$

$$= -\sum_{j=1}^n P_j [K \ln m_j - K \ln N] \quad (4.11)$$

$$= -K \sum_{j=1}^n P_j \ln \left(\frac{m_j}{N} \right) \quad (4.12)$$

$$= -K \sum_{j=1}^n P_j \ln P_j \quad (4.13)$$

Finalmente se observa que la cantidad de información faltante de una distribución de probabilidad con probabilidades iguales P_j dadas ciertas inferencias exhaustivas y mutuamente exclusivas sobre la hipótesis, se expresa de la siguiente manera:

$$IF(P_1, \dots, P_n) = -K \sum_{j=1}^n P_j \ln P_j \quad (4.14)$$

Para puntualizar este desarrollo, es importante señalar que se puede mostrar formalmente que esta expresión matemática de IF es la única que cumple las condiciones impuestas [49].

4.5 Propiedades de la función IF

- 1.- La función nunca es negativa y es cero en los puntos inicial y final.
- 2.- Cualquier inferencia de probabilidades diferentes de cero o uno produce una contribución positiva a IF por lo que requerimos de información adicional.
- 3.- Si una inferencia es imposible para la hipótesis ($P_j = 0$) entonces ésta no contribuye al valor de la función IF, por lo que no necesitamos mas información para excluirlas.
- 4.- Si una inferencia es cierta para la hipótesis ($P_j = 1$) entonces esta no contribuye a la función IF, para este caso la condición de normalización obliga que el resto de las probabilidades sean cero por lo que el valor de IF es cero, por lo tanto no necesitamos información adicional para determinar la inferencia correcta, cero es el valor mínimo de la IF y ocurre cuando tenemos la certeza de cuál inferencia es la correcta.
- 5.- Para un número fijo de inferencias, la cantidad de información faltante de la distribución de probabilidades alcanza su valor máximo cuando todas las inferencias son igualmente probables que es cuando tenemos menos información

$$(IF)_{\max} = +K \ln n \quad (4.15)$$

Como conclusión de este desarrollo podemos decir lo siguiente: la función IF es la medida de la información faltante de una distribución de probabilidad dada en el sentido de que expresa cuantitativamente la cantidad de información que debe ser dada para determinar la inferencia correcta. Esta función depende solamente de la distribución de probabilidad inicial. La función IF mide la cantidad de información faltante, sin embargo, no dice nada acerca del tipo de información faltante.

4.6 Definiciones de Entropías Informacionales

De acuerdo con la ecuación (4.14) observamos que existe una gran similitud matemática de la función IF con la función termodinámica de entropía, por lo que a la información faltante se le llama entropía informacional, la forma matemática representa la forma funcional de la información faltante y puede ser aplicada a cualquier distribución de probabilidad.

Existe una gran variedad de distribuciones probabilísticas susceptibles de ser analizadas por medio de la teoría de la información, ello permite desarrollar diversas expresiones que cumplan con el axioma impuesto por la teoría, las definiciones de entropía que revisaremos son las que desarrollaron Shannon [43], Jaynes [50] y Kullback [51].

a) Entropía de Shannon

Los conceptos discutidos en la sección anterior fueron introducidos originalmente por Shannon [43], quien propone que debido a la similitud de la ecuación (4.14) con el concepto de entropía de la termodinámica estadística, es posible hacer una analogía directa entre estas dos expresiones, de esta manera, asigna el valor de la constante de Boltzmann, k , de la ecuación (4.14) (esto debido a la generalidad de la ecuación). En tal caso, la información faltante es llamada entropía de Shannon y se representa por la letra S :

$$S \equiv S(P_1, P_2, \dots, P_n) \equiv -k \sum_{j=1}^n P_j \ln P_j \quad (4.16)$$

Ecuación aplicable a cualquier distribución de probabilidades es decir es universal, este resultado puede ser relacionado directamente con algunas cantidades termodinámicas remplazando la entropía informacional por su equivalente S_{term} , evaluada en la distribución canónica, de hecho, esta es la razón de utilizar una notación similar, sin embargo, no todos los resultados de la teoría de la información pueden ser transcritos. Las dos cantidades S y S_{term} tienen mucho en común pero no son iguales, la función S es la más general ya que además es aplicable a sistemas fuera del equilibrio, para los cuales S_{term} ni siquiera está definida.

La generalización de este concepto para el caso de distribución de probabilidades es la densidad electrónica $\rho(r)$ la entropía de Shannon se expresa como:

$$S = - \int \rho(r) \ln \rho(r) dr. \quad (4.17)$$

La entropía informacional es la medida general de la información faltante, en el sentido de información adicional necesaria para lograr el óptimo estado de conocimiento acerca del sistema. En mecánica cuántica, este estado óptimo está limitado por los principios de la teoría y puede interpretarse en su lugar como el estado mecánico-cuántico correcto para describir al sistema.

El criterio II de asignación de probabilidades puede enunciarse en el caso de la entropía de Shannon de la siguiente manera: Si existe más de una distribución de probabilidades que satisfaga las restricciones impuestas por la teoría, la distribución correcta es la que maximiza a S , este criterio se le conoce como principio de entropía máxima y fue establecido por Jaynes. [50].

b) Entropía de Jaynes y Conjetura de Collins

225973

En el contexto de la química cuántica, las distribuciones de probabilidades de los electrones de un sistema están dadas a través de la densidad electrónica, esto permite que los conceptos de la teoría de la información sean directamente aplicables a sistemas químicos. Una de las aportaciones importantes en este campo ha sido la de Jaynes [50] quien deduce una expresión para S donde utiliza el formalismo de la matriz densidad de primer orden para obtener la densidad electrónica.

$$\gamma(1,1') = \sum_{j=1}^{\infty} n_j \psi_j(1) \psi_j^*(1') \quad (4.18)$$

Donde los valores propios n_j son los números de ocupación de los espín orbitales naturales ψ_j .

La matriz libre de espín es $\rho(r,r')$ y la llamada forma diagonal de ésta, $\rho(r)$, es la densidad de carga ordinaria, la cual, de acuerdo a la ecuación (4.18) puede ser escrita como.

$$\rho(r) = \sum_i |n_i \chi_i(r)|^2 \quad (4.19)$$

Donde n_i son los números de ocupación de los orbitales naturales χ_i .

De acuerdo con Jaynes, la entropía informacional puede ser calculada a través de la densidad electrónica como.

$$S = -Tr[\rho(r,r') \ln(r,r')] \quad (4.20)$$

La cual puede expresarse como

$$S = -\sum_{j=1}^{\infty} n_j \ln n_j \quad (4.21)$$

Esta expresión para S es conocida como entropía de Jaynes y se designa como S_j .

Collins [52] ha sugerido una interpretación física de la entropía informacional en conexión con las ecuaciones (4.20) y (4.21), proponiendo que S es proporcional al negativo de la energía de correlación.

La correlación electrónica está funcionalmente relacionada a los valores propios o números de ocupación n_j . Si la energía de correlación está definida como.

$$E_c = E_0 - E_{HF} \leq 0 \quad (4.22)$$

Donde E_0 es el valor exacto de la energía en el estado basal y E_{HF} es la energía Hartree Fock, su máximo es cero y corresponde a un estado de partículas independientes, tal estado está igualmente caracterizado por un valor de entropía de cero para la matriz densidad.

Collins propone una relación que involucra los valores propios de la energía y la entropía, conjetura que las propiedades de la entropía informacional S_j son además propiedades de la energía de correlación electrónica, de forma que se establece que

$$E_c = k \sum n_j \ln n_j = kS \quad (4.23)$$

donde k es una constante positiva a determinar que tienen unidades de energía.

La ecuación (4.23) es la unión deseable entre E_c y S_j y da una interpretación física de la entropía de una matriz densidad.

CAPÍTULO 5

Metodología

Los cálculos están divididos en dos partes, la primera parte corresponde al estudio energético, una vez optimizadas las estructuras, se procedió al análisis de entropías.

5.1 Conjuntos de base

Los cálculos moleculares en química cuántica fueron desarrollados como combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), los orbitales moleculares se forman de la combinación lineal de orbitales atómicos.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (5.1)$$

Donde ψ_i es el i-ésimo orbital molecular, $c_{\mu i}$ es el coeficiente de la combinación lineal, φ_{μ} es el μ -ésimo orbital atómico, y n es el número de orbitales atómicos. Los orbitales atómicos son solución de la ecuación de Hartree-Fock para un átomo, posteriormente el término orbital fue reemplazado por “Funciones de base”, anteriormente los orbitales tipo Slater (STO) fueron usados como funciones de base para el átomo de hidrógeno, ya que están descritos por funciones que dependen de coordenadas esféricas:

$$\phi_i(\zeta, n, l, m, r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (5.2)$$

Donde N es la constante de normalización, ζ es llamado exponente, r , θ y ϕ son las coordenadas esféricas y $Y_{l,m}$ corresponde a la parte del momento angular y los n , l , m , son los números cuánticos [53].

Desafortunadamente éstas funciones no son convenientes para cálculos que tienen integrales de más de dos electrones, por lo que se introducen los orbitales tipo gaussiano (GTO) y se aproximan las funciones sumando un número de orbitales GTO con diferentes exponentes y coeficientes. La utilización de orbitales GTO para representar STO proviene de cálculos con integrales que se calculan de manera más rápida que si se utilizaran los STO. Los GTO son también llamados (gaussianas cartesianas) y se expresan de la siguiente forma.

$$g(\alpha, l, m; x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (5.3)$$

Donde N es la contante de normalización, α es el exponente, x , y , z , son coordenadas cartesianas. En este caso, n , l , m , no son números cuánticos solo son simples exponentes de las coordenadas cartesianas.

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (5.4)$$

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

Los conjuntos de átomos de valencia compartida, como 3-21G y 6-31G tienen dos o más funciones de base por cada orbital de valencia, Los conjuntos de base doble-z, como el conjunto de Dunning-Huzinaga [54], construyen todos los orbitales moleculares a partir de combinaciones

lineales de dos funciones tipo Slater para cada tipo de orbital, en ambos casos la función tipo Slater se ajusta por medio de una combinación lineal de gaussianas.

Uno de los inconvenientes que tienen este tipo de funciones es el de estar centradas en los núcleos, limitando la descripción de la distribución electrónica internuclear. Los conjuntos de base de valencia compartida dan mayor flexibilidad en el tamaño pero no en la forma del orbital. Los conjuntos de base polarizada eliminan esta restricción ya que las funciones polarizadas son simplemente funciones que tiene valores grandes de momento angular requeridos para el estado basal, como es el caso de polarización adicional a orbitales tipo *d* de los átomos de la segunda fila de la tabla periódica y del tipo *f* a los metales de transición.

Las funciones difusas son funciones gaussianas que tienen exponentes con pequeños valores y la distancia del electrón al núcleo aumenta estas funciones son utilizadas en orbitales tipo *s*, *p* y son necesarias para describir sistemas con carga negativa, en estados excitados, sistemas con potencial de ionización pequeño.

5.2 Cálculos de Energías

En la primera parte del trabajo fue necesaria la optimización de las moléculas (reactivos, pre-reactivos, estados de transición, y productos de adición) para el 1-buteno, 2-buteno, isobuteno. La optimización de cada una de las estructuras conformacionales se realizó primero a nivel semiempírico utilizando PM3, para tener un menor gasto computacional y una primera aproximación de la geometría, teniendo esta optimización se procedió a un cálculo más sofisticado a nivel MP2 y UMP2 con la base 6-31G** para todos los sistemas.

Los mecanismos en este tipo de reacciones se llevan a cabo por radicales libres (a partir del complejo pre-reactivo). Por lo que la contaminación de espín en este tipo de moléculas se ve reflejada en una mala energía, para poder hacer frente a este problema se utilizan los métodos de capa abierta UMP2, teoría Moller-Plesset de segundo orden de corrección para sistemas de capa abierta, pues muestran energías que concuerdan mejor con los resultados experimentales.

Una vez obtenidos los estados de transición, se procedió a verificarlos mediante cálculos de frecuencias, teniendo una frecuencia imaginaria que corresponde a un punto de silla en la superficie de energía potencial posteriormente se visualizaron dichas estructuras con el programa Spartan.

Para verificar la coordenada de reacción que muestre un camino de reacción confiable se procedió a hacer cálculos de IRC en 1-buteno gauche (adición en carbono 1) cis y trans-2-buteno con 42 puntos a lo largo de la trayectoria de reacción.

Los cálculos a nivel QCISD se realizaron sólo para el conformero gauche del 1-buteno, tomando las geometrías optimizadas a nivel MP2 y UMP2 para los reactivos, pre-reactivos, estados de transición y productos de adición, estos cálculos tienen la finalidad de explorar el comportamiento de la densidad en estos sistemas (radicales).

5.3 Cálculos de Entropías

La función de onda obtenida del cálculo PMP2 y MP2 se utilizó para obtener los perfiles de entropía. Los perfiles de entropía se obtuvieron en dos etapas:

1.- En la primera etapa, el perfil de entropía se basa en los puntos estratégicos del mecanismo de reacción: reactivos, pre-reactivos, estados de transición y productos de adición para las principales conformaciones del 1-buteno 2-buteno.

2.- En la segunda parte, el perfil de entropía se basa en los puntos obtenidos a partir del cálculo IRC, cabe señalar que este análisis comprende sólo los conformeros correspondientes al 1-buteno gauche, cis y trans 2-buteno. Las entropías fueron calculadas con el programa de entropía [55].

5.4 Superficies de Energía Potencial y Caracterización de Estados de Transición

Para determinar la trayectoria del camino de reacción, hacemos uso del concepto de la superficie de energía potencial, la cual nos indica la variación de la energía en sistemas moleculares, esta variación se define en función de algunos cambios como son las rotaciones de enlace carbono carbono, los movimientos de twist, stretching y en general de todas sus coordenadas internas. La superficie de energía potencial refleja las diferentes estructuras de equilibrio o posiciones de mínima energía en la molécula y corresponden a mínimos en la superficie de energía potencial ya que se encuentran en la parte baja de los valles [56, 57, 58, 59].

Estos puntos de mínima energía también son conocidos como mínimos locales, los cuales pueden ser diferentes conformaciones o diferentes isómeros o reactivos y productos, los valles que contienen estructuras de equilibrio son separados por crestas, montañas y picos, para el caso de dos dimensiones estos picos representan máximos locales, que están definidos como un punto en la superficie de energía, en el cual la energía es un máximo a lo largo de dos direcciones perpendiculares y es un mínimo en el resto de la dirección independiente.

En general si encontramos un pico dentro de dos valles posiblemente encontramos un camino de reacción de baja energía.

El punto máximo de la energía potencial en la coordenada de reacción es el estado de transición o complejo activado y se trata de un punto de silla, que es un punto máximo sobre el camino de reacción de mínima energía, el estado de transición no corresponde a una estructura estable, la diferencia de energía entre el estado de transición y los reactivos es la barrera para la reacción. De manera general la superficie de energía potencial es una relación matemática que vincula la estructura molecular con la energía resultante.

Para todos los puntos estacionarios en la superficie de energía potencial,

$$\frac{\partial E}{\partial \xi_i} = 0 \quad i=1,2,\dots,3N-6 \quad (5.5)$$

La matriz de derivadas segundas

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \quad i, j=1,2,\dots,3N-6 \quad (5.6)$$

Los mínimos están caracterizados por:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i^2} \geq 0 \quad (5.7)$$

La caracterización de los estados de transición está dada por:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i^2} \geq 0 \quad (\text{para todas las coordenadas excepto } p) \quad (5.8)$$

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

Donde p se define como la segunda derivada parcial negativa en la coordenada de reacción

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

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_p^2} < 0 \quad (5.9)$$

Como se mencionó anteriormente la posición de los mínimos proporciona las estructuras de equilibrio de isómeros estables. Las estructuras de mínima energía se caracterizan por tener todas las frecuencias de vibración positivas, mientras que las estructuras de los estados de transición tienen frecuencias de vibración negativas (imaginarias).

5.5 Coordenadas de Reacción Intrínsecas

Los reactivos y productos están conectados por un camino de reacción descrito en la superficie de energía potencial. El punto de silla que define la trayectoria de los reactivos a los productos, muestra el camino de reacción, si descendemos del punto silla hacia los reactivos y los productos sabemos que es un camino único. La forma de la superficie de energía potencial depende del cambio en las coordenadas que describe la geometría, más que de una combinación en la longitud de enlaces, ángulos de enlace, ángulos diedros y coordenadas cartesianas que pueden representar alguna estructura, se puede definir una estructura con alguna de las combinaciones mencionadas anteriormente, sin embargo la energía de una molécula corresponde a una geometría particular que depende solamente de las posiciones relativas de los átomos y no en particular de la coordenada que el sistema emplea para especificar esta geometría [60, 61].

Es posible definir un camino de reacción intrínseco que es independiente de la coordenada del sistema, haciendo uso de la mecánica clásica, el movimiento clásico de una partícula que está en una superficie de energía dada es el mismo sin considerar como sea especificada la geometría. La coordenada de reacción intrínseca, es el camino de reacción trazado por la partícula clásica que le permite bajar lentamente del punto de silla hacia el mínimo de los reactivos, la ecuación clásica del movimiento es la coordenada cartesiana de la masa-peso ya que la masa efectiva por coordenada es la misma, y solamente el sistema de IRC coincide con el camino descendente del punto de silla al mínimo de los reactivos y productos, la coordenada de reacción intrínseca provee una descripción del progreso de una reacción.

CAPÍTULO 6

Resultados

El mecanismo de adición del radical OH en 1-buteno y 2-buteno e isobuteno se analizó primero por la vía energética y posteriormente con un análisis de entropías, la trayectoria de reacción comprende el análisis de reactivos, pre-reactivos, estados de transición y productos de adición. Como se mencionó en el Capítulo 1, el objetivo de este trabajo es analizar el mecanismo de adición en los butenos con la teoría de la información (entropía de Shannon), sin embargo, para poder aplicar esta teoría necesitamos tener un perfil energético confiable sobre el cual podamos comparar, analizar e interpretar el tipo de información que se obtiene de los perfiles de entropía, de aquí la gran importancia que tienen el estudio detallado de análisis de energía.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el estudio de energía y de entropía. La primera parte del trabajo se presentan las estructuras de mínima energía (reactivo, pre-reactivo, estados de transición y productos de adición) de la reacción de los diferentes conformeros del 1-buteno, 2-buteno e isobuteno a lo largo de la trayectoria de reacción, en las diferentes adiciones. Continuando el análisis de la energía se presentan los perfiles de energía, donde se resume de manera esquemática la trayectoria de reacción tomando los puntos estratégicos.

La segunda parte del trabajo corresponde al estudio de la entropía de Shannon, una vez obtenido el perfil de la energía se realizan los cálculos de

entropía para cada uno de los puntos estratégicos de la trayectoria de reacción, que culminan con los perfiles de la entropía.

Posteriormente, se presentan y se analizan los perfiles de energía obtenidos del cálculo IRC así como sus correspondientes perfiles de entropía en 1-buteno gauche y 2-buteno (cis, trans), de la misma manera se analizan los perfiles de energía y entropía para el método QCI, que tiene la finalidad de explorar la densidad (reflejada en la entropía) en este tipo de sistemas moleculares.

225973

De los resultados obtenidos con la entropía se analizan parámetros relacionados con ésta, tal es el caso de las distancias de enlace carbono oxígeno, distancias del doble enlace carbono carbono, en 1-buteno gauche, 2-buteno (cis y trans) así como también se muestra la correlación que entre distancias contra entropías. Además, se analizan las cargas (Mulliken) a lo largo de la trayectoria de reacción en el átomo de oxígeno y la polarizabilidad en el 1-buteno gauche y trans-2-buteno.

6.1 Análisis de Energía

Como anteriormente se mencionó el análisis de los mecanismos de reacción del 1-buteno, 2-buteno e isobuteno están divididos en dos etapas, energía y entropía. En esta sección empezaremos con el análisis energético, el cual tiene gran importancia debido a que permite validar datos obtenidos experimentalmente, como las energías de activación negativas. Además es importante tener un mecanismo y un perfil energético confiable para analizar la información que proporciona el perfil de entropía.

6.1.1 Optimización de Geometrías

Para el análisis de una trayectoria de reacción es indispensable la optimización de las estructuras de las diferentes especies a lo largo de la trayectoria de reacción, ya que por medio de la optimización se obtienen estructuras de mínima energía. Para esta trayectoria se optimizaron algunas de las estructuras a nivel semiempírico PM3 para tener una primera aproximación a la geometría. Posteriormente se optimizaron las estructuras a nivel MP2 y UMP2 tomando como base la experiencia de estudios teóricos realizados en propeno y tolueno.

A lo largo del capítulo se presentan las estructuras de mínima energía en 1-buteno, 2-buteno e isobuteno.

6.1.2 Optimización de estructuras del 1-Buteno

a) 1-buteno gauche reactivo y complejo pre-reactivo

El 1-buteno tiene diferentes estructuras conformacionales, estas estructuras están en función del ángulo diedro formado por los átomos de carbono. Para el caso de los reactivos, pre-reactivos, estados de transición y productos de adición las estructuras corresponden a los ángulos 0° , 180° y 120° (gauche) ésta última es una conformación fuera del plano, además, existe un complejo pre-reactivo común a cualquier conformación, esta estructura corresponde a la conformación gauche, que es la estructura de mínima energía en la Figura 6.1 se muestra la estructura del reactivo de mínima energía. La Figura 6.2 muestra la estructura del complejo pre-reactivo. Es importante señalar la orientación del hidrógeno al doble enlace, en esta estructura está a una distancia de 2.3 Å y un ángulo diedro formado por los cuatro carbonos de -124.25° .

b) 1-buteno gauche estados de transición

A diferencia del complejo pre-reactivo, existen varios estados de transición, debido a que en primer lugar hay dos tipos de adición: En carbonos centrales y en carbonos terminales, las Figuras 6.3 y 6.4 muestran las estructuras de mínima energía que corresponden a los estados de transición de la conformación gauche, cuya interacción oxígeno carbono terminal se da a una distancia de 2.05 Å y un ángulo diedro de 120.6° , mientras que en el carbono central se da a 2.08 Å con un ángulo de 150.58° .

c) 1-buteno gauche productos de adición

Los productos de adición del 1-buteno, corresponden a las adiciones en los carbonos terminales y centrales. Ésta última genera el producto de adición más estable, como se mencionó anteriormente, a pesar de que se analizaron diferentes estructuras conformacionales los productos de adición corresponden a la conformación gauche. La Figuras 6.5 muestra el

producto de adición en carbonos terminales con un ángulo diedro de 63.93° , mientras que la Figura 6.6 la adición en carbonos centrales tiene un ángulo de -179.08° .

d) Perfil de energía 1-buteno en sus diferentes conformaciones

Anteriormente se menciona que para el estudio de la trayectoria de reacción del 1-buteno se analizaron diferentes estructuras conformacionales (0° , 180° , 120° , respecto al diedro de los carbonos), la Figura 6.7 muestra el perfil energético del mecanismo de reacción, donde observamos lo siguiente: el reactivo de mínima energía corresponde a la conformación gauche, además existe un pre-reactivo común a cualquier estructura conformacional, los estados de transición son diferentes dependiendo del tipo de adición y del conformero, la estructura más estable corresponde a la adición en el carbono 2 a 120° . Finalmente se encontraron 2 productos de adición que corresponden a las adiciones en carbonos terminales y centrales, siendo esta ultima, la estructura del producto más estable teórica y experimentalmente.

Posteriormente, los estados de transición y el pre-reactivo se verificaron mediante cálculos de frecuencias, encontrando una frecuencia negativa en los estados de transición acorde con la teoría del estado de transición y frecuencias positivas para el complejo pre-reactivo.

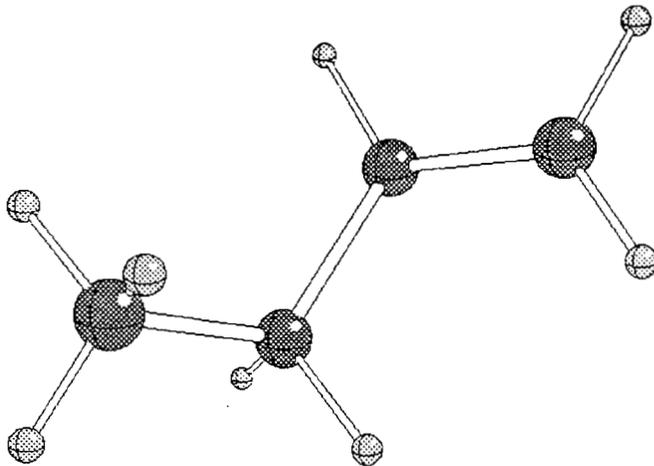


Figura 6.1 Estructura 1-Buteno gauche conformero de mínima energía.

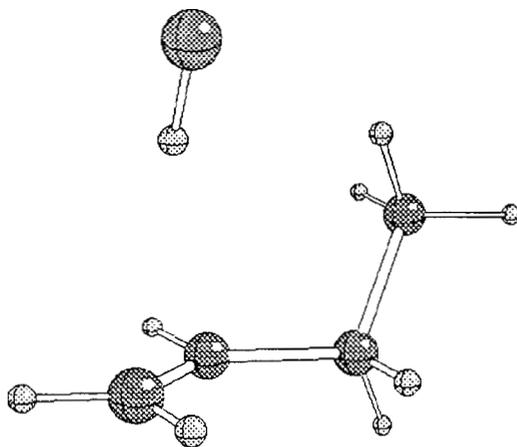


Figura 6.2 Estructura 1-Buteno gauche complejo pre-reactivo.

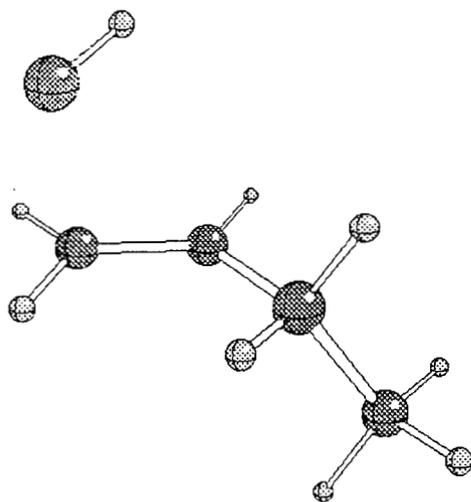


Figura 6.3 Estado de transición del 1-buteno gauche carbono terminal.

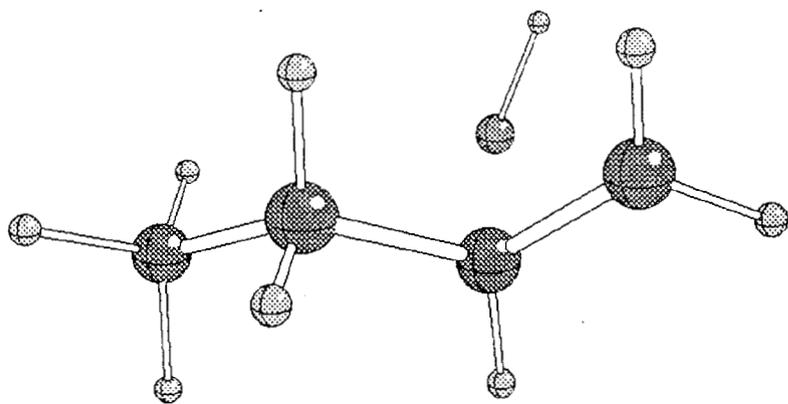


Figura 6.4 Estado de transición 1-buteno gauche carbono central.

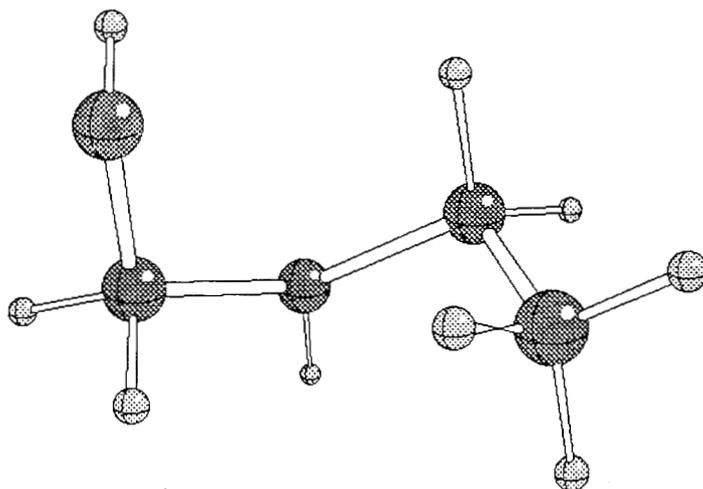


Figura 6.5 Producto de adición en carbono terminal radical 1-butanol.

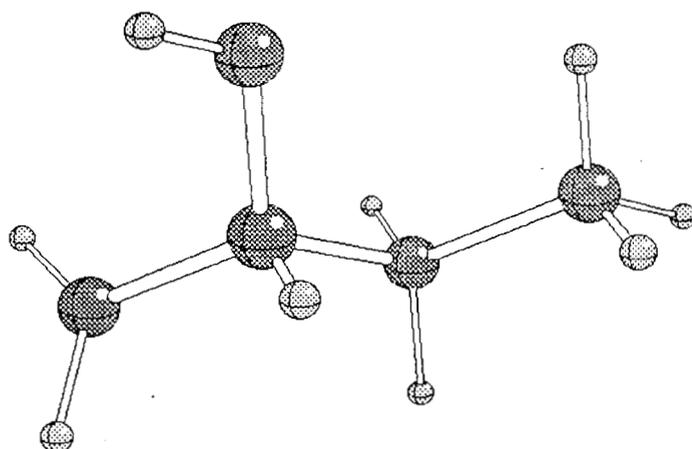


Figura 6.6 Producto de adición en carbono central radical 2-butanol.

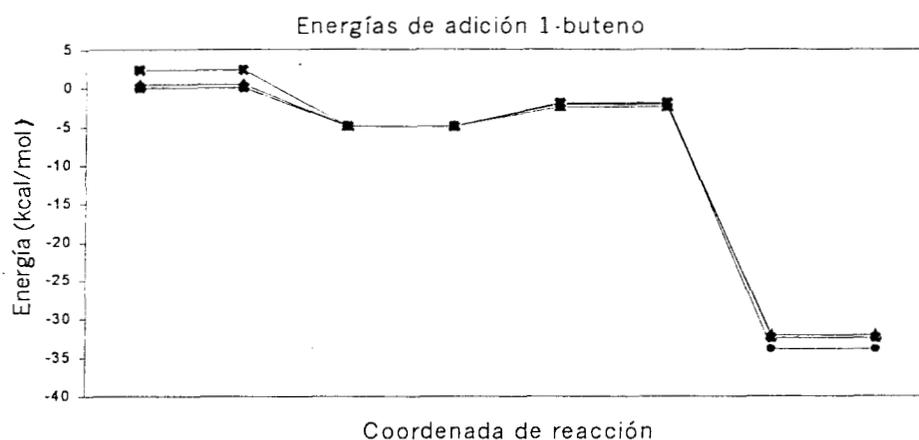


Figura 6.7 Perfil de energía para las distintas conformaciones del 1-buteno en la trayectoria de reacción (reactivo, pre-reactivo, estado de transición, productos de reacción), los círculos representan la conformación gauche adición en carbono central, los rombos la conformación a 180° que es la adición en carbono central y los cuadrados la conformación a 180° es la adición en carbono terminal.

6.1.3 Optimización de estructuras del isobuteno

a) Isobuteno reactivo y complejo pre-reactivo

El isobuteno también conocido como 2-metilpropeno, para esta estructura solamente hay un reactivo, la diferencia con el 1-buteno es que en esta estructura no hay confórmeros. En la Figura 6.8 se muestra la estructura del reactivo, el complejo pre-reactivo se observa en la Figura 6.9. Este complejo tiene el mismo comportamiento que el 1-buteno, propeno y tolueno (el hidrógeno apunta hacia el doble enlace a una distancia de 2.24 Å).

b) Isobuteno estados de transición

Esta estructura presenta un comportamiento parecido al 1-buteno debido a que hay competencia en la adición del radical OH en carbono central y terminal originando dos estados de transición. La interacción del oxígeno con el carbono más sustituido (central) se muestra en la Figura 6.10 donde la distancia oxígeno carbono es de 2.07 Å mientras que la Figura 6.11 muestra el estado de transición del oxígeno con el carbono terminal a una distancia de 2.06 Å.

c) Isobuteno productos de adición

Los productos de adición corresponden a las adiciones en carbonos centrales y terminales, el producto más estable es el del carbono central, este comportamiento fue observado en el 1-buteno, la Figura 6.12 muestra la adición en carbono terminal, la Figura 6.13 corresponde a la adición en carbono central.

d) Perfil de energía del isobuteno

Este perfil es similar al 1-buteno ya que hay un complejo pre-reactivo y dos estados de transición que corresponden a cada una de las adiciones, finalmente hay dos productos de adición, que en este caso, tal como en el 1-buteno, el producto más estable es en el carbono central Figura 6.14.

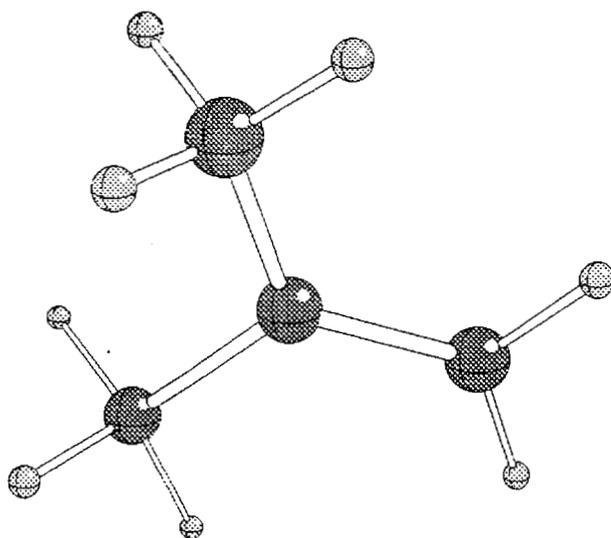


Figura 6.8 Estructura isobuteno.

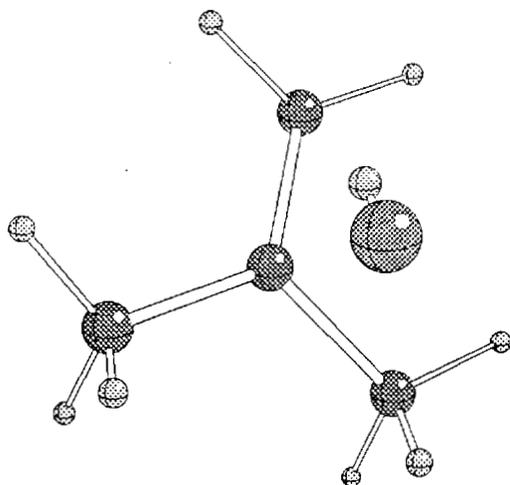


Figura 6.9 Estructura isobuteno complejo pre-reactivo.

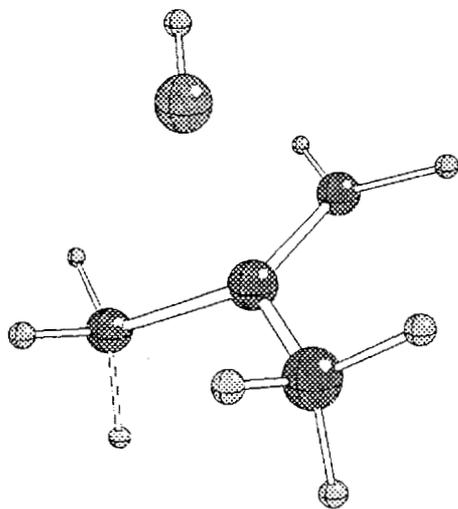


Figura 6.10 Estado de transición isobuteno carbono central.

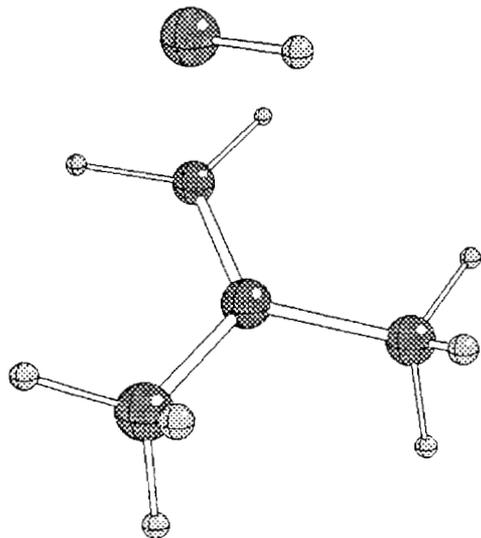


Figura 6.11 Estado de transición isobuteno carbono terminal.

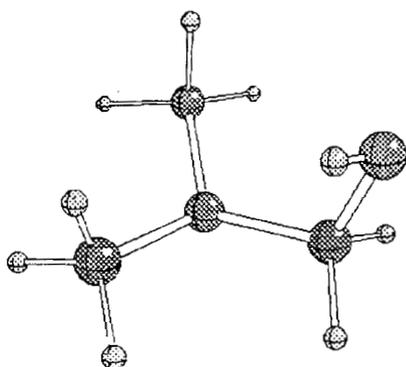


Figura 6.12 Producto de adición en carbono terminal radical Isobutanol.

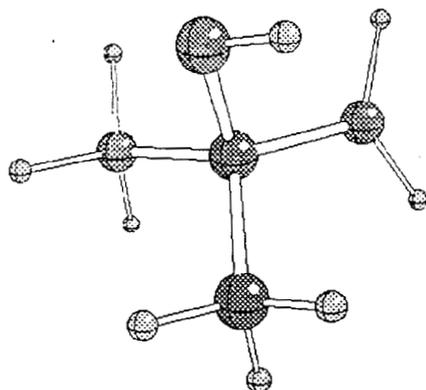


Figura 6.13 Producto de adición en carbono central radical Isobutanol.

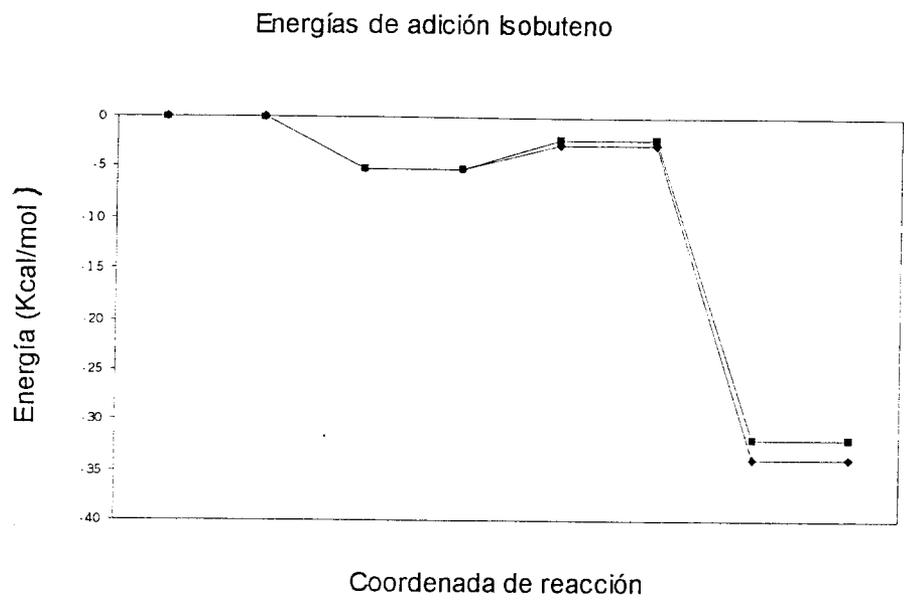


Figura 6.14 Perfil de energía de la adición del OH al isobuteno. La adición en el carbono terminal se indica con cuadrados y la adición en el carbono central se indica con rombos.

6.1.4 Optimización de estructuras del 2-buteno

a) 2-buteno (cis y trans) reactivo y complejo pre-reactivo

Para el 2-buteno, se analizó el mecanismo de reacción que inicia con dos estructuras el confórmero cis y trans Figura 6.15 y 6.16 respectivamente. La estructura trans para los reactivos es la de mínima energía. Por otro lado, existen dos complejos pre-reactivos la Figura 6.17 corresponde a la estructura cis con una distancia del hidrógeno al doble enlace es de 2.168 Å, para la conformación trans Figura 6.18 que es la estructura de mínima energía la distancia es de 2.24 Å.

b) Estados de transición

Para los estados de transición nuevamente la conformación trans es la de mínima energía Figura 6.20 con una distancia oxígeno carbono de 2.55 Å, la estructura cis para el estado de transición se muestra en la Figura 6.19 con una distancia de 2.5 Å, es importante mencionar que la estructura del pre-reactivos y estados de transición fueron verificados mediante cálculos de frecuencias.

c) Productos de adición

A pesar de que hay dos estructuras para los reactivos debido a las conformaciones cis y trans, se encontró solo un producto de adición, con una estructura parecida a la conformación trans, acorde con los resultados experimentales que reportan adiciones en la conformación trans. La Figura 6.21 y 6.22 muestra los productos de adición de la conformación cis ángulo diedro -68.288° y trans con un ángulo diedro -174.44° , respectivamente.

d) Perfil de energía 2-buteno

225973

Para el 2-buteno existen dos estructuras de reactivos y dos estructuras de complejos pre-reactivos que corresponden a cada una de las conformaciones (cis, trans). Como es de esperarse en los reactivos la conformación más estable es la trans, mientras que en los pre-reactivos se invierte el orden de estabilidad pues el complejo más estable es el cis2-buteno, para los estados de transición, la barrera más pequeña corresponde a la conformación más estable (trans) y hay un producto de adición.

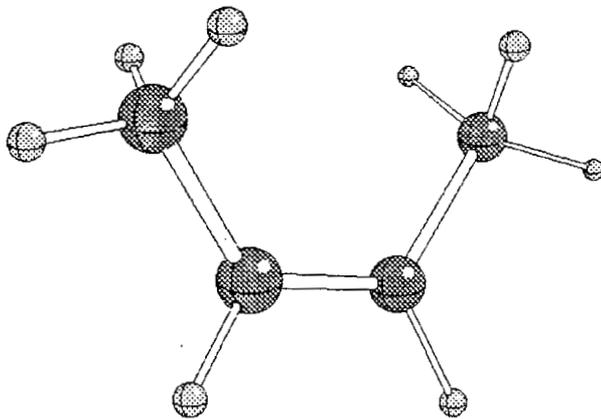


Figura 6.15 Estructura cis-2-buteno.

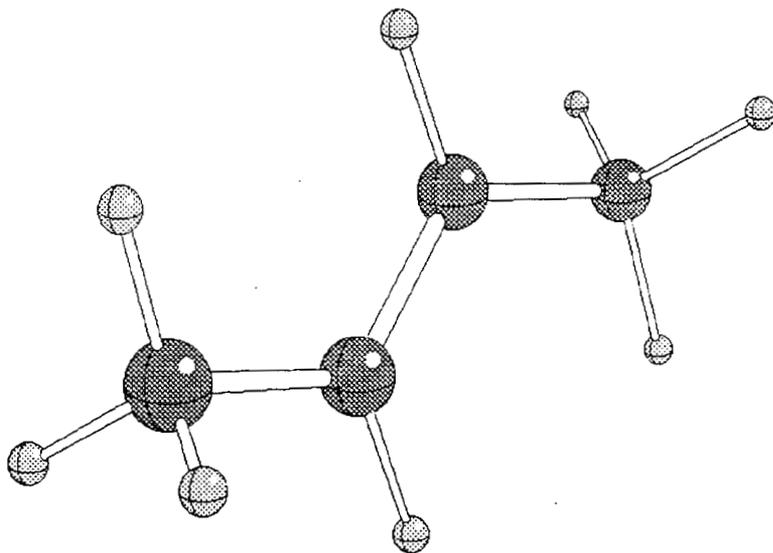


Figura 6.16 Estructura trans-2-buteno estructura de mínima energía.

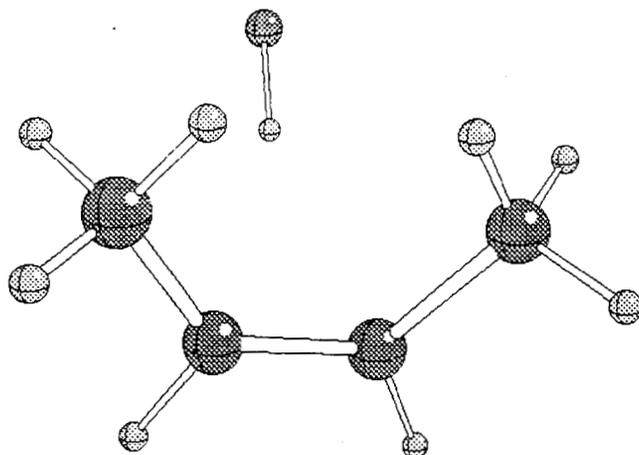


Figura 6.17 Estructura cis-2-buteno complejo pre-reactivo.

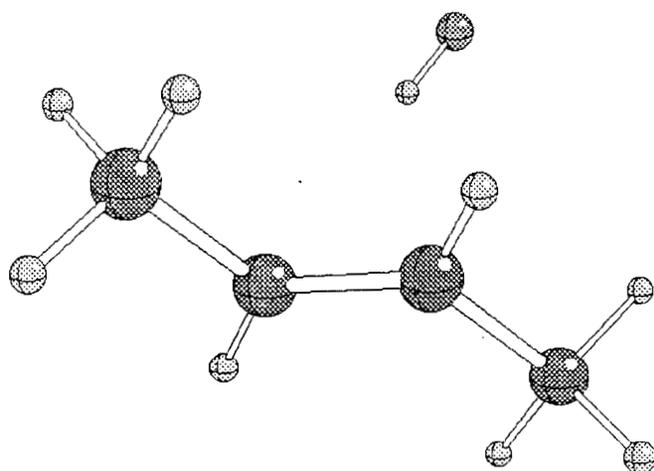


Figura 6.18 Estructura trans-2-buteno complejo pre-reactivo.

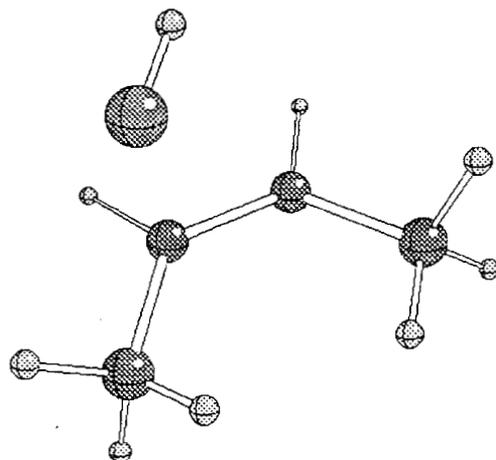


Figura 6.19 Estado de transición cis-2-buteno.

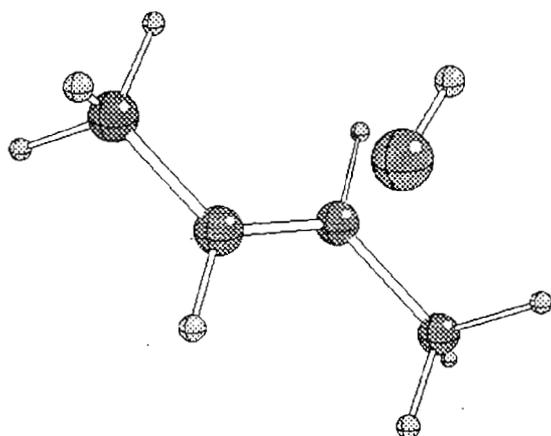


Figura 6.20 Estado de transición trans-2-buteno.

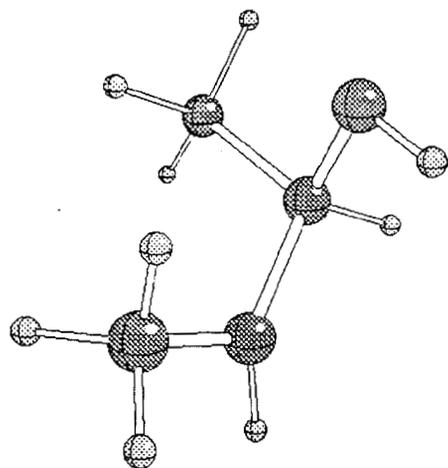


Figura 6.21 Producto de adición radical cis-2-butanol.

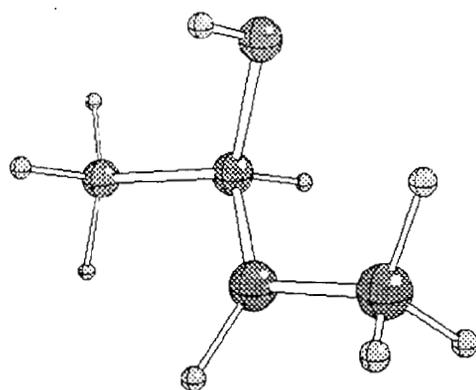


Figura 6.22 Producto de adición radical trans-2-butanol.

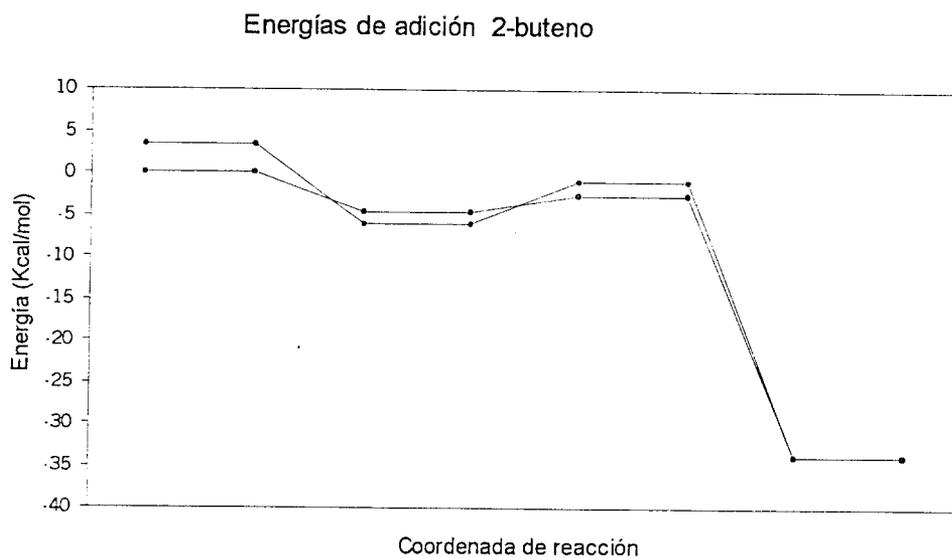


Figura 6.23 Perfil de energía de la adición del OH al 2-buteno. Los rombos indican la estructura cis-2-buteno y los cuadros la estructura trans-2-buteno.

6.1.5 Resumen de los perfiles energéticos

De acuerdo a los perfiles energéticos mostrados en las Figuras 6.7, 6.14, 6.23 del 1-buteno, isobuteno y 2-buteno respectivamente, observamos que contienen los puntos estratégicos de la trayectoria de reacción (reactivos, pre-reativos, estados de transición y productos de adición). En todos los casos hay energías de activación negativas, complejos pre-reativos y para las moléculas asimétricas (1-buteno e isobuteno) se favorece la adición en el carbono central, todo esto corrobora las evidencias experimentales y son acordes con los resultados teóricos del eteno, propeno y tolueno ya que en el caso del complejo pre-reativo el hidrógeno se orienta hacia el doble enlace. Sin embargo existen algunas pequeñas diferencias en los perfiles que serán mencionadas posteriormente.

Para el 1-buteno se analizaron diferentes estructuras conformacionales (0° , 180° , 117° , respecto al ángulo diedro de los carbonos). El perfil energético muestra que la estructura de mínima energía corresponde a la conformación gauche. Para el caso de los pre-reativos, existe una estructura que es independiente de la estructura conformacional del reactivo, los estados de transición son diferentes dependiendo del tipo de adición (la más estable corresponde al carbono dos en 0°), para el pre-reativo y los estados de transición se verificaron mediante cálculos de frecuencias, encontrando todas las frecuencias positivas para el complejo pre-reativo y una frecuencia negativa para los estados de transición, finalmente se encontraron dos productos de adición que corresponden a las adiciones en carbonos uno y dos donde la estructura más estable es la gauche adición en carbono dos.

Para el 2-buteno el perfil energético muestra la estructura de mínima energía que corresponde a la estructura trans, hay dos complejos pre-reativos la conformación cis corresponde a la estructura de mínima energía, sin embargo para los estados de transición nuevamente la conformación trans es la de mínima energía. Es importante mencionar que los pre-reativos y estados de transición fueron verificados mediante cálculos de frecuencias, por último en este caso solo se encontró un producto de adición.

El perfil energético del isobuteno muestra una sola estructura debido a su geometría, además, por ser una molécula asimétrica hay competencia en la

adición en carbono terminal y central dando como resultado dos estados de transición y dos productos de adición, en ambos casos las estructuras de mínima energía corresponde al carbono central. Finalmente la Tabla 6.1 muestra las energías correspondientes a cada estructura.

Sistema	Reactivo	Pre-reactivo	TS (central)	TS (terminal)	Producto (central)	Producto (terminal)
1-buteno gauche						
Energía MP2	-156.6859791					
Energía PMP2		-232.2274372	-232.2226633	-232.2226742	-232.2734962	-232.2712861
Isobuteno						
Energía MP2	-156.6919					
Energía PMP2		-232.2335219	-232.2297543	-232.22887	-232.2796287	-232.276478
Cis-2-buteno						
Energía MP2	-156.685833					
Energía PMP2		-232.2289943	-232.2256226		-232.277971	
Trans-2-buteno						
Energía MP2	-156.690392					
Energía PMP2		-232.2312006		-232.2283295		-232.2778632
OH						
Energía MP2	-75.5320851					
Energía PMP2	-75.5335707					

Tabla 6.1 Energías (hartrees) de los conformeros del buteno a lo largo de la trayectoria de reacción.

6.2 Análisis de Entropía

En la primera parte del trabajo analizamos los puntos estratégicos del camino de reacción, ahora teniendo un perfil energético confiable se analizan las trayectorias de reacción con la Teoría de la Información. La comparación de los perfiles de energía y de entropía, nos permite determinar si es posible utilizar la entropía informacional para caracterizar estas trayectorias de reacción.

El estudio de la entropía de Shannon en la reacción del 1-buteno gauche y 2-buteno esta dividido en dos partes: en la primera parte se analiza la entropía siguiendo los puntos estratégicos de la trayectoria energética. En la segunda parte se analiza la entropía siguiendo los puntos descritos por el método IRC.

6.2.1 Perfiles de entropía 1-buteno y 2-buteno

La primera parte del estudio de entropía corresponde sólo a los puntos descritos en los perfiles de energía (un punto para cada etapa de la trayectoria de la reacción) del 1-buteno (0° , 180° , gauche) y 2-buteno (cis y trans). Al comparar los perfiles de energía Figura 6.24 y de entropía Figura 6.25 del 1-buteno, se observa que no existe una relación entre ambos, como se mencionó anteriormente el perfil de energía contiene los puntos de mayor importancia (reactivo, pre-reactivo, estados de transición y productos de adición). Para obtener el perfil de entropía se siguió la trayectoria descrita por la energía sólo que con cálculos de entropía. Sin embargo, el perfil de entropía tiene un comportamiento decreciente que no refleje estructuras a lo largo de la trayectoria. Si analizamos detalladamente los puntos del perfil de entropía encontramos que los dos primeros puntos corresponden a los reactivos y los dos últimos corresponden a los productos de adición, para la parte intermedia no hay estructura (pre-reactivos, estados de transición), por lo tanto no hay correspondencia con el perfil de energía pues la energía muestra claramente las estructuras claves en esta trayectoria (pre-reactivo y estado de transición). De la misma manera se procedió para obtener el perfil del 2-buteno Figura 6.26 correspondiente a la energía y Figura 6.27 en la entropía, obteniendo los mismos resultados que en el 1-buteno.

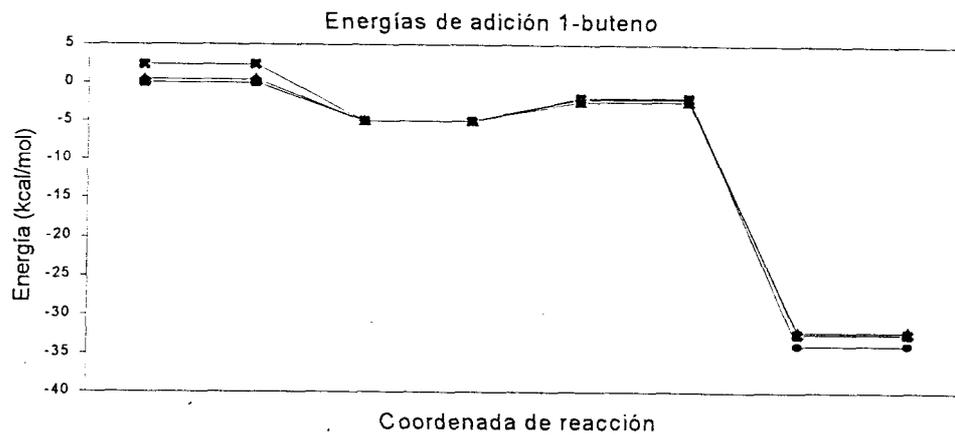
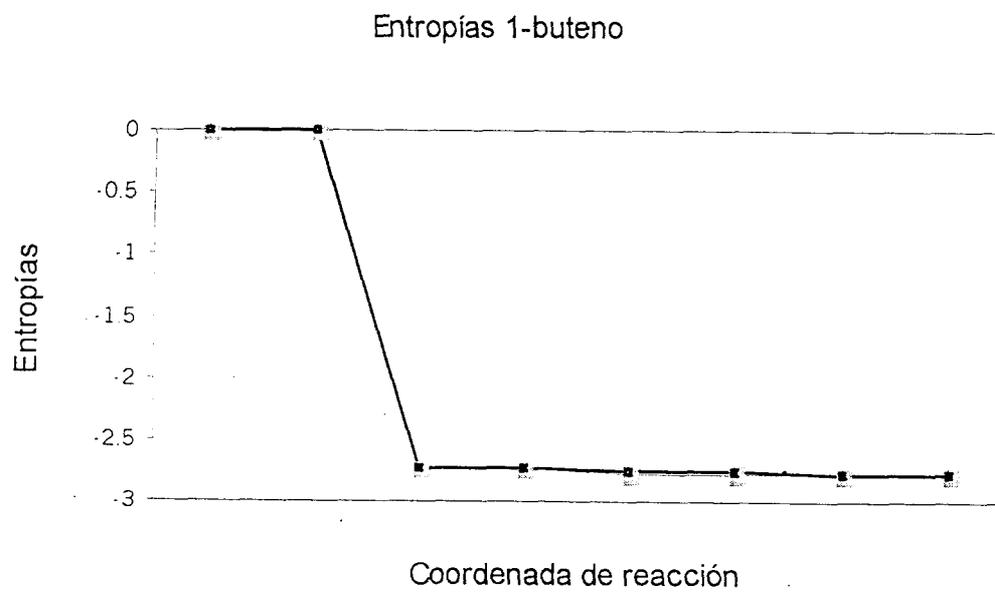


Figura 6.24 Perfil de energía 1-buteno.



6.25 Perfil de entropía 1-buteno.

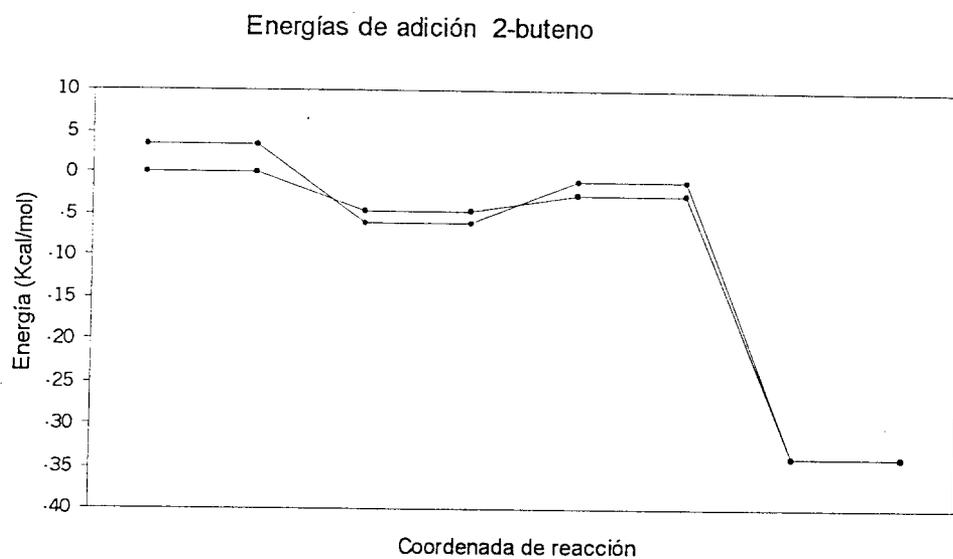


Figura 6.26 Perfil de energía 2-buteno.

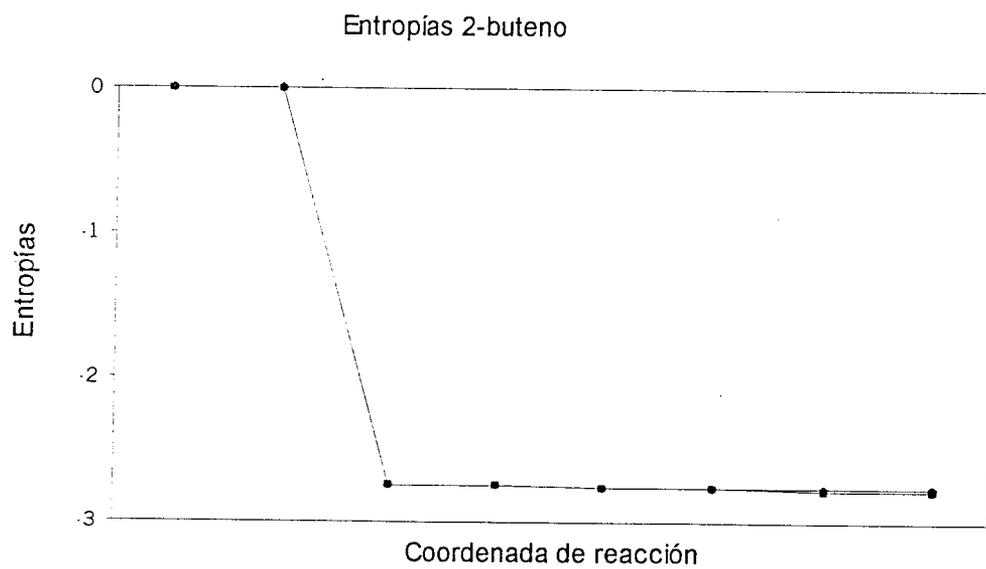


Figura 6.27 Perfil de entropía 2-buteno.

6.2.2 Análisis de los perfiles de entropía del 1-buteno gauche y 2-buteno

Como no se observó estructura en los anteriores perfiles se decidió analizar el 1-buteno gauche que es la conformación de mínima energía y el 2-buteno. Como los cambios en la entropía son muy pequeños en la parte intermedia (pre-reactivos, estados de transición y productos de adición) se eliminó la parte de los reactivos en el perfil de energía Figura 6.28 y entropía Figura 6.29 del 1-buteno gauche y para el 2-buteno el perfil de energía Figura 6.30 y entropía Figura 6.31. Al comparar los perfiles de energía y entropía se observó lo siguiente: después de eliminar la parte correspondiente a los reactivos la escala disminuyó y se apreció cierta estructura, en la cual los valores más grandes de entropía indican que la densidad de carga del sistema está más deslocalizada, en cambio los valores pequeños indican que la densidad de carga está más localizada (entropía de Shannon).

Las Figuras 6.29 y 6.31 indican que el punto de mayor entropía (deslocalización) corresponde al pre-reactivo, el estado de transición (parte intermedia de la gráfica) es la parte central en la reacción, ya que en esta parte se rompen y se forman enlaces, el valor de entropía es intermedio entre pre-reactivos y productos, la densidad de carga está empezando a localizarse, finalmente, los productos tienen entropías pequeñas (parte baja del escalón), con una mayor localización de la densidad, con este estudio quedan muchas interrogantes acerca de la efectividad de la entropía para describir este tipo de reacciones. Con estos perfiles no podemos saber que tan buena es la entropía para caracterizar trayectorias de reacción. Existen dos factores que son determinantes en este estudio: primero el escaso número de puntos en la trayectoria de reacción, recordando que para obtener los perfiles de energía se siguió la misma metodología utilizada en las trayectorias de reacción del propeno y tolueno (Capítulo 2), estos perfiles se obtienen con los puntos estratégicos a lo largo de la trayectoria de reacción, y no se consideran otros puntos a lo largo de la trayectoria, siendo una desventaja para el análisis entrópico. La entropía es un concepto nuevo con poca aplicación en trayectorias de reacción, con la información obtenida en estos perfiles es difícil determinar si realmente la entropía sirve para caracterizar un mecanismo de reacción. Otro factor, es la mala calidad de la densidad ya que no es acorde al método, de esto se hablará posteriormente.

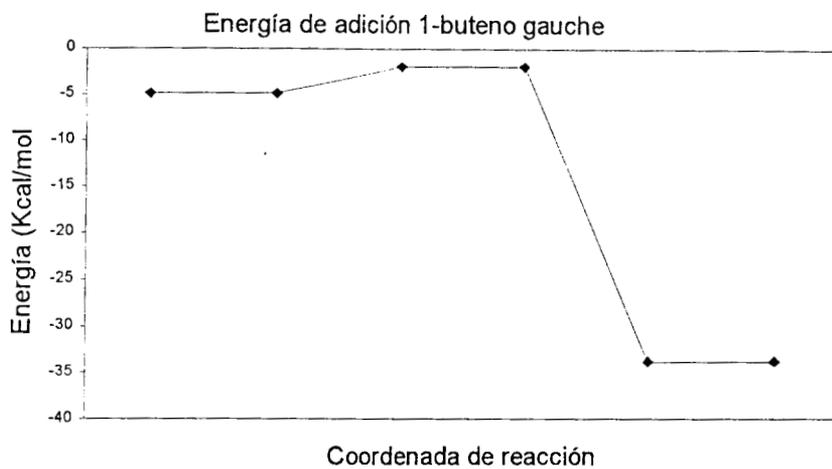


Figura 6.28 Perfil de energía 1-buteno gauche sin reactivo.

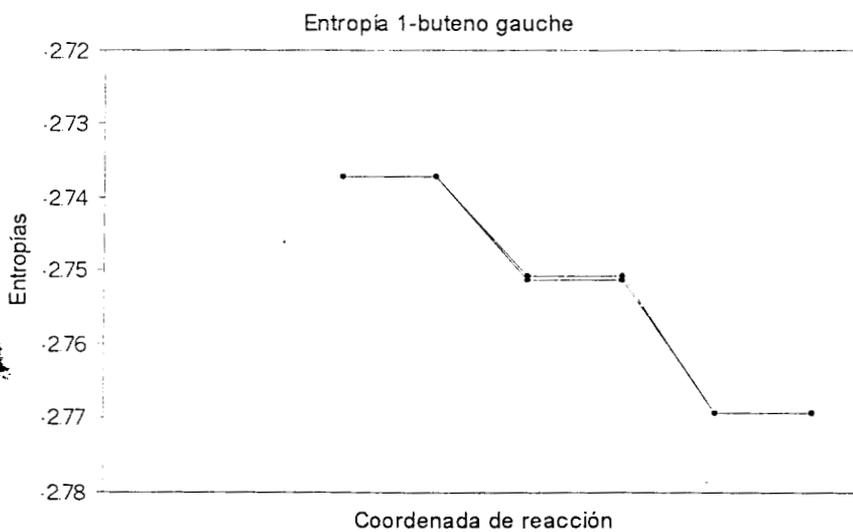


Figura 6.29 Perfil de entropía 1-buteno gauche sin reactivos.

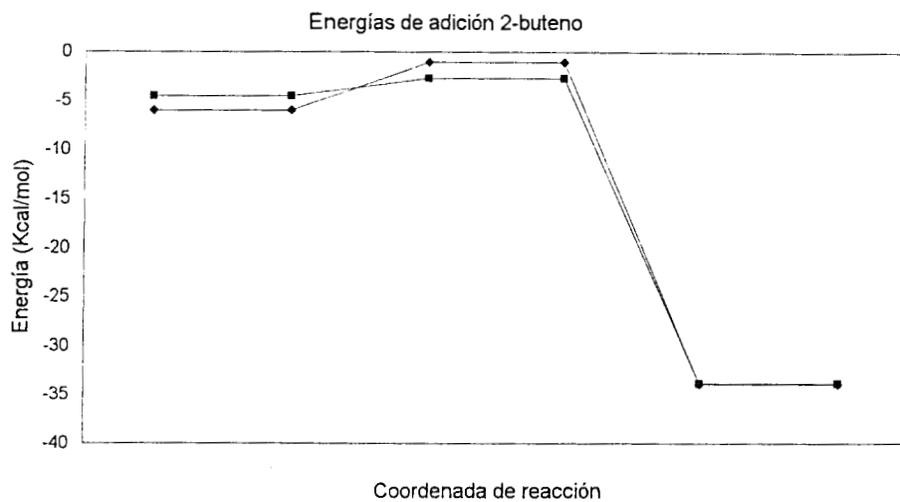


Figura 6.30 Perfil de energía 2-buteno sin reactivos.

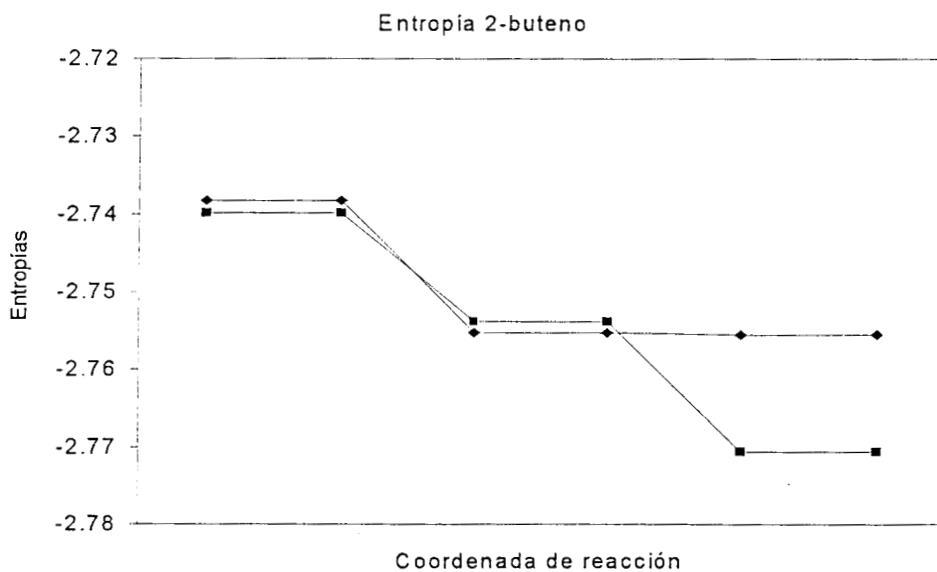


Figura 6.31 Perfil de entropía 2-buteno sin reactivo.

6.2.3 Análisis de la trayectoria de reacción del 1-buteno gauche a nivel QCISD

Otro aspecto que se estudió en este tipo de reacciones fue la calidad de la densidad y encontramos que la densidad que se obtiene para cualquier método es a nivel MP2, entonces, la densidad que se obtiene de los métodos proyectados (sistemas con radicales) no corresponde con el método UMP2, este es un gran problema ya que la calidad de la densidad dificulta el análisis de la entropía.

Al existir el problema con la densidad ya que los métodos a nivel MP2 y UMP2 no son adecuados para describir la trayectoria de reacción con entropías, se analizó el mecanismo de reacción a otros niveles de cálculo, con la finalidad de que el método sea acorde con la densidad que se obtiene. La trayectoria de reacción analizada corresponde al 1-buteno gauche a nivel QCISD Figura 6.32 el análisis de este perfil tanto en la energía como en la entropía, muestra algunos aspectos importantes:

- 1.- El perfil de energía se modifica pues el estado de transición queda por encima de los reactivos, como consecuencia la energía de activación queda positiva, lo cual no corresponde con este tipo de reacciones.

- 2.- A pesar de ser un cálculo a un mejor nivel, debido a las excitaciones se tiene un mejor tratamiento del espín, pero la barrera de activación queda por encima de los reactivos dando como consecuencia energías de activación positivas. La diferencia en la energía se atribuye a que en este tipo de cálculos no existe un tratamiento adecuado para la contaminación de espín (proyecciones) como los métodos proyectados (PMP2). Es importante mencionar que en este tipo de sistemas (radicales) la contaminación de espín tiene una gran importancia pues afecta la calidad de la función de onda obtenida.

- 3.- El perfil de entropía Figura 6.33, que se obtiene de la densidad calculada con QCISD, tiene el mismo comportamiento que en los perfiles anteriores (1-buteno y 2-buteno) además, sigue la misma tendencia, es decir, presenta un comportamiento decreciente tal como lo observado a nivel MP2 y UMP2.

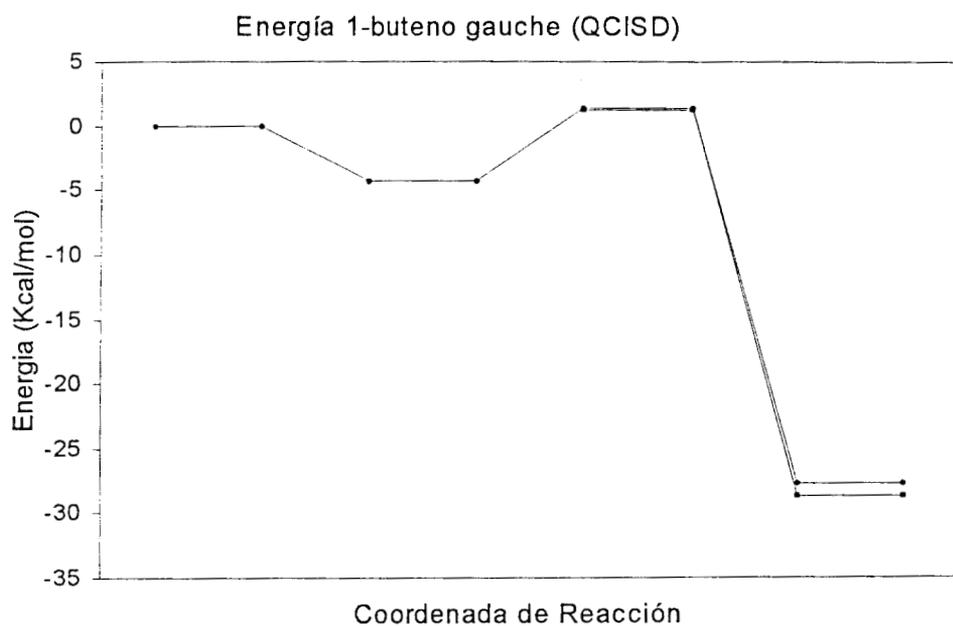


Figura 6.32 Perfil de energía 1-buteno gauche a nivel QCISD.

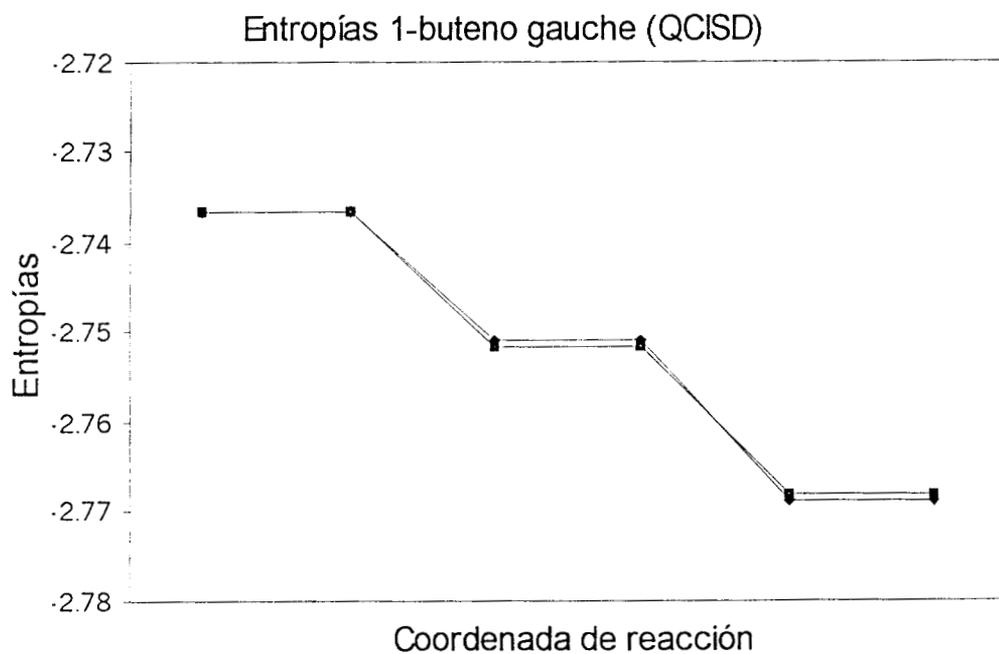


Figura 6.33 Perfil de entropía 1-buteno gauche a nivel QCISD.

6.2.4 Análisis del Método de Coordenadas de Reacción Intrínsecas

Se realizan cálculos con IRC para verificar la coordenada de reacción. Los resultados obtenidos en 1-buteno gauche, trans-2-buteno y cis-2-buteno corresponden a la coordenada de reacción ya que el estado de transición conecta reactivos y productos, sin embargo en este perfil no se encontró el complejo pre-reactivo, para obtenerlo se optimizó de manera independiente el último punto, encontrando la estructura del pre-reactivo (cercano a los reactivos, este cálculo no es parte del IRC).

Otro motivo para utilizar el método IRC es analizar la superficie de energía potencial con una mayor cantidad de puntos. Para el cálculo IRC se analizaron cuarenta puntos a lo largo de la trayectoria de reacción, para los tres mecanismos de reacción (1-buteno, cis y trans 2-buteno), en los tres casos se tiene el mismo resultado, el método IRC no detecta el complejo pre-reactivo.

Los perfiles de reacción son asimétricos respecto al estado de transición, el tamaño del paso que toma el cálculo IRC es pequeño y constante, los reactivos, estados de transición y productos de adición se mencionan detalladamente en cada uno de los perfiles energéticos obtenidos a partir del cálculo IRC.

a) Perfil energético IRC 1-buteno gauche (adición en carbono terminal)

De acuerdo al perfil de reacción descrito por el método IRC en la Figura 6.34 la energía de los reactivos se localiza en el punto 1, el estado de transición en el 13 y los productos de adición en el punto 40.

b) Perfil energético IRC trans-2-buteno

En el perfil de de reacción del trans-2-buteno Figura 6.35 muestra que la energía de los reactivos se localiza en el punto 3, el estado de transición en el punto 11 y los productos de adición en el punto 40.

c) Perfil energético IRC cis-2-buteno

En el perfil de reacción del cis-2-buteno Figura 6.36 muestra que la energía de los reactivos se localizan en el punto 3, el estado de transición en el punto 11 y los productos de adición en el punto 40.

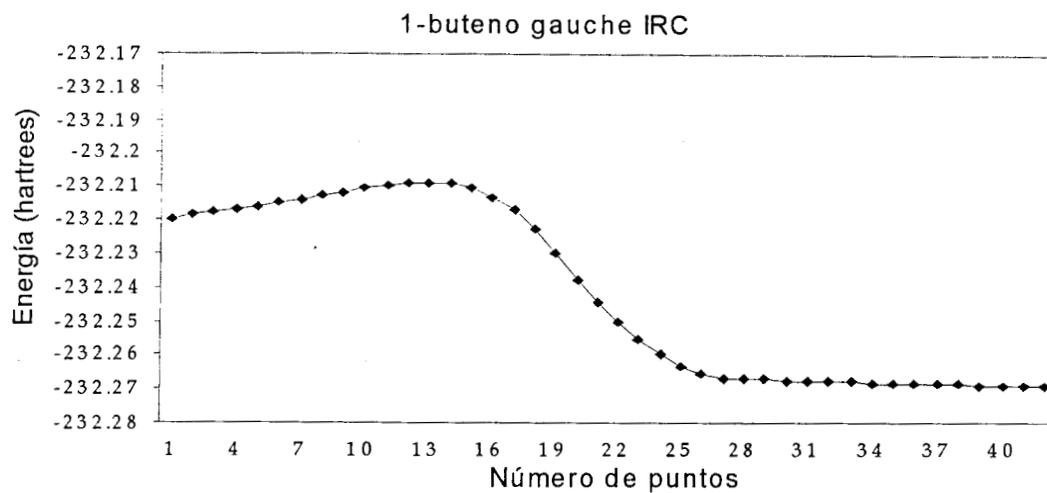


Figura 6.34 Perfil de energía 1-buteno gauche IRC.

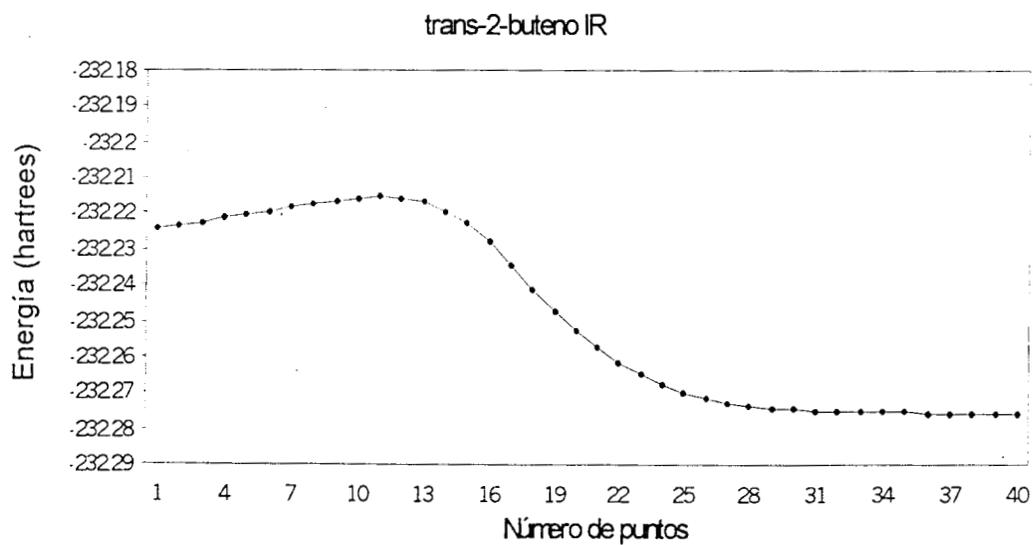


Figura 6.35 Perfil de energía trans-2-buteno IRC.

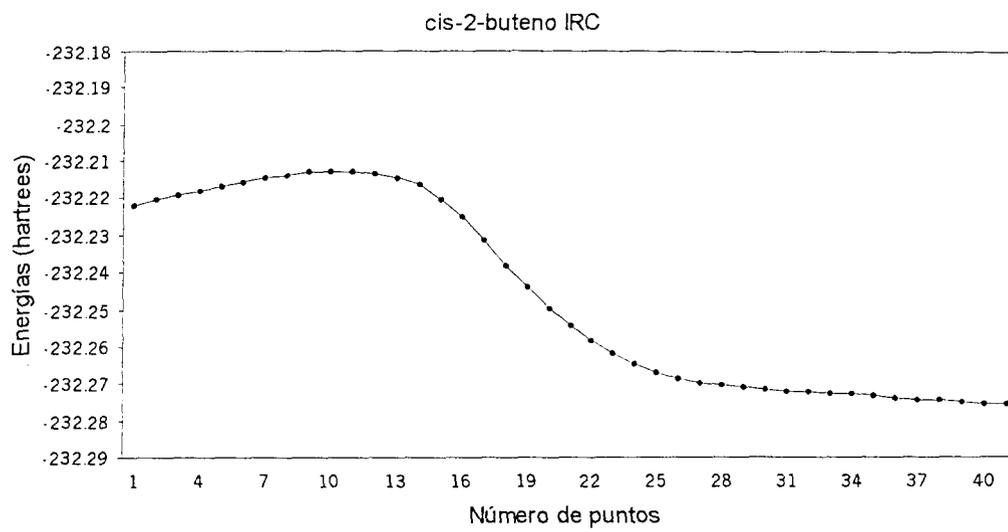


Figura 6.36 Perfil de energía cis-2-buteno IRC.

6.2.5 Perfiles de entropía analizando las trayectorias de reacción descrita por el IRC

Teniendo la trayectoria obtenida del IRC se procedió a tomar quince puntos de un total de 42, la decisión de tomar esta cantidad de puntos se debe en gran parte a que el cálculo de entropía es muy costoso, computacionalmente hablando, además, creemos que debido a la cercanía entre los puntos, el tomar puntos cercanos a los reactivos, estados de transición y productos de adición nos dan una buena descripción del sistema.

Los perfiles de entropía del 1-buteno gauche, trans y cis 2-buteno muestran un cambio en la descripción de estos sistemas, consecuencia del aumento en el número de puntos a lo largo de la trayectoria de reacción, ahora la trayectoria de reactivos a productos sigue una tendencia decreciente aunque más suave, las regiones donde hay pequeñas inflexiones a lo largo de las trayectorias de reacción guardan una estrecha relación con los estados de transición. Estos nuevos perfiles de entropía aunque no muestran de manera clara los estados de transición, permiten determinar estructuras que se explican en el concepto de la entropía de Shannon.

Los puntos en este perfil muestran la localización y deslocalización de la carga como en los perfiles anteriores, según la entropía de Shannon los puntos máximos corresponden a distribuciones deslocalizadas en este caso son los sistemas no enlazados (reactivos), los valores mínimos de entropía representan sistemas electrónicos localizados (productos) y la entropía indica que la densidad de carga está muy localizada en alguna región (probablemente en el carbono que tiene el radical) lo cual es correcto, ya que el producto de adición genera un radical. Para el estado de transición la entropía es intermedia entre reactivos y productos, en esta región existe cierta localización de la carga debido a la ruptura y formación de nuevos enlaces, analizando cada uno de los perfiles entrópicos tenemos lo siguientes:

a) La Figura 6.37 corresponde al perfil de entropía 1-buteno gauche, los reactivos se localizan en el punto 1, el estado de transición corresponde al punto 6, en esta región se nota un cambio muy sutil ya que los puntos que preceden al estado de transición (punto 4 y 5) marcan un cambio. En el perfil de energía IRC Figura 6.34 el estado de transición se ubica en el

punto 13, sin embargo, éste punto no representa ningún cambio a lo largo de la trayectoria de reacción, finalmente el producto de adición se localiza en el punto 16.

b) La Figura 6.38 corresponde al perfil de entropía trans-2-buteno, los reactivos se localizan en el punto 2, el estado de transición corresponde al punto 6 que se encuentra como un mínimo local, sin embargo, en el perfil de energía IRC Figura 6.35 el punto correspondiente al estado de transición es el punto 13, el cual no representa cambio a lo largo de la trayectoria de reacción. El producto de adición se localiza en el punto 16.

c) La Figura 6.39 muestra el perfil de entropía del cis-2-buteno, la posición del reactivo corresponde al punto 1, el punto 5 corresponde al estado de transición, de la misma manera que los perfiles entrópicos mostrados anteriormente, la zona del estado de transición está caracterizada por ser el punto que precede a un pequeño máximo local, al comparar el perfil de entropía con el perfil de energía IRC Figura 6.36 observamos que este perfil no refleja algún cambio en el estado de transición punto 11, finalmente los productos de adición corresponden al punto 13.

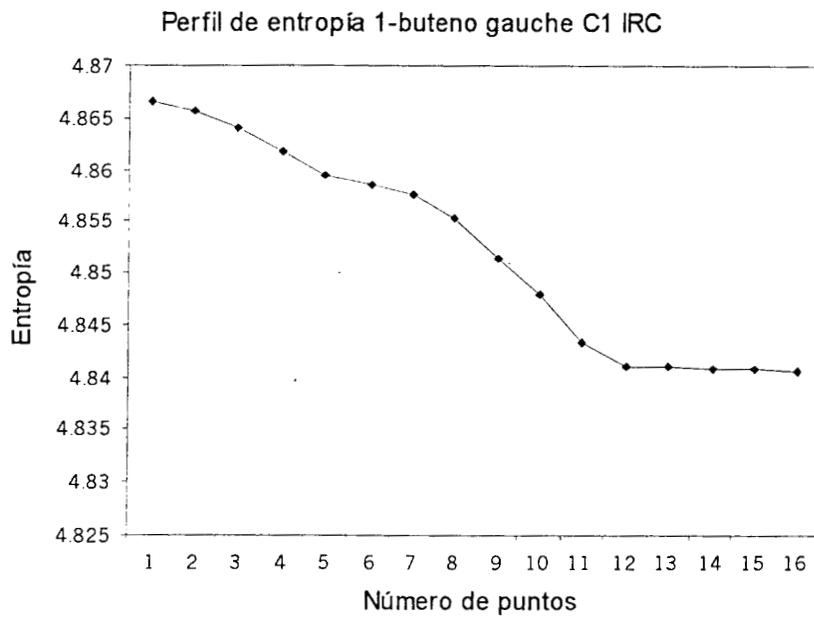


Figura 6.37 Perfil de entropía 1-buteno gauche IRC.

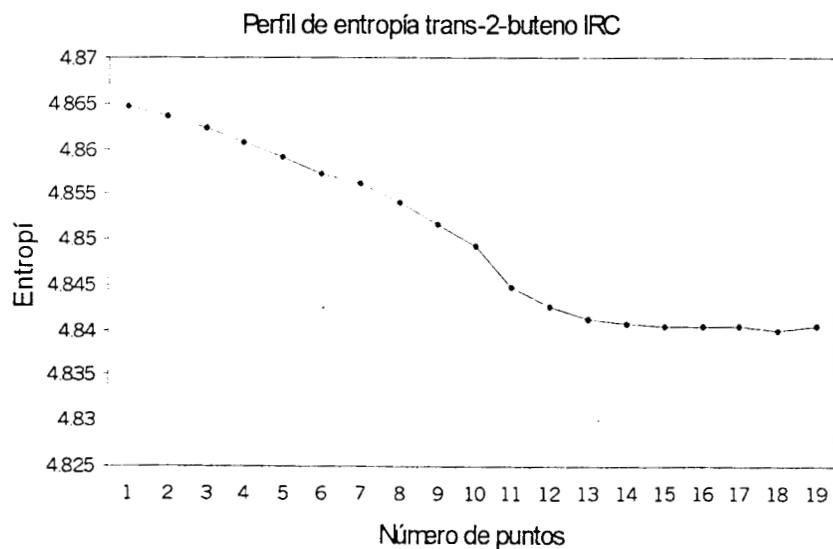


Figura 6.38 Perfil de entropía trans-2-buteno IRC.

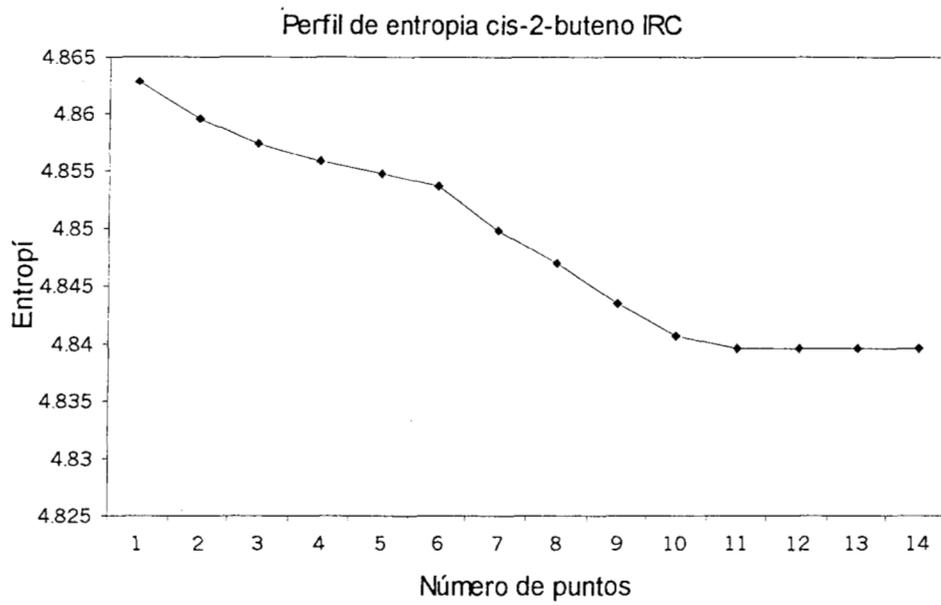


Figura 6.39 Perfil de entropía cis-2-buteno IRC.

6.2.6 Análisis de los parámetros geométricos

Para tener otra evidencia de que la entropía proporciona información relacionada con los cambios químicos (densidad) a lo largo de la trayectoria de reacción, es necesario analizar parámetros geométricos susceptibles a los cambios en la densidad electrónica. Se analizaron distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros, dentro de los parámetros que se analizaron se tomo en cuenta la variación en la distancia de enlace de los átomos relacionados directamente con la ruptura y formación de enlaces. Las gráficas de la distancia oxígeno carbono en 1-buteno gauche Figura 6.40, trans-2-buteno Figura 6.41 y cis-2-buteno Figura 6.42 muestran un comportamiento parecido a los perfiles de entropía ya que la distancia entre el radical hidroxilo y el carbono de la adición es grande en los reactivos y disminuye al aumentar la interacción.

Para saber que tan buena es la relación entre la entropía y las distancias, correlacionamos ambos parámetros mediante el método de mínimos cuadrados. Las gráficas de entropía contra distancia oxígeno carbono se muestran en la Figura 6.43 correspondiente al 1-buteno gauche con un coeficiente de correlación de 0.98338, la del trans-2-buteno Figura 6.44 con un $R=0.99183$ y cis-2-buteno Figura 6.45 con $R=0.99511$.

Por otro lado se analizó la variación de la distancia del doble enlace, del 1-buteno gauche Figura 6.46, trans-2-buteno Figura 6.47 y cis-2-buteno Figura 6.48 respectivamente, estas gráficas muestran un comportamiento inverso al perfil de entropía, al inicio el doble enlace en el buteno es pequeño, y se aumenta consecutivamente al aumentar la interacción con el radical hidroxilo hasta culminar con la adición que corresponde a un enlace sencillo de mayor tamaño. La entropía detecta estos cambios en la densidad a lo largo del enlace en donde hay una gran densidad electrónica.

De la misma manera que en la distancia oxígeno carbono correlacionamos la entropía y la distancia del doble enlace carbono-carbono, mediante el método de mínimos cuadrados. Las gráficas entropía contra distancia carbono-carbono en el 1-buteno gauche Figura 6.49 muestra un coeficiente de correlación de 0.98424, el trans-2-buteno Figura 6.50 muestra una $R=0.98742$ y el cis-2-buteno Figura 6.51 muestra una $R=0.99086$.

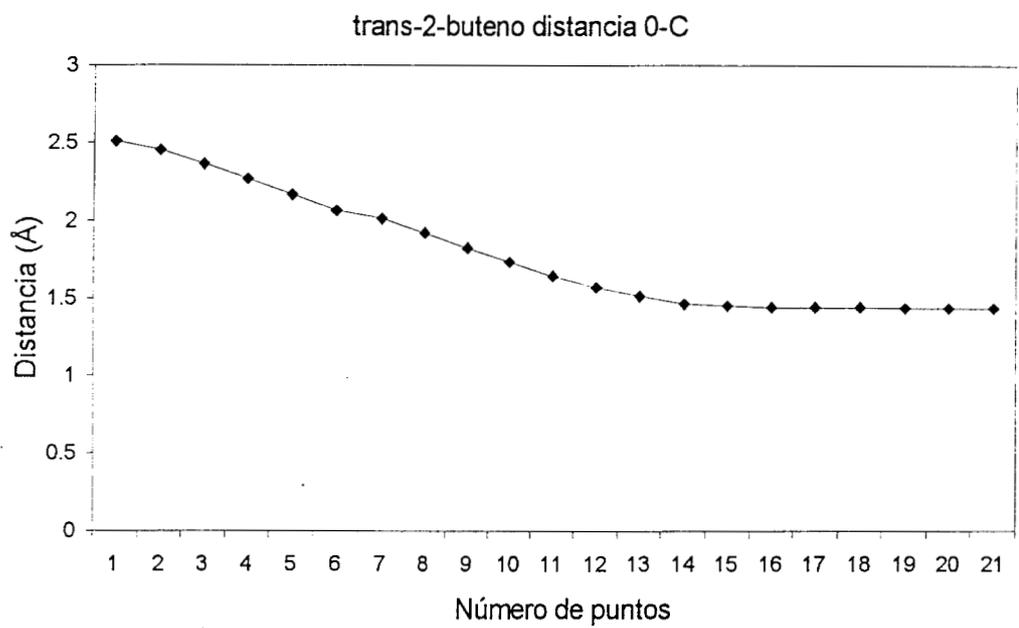


Figura 6.40 Distancia oxígeno-carbono 1-buteno gauche

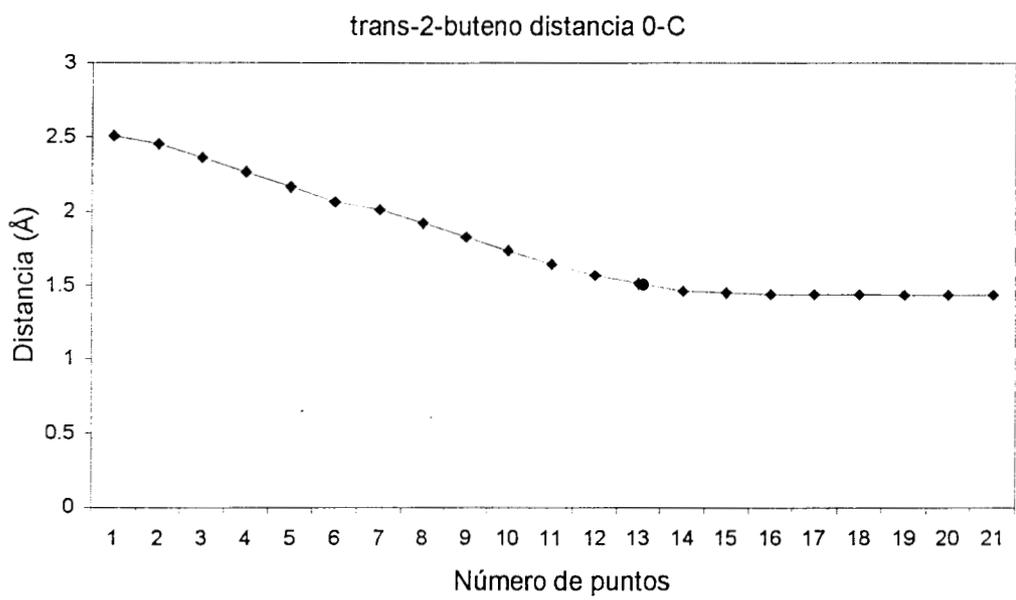


Figura 6.41 Distancia oxígeno-carbono trans-2-buteno

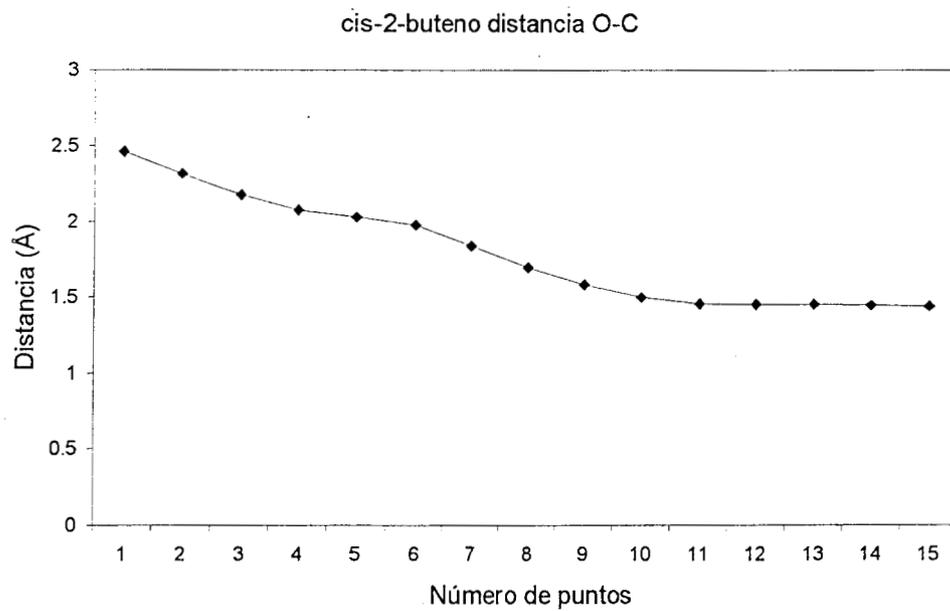


Figura 6.42 Distancia oxígeno-carbono cis-2-buteno.

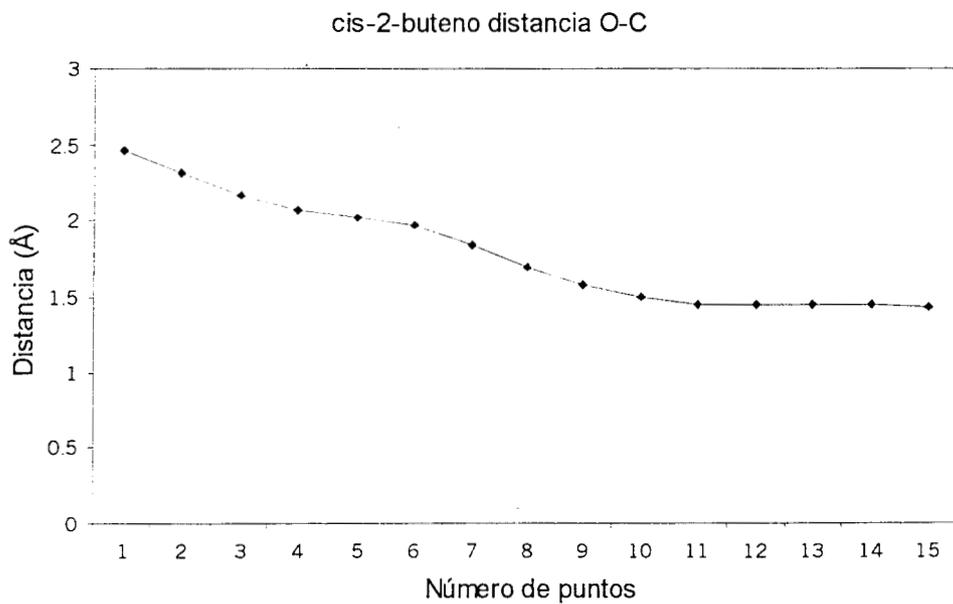


Figura 6.43 Correlación entropía distancia oxígeno-carbono 1-buteno gauche.

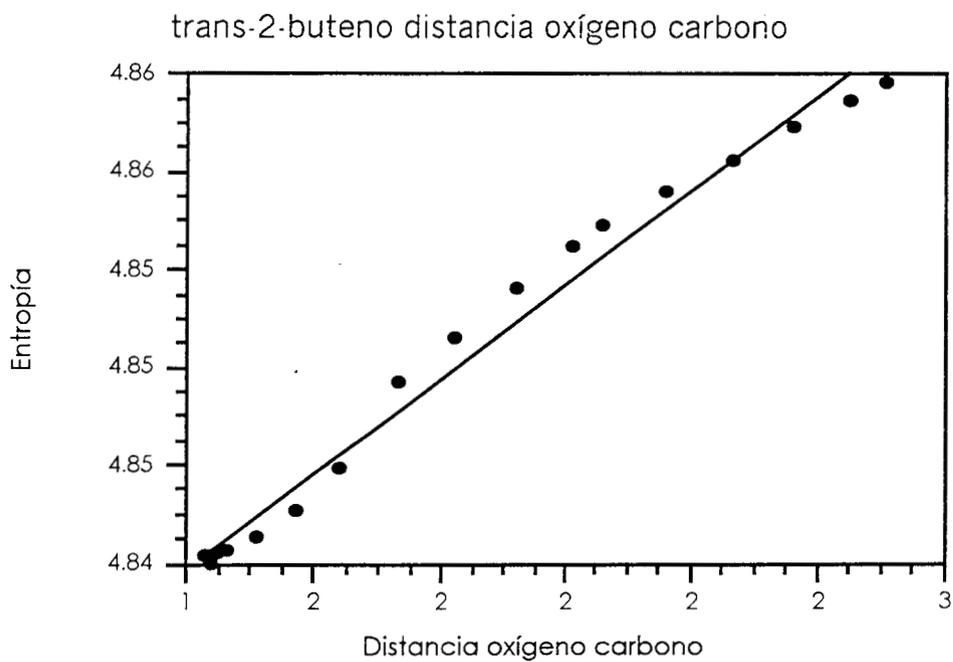


Figura 6.44 Correlación entropía distancia oxígeno-carbono trans-2-buteno.

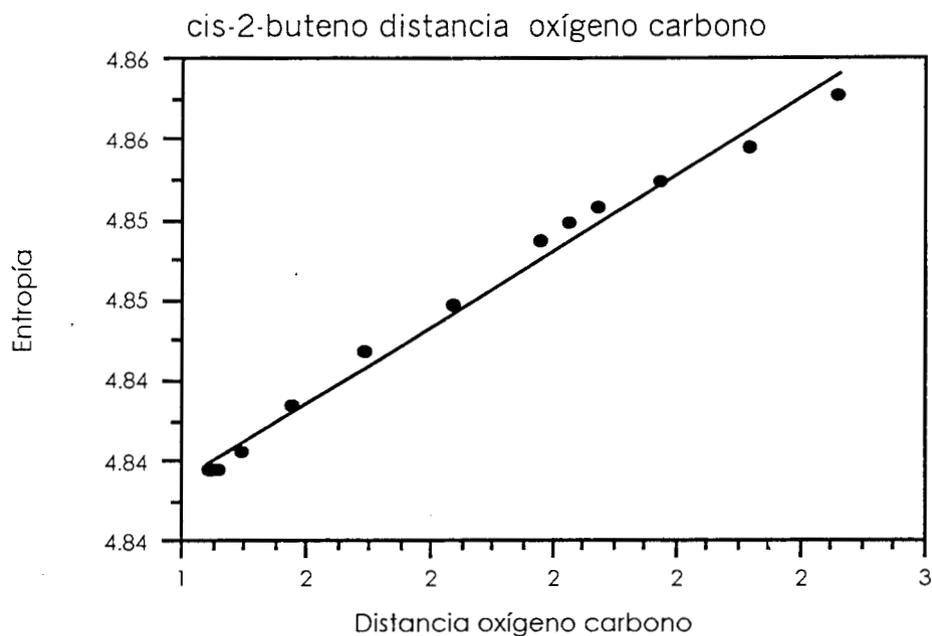


Figura 6.45 Correlación entropía distancia oxígeno-carbono cis-2-buteno.

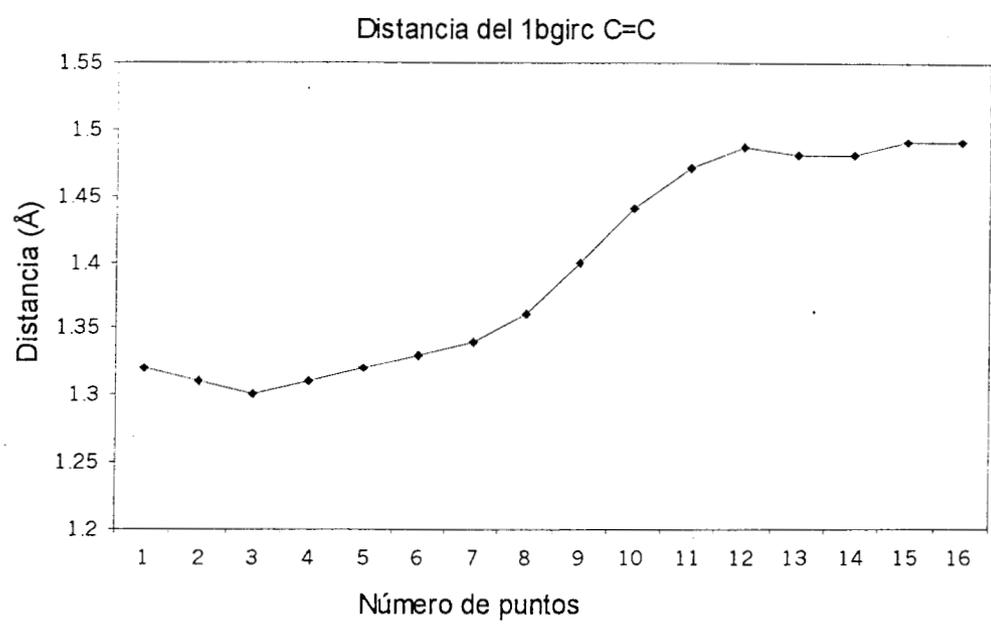


Figura 6.46 Distancia doble enlace carbono-carbono 1-buteno gauche.

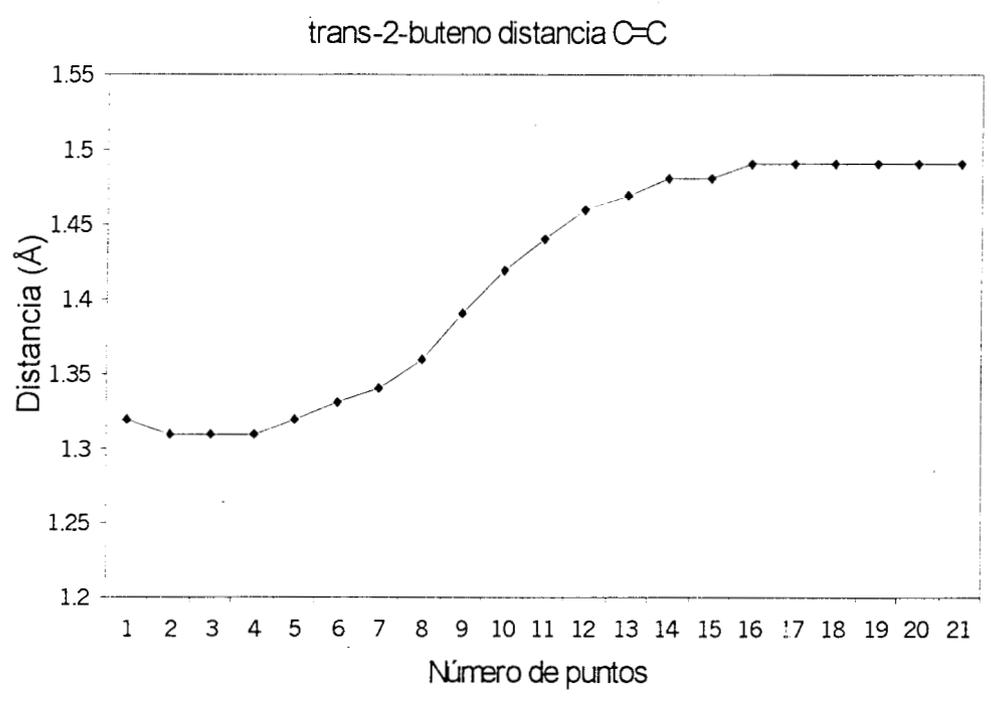


Figura 6.47 Distancia doble enlace carbono-carbono.

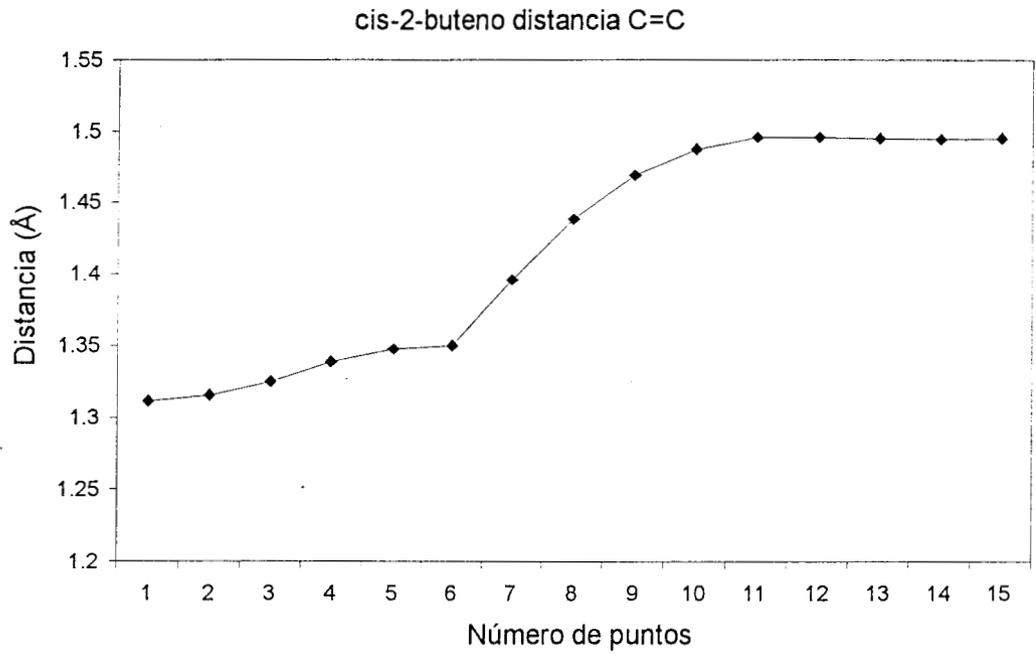
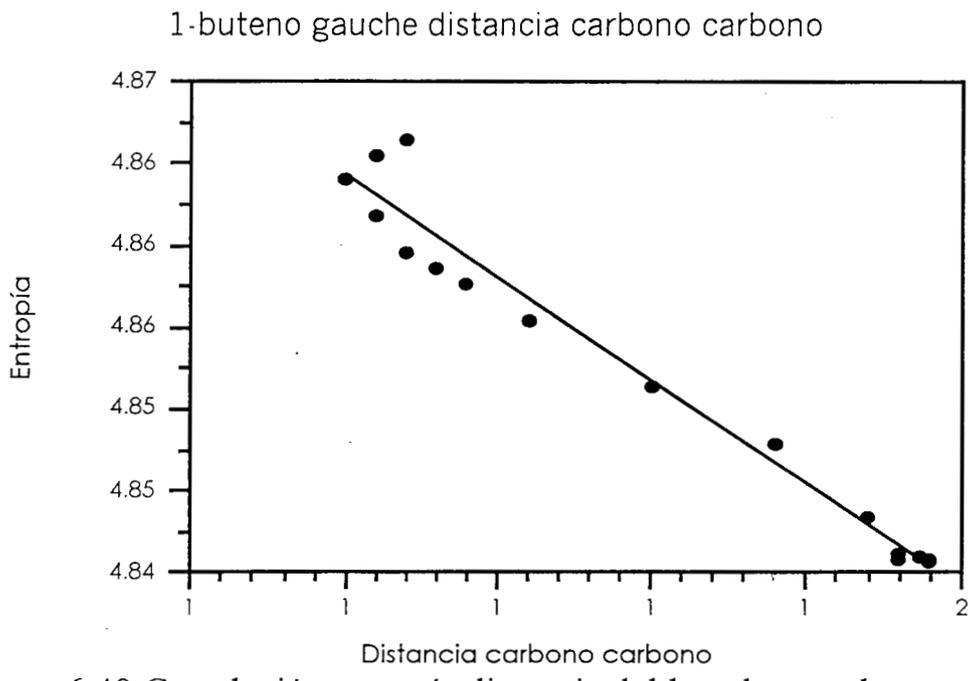
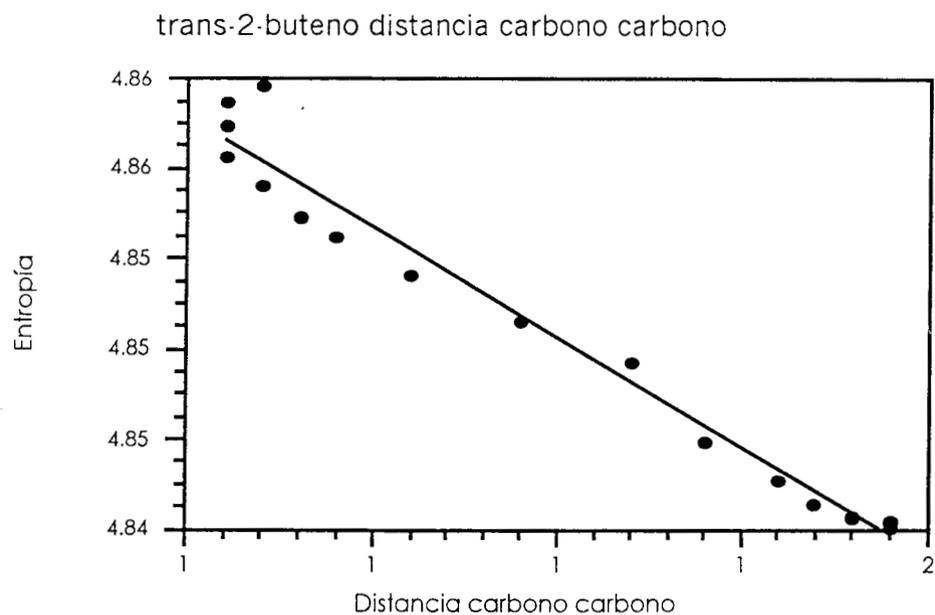


Figura 6.48 Distancia doble enlace carbono-carbono cis-2-buteno.





6.2.7 Otros parámetros de la densidad analizados

También se realizaron pruebas de polarizabilidad y análisis de carga (población de Mulliken) para determinar si estos parámetros tienen relación con los cambios que detecta la entropía, en ambos casos las gráficas muestran que no existe relación con estos parámetros, la polarizabilidad para el 1-buteno gauche se muestra en la Figura 6.52 y para el trans-2-buteno en la Figura 6.53. El análisis de carga se hizo para todos los átomos, sin embargo, sólo se tomo en cuenta la variación en la carga del oxígeno por estar relacionada con la coordenada de reacción, la Figura 6.54 muestran la variación en la carga del oxígeno a lo largo de la trayectoria de reacción en el 1-buteno gauche y la Figura 6.55 muestra la trayectoria para el tras-2-buteno.

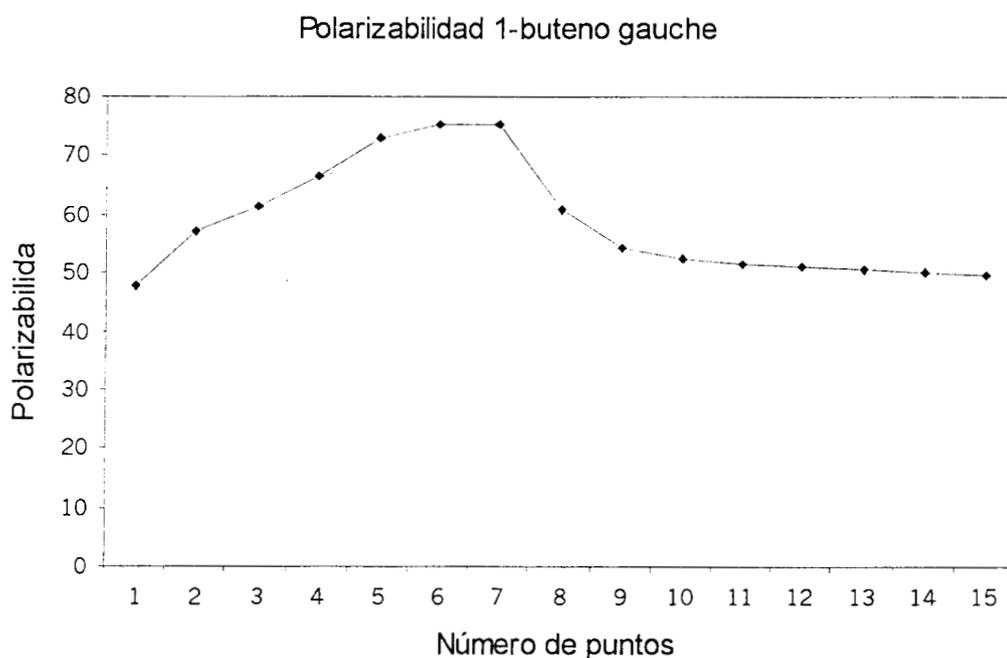


Figura 6.52 Polarizabilidad del 1-buteno gauche.

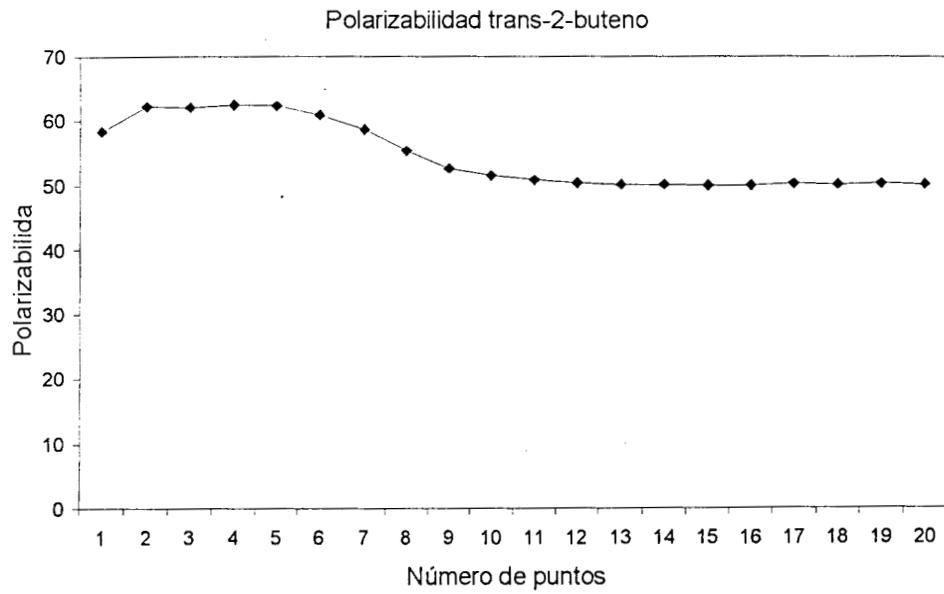


Figura 6.53 Polarizabilidad del trans-2-buteno.

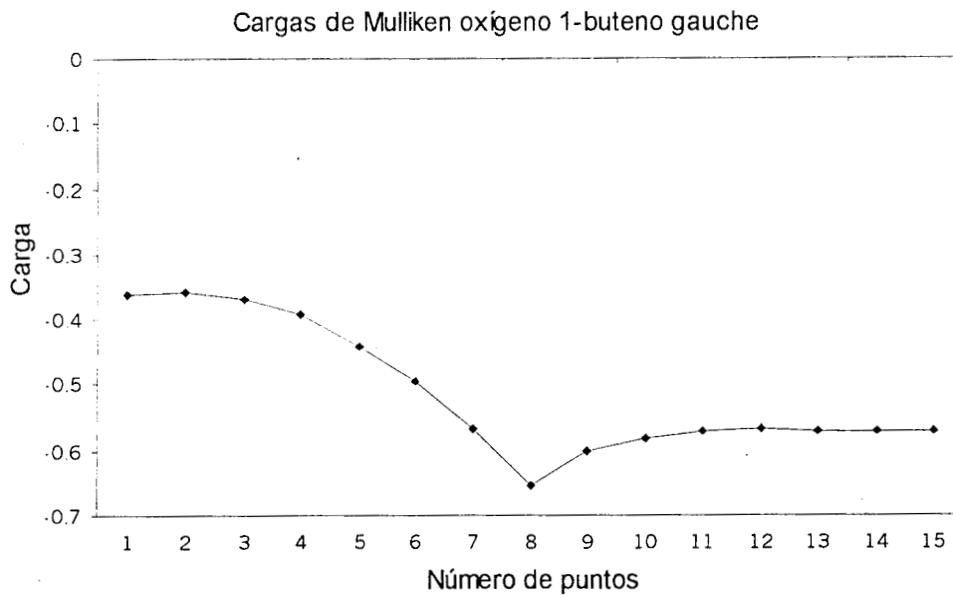


Figura 6.54 Análisis de población de Mulliken 1-buteno gauche.

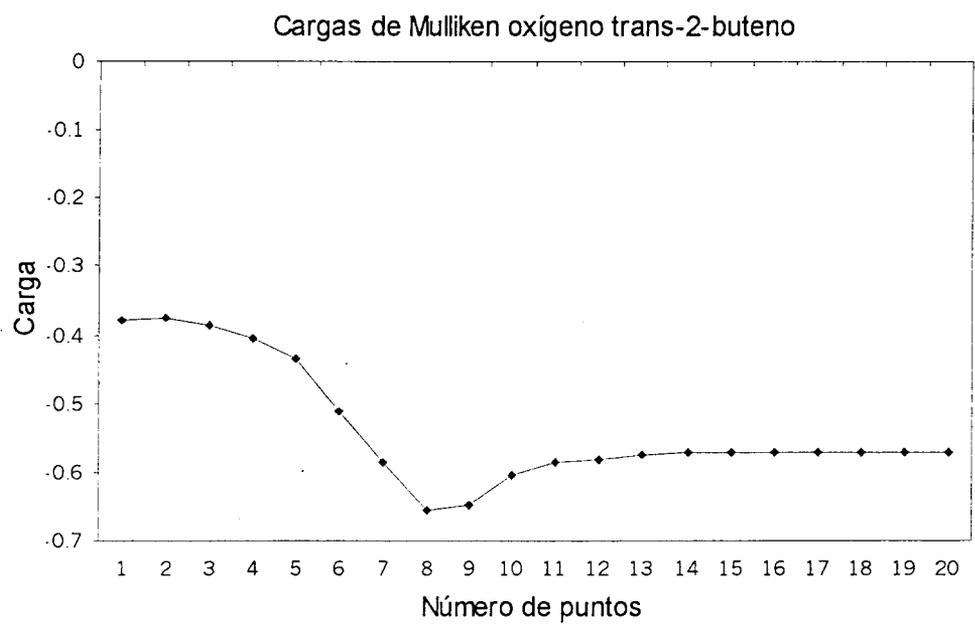


Figura 6.55 Análisis de población de Mulliken trans-2-buteno.

CAPITULO 7

Conclusiones

El estudio teórico de las trayectorias de reacción proporciona un conocimiento de los sistemas a través de los cálculos ab-initio, determinando estructuras de mínima energía a lo largo de la trayectoria de reacción así como de los reactivos, complejo pre-reactivo (presente en reacciones que ocurren en la tropósfera específicamente en butenos y toluenos) estados de transición y productos. Para analizar el mecanismo de reacción de los butenos con el radical OH primero se analizó la trayectoria energética para todos y cada uno de los isómeros derivados del buteno, posteriormente se analizó este mismo mecanismo con la teoría de la información.

7.1 Energía

En la primera parte del trabajo se determinan las estructuras que tienen gran importancia a lo largo de la trayectoria de reacción como es el caso de los estado de transición y el complejo pre-reactivo, que explica la existencia de energías de activación negativas, corroborando así las evidencias experimentales, por otro lado los productos estables obtenidos teóricamente corresponden con los productos determinados experimentalmente, (adiciones en carbonos centrales para moléculas asimétricas: 1-buteno e isobuteno). A continuación se resumen los principales aspectos de la trayectoria energética.

- El perfil de energía para el 1-buteno muestra la existencia de varios conformeros, sin embargo la conformación de mayor estabilidad corresponde al 1-buteno gauche (diedro 117°), mostrando un sólo complejo pre-reactivo común a cualquier conformación (0° , 180° y gauche), un estado de transición y dos productos de adición que corresponden a cada una de las adiciones. La estructura de mínima energía en el estado de transición y en el producto de adición corresponde al carbono central, estos resultados concuerdan con los resultados experimentales y teóricos.
- En el perfil de energía del isobuteno hay un reactivo, un complejo pre-reactivo, dos estado de transición y dos productos de adición que corresponden a cada una de las adiciones (carbono terminal y central), de las cuales estructura más estable para el estado de transición y el producto corresponde, a la adición en carbono central. Es importante destacar que el estado de transición en carbono central fue difícil de optimizar debido a que en esta parte de la molécula existe demasiado impedimento estérico, finalmente la estructura optimizada muestra que la adición en carbono central es favorecida energéticamente sin importar el impedimento estérico.
- El perfil de energía para el 2-buteno muestra dos reactivos de los cuales la estructura trans es la más estable, además, hay dos complejos pre-reactivos donde la estructura de menor energía corresponde al cis-2-buteno, existen dos estado de transición siendo la estructura trans la de menor energía, de igual forma se tiene un producto de adición parecida a la trans lo cual es acorde con los estudios experimentales.
- El perfil obtenido del cálculo QCISD no describe adecuadamente estos sistemas, ya que el estado de transición queda por encima de los reactivos por lo que la barrera de activación es positiva.
- Todos los perfiles de energía (excepto el obtenido a nivel QCISD) muestran energías de activación negativas a través del complejo pre-reactivo, además, la adición del radical OH en moléculas asimétricas se favorece en los carbonos centrales, todo esto es acorde con los estudios teóricos y experimentales

Estos perfiles fueron obtenidos mediante cálculos a nivel PMP2, la decisión del nivel de cálculo se tomo de la experiencia previa en propeno y tolueno ya que los resultados obtenidos reproducen de manera adecuada los resultados experimentales. Para esta primera parte del trabajo se necesitó la optimización de todas y cada una de las estructuras requiriendo de mucho tiempo de c.p.u. (complejos pre-reactivos y estados de transición), estas trayectorias de reacción son confiables ya que la coordenada de reacción se verificó con cálculos IRC, además, para el caso de los estados de transición y los pre-reactivos se corroboraron mediante cálculos de frecuencias.

7.2 Entropía

Uno de los principales objetivos de este trabajo, fue analizar el comportamiento de la entropía en trayectorias de reacción, por lo que fue necesario primero obtener un perfil de energía confiable para analizar el perfil de entropía. De acuerdo a los resultados obtenidos en las diferentes etapas del estudio de entropía concluimos lo siguiente:

- En la primera parte del trabajo los perfiles de entropía están basados en la trayectoria descrita por los cuatro puntos: reactivos, pre-reactivos, estados de transición y productos de adición, a pesar de tener pocos puntos en la trayectoria de reacción, los reactivos tienen valores grandes de entropía lo cual indica que la densidad está deslocalizada, los estado de transición tienen valores intermedios entre reactivos y productos de adición y finalmente los productos tienen valores pequeños de entropía cuyas densidades están localizadas.
- En la segunda parte, analizamos los perfiles de entropía obtenidos a partir del cálculo IRC, a diferencia de los perfiles obtenidos en la primera parte, el número de puntos para el análisis se incrementó. Ahora la trayectoria de reactivos a productos sigue una tendencia decreciente aunque más suave, mostrando puntos con pequeñas inflexiones. Estos puntos guardan una estrecha relación con los estados de transición. De la misma manera que en el análisis anterior, los perfiles muestran que los reactivos tienen entropías grandes cuya densidad está deslocalizada, además los estados de transición tienen valores de entropía intermedios y en los productos de adición los valores de entropía son pequeños y la densidad está localizada.

- El análisis de los perfiles obtenidos a partir del cálculo IRC muestra que éste método no detecta el complejo pre-reactivo en ninguno de los perfiles.
- Debido a la calidad de la densidad que se utilizó durante todo el análisis de los perfiles de entropía (ya que fue difícil el análisis de los perfiles), fue necesario explorar la densidad mediante algún método ab-initio capaz de producir densidades y energías adecuadas, el método utilizado fue el QCISD .
- Los resultados del análisis QCISD en 1-buteno gauche, no refleja cambio en la descripción de estos sistemas, el comportamiento es el mismo que se observa en la primera parte del trabajo (perfil de entropía decreciente), los reactivos, pre-reactivos estados de transición y productos de adición se localizan en la misma posición.
- Del análisis geométrico podemos decir que la entropía tiene una relación directa con la distancia carbono-oxígeno y una relación inversa con la distancia del doble enlace carbono-carbono.
- Se observa estructura en los perfiles entrópicos ya que se puede identificar el estado de transición que como se muestra en las Figuras 6.37, 6.38 y 6.39.

CONCLUSIONES GENERALES

El perfil de energía muestra claramente los puntos importantes (reactivos, complejo pre-reactivo, estados de transición y productos de adición) de la trayectoria de reacción. Los resultados que obtenemos son acordes con los estudios experimentales ya que se corrobora la energía de activación negativa a través del complejo pre-reactivo, además, para las moléculas asimétricas (1-buteno e isobuteno) se favorece energéticamente la adición en carbono central. Otro aspecto importante es la concordancia con las evidencias teóricas, tal es el caso del isobuteno donde las estructuras de mínima energía en el estado de transición y el producto de adición corresponden a la adición en carbono central, lo relevante de este caso es que a pesar del impedimento estérico se beneficia esta posición, este comportamiento fue observado anteriormente en el tolueno y xileno adición ipso [65, 66].

Los cálculos a nivel PMP2 y UMP2 (proyecciones) reproducen adecuadamente las energías experimentales, pero si utilizamos otros métodos (QCISD) se modifican los resultados, esto se debe a que no hay un tratamiento adecuado para la contaminación de espín, originada por los radicales, dando como resultado energías de activación positivas.

El problema de la contaminación de espín se refleja en los perfiles obtenidos a partir del método IRC ya que no se aprecia el complejo pre-reactivo, este método analiza el perfil energético a partir de las energías MP2, y debido a esto probablemente no se observa el complejo pre-reactivo.

Al analizar los perfiles de las entropías de posiciones de Shannon observamos que son diferentes a los perfiles energéticos, a pesar de que los perfiles de entropía se obtienen con diferentes métodos tienen aspectos comunes: posición de reactivos, estados de transición y productos de adición con esto nos referimos a que los reactivos tienen valores de entropía grandes los estados de transición siempre ocupan la parte intermedia entre reactivos y productos y los productos de adición tienen valores pequeños. El producto de adición genera un radical. En este caso químicamente se esperaría que la densidad se localizara en alguna parte de la molécula. La entropía nos indica que la densidad está localizada, para los

estados de transición el perfil de entropía nos indica valores intermedios de entropía, esto probablemente se debe a que en el estado de transición hay una reorganización del sistema químico, donde la densidad empieza a localizarse en la parte intermedia, mientras que los reactivos tienen valores grandes de entropía, lo cual indica que la densidad está muy deslocalizada.

Otra evidencia de que la entropía describe los cambios químicos queda de manifiesto en el análisis geométrico, ya que la gráfica de la distancia carbono oxígeno tiene un comportamiento muy parecido al perfil de entropía. La correlación que obtenemos es buena para todos los casos, así para la distancia del doble enlace el comportamiento es inverso al de la entropía, la entropía en este caso nos da información del acortamiento en el enlace (carbono-oxígeno) y el alargamiento en el doble enlace carbono-carbono.

Es importante mencionar que la calidad de la densidad utilizada para los sistemas que contienen radicales (el cálculo UMP2 proporciona buenas energías proyectadas pero no así para las densidades, las cuales se obtienen a nivel MP2) no nos permitió estudiar con mayor profundidad la existencia de complejos pre-reactivos en los perfiles entrópicos, esperamos que estas estructuras puedan observarse con densidades de la misma calidad (proyectadas).

Si bien el análisis de la trayectoria energética caracteriza adecuadamente una reacción, en la trayectoria energética IRC no es posible observar claramente los estados de transición, sin embargo, los perfiles de entropía son sensibles a estos cambios, lo cual se mostró a lo largo del análisis de las trayectorias de reacción (1-buteno gauche, trans-2-buteno y cis-2-buteno. El análisis de los perfiles de entropía aun es limitado ya que se requiere analizar otros mecanismos de reacción y sobre todo relacionar la entropía con los cambios que ocurren a lo largo de la trayectoria, esto es buscar más descriptores.

Los mecanismos de reacción para los radicales no están muy bien estudiados y existen muchas contradicciones de acuerdo a la interpretación de la química orgánica, lo cual pudo constatarse a lo largo del estudio energético en la tesis. El análisis de la entropía es aún mas complicado de interpretar. Sin embargo, con los perfiles es posible detectar el estado de transición y esta es una de las contribuciones más importantes del estudio.

La entropía es un concepto nuevo que se basa en la densidad de carga, sus perfiles nos proporcionan conceptos nuevos y diferentes a los que proporcionan los perfiles energéticos. Este estudio abre nuevas posibilidades para ampliar el análisis de perfiles entrópicos a otros sistemas, a otro tipo de reacciones y al estudio de hipersuperficies de entropía.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- C. K. Warner, Contaminación de aire (Limusa, México 1992).
- 2.-R. J. Cvetanovic, 12th International Symposium on Free Radicals, (1976).
- 3.- R. Atkinson, J. Phys.Chem, Ref. Data. 26, 521-610, (1997).
- 4.- B. J. Finleyson-Pitts y J. N. P, Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, Wiley Interscience, New York, 1986.
- 5.- Díaz. I. Tesis de maestría, Universidad Autonoma Metropolitana, México, 1997.
- 6.- C. Sosa, H. B. Schlegel, J. Amer. Chem. Soc, 109, 4193.(1987).
- 7.- V. Uc, Tesis de maestría, Universidad Autonoma Metropolitana, México, 1999.
- 8.- I. Garcia. Tesis de doctorado Universidad Autonoma Metropolitana, México, 1999.
- 9.- S. R. Gadre, S. B. Sears, Phys. Rev. A 32, 2602, (1985).
- 10.- R.O. Esquivel, A.L. Rodríguez, R.P. Sagar , M. Ho, V.H. Smith Jr ; J.Chem .M.J. Stott, Phys. Rev. A 47, 936, (1993).
- 11.- J.C. Ramírez, J. H. Hernández, R.P. Sagar, R.O. Esquivel, M. Ho, V.H. Smith Jr ; Phys. Rev. A vol.58, N° 5, 3507-3515, (1997).
- 12.- M. Ho, R. P.Sagar, V. H. Smith, Jr. And R. O. Esquivel, J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys. 27, 5149-5157, (1994).
- 13.- C. Soriano Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, México, 1997.
- 14.- M. Ho, H. L. Schmider, D. F. Weaver, V. H. Smith,. And R. O. Esquivel, Int. J. Quantum. Chem. 77, 376-382, (1999).

- 15.- O. Ivanciuc, T. Ivanciuc, D. Cabrol-Bass, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 40, 631-643, (2000).
- 16.- B. J. Finleyson-Pitts y J. N. P, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley Interscience, New York, 1986.
- 17.- J. H. Seinfeld, *Science*, 243-745, (1989).
- 18.- *Air Quality Criterial for Ozone and Related Photochemical Oxidants*, National Service Center for Environmental Publications, (1997).
- 19.- I. Garcia, V. Uc, M. E. Ruiz, Y. G. Smeyers y A. Vivier, *J. Mol. Structure*, 340, 149,. (1995).
- 20.- R. Atkinson, *J. Phys. Chem, Ref. Data. Monograph*, 1, 18, (1989).
- 21.- M. Mozurkewich. And S. W. Benson, *J. Phys .Chem*, 88, 6429, (1984).
- 22.- D. L. Singleton y R. J. Cvetanovic, *J. Amer. Chem. Soc*, 98, 6812,. (1976).
- 23.- Atkinson, E. C. Tuazon, *Int. J. Chem. Kin*, 1985, 17, 725, (1985).
- 24.- R. Atkinson, S. M. Aschmann, *Int. J. Chem. Kin*, 16, 1175, (1984).
- 25.- Hehre, Yu, Klunzinger and Lou, *A Brief Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunction, Inc. U.S.A., 1998.
- 26.- R. Daudel, *Quantum Chemistry*, A Wiley-Interscience Publication, 1983.
- 27.- A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1996.
- 28.- I. N. Levin, *Química Cuántica*, McGraw-Hill, 1997.

- 29.- F. L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill, 1968.
- 30.- R. Alhrichs, Phys. Lett. 15, 609, (1972).
- 31.- M. Hoffmann-Ostenhof, T. Hoffman-Ostenhof Phys. Rev. A 16, 1782, (1977).
- 32.- M. M Morrel, R. G. Parr, M. Levy, J. Chem. Phys. 62, 549, (1975).
- 33.- E. Steiner, J. Chem. Phys. 39, 2365, (1963).
- 34.- S. Fraga and G. Malli, Many electron systems: properties and interactions, W. B. Sauders Company, Philadelphia 1968.
- 35.- A. Hinchliffe, Ab-initio Determination of Molecular Properties, Adam Hilger, Bristol, 1968.
- 36.- J. O. Hirschfelder D. F. Curtis, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1965.
- 37.- K. B. Lipkowitz, and D. B. Boyd; Reviews in Computational Chemistry IV, VCH Publishers, Inc, 1993.
- 38.- J. P. Lowe, Quantum Chemistry, Academic Press, U.S.A. 1983.
- 39.- C. Sosa, H. B. Schlegel, Int. J. Quantum Chem; 84, 1001, (1986).
- 40.- . V. Uc, I. García, Y. G. Smeyers y A. Vivier, Fol. Chim. Th. Lat. 22, 161, (1994).
- 41.-J. R. Alvarez-Idaboy, L. A. Eriksson, S. Lunell, J. Phys. Chem. 97, 12743,.(1993).
- 42.-J. B. Foresman, E. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc. (1996).
- 43.- C. E. Shannon W. Weaver The Mathematical Theory of Comunication University of Illinois Press. Urbana (1949).

- 44.- N. Wiener, *Cybernetics* Jhon Wiley & Sons, New York, 1948.
- 45.- L. Boltzman *Vorlesunger uber Gastheorie* Lipzing, (1896).
- 46.- G. G. Hall, *Advances in Quantum Chemistry*, vol I, Academic Press New-York, 1964.
- 47.- J.V. Neumann *Mathematische Grundlagender Quantenmechanik* (Berlin 1932).
- 48.- E. Eckschlager, *Collect. Czech. Chem. Communs.* 36, 3016, (1971).
- 49.- W. H. Freeman, *Atoms and Information Theory*, San Francisco 1971.
- 50.- E. T. Jaynes, *Phys. Rev.* 108, 171, (1957).
- 51.- S. Kullback, R. A. Leibler *Ann. Math. Stat.* 22, 79, (1951).
- 52.- D. M. Collins, *Z. Naturforsch.* 48, 68, (1993).
- 53.- J. K. Labanowski, *Simplified Introduction to Ab-Initio Basis Sets Terms and Notation*, Ohio Supercomputer Center.
- 54.- S Huzinaga, *Gaussian-type functions for poliatomic systems*, *J. Chem. Phys.* 42, 1293, (1965).
- 55.- J. M. Pérez –Jordá and E. San-Fabián, and F. Moscardó. *Comput. Phys. Commun.* 70, 46, (1993).
- 56.- W. J. Hehre, L. Redom , P. R. Shleyer and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York, 1985.
- 57.- I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* 49, 4048, (1968).
- 58.- D. M. Hirst, *Potential Energy Surfaces*, Taylor & Francis 1985.
- 59.- A. Pross, *Theorethical and Physical Principles of Organic Reactivity*, John Wiley & Sons, Inc. 1995.

- 60.- C. Gonzales and H. B. Schlegel, J. Chem. Phys. 90, 2155, (1989)
- 61.- M. Page and J. W. McIver, J. Chem. Phys. 88, 922, (1988)
- 62.- V. H. Uc, I. García-Cruz, A. Hernández-Laguna and A. Vivier-Bunge, J. Phys. Chem. A, 104, 7847-7855, (1999).
- 63.- V. H. Uc, I. García-Cruz, and A. Vivier-Bunge, Quantum Systems in Chemistry and Physics European Workshop, vol II, 241-259, (2000).