

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Tesis:

**Estudio Teórico de las Reacciones Químicas que Presentan
Algunos Hidrocarburos en Atmósferas Contaminadas.**

Que Presenta:

M. en C. Leticia Feria Hernández

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Abril del 2004

TUTOR: Miguel Castro Martínez.



Tesis:

**Estudio Teórico de las Reacciones Químicas que Presentan
Algunos Hidrocarburos en Atmósferas Contaminadas.**

Realizada en:

Departamento de Física y Química Teórica
Facultad de Química, UNAM, México D.F.
con la asesoría del **Dr. Miguel Castro.**

Physical and Chemical Properties Division
National Institute of Standards and Technology, NIST.
Gaithersburg, MD, USA.
con la asesoría del **Dr. Carlos González.**

Que Presenta:

M. en C. Leticia Feria Hernández

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Abril del 2004

Agradecimientos

Al Dr. Carlos González (National Institute of Standards and Technology) mi más profundo agradecimiento, por haberme introducido al fascinante mundo de los estados de transición. Gracias por tu valiosa contribución a esta tesis doctoral. Gracias por el tiempo, la dedicación, el interés y tu enorme "cordialidad" que me brindaste durante la realización de este proyecto.

Al Dr. Miguel Castro, junto con el comité tutorial de esta tesis, formado por el Dr. Germund Höjer y el Dr. Roberto Salcedo, agradezco el seguimiento y sus comentarios periódicos a este proyecto.

Gracias al Dr. Florent Louis (Université des Sciences et Technologies de Lille) por todas sus aportaciones y sugerencias a este trabajo. Thanks a lot Florent.

Muchas gracias al Dr. Carlos Amador por tener siempre la disposición de contestar mis dudas, a pesar de sus múltiples ocupaciones. Carlos eres un tipazo.

A los miembros del jurado: Dra. Beltrán, Dr. Orgaz, Dr. Pandiyan, Dr. Robles, Dra. Ruiz, Dr. Salcedo y Dr. Vela, agradezco cada una de sus valiosas correcciones y sugerencias a la tesis.

Gracias a mis compañeros Arquelaio, José Luis Carreón, Inés Nicolas. Gracias Karina Rívero y Gaby Calvillo, por proporcionarme todo cuanto necesité para hacer mi trabajo.

A la Coordinación del Programa en Ciencias Químicas: Josefina Tenopala, Rosy Viñas, Lety Rosas y Toño Bolaños, mil gracias por apoyarme siempre con gusto, en los muchos trámites que conlleva el doctorado.

Al Ing. Sergio Álvarez, Armando, Hugo Cesar, Margarita (del centro de computo de la facultad) y a Yoly (DGSCA), muchas gracias por resolver todos mis problemas con los equipos de computo.

Finalmente quiero dar las gracias al CONACyT, DGEP, PAEP, DGAPA y NIST por el apoyo económico otorgado, en su momento, para la realización de este proyecto doctoral. Gracias a la DGSCA y al NIST, por el acceso a sus equipos de cómputo.

Dedicatoria

*Mi más especial dedicatoria es para ti, Dios.
Gracias PAPA, por permitirme concluir con este proyecto.*

*Con todo mi amor, a mis padres: Mamá Anita y Papá Toño.
Gracias por el enorme ejemplo de tesón y trabajo que me han
dado durante toda mi vida*

*Ojos, sin tus cuidados, tus consejos y tu cariño, esta tesis
no habría sido posible.*

Te amo profundamente, (as usual), tu P.L.

TABLA DE CONTENIDOS

Portada 1.....	i
Portada 2.....	ii
Agradecimientos.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Tabla de contenidos.....	v
Glosario.....	vi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I. LA ATMÓSFERA Y LOS RADICALES PEROXILO RO₂	
I. La Atmósfera Terrestre.....	4
II. La Contaminación Atmosférica.....	10
III. Los Radicales Peroxilo.....	14
IV. Bibliografía.....	17
OBJETIVO DE LA TESIS.....	18
DETALLES DE CÓMPUTO.....	19
CAPÍTULO II. EL RADICAL HIDROPEROXILO HO₂	
I. Introducción.....	22
II. Resultados y Discusiones.....	27
A) <i>Radical Hidroperoxilo</i>	27
B) <i>Productos</i>	31
C) <i>Intermediarios H₂O₄, y (HO₂)₂</i>	36
C1. <i>Lineales</i>	36
C2. <i>Hexagonales</i>	42
C3. <i>Cuadrados</i>	45
C4. <i>Energías Relativas</i>	51
D) <i>Estados de Transición</i>	53
E) <i>Energética de la auto-reacción</i>	60
III. Conclusiones del Capítulo.....	62
IV. Bibliografía.....	64
CAPÍTULO III. EL RADICAL METILPEROXILO CH₃O₂	
I. Introducción.....	66
IV. Resultados y Discusiones.....	75
A) <i>Radical Metilperoxilo</i>	75
B) <i>Productos</i>	80
C) <i>Intermediarios CH₃O₄CH₃</i>	87
D) <i>Estados de Transición CH₃O₄CH₃</i>	94
E) <i>Energética de la auto-reacción</i>	103
V. Conclusiones del Capítulo.....	109
VII. Bibliografía.....	111

CAPÍTULO IV. EL RADICAL ETILPEROXILO, CH₃CH₂O₂	
I. Introducción.....	113
II. Resultados y Discusiones.....	115
A) <i>Radical Etilperoxilo</i>	115
B) <i>Intermediarios CH₃CH₂O₄CH₂CH₃</i>	119
C) <i>Productos</i>	125
D) <i>Energética de la auto-reacción</i>	128
V. Conclusiones.....	131
VII. Bibliografía.....	132
CONCLUSIONES DE LA TESIS.....	133
APÉNDICE A.	
La Conexión Adiabática y El Funcional B3LYP.....	I
APÉNDICE B.	
La Contaminación de Espín y La Teoría de Møller-Plesset con Proyección de Espín.....	IV

Glosario

B3LYP. Teoría de funcionales de la densidad, usando el funcional “híbrido”, en el que el intercambio se representa por tres parámetros de Becke, y la correlación, por el funcional de Lee Yang y Parr.

CCSD(T). Por sus siglas en inglés **C**oupled **C**lúster **S**ingle **D**ouble and **T**riple Excitation.

DFT. Teoría de Funcionales de la Densidad. Por sus siglas en inglés **D**ensity **F**unctional **T**heory.

HF. Teoría de Hartree-Fock.

IR. Radiación **I**nfra **R**oja.

IRC. Coordenada de Reacción Intrínseca. Por sus siglas en inglés **I**ntrinsic **R**eaction **C**oordinate **M**ethod.

MP2. Teoría de perturbaciones de **M**øller-**P**lesset a **segundo** orden.

MP4(SDTQ). Teoría de perturbaciones de **M**øller-**P**lesset a **cuarto** orden, en el espacio de las excitaciones simples, dobles, triples y cuádruples.

Nivel_i/Base_x. Indica una optimización al nivel de teoría “i”, usando el conjunto base X.

Nivel_i/Base_y//Nivel_i/Base_x. Indica un cálculo de un sólo punto al nivel de teoría “j”, usando la base “Y”, sobre la geometría previamente optimizada al nivel de teoría “i”, usando el conjunto base X.

PMP2. Teoría de perturbaciones de **M**øller-**P**lesset a segundo orden, con una *completa aniquilación de la contaminación de espín*. Por su sigla en inglés, **P**rojected.

PES. Superficie de energía potencial. Por sus siglas en inglés, **P**otencial **E**nergy **S**urface.

TS Estado de transición. Por sus siglas en inglés **T**ransition **S**tate.

UMP2. Teoría *no restringida* de perturbaciones de **M**øller-**P**lesset a segundo orden Por su sigla en inglés **U**nrestricted.

UV. Radiación **U**ltra **V**ioleta.

ZPE. Energía en el punto cero. Por sus siglas en inglés, **Z**ero **P**oint **E**nergy.



Introducción



Posgrado
Ciencias
Químicas

Introducción

✍ Esta tesis es la recopilación del trabajo realizado durante mi doctorado, y aunque tiene un título muy general: "*Estudio Teórico de las Reacciones Químicas que Presentan Algunos Hidrocarburos en Atmósferas Contaminadas*", el centro de atención de este proyecto doctoral son los **radicales peroxilo**, de fórmula general RO_2 , con R un radical alquilo. Estas especies forman parte de la cadena de reacciones de oxidación que se realizan cotidianamente en la tropósfera, se ha determinado su participación en una variedad de procesos químicos, como la contaminación fotoquímica del ozono, O_3 , y reacciones de combustión. Otra característica particular de los peroxilo es la reacción que realizan entre moléculas de su misma especie, $RO_2 + RO_2$, la cual se conoce como dimerización o auto-reacción. Éste es un evento relevante por tratarse de un proceso terminal en donde sólo se obtienen productos no radicales. Con la ayuda de datos experimentales se ha determinado que en la dimerización participan especies intermediarias que contienen una cadena de cuatro oxígenos, de fórmula RO_4R . Estas moléculas tetraoxidadas pueden tomar muy diferentes geometrías, en función de la cual se favorecen distintos productos, lo que determina varias trayectorias de reacción para cada dimerización. Además, el aumento de tamaño de los radicales peroxilo hace cada vez más interesante y más complicado su estudio, ya que con éste, aumentan también las posibles conformaciones para la molécula.

✍ El objetivo de esta tesis es estudiar el mecanismo de la auto-reacción de los radicales peroxilo, muy particularmente la de los radicales hidroperoxilo HO_2 , metilperoxilo CH_3O_2 y etilperoxilo $CH_3CH_2O_2$.

✍ En el Capítulo I de esta tesis, se presenta una descripción de la atmósfera terrestre y se puntualiza su composición química e historia. Posteriormente se muestra de forma concisa cada una de las regiones en que se divide a la atmósfera, en función del perfil temperatura-altitud. En la segunda sección se presentan varios conceptos relacionados a la contaminación atmosférica. Se señala la relación que existe entre la radiación electromagnética y la formación de contaminación, la definición y tipos de contaminantes, así como la dependencia que existe entre la el ozono y el bióxido de nitrógeno. En la tercera y última sección del capítulo, se presentan a los radicales peroxilo y su proceso de formación en la atmósfera. Además, se enfatiza la importancia de los peroxilos como precursores de

ozono, y detallando la relación que existe entre los radicales peroxilo, el ozono y el bióxido de nitrógeno. El capítulo finaliza con una introducción del importante proceso terminal que se realiza entre dos radicales peroxilos, $RO_2 + RO_2$, conocida comúnmente como auto-reacción.

✍ Inmediatamente después del Capítulo I, se presenta una pequeña sección, que incluye el **Objetivo** y los **Detalles de Cómputo**. De esta sección se desprenden los apéndices que se localizan al final de la tesis. Apéndices **A**: La Conexión Adiabática y El Funcional B3LYP. Apéndices **B**: La Contaminación de Espín y La Teoría de Møller-Plesset con Proyección de Espín.

✍ El estudio de la estructura electrónica del radical **hidroperoxilo** HO_2 , así como el de la superficie de energía potencial de la auto-reacción, $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$, se exhiben en el Capítulo II. Éste inicia con una presentación de previas investigaciones específicas al radical hidroperoxilo. El cual ha sido objeto de innumerables trabajos, más experimentales que teóricos, debido a su importante participación en algunas reacciones fotoquímicas relacionadas con la contaminación atmosférica. Experimentalmente se ha planteado que en la reacción entre dos radicales HO_2 participan intermediarios tanto tetraoxidados, HO_4H , como diméricos $(HO_2)_2$. En el primer caso, las especies tienen una cadena consecutiva de cuatro oxígenos, en tanto que en el segundo, las moléculas están unidas mediante puentes de hidrógeno. En este capítulo se presentan diferentes geometrías que concuerdan con las sugerencias experimentales, para los intermediarios tanto tetraoxidados como diméricos, pero además se sugieren nuevas geometrías. Finalmente, con la determinación del estado de transición y los cálculos de coordenada de reacción intrínseca se propone un mecanismo para la auto-reacción del radical hidroperoxilo, así como su entalpía. El material de este capítulo es una de las aportaciones originales de esta tesis, pues, hasta el momento, no se ha publicado un trabajo teórico tan detallado que haya optimizado completamente cada uno de los intermediarios, y haya propuesto el mecanismo de la auto-reacción del radical HO_2 con la ayuda de los cálculos de coordenada de reacción intrínseca.

☞ Al inicio del Capítulo III se hace una presentación detallada de los antecedentes del radical **metilperoxilo**, CH_3O_2 , y su auto-reacción. Experimentalmente se ha sugerido que este proceso se realiza mediante tres diferentes trayectorias de reacción: $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ (I), $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ (II) y $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2$ (III). Parte del capítulo incluye el despliegue de las estructuras de los reactivos y productos que participan en cada uno de estos caminos de reacción.

☞ En este trabajo se optimizan varios intermediarios tetraoxido de fórmula $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$ que nuevamente concuerdan con las geometrías referidas experimentalmente, también se presentan algunas geometrías no reportadas previamente. Se sugieren además las entalpías de reacción y las estructuras de los estados de transición. Mediante los cálculos de coordenada de reacción intrínseca se hace la propuesta de un mecanismo para la auto-reacción del radical metilperoxilo. Parte de los resultados de este capítulo están publicados en el artículo: "Ab initio study of the CH_3O_2 self-reaction in gas phase: Elucidation of the $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ reaction path", L. Feria*, C. Gonzalez and M. Castro; *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, 97, 00-00 (en prensa).

☞ El Capítulo IV esta dedicado al estudio del radical **etilperoxilo** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ y su auto-reacción, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$. La aportación del capítulo incluye la determinación de la geometría y las frecuencias de vibración del radical etilperoxilo, de los productos de reacción y las estructuras de los intermediarios de fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ que ajustan con la propuesta experimental, así como las entalpías de las tres trayectorias de su auto-reacción: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ (I), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ (II) y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2$ (III). El material de este capítulo esta publicado en el artículo: "Theoretical Study of the Energetic and Possible Intermediates of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ Self-Reaction", Leticia. Feria*, Carlos. Gonzalez and Miguel. Castro., *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, 96(4), 380-393.

☞ Finalmente, se presenta una sección de **Conclusiones** que es la recopilación de las conclusiones hechas en cada uno de los capítulos. En esta parte se señalan, además, diversos puntos que, me parece, hay que cubrir acerca del estudio de los peroxilos y la perspectiva de este tema de investigación, que deseo, sean objeto de un estudio más amplio.



La Contaminación y Los Radicales Peroxilo

Capítulo I



**Facultad
Ciencias
Químicas**

I. La Atmósfera Terrestre

La atmósfera es la envolvente gaseosa de un planeta a la que comúnmente se le llama aire. Existen grandes diferencias entre las atmósferas de los distintos planetas, tanto en composición química como en su estructura física. Muy particularmente, la atmósfera de la tierra consiste en una mezcla de gases de los cuales 78% es nitrógeno, 21% oxígeno y 1% argón. Normalmente contiene de 1% a 3% de agua y una variedad de gases en niveles muy pequeños, que incluye, neón, helio, xenón e hidrógeno [1]. Desde el espacio, la atmósfera terrestre luce como una delgada capa azul, la cual regula la temperatura global y filtra la peligrosa radiación solar, pero al mismo tiempo controla la cantidad de radiación que sale de ella hacia el espacio.

La atmósfera terrestre comenzó a formarse hace 4600 millones de años, con el nacimiento de la tierra, y al igual que ésta, ha ido cambiando a través del tiempo. La mayor parte de la atmósfera primitiva se perdió en el espacio, pero nuevos gases se fueron liberando del interior de la tierra. La atmósfera en su inicio contenía vapor de agua, dióxido de carbono, nitrógeno y muy pequeñas cantidades de hidrógeno [2, 3,]. La más importante característica de la atmósfera antigua es la ausencia del oxígeno atómico, una evidencia de esto, se encontró en las rocas formadas hace más de tres millones de años y que contenían hierro y uranio en sus estados reductores, [4].

Los cambios de composición más importantes que ha sufrido la atmósfera, comenzaron cuando surgió la vida en los océanos. Por ejemplo, hace 2500 millones de años, los primeros organismos acuáticos (algas), comenzaron a utilizar la radiación electromagnética proveniente del sol para realizar el proceso de fotosíntesis, en donde se descomponen y combinan las moléculas de H_2O y CO_2 , dando lugar a la formación de otros compuestos orgánicos y vertiendo a la atmósfera, oxígeno molecular. Tuvieron que transcurrir 1500 millones de años para que la atmósfera llegara a tener una composición similar a la actual [5].

 A pesar de su apariencia invariable, la atmósfera es un sistema muy dinámico tanto en el transporte de partículas como en constitución, la cual varía continuamente debido a la actividad biológica, las exhalaciones volcánicas, las actividades industriales y los procesos químicos (entre ellos los llamados ciclos atmosféricos) que en ella se realizan [2, 3]. Muy específicamente, el transporte de las especies químicas entre la estratósfera y la tropósfera es un proceso clave en la química atmosférica. Por ejemplo, las especies transportadas de la tropósfera a la estratósfera son responsables de la disminución del ozono en la estratósfera. Inversamente, el transporte desde la estratósfera representa una importante fuente del ozono en la tropósfera.

 Los componentes de la atmósfera se encuentran concentrados cerca de la superficie de la tierra, comprimidos por la atracción de la gravedad, y conforme aumenta la altura, la densidad de la atmósfera disminuye con gran rapidez. En los 5 kilómetros más cercanos a la superficie se encuentra la mitad de la masa total y antes de los 15 kilómetros de altura, se encuentra el 95% de toda la materia atmosférica. Tal altitud de la atmósfera es tan pequeña comparado con el diámetro de la tierra, que no es una exageración caracterizarla como una delgada capa protectora, [1-5].

El hecho de que la presión atmosférica decrezca como una función exponencial con la altitud, y que la temperatura varíe también en función de ésta, determina en gran manera las características de la atmósfera, ver la Figura 1. Sobre la base del perfil temperatura-altitud, la atmósfera se divide en varias regiones llamadas *tropósfera*, *estratósfera*, *mesosfera*, *termósfera* y *exósfera*, las cuales se detallan a continuación, [2, 3].

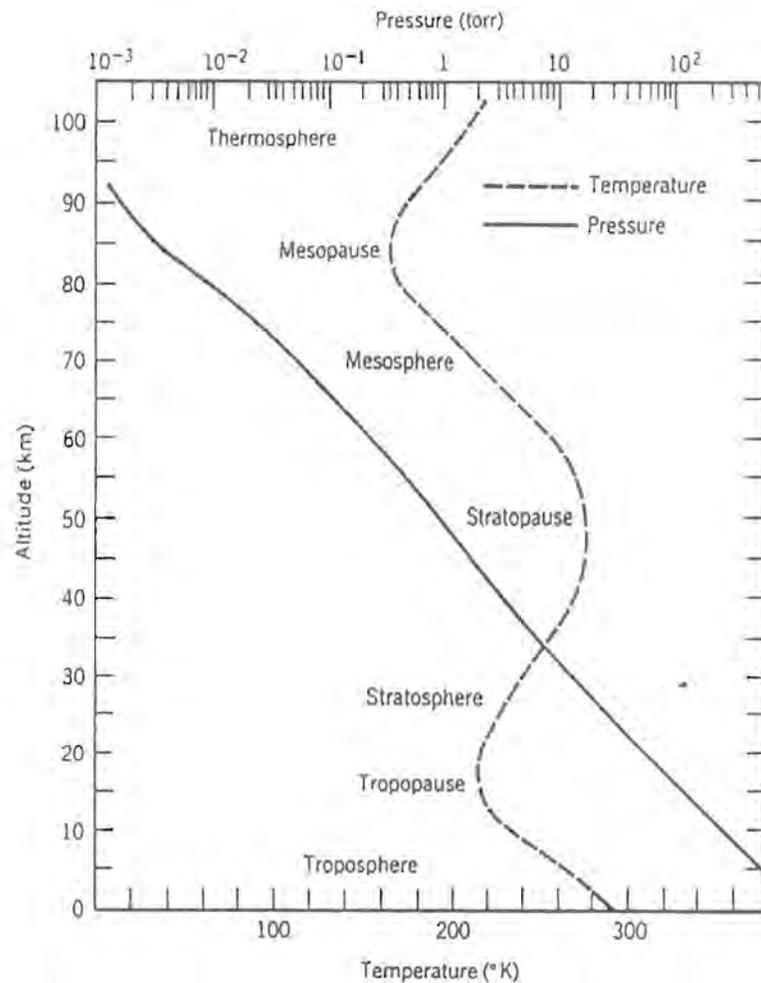


Figura 1. Variación de la temperatura con la altitud como una base de la división de la atmósfera en varias regiones. También se muestra la variación de la presión con la altitud, en una escala logarítmica [3].

✍ La primera capa de la atmósfera, llamada **tropósfera**, esta localizada entre la superficie de la tierra y la tropopausa. La tropósfera es una región en donde la temperatura disminuye a razón de 6.5°C por cada 1000 m de altura. La disminución de la temperatura con el aumento de la altitud se debe al fuerte calentamiento de la superficie de la tierra provocado por la absorción de los rayos del sol. De tal forma que el aire más cercano a la superficie, esta más caliente, y el más alejado, más frío. Acompañando a esto, como la presión disminuye con la altitud, el aire se expande y la energía cinética de las partículas disminuye, provocando el decremento de la temperatura. La tropósfera abarca desde la superficie de la tierra hasta los 15 km aproximadamente, presentando una temperatura de -70°C en su límite superior, [2,3, 6-11]. En ella se producen importantes movimientos verticales y horizontales de las masas de aire, lo que conocemos como vientos, y por su cercanía a la hidrósfera hay abundancia de agua y puesto que contiene casi la totalidad del vapor de agua de la atmósfera, en ella se forman

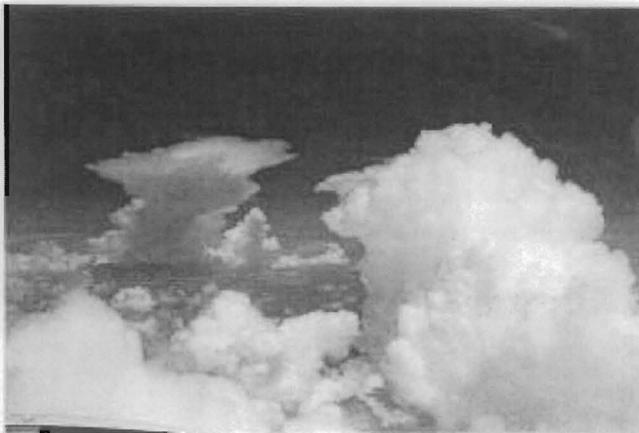


Figura 2. Formación de las nubes en la Tropósfera [6].

casi todas las nubes, la lluvia y las tormentas, ver la Figura 2. En el límite superior de la tropósfera llamado **tropopausa**, la temperatura varía muy poco. Su altura no es uniforme alrededor del mundo, llega a los 16 km sobre el ecuador y a 8 km sobre los polos, en tanto que en las zonas templadas oscila con las estaciones manteniendo una altura media de 13 km.

✍ La **estratósfera** comienza a partir de la tropopausa y llega hasta un límite superior llamado estratopausa que se sitúa a los 50 kilómetros de altitud, ver la Figura 1. En esta segunda capa, la temperatura cambia su tendencia y va aumentando hasta llegar a ser de alrededor de 0°C . Esta región contiene la mayor parte del ozono atmosférico, O_3 , por lo que en ella ocurren una serie de reacciones químicas involucrando este contaminante, cuya máxima densidad se da a una altura entre 25 km y 30 km.

✍ Precisamente, la absorción de luz por el O_3 es la principal causa del aumento de temperatura con el aumento de altitud en la estratósfera. En esta región ya no se presentan fenómenos atmosféricos, como la lluvia y el granizo, ver la Figura 3. Casi no hay movimiento en dirección normal a la superficie de la tierra, por lo que la inyección masiva de partículas (como la erupción de un volcán), provocan frecuentemente capas de partículas las cuales persisten por largos períodos de tiempo. Pero los vientos horizontales llegan a alcanzar los 200 km/h, lo que facilita que cualquier sustancia que llega a la estratósfera, se difunda por toda la tierra con rapidez, [2,3, 6-11].



Figura 3. Vista panorámica de las nubes en la Estratosfera, tomada en e polo norte [6].

✍ Sobre la estratósfera se encuentra la tercera capa de la atmósfera, llamada **mesósfera**. La cual se extiende desde aproximadamente los 50 km hasta los 80 km de altitud. Esta región se caracteriza por un rápido decremento de la temperatura a medida que la altitud aumenta, alcanzando en la frontera superior entre los 160 K a 180 K. Por esta razón la mesósfera es considerada la capa más fría de la atmósfera, [2,3, 6-11]. En esta región la concentración de ozono y vapor de agua son prácticamente



Figura 4. NLCs contempladas, tras la puesta de sol, por los astronautas desde la estación espacial ISS.

despreciables. Su límite superior conocido como **mesopausa**, esta caracterizado por la constancia de un nivel de mínima temperatura. Los astronautas de la estación espacial ISS han logrado ver, en la mesósfera, nubes de color azul eléctrico conocidas como nubes brillantes o NLCs (por sus siglas en inglés, noctilucent clouds), ver la Figura 4.

✍ A la cuarta región de la atmósfera se le conoce como la **termósfera**, localizada en el rango de 100 km a 200 km de altitud, en ella los transbordadores espaciales giran alrededor de la tierra, ver la Figura 5. En esta capa la temperatura aumenta constantemente, variando de los 500 K a los 1750 K al pasar de la noche a día, respectivamente. Este incremento se debe a la absorción de la radiación solar



Figura 5. Los transbordadores espaciales giran alrededor de la tierra en la Termósfera [6].

✍ En la atmósfera existe una zona llamada **ionósfera**, la cual esta delimitada entre la mesósfera y la frontera más externa de la atmósfera terrestre. En esta zona la atmósfera esta expuesta a radiación ultravioleta, rayos X y partículas solares. Estas radiaciones producen en la **ionósfera** partículas cargadas eléctricamente, es decir, iones de varios átomos, y moléculas. Las partículas cargadas se ven afectadas por el campo magnético de la tierra, y por lo tanto, se comportan de manera diferente que las partículas neutras, [2,3, 6-11].

La comunicación a larga distancia por radio es posible ya que las diferentes regiones de la ionósfera reflejan las ondas radiales de regreso a la tierra, ver la Figura 6.

por el oxígeno. El límite superior de la termósfera en la que este incremento de temperatura cesa, se le conoce como **termopausa**, y es donde da comienzo la **exósfera**, quinta capa de la atmósfera y límite superior de la misma. La exósfera es una región en la que la temperatura aumenta tan poco con la altura, que puede considerarse como constante, y se extiende probablemente hasta la frontera de la **magnetósfera** o región del espacio extraterrestre asociada con la interacción del viento solar con el campo geomagnético, [2,3, 6-11].



Figura 6. En la Ionósfera se reflejan las ondas de radio de regreso a la tierra [6].

II. La Contaminación Atmosférica

El sol irradia energía sobre la atmósfera en un ancho rango de longitudes de onda, la mayoría de las cuales es visible al ojo humano. La atmósfera absorbe casi toda la **radiación electromagnética** proveniente del sol, permitiendo solamente la transmisión de la radiación con longitudes de onda (λ) entre los 290 nm y 2500 nm, que corresponden a la radiación ultravioleta (UV), visible, infra-roja (IR), así como a las ondas de radio con longitud entre 0.01 m y 40 m. La radiación ultravioleta que alcanza la superficie terrestre tiene una longitud de onda menor a la luz visible, por esta razón los rayos ultravioleta son de mayor energía y más peligrosos que la luz visible, ver la Figura 7. La radiación ultravioleta juega un rol importante en la química ambiental y dependiendo de su longitud de onda los efectos que produzca serán diferentes, [12a].

La radiación ultravioleta con longitud de onda entre los 320 nm y 400 nm, que se designan como UV-A, juegan un poderoso papel en la formación de vitamina a través de la piel, así como de su bronceado y la irritación de los ojos. En tanto que la radiación ultravioleta con longitud de onda entre los 290 y 320 nm, llamados U-B, producen daño a niveles moleculares, por ser de mayor energía, [12b].

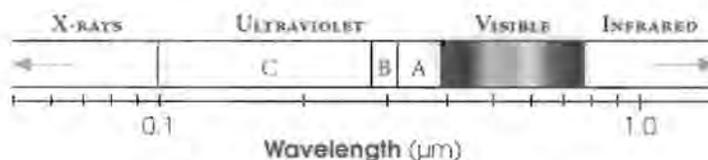


Figura 7. Espectro electromagnético, [4].

La absorción de la radiación electromagnética por especies químicas presentes en la atmósfera desencadena una serie de reacciones llamadas **fotoquímicas**, debido a que bajo condiciones específicas, sobre todo de temperatura, la reacción se lleva a cabo sólo en presencia de luz. Los rayos solares por si mismos pueden contener suficiente energía para romper las moléculas, formando átomos o grupos de átomos con un electrón desapareado llamados **radicales libres**, los cuales son muy reactivos, por lo que generalmente tienen tiempos de vida cortos, [12c].

✍ Los radicales libres son las especies de mayor importancia en la atmósfera, y están involucrados en las más primordiales reacciones químicas que se realizan en ella. Por ejemplo, participan en las reacciones de formación del *smog*, es decir, los radicales libres juegan un papel trascendental en la producción de contaminación. La atmósfera es un medio bastante oxidante, a pesar de que esta predominantemente compuesta de moléculas relativamente inertes, como N_2 y O_2 . Una de las razones de la capacidad oxidativa de la atmósfera se debe justamente a la presencia de los radicales libres. El más importante radical libre en la química de la atmósfera es el radical hidroxilo OH, porque reaccionar con casi todas las moléculas presentes en ella, [2, 3, 12 a-j].

✍ Se entiende por **contaminación atmosférica** la presencia en el aire de sustancias que alteran la calidad del mismo, de modo que se implique riesgos, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier especie. Todas las actividades humanas, el metabolismo de los seres vivos y los fenómenos naturales que se producen en la superficie o en el interior de la tierra van acompañados de emisiones de gases, polvos y aerosoles, estos, al difundirse e integrarse a los distintos ciclos atmosféricos, alteran la composición del aire. El que una sustancia sea o no considerada contaminante dependerá de los efectos que produzca sobre sus receptores. Con frecuencia los **contaminantes naturales**, (como los óxidos de azufre emitidos por los volcanes, el monóxido de carbono, dióxido de carbono y óxido de nitrógeno provocados por los fuegos forestales, entre otros), ocurren en mayores cantidades que los productos de las actividades humanas, los llamados **contaminantes antropogénicos**. Sin embargo, los contaminantes antropogénicos presentan la amenaza más significativa a largo plazo para la biósfera, [2, 3, 12 a-j].

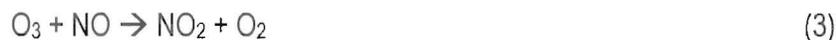
✍ Una primera clasificación de los contaminantes, atendiendo a cómo se forman, es la que distingue entre contaminantes primarios y contaminantes secundarios. Los **contaminantes primarios** son aquellas sustancias dañinas que son vertidas directamente a la atmósfera. Ellos provienen de muy diversas fuentes dando lugar a la llamada contaminación convencional. Su naturaleza física y su composición química es muy variada, entre ellos se encuentran los aerosoles (dispersiones de partículas que oscilan entre 1 y 1000 micras), los óxidos de azufre, SO_x , el monóxido de carbono, CO, los óxidos de nitrógeno, NO_x , los hidrocarburos, RH y el bióxido de carbono CO_2 , [2, 3, 12 a-j].

✍ Los **contaminantes secundarios** no se vierten directamente en la atmósfera desde alguna fuente o reservorio, sino que se producen en ella como consecuencia de las reacciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios, un ejemplo de ellos son los **radicales peroxilo** RO_2 , (con R=grupo alquilo). A su vez, estos contaminantes secundarios reaccionan entre sí o con otros contaminantes primarios, dando origen a la formación en la tropósfera del *smog fotoquímico*. El elemento más oxidante y dañino de esta contaminación fotoquímica, es el ozono, O_3 . Es importante notar que el ozono puede formarse tanto en la estratósfera como en la tropósfera, ver Figura 1. En la primera capa, el ozono tiene una acción protectora a la radiación solar, en tanto que en la segunda, actúa como un contaminante, [2, 3, 12 a-j].

✍ En la tropósfera, el **ozono se forma** a partir de la radiación electromagnética que rompe la molécula de bióxido de nitrógeno en óxido de nitrógeno y oxígeno molecular,



Este **ozono se destruye** rápidamente al reaccionar con el óxido nítrico, para formar dióxido de nitrógeno y oxígeno molecular,



Considerando el estado estacionario del ozono, en donde su concentración no cambia con el tiempo:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = 0 = k_2[O][O_2] - k_3[NO][O_3] \quad (A)$$

entonces,

$$[O_3] = \frac{k_2[O][O_2]}{k_3[NO]} \quad (B)$$

con k_2 y k_3 las constantes de velocidad de las reacciones 2 y 3 respectivamente. Considerando ahora el estado estacionario del oxígeno:

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_1[NO_2] - k_2[O][O_2] \quad (C)$$

entonces,

$$[O] = \frac{k_1[NO_2]}{k_2[O_2]} \quad (D)$$

con k_1 y k_2 las constantes de velocidad de las reacciones 1 y 2 respectivamente. Finalmente, substituyendo la ecuación D en ecuación B, se obtiene la concentración del ozono en estado estacionario:

$$[O_3] = \frac{k_1[NO_2]}{k_3[NO]} \quad (E)$$

Este resultado se conoce como la relación de Leighton, a través de la cual se establece que la concentración de ozono es directamente proporcional a la concentración del bióxido de nitrógeno. Lo que indica que al incrementar el NO_2 mediante una reacción paralela a la reacción 3, el equilibrio dado por la ecuación E, se verá desplazado hacia la formación de ozono, O_3 , [2, 3, 12 a-j]. **Uno de los contaminantes secundarios que favorecen la formación de mayor cantidad de bióxido de nitrógeno en la tropósfera y con ello el aumento de la concentración del ozono, son precisamente los radicales peroxilo RO_2 .**

III. Radicales Peroxilo

Los radicales peroxilo tienen fórmula general RO₂ o ROO, [con R=H, o algún grupo alquilo, como metilo CH₃, etilo CH₃CH₂, propilo CH₃CH₂CH₂, entre otros]. El nombre genérico que reciben estos radicales es "alquilperoxilo", sin embargo, es muy común utilizar sólo la etiqueta de *peroxilo* para referirse a ellos. Como ya se comentó previamente, estas especies son precursores del ozono O₃, y forman parte esencial de la cadena de reacciones de oxidación que se realizan cotidianamente en la atmósfera, [2, 3, 13-18].

✍ **Formación de Peroxilos.** Los peroxilo son contaminantes secundarios formados a partir de los hidrocarburos que se vierten día a día en la tropósfera. A la reacción mediante la cual se producen los radicales RO₂ se le conoce como **oxidación de hidrocarburos**. Esta reacción fotoquímica es en realidad una cadena de reacciones que involucra tres etapas perfectamente bien definidas por la química orgánica. Estas etapas son *Iniciación, Propagación y Terminación*, [2, 3, 13-18].

■ **Etapas de Iniciación.** Durante el día, la radiación electromagnética proveniente del sol interactúa directamente con las moléculas, para originar un gran número de radicales libres. Particularmente para la oxidación de hidrocarburos, el radical formado en esta etapa inicial es el radical hidroxilo OH,



■ **Etapas de Propagación.** Los hidrocarburos (RH), que son arrojados cotidianamente a la tropósfera por fuentes importantes de contaminación, interactúan con el radical OH formado en la etapa de iniciación. La reacción que se realiza entre ellos es de abstracción, del radical hidroxilo sobre los hidrocarburos,



como productos de la reacción anterior se obtienen el respectivo radical alquilo (R) más agua, H_2O . También, dentro de la etapa de propagación, este radical alquilo (una vez formado) reacciona inmediatamente con oxígeno molecular para producir así, los radicales peroxilo RO_2 ,



la etapa de propagación continúa con la reacción entre los peroxilos y el óxido de nitrógeno NO , que se encuentra en la atmósfera debido principalmente a procesos de combustión a altas temperaturas,



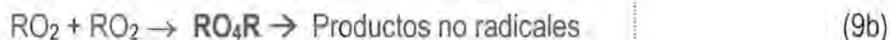
La reacción 8 indica la producción de bióxido de nitrógeno NO_2 mediante una reacción paralela al ciclo estacionario del ozono, ver las reacciones 1 a 3. Con este aumento de NO_2 en la tropósfera, el equilibrio dado por la reacción de Leighton, ecuación E, se desplaza hacia el aumento de la concentración de ozono, el agente más oxidante en la atmósfera, [2, 3, 13-18]. **Por esta razón los radicales peroxilo son considerados precursores del ozono.**

■ **Etapa Terminal.** Como su nombre lo indica, esta etapa de la oxidación de hidrocarburos implica el final de la cadena de reacciones. Para que esto suceda, es necesario que los productos que se formen sean especies no-radicales. Cuando en la atmósfera, la concentración del NO es muy baja, los radicales RO_2 prefieren reaccionar con moléculas de su misma especie dando lugar a lo que se conoce como la **auto-reacción de radicales peroxilo**. En ella se obtienen exclusivamente productos no radicales, terminando de esta forma la cadena de reacción,

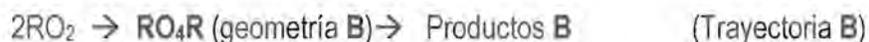


El resultado de la reacción 9a es la eliminación de radicales en la atmósfera y un retardo de la velocidad de producción del ozono, [2, 3, 13-18].

☞ De acuerdo a resultados experimentales, en la **auto-reacción** de los peroxilos participan intermediarios de fórmula RO_4R , conocidas como especies tetraoxidadas, por contener cuatro átomos de oxígeno,



Los intermediarios RO_4R pueden adquirir diferentes geometrías, mediante las cuales se determinan los productos de la reacción, es decir, que en función de la geometría que tenga el intermediario, serán los productos que se obtengan. Esto implica que en la reacción entre dos radicales peroxilo pueden estar involucradas varias trayectorias, de las que se obtienen en todos los casos, diferentes productos no-radicales,



Es importante hacer notar que los radicales peroxilo RO_2 , han sido el centro de numerosos estudios, no sólo por ser precursores del ozono sino también por la complejidad de su auto-reacción, derivada de la participación en ella de los intermediarios RO_4R , [2, 3, 13-18]. Debido a esto, los detalles particulares de la auto-reacción del hidroperoxilo HO_2 , metilperoxilo CH_3O_2 y etilperoxilo $CH_3CH_2O_2$ serán presentados en los capítulos correspondientes a cada radical.

IV Bibliografía

- [1] Manahan, S.E., *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers Inc., Michigan 2000.
- [2] Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1998.
- [3] Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley Interscience, New York, 1986.
- [4] Wayne, R.P., *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [5] Walker, J.C., *Evolution of the Atmosphere*, Macmillan, New York, 1980.
- [6] <http://stardate.org/resources/ssguide/earth.htm>
- [7] www.solarviews.com/eng/earth.htm
- [8] <http://sec.gsfc.nasa.gov>
- [9] www.nasm.edu
- [10] <http://nix.nasa.gov>
- [11] <http://modis-atmos.gsfc.nasa.gov>
- [12] (a) www.imarcano.com/recursos/contamin/catmos2.html, (b) www.puc.cl/sw_educ/contam/frefecto.html
(c) <http://imarcano.topcities.com> (d) <http://earthobservatory.nasa.gov> (e) <http://daac.gsfc.nasa.gov>
(f) www.environment.sa.gov.au/reporting/atmosphere (g) <http://usuarios.lycos.es> (h) www.esi.unav.es
(i) www.wmo.ch/web/arep/ib1/ibsp/ozone.html (j) www.nas.nasa.gov/About/Educations/Ozone/chemistry.html
- [13] Berner, E. K., Berner, R. A., *Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles*, Prentice Hall, New York, 1991.
- [14] Andrews, J.E., *An Introduction to Environmental Chemistry*, Blackwell Science, Cambridge, 1996.
- [15] Bockris, J. O., *Environmental Chemistry*, Plenum Press, New York, 1995.
- [16] March, J., *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Son, New York, 1992.
- [17] Wingrove, A.S.; Caret, R.L.; *Organic Chemistry*, Harper & Row Publishers, New York, 1981.
- [18] Wade .G., *Organic Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1990.



Objetivo y Detalles de Cómputo



Objetivo

✍ El objetivo de esta tesis es estudiar el mecanismo de la auto-reacción de los radicales peroxilo, muy particularmente la del hidroperoxilo HO_2 , metilperoxilo CH_3O_2 y etilperoxilo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$.

Detalles Particulares

Las trayectorias de la auto-reacción para cada uno de estos radicales, y que se estudiarán en los capítulos respectivos son:

a) Hidroperoxilo HO_2



b) Metilperoxilo CH_3O_2



c) Etilperoxilo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$



I. Detalles de Computo

La optimización completa de la geometría [1], el análisis de frecuencias de vibración [1, 2] y la corrección a la energía del punto cero de los radicales peroxilos: HO₂, CH₃O₂, CH₃CH₂O₂; intermediarios y estados de transición: HO₄H, (HO₂)₂, CH₃O₄CH₃ y CH₃CH₂O₄CH₂CH₃; así como la de todos los productos de las respectivas auto-reacciones, considerando cada una de las trayectorias experimentales sugeridas para las mismas: H₂O₂, CH₃O, CH₃CH₂OH, CH₂O, CH₃O₂CH₃, CH₃CH₂O, CH₃CH₂OH, CH₃CHO, CH₃CH₂O₂CH₂CH₃ y O₂, serán calculados con el método de Hartee-Fock (HF) [3], la teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden (MP2) [4] y la Teoría de Funcionales de la Densidad con el funcional híbrido B3LYP [5], ver el **Apéndice A**. El conjunto de base utilizado es el 6-311G(2d,2p) [6], en donde los orbitales de *core* son representados por seis funciones primitivas y los orbitales de *valencia* son divididos en tres partes: la primera esta formada por tres funciones primitivas, mientras que la segunda y tercera, por una función primitiva, cada una. Este conjunto de base incluye la adición de funciones de polarización, tipo 2d, para átomos pesados, y 2p, para los hidrógenos. Los mismos métodos son utilizados para realizar los cálculos de coordenada de reacción intrínseca (IRC), desarrollado por González y Schlegel [7]. Además, cálculos de punto fijo sobre las geometrías previamente optimizadas con MP2/6-311G(2d,2p) se harán a nivel PMP2/6-311G(2d,2p), PMP4(SDTQ)/6-311G(3df,2p) [8], incluyendo hasta excitaciones cuádruples, con la aniquilación completa de la contaminación de espín, (ver el **Apéndice B**), y CCSD(T)/6-311G(3df,2p) [9]. Todos los cálculos moleculares a nivel ab initio [2] se realizarán con el paquete computacional Gaussian 98 versión A7. [10].

II. Bibliografía

- [1] (a) Schlegel, H. B., *J. Comput. Chem.*, **1982**, *3*, 214. (b) Schlegel, H.B. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *67*, 249. (c) Schlegel, H. B. *In Modern Electronic Structure Theory*, Yarkony D.R., Ed., World Scientific: Singapore, **1995**, p. 459.
- [2] Hehre, W.J.; Radom, L.; Schleyer, P.v.R.; Pople, J.A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
- [3] Pople, J.A.; Nesbet, R.K., *J. Chem. Phys.*, **1954**, *22*, 571.
- [4] Møller, C; Pesset, M.S., *Phys Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [5] Becke, A.D., *J. Chem Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- [6] (a) Francisco, J.S.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 10826. (b) Louis, F.; Gonzalez, C.A.; Huie, R.E.; Kurylo, M.J.; *J. Phys. Chem. A.* **2000**, *104*, 8773. (c) Louis, F.; Gonzalez, C.A.; Huie, R.E.; Kurylo, M.J.; *J. Phys. Chem. A.* **2000**, *104*, 2931. (d) Francisco, J.S.; *J. Phys. Chem. A.*, **2000**, *104*, 1499. (e) Nash, J.J.; Francisco, J.S.; *J. Phys. Chem. A.*, **1998**, *102*, 236. (f) Guha, S.; Francisco, J.S.; *J. Phys. Chem. A.*, **2000**, *104*, 9321. (g) Seiji Tsuzuki, Hazutoshi Tanabe; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 2272. (h) Francisco, J.S.; Sander, S.P.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 573. (i) Guha, S.; Francisco, J.S.; *J. Phys. Chem. A.*, **1999**, *103*, 8000. (j) Jursic, B.S.; *J. Phys. Chem. A.*, **1999**, *103*, 1880. (k) Zhang, Q.; Wang, S.; Zhou, J.; Gu, Y.; *J. Phys. Chem. A.*, **2002**, *106*, 115. (l) Louis, F.; Gonzalez, C.A.; Huie, R.E.; Kurylo, M.J.; *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 1599. (m) Hansen, J.C.; Li, Y.; Francisco, J.S.; I, Z.; *J. Phys. Chem. A.*, **1999**, *103*, 8543. (n) Louis, F.; Allison, T.C.; Gonzalez, C.A.; Sawersyn, J.-P.; *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 4284. (o) Louis, F.; Talhaoui, A.; Sawersyn, J.-P.; Rayez, M.-T.; Rayez, J.-C.; *J. Phys. Chem. A.* **1997**, *101*, 8503. (f) Ying, L.; Zhao, X.; *J. Phys. Chem. A.*, **1997**, *101*, 3569. (f) H. Bernard Schegel, Stephen J. Harris; *J. Phys. Chem.*; **1994**, *98*, 11178. (f) Schegel, H.B.; Baboul, A. G.; Harris, S.J.; *J. Phys. Chem.*; **1996**, *100*, 9774. (f) Bach, R.D.; Ayala, P.Y.; Schegel, H.B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1996**, *118*, 12758.
- [7] (a) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154. (b) Gonzalez, C.; Schlegel, H.B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.

- [8] (a) Schlegel, H. B., *J. Chem Phys.*, **1986**, *84*, 4530. (b) Schlegel, H.B. *J. Phys.Chem.*, **1988**, *92*, 3075. (c) Sosa, C.; Schlegel, H. B. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *29*, 1001. (d) Sosa, C.; Schlegel, H. B. *Int. J. Quantum Chem.* **1987**, *30*, 155.
- [9] (a) Raghavachari, K.; Trucks, G.W. Pople, J.A.; Head-Gordon, M., *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *157*, 479 (b) Bartlett, R.J., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1981**, *32*, 359.
- [10] GAUSSIAN 98, (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, **1998**.



El Radical Hidroperoxilo

Capítulo II



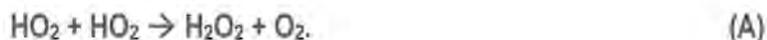
Departamento
Ciencias
Químicas

I. Introducción

El radical hidroperóxido, de fórmula HO₂ o HOO, también llamado hidroperoxo, es el más pequeño de los radicales peróxido. El HO₂ es un importante intermediario en reacciones químicas que involucran hidrógeno y oxígeno [1-3]. Además, se ha determinado su participación en una variedad de procesos químicos, como la contaminación fotoquímica del ozono, reacciones de combustión y en la química de la estratosfera [4-5]. Durante los últimos setenta años, estas características han enfocado la atención de parte de la comunidad científica, hacia el estudio del HO₂, sobre todo de la comunidad experimental.

El HO₂ atmosférico puede presentar algunas reacciones, como por ejemplo con el NH₃, el H₂O, y el OH. Una de las reacciones más importantes del hidroperóxido es la que sufre con radicales de su misma especie, es decir, HO₂ + HO₂.

La primera observación directa del HO₂ se hizo en 1953 por Foner y Hudson [6], quienes generaron el radical a través de la reacción entre el hidrógeno atómico y oxígeno molecular, detectándolo por espectroscopía de masas. Posteriormente el mismo Foner [7a] y otros grupos experimentales como el de Greiner [7b], postularon, a través de un estudio cinético, la reacción entre dos radicales hidroperóxido, dando lugar a lo que se conoce como la auto-reacción, la cual es una disproporción en la que se produce peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular, ver a reacción A:



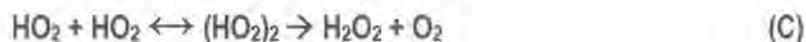
La auto-reacción del radical hidroperóxido se realiza sólo mediante un camino de reacción, es decir, siempre se obtienen como productos H₂O₂ y O₂. Como se verá en el siguiente capítulo, eso no sucede con los radicales alquilperóxidos como el CH₃O₂ y el CH₃CH₂O₂,

Es importante señalar que en un estudio experimental de esta auto-reacción realizado por Sahetchian y colaboradores [7c], se observó, paralelamente a la formación de H₂O₂, la producción de hidrógeno molecular, H₂.

El trabajo reveló, que la concentración del H_2 en relación con la del H_2O_2 , lamentablemente es sólo de un 9%, por lo que el posible mecanismo dado por a reacción **B**, no es relevante,



✍ Por otra parte, la reacción **A** es mucho más compleja e interesante que sólo la transferencia de un hidrógeno de un radical a otro, como al principio se creía [7a-d]. Mediante el estudio de la energía de activación de la auto-reacción del HO_2 en fase gas, Lii y colaboradores [8] establecen que en ella participa un intermediario de fórmula H_2O_4 , ver Figura **B**. La presencia de este intermediario puede explicar la energía de activación negativa de la reacción, sobre la base del mecanismo dado por la reacción **C**. La especie intermediaria puede transformarse para originar agua oxigenada y oxígeno molécula, o descomponerse nuevamente en dos radicales peróxido:



El intermediario $(\text{HO}_2)_2$, puede presentar una estructura cíclica, ver la Figura **A**. En esta geometría hexagonal, los dos radicales hidroperóxido están unidos por dos puentes de hidrógeno. Comúnmente a este tipo de intermediario reciben el nombre de dímeros,

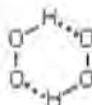


Figura A. Dímero en forma hexagonal propuesto por Lii y colaboradores, [8].

✍ Por otra parte, Diem y colaboradores [9], a través del análisis de espectroscopía infra roja, IR, observan picos que describen a una intermediario formado por puentes de hidrógeno, corroborando lo propuesto por Lii [8]. Pero, desafortunadamente, las frecuencias observadas pueden ser asociadas igualmente a una especie lineal, por lo que su estudio no es contundente.

✍ Cabe aclarar, que el término "lineal" es referido a la estructura abierta o no cíclica, ver la Figura B, y no precisamente a una geometría en la que se describe una línea.

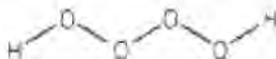
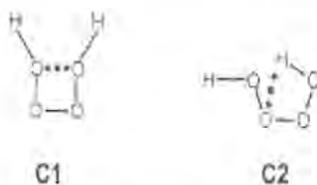


Figura B. Intermediario "lineal" tetraoxidado, Propuesto por Diem y colaboradores, [9].

✍ El trabajo experimental que Cox y Burrows [10] hacen posteriormente, acerca del mecanismo de la auto-reacción del HOO, reacción A, reafirma la existencia del intermediario, HO₄H. Además, sugieren que la colisión entre dos radicales HO₂ forma un complejo de vida corta, H₂O₄^{*}, el cual puede espontáneamente disociarse y regresar a formar nuevamente dos moléculas de hidroperoxilo. O bien, éste puede colisionar con otras moléculas para formar una especie vibracionalmente relajada, H₂O₄[†], y, finalmente producir, H₂O₂ + O₂. Es decir, Cox y Burrows proponen la participación de dos especies H₂O₄ en la auto-reacción, como se muestra en el siguiente esquema:



Cox sugiere además, que la estructura del intermediario es sólo de cuatro centros, es decir, que su geometría esta determinada sólo por cuatro de sus seis átomos. Con esta consideración, la única estructura posible es la "cuadrada", la cual puede formarse con los cuatro átomos de oxígeno, o mediante tres oxígenos y un átomo de hidrógeno, ver respectivamente, Figuras C1 y C2.

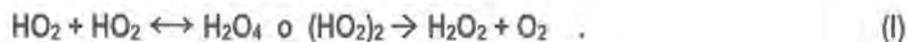


Geometrías "cuadradas" propuesta por Cox, para el intermediario H₂O₄, que posiblemente participan en la auto-reacción del radical hidroperoxilo.

✍ Por otro lado, las investigaciones realizadas por Niki y colaboradores [11], proponen algunas restricciones acerca de la naturaleza del intermediario, H₂O₄. Mediante un estudio de la distribución isotópica en el H₂O₂ producido por una mezcla de H¹⁸O¹⁸O y H¹⁶O¹⁶O, nunca se observa una combinación de la forma H¹⁶O¹⁸O, por lo que descartan la primera geometría cuadrada propuesta por Cox, ver la Figura C1. En este estudio realizado por Niki, desafortunadamente no se puede distinguir entre la especie "lineal", representada en la Figura B, la molécula "cuadrada", mostrada en la Figura C2, y el dímero hexagonal, de la Figura A. Cabe mencionar, que generalmente el intermediario que participa en la auto-reacción de HO₂, es llamado *tetróxido* o *polióxido* cuando los cuatro oxígenos de la molécula están contiguos uno del otro HO₄H, formando una cadena central, sin importar la geometría que éstos pudieran adquirir, como en las Figuras B, C1 y C2. En tanto que el intermediario es etiquetado como *dímero*, cuando en su estructura existe algún puente de hidrógeno (HO₂)₂, como el que se muestran en la Figura A.

Finalmente, hay que mencionar, que hasta el momento se han expuesto los trabajos más representativos, en fase gas, acerca del radical HO₂. Sin embargo, en la literatura hay disponibles aún más estudios experimentales [12], que corroboran que la auto-reacción del radical hidroperoxilo está descrita por la reacción A. En estos trabajos también se sugiere, que la geometría del intermediario puede ser "lineal", "cuadrada" o hexagonal, por lo que la controversia, acerca de la naturaleza de la especie HO₄H, se reafirma aún más.

✍ El **objetivo particular** de este capítulo es estudiar el mecanismo de la auto-reacción del radical hidroperoxilo, descrito por la reacción I:



✍ Se espera que los parámetros geométricos de reactivos y productos de la reacción I, optimizados a nivel MP2 y B3YP, sean muy cercanos unos de los otros, y que además, concuerden con los datos reportados experimentalmente. Se considera que para poder localizar la estructura de mínima energía del agua oxigenada, será necesario hacer su análisis rotacional.

 Cabe señalar que el orden de energía de los conformeros es: eclipsado > sesgado > alternado, sin embargo, pero experimentalmente se observa que la geometría del H_2O_2 toma una conformación sesgada, comportamiento que sin lugar a dudas se reproducirá teóricamente. En este trabajo, se pretenden calcular las geometrías propuestas experimentalmente, tanto para los intermediarios tetraoxidados H_2O_4 , como diméricos, $(\text{HO}_2)_2$, pero además, se desean proponer otras estructuras nunca antes reportadas.

 A este respecto, estudios previos acerca de la dimerización de oxígeno molecular [13], hacen pensar que es posible optimizar varios intermediarios en los que existan enlaces de van der Waals, del tipo $(\text{O}_2 \cdots \text{O}_2)$. Se pretende también comprobar, que la geometría “cuadrada” como la que se muestra en la Figura C1, no es una estructura en el estado estacionario, [10]. Pero además se sugiere que un paralelogramo si lo es, por lo que la etiqueta de “cuadrada”, es erróneamente utilizada. Por otra parte, debido a la presencia de varias rotaciones internas en la molécula de H_2O_4 , es completamente segura la optimización de más de un intermediario “lineal” o de cadena abierta.

 En cuanto a los estados de transición, se considera la posibilidad de optimizar geometrías no sólo del tipo tetraoxidadas, HO_4H , o diméricas, $(\text{HO}_2)_2$, sino inclusive alguna que contenga enlaces de van der Waals. Se espera que el estado de transición calculado a nivel HF, sea un poco diferente a los obtenidos a nivel MP2 y B3LYP, y que entre estos últimos, las diferencias sean menores. Los mecanismos de reacción observados a nivel HF, MP2 y B3LYP, serán similares en cuanto al tipo de intermediarios y estados de transición que participan en la auto-reacción, pero serán, evidentemente, muy diferente en energética. Basándonos en los resultados experimentales, esperamos que sólo un intermediario y un estado de transición, tomen parte en la auto-reacción del radical hidroperóxido. Finalmente podemos especular, que las entalpías de reacción calculadas a nivel B3LYP y CCSD(T), serán las que más se aproximen a las experimentales.

II. Resultados y Discusión

Para validar los modelos teóricos utilizados en este trabajo, se hará la presentación de resultados juntamente con la validación, remarcando la cercanía o no, que pudieran tener los valores experimentales con los datos teóricos obtenidos en esta investigación de la auto-reacción del HO₂.

A. El Radical Hidroperóxido

El estudio inicia con la presentación de los resultados del hidroperóxido, HO₂, el único reactivo de la reacción I, y el más pequeño, pero no por eso menos importante, de los radicales peróxido. Los parámetros geométricos del HO₂ obtenidos a nivel HF, MP2 y B3LYP con la base 6-311G(2d,2p), se muestran en la Tabla 1 y las frecuencias de vibración en la Tabla 2. La multiplicidad utilizada en todos los cálculos del radical hidroperóxido es (2s+1=2).

* **Hidroperóxido, HO₂.** A través de los datos contenidos en la Tabla 1 se puede resaltar la semejanza que existe entre la geometría experimental del hidroperóxido [14] y la obtenida en este trabajo a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p), Figura 1. Los parámetros geométricos son muy cercanos entre sí, $r(H_1O_1)=0.974 \text{ \AA}$, $r_{exp}(H_1O_1)=0.971 \text{ \AA}$; $r(O_1O_2)=1.330 \text{ \AA}$, $r_{exp}(O_1O_2)=1.331 \text{ \AA}$; y $\theta(H_1O_1O_2)=105.0^\circ$, $\theta_{exp}(H_1O_1O_2)=104.3^\circ$. Además, la geometría calculada con MP2, en donde $r(H_1O_1)=0.967 \text{ \AA}$, $r(O_1O_2)=1.317 \text{ \AA}$ y $\theta(H_1O_1O_2)=104.3^\circ$, también muestra un buen acuerdo con el experimento. A ese respecto, se puede mencionar, que el valor del ángulo $\theta_{exp}(H_1O_1O_2)$ es exactamente igual al obtenido a nivel MP2. Por otra parte, y como se esperaba, la geometría HF es la más alejada al experimento.

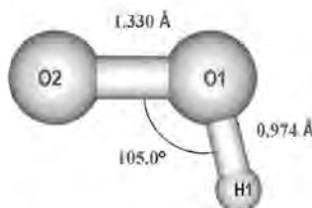


Figura 1. Geometría de mínima energía del radical HO₂

* Comparativamente con las frecuencias experimentales, la Tabla 2 lista las frecuencias calculadas en este trabajo a nivel HF, MP2 y B3LYP. Es de notar, que los datos a nivel de teoría B3LYP/6-311G(2d,2p) concuerdan de una forma impresionante con las frecuencias experimentales [15]. Las frecuencias obtenidas a MP2, también son cercanas al experimento, la diferencia con éstas es de sólo 1 cm⁻¹ y 75 cm⁻¹, para los modos *OO stretch*, y *OH stretch*, respectivamente. En tanto que a nivel HF los resultados difieren un poco más, pues la diferencia teoría-experimento para estos mismos modos de vibración es de 56 cm⁻¹ y 216 cm⁻¹. Es importante aclarar que las frecuencias teóricas presentadas en esta tesis, han sido escaladas por los factores 0.8929, 0.9427, y 0.9613, respectivamente, para los niveles de teoría HF/311G(2d,2p), MP2/311G(2d,2p), y B3LYP/311G(2d,2p), propuestos por Pople en 1981 [16a]. También hay que mencionar que, los modos normales de vibración se etiquetarán en inglés.

TABLA 1. Longitudes de enlaces, *r*, y ángulos de enlaces, *θ*, del radical HO₂ optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).^a

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP	Experimento ^b
HO ₂	<i>r</i> (H,O ₁)	0.944	0.967	0.974	0.971
	<i>r</i> (O ₁ ,O ₂)	1.303	1.317	1.330	1.331
	<i>θ</i> (H,O ₁ ,O ₂)	105.7	104.3	105.0	104.3

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.
^b Referencia [14].

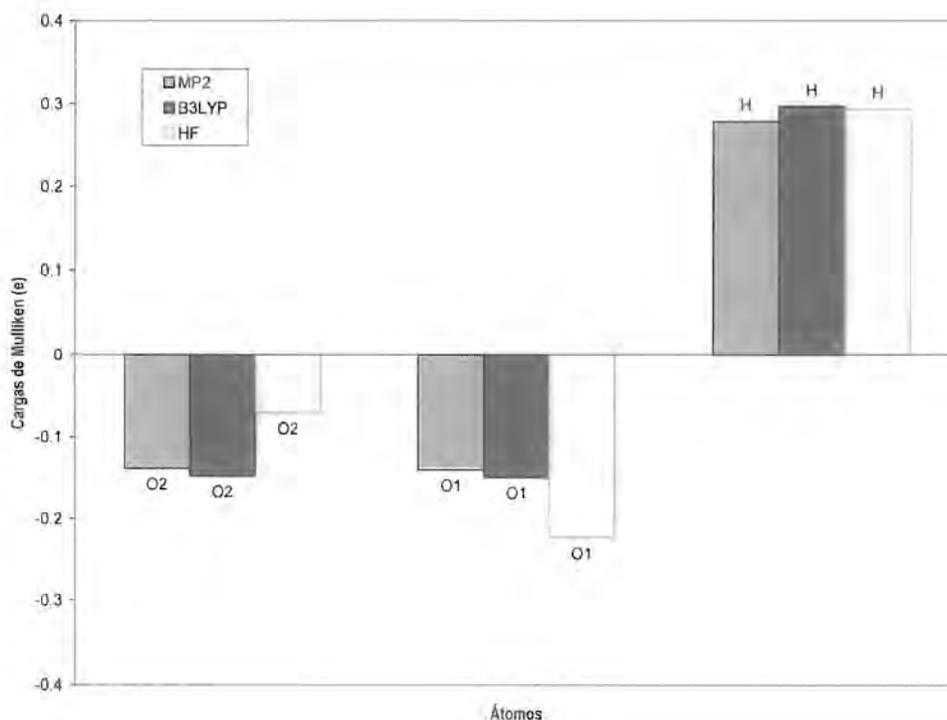
TABLA 2. Frecuencias obtenidas (cm⁻¹) para el radical HO₂. Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

	Modo Normal	HF	MP2	B3LYP	Experimento ^b
HO ₂	<i>OO stretch</i>	1125	1160	1129	1109
	<i>OOH bend</i>	1448	1393	1393	1392
	<i>OH stretch</i>	3652	3511	3476	3436

^b Referencia [14].

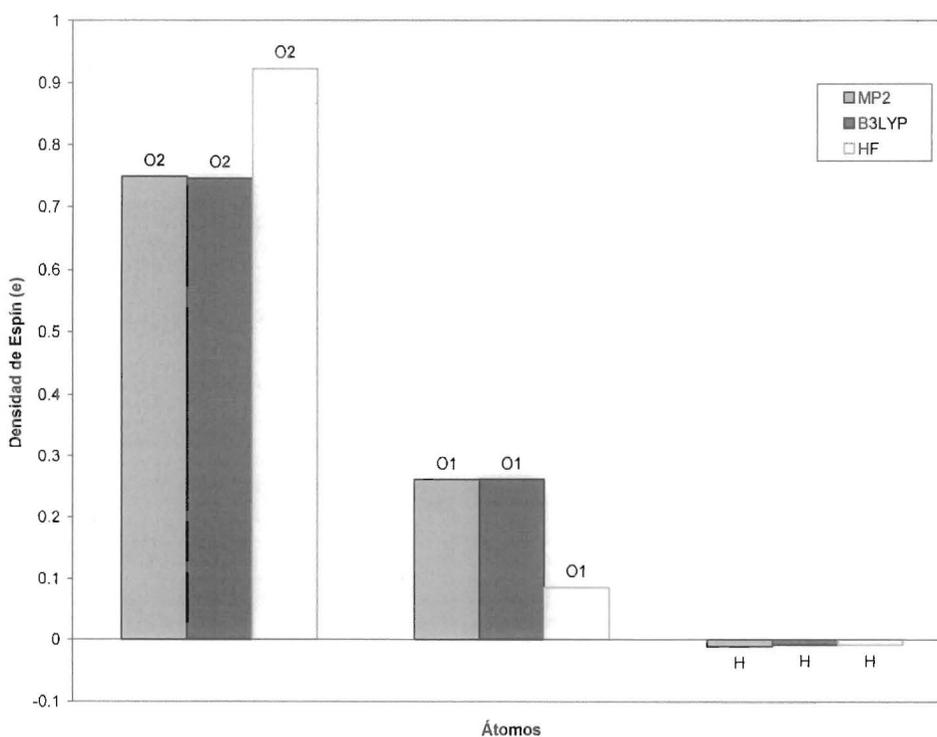
* Las cargas atómicas en el radical HO_2 se muestra en la Figura 2. Los resultados obtenidos con los tres métodos utilizados en este trabajo, indican siempre la misma distribución. El átomo de hidrógeno es quien presenta la mayor carga positiva, mientras que ambos oxígenos, O1 y O2, tienen carga negativa, pero de magnitud diferente. La diferencia entre las cargas de los oxígenos es más notoria a nivel HF: $q(\text{O}2)=-0.070e$, $q(\text{O}1)=-0.223e$, y $q(\text{H})=+0.294e$. En tanto que a nivel MP2 y B3LYP los valores son muy cercanos. Por ejemplo a nivel MP2/6-311G(2d,2p), las cargas son: $q(\text{O}2)=-0.138e$, $q(\text{O}1)=-0.140e$, y $q(\text{H})=+0.278e$. El comportamiento a nivel HF, concuerda con lo encontrado por Boyd [16b]. Este autor reporta los siguientes valores de carga atómica: $q(\text{H})=+0.468$, $q(\text{O}2)=-0.076e$ y $q(\text{O}1)=-0.392e$. Las magnitudes son mayores comparadas con este trabajo, debido a que el nivel de teoría utilizado para sus cálculos fue HF/6-31G*, lo que implica que tienen una fuerte dependencia con la base.

Figura 2. Cargas Atómicas del Radical HOO



* En la Figura 3 se grafica la densidad de espín atómica para el hidroperoxilo. Como era de esperar, el electrón disponible del radical se encuentra casi en su totalidad sobre el oxígeno exterior O2, lo que indica que este átomo es el más reactivo de la molécula, [16c]. Esto significa que un ataque de tipo radical libre, se lleva a cabo preferentemente, en el oxígeno terminal, O2. Los valores de la densidad espín para este oxígeno, obtenidos correspondientemente con HF, MP2 y B3LYP son: 0.922e, 0.749e, y 0.746e. Por otra parte, los valores de la densidad de espín del O1 son: 0.261e, 0.262e y 0.085e, respectivamente a nivel B3LYP, MP2 y HF. A nivel B3LYP y MP2, la densidad de espín del O2 es casi tres veces la del O1, en tanto que a nivel HF es del orden de once veces más grande. Esto concuerda con lo reportado por Boyd [16b] a nivel HF/6-31G* en donde $\text{O2}=+0.921e$ y $\text{O1}=+0.090e$. Finalmente, la densidad de espín en el átomo de hidrógeno es muy cercana a cero.

Figura 3. Densidad de Espín Atómica del HOO



B. Productos

Los productos de la auto-reacción del radical HO_2 , descrita por la reacción I, son dos: el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , y el oxígeno molecular, O_2 . Los parámetros geométricos del O_2 así como sus frecuencias se listan en las Tablas 3 y 4. Los resultados del H_2O_2 se muestran de la Tabla 5 a la Tabla 7. La multiplicidad utilizada en todos los cálculos de la molécula de oxígeno es $(2s+1=3)$, y para el agua oxigenada es $(2s+1=1)$.

Oxígeno Molecular O_2 . Los resultados de la optimización de geometría del oxígeno, a nivel HF, MP2 y B3LYP son muy interesantes, ver la Tabla 3. La longitud de enlace estimada con B3LYP, ver la Figura 5a, está en un notable acuerdo con el valor experimental reportado por Herzberg [17], Tabla 3. En tanto que, la diferencia que existe del experimento con las distancias MP2 y HF, es respectivamente de 0.0245 Å, y 0.047 Å. El cálculo de frecuencias de vibración corroboró que se trata, en todos los casos, de estructuras en un mínimo, ver la Tabla 4. La frecuencia obtenida a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p), 1574 cm^{-1} , es muy cercana a la determinada experimentalmente de 1580 cm^{-1} .

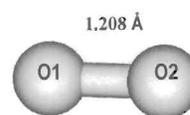


Figura 5a. Geometría de mínima energía del O_2 , optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

TABLA 3. Geometría del O_2 optimizada a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP	Experimento
O_2	$r(\text{O}_1\text{O}_2)$	1.160	1.232	1.208	1,20752*

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.
* Herzberg, referencia [17].

TABLA 4. Frecuencias obtenidas (cm^{-1}) para el O_2 . Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

	HF	MP2	B3LYP	Experimento ^a
O_2	1572	1341	1574	1580

^a Herzberg, referencia [17].

Peróxido de Hidrógeno H_2O_2 . El segundo de los productos de la auto-reacción, el peróxido de hidrógeno, también llamado agua oxigenada, ha sido el centro de atención de numerosos estudios tanto experimentales como teóricos, entre otras razones, porque juega un importante papel en la química atmosférica. También ha llamado la atención de parte de la comunidad científica, por ser una de las moléculas más simples, que presenta una rotación interna que favorece la formación de diferentes conformeros estructurales. La amplia información en la literatura del agua oxigenada permite que sea considerada como una importante molécula de prueba para los estudios teóricos. Además es estimada como una molécula de las difíciles de calcular, pues el papel de la correlación electrónica es muy relevante para poder discutirla correctamente.

☆ *Estudio Conformacional.* El primer paso del estudio del H_2O_2 consistió en localizar la estructura de mínima energía, entre las diferentes conformaciones que presenta la molécula. Para ello se calculó la PES, mediante el barrido del ángulo diedro HOOH en el rango de $[-180^\circ$ a $+180^\circ]$. El cálculo consideró la optimización de geometría en cada uno de esos puntos. El perfil de energía calculado con B3LYP/6-311G(2d,2p) se reporta en la Figura 4.

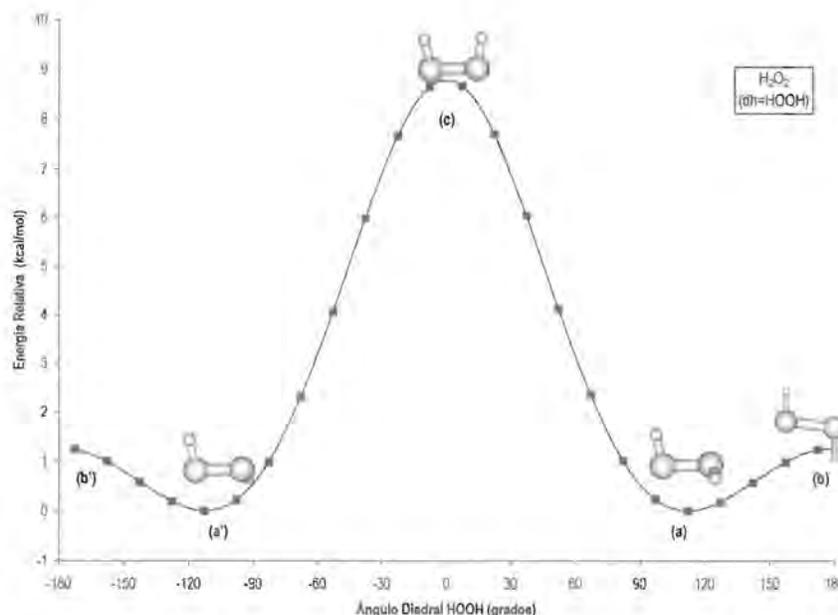


Figura 4. Superficie de Energía Potencial del H_2O_2 calculada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

✧ Las geometrías *sesgadas* con ángulos diedros de 112.7° (puntos **a** y **a'**), son los mínimos globales de la gráfica y representan, en este caso, la conformación más estable para la molécula H_2O_2 . Los máximos **c** y (**b** y **b'**), representan respectivamente, las conformaciones *eclipsada* con $\theta(\text{HOOH})=0^\circ$, y la *alternada* con $\theta(\text{HOOH})=\pm 180^\circ$. El análisis de frecuencias corroboran que estas estructuras no están en un mínimo, sino que son estados de transición, por lo que en el cálculo de las frecuencias se presenta un valor propio negativo en el Hessiano. Los valores de las frecuencias asociadas a la rotación son: $-621.4146 \text{ cm}^{-1}$ y $-331.8415 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, para los puntos **c** y **b**. El cálculo de tres diferentes conformaciones para el peróxido de hidrógeno, (*eclipsada*, *sesgada* y *alternada*), concuerda con lo reportado experimentalmente por Redington [18a], Hunt [18b], y Ewig [18c]. La barrera de rotación interna para la conformación *eclipsada* está determinada por la diferencia de energías entre los puntos **a** y **b**. En tanto que para la conformación *alternada*, por la de los puntos **a** y **c**. Los resultados obtenidos en este trabajo se muestran en la Tabla 5. Los valores experimentales para las barreras reportados por Hunt [18b] y Ewig [18c], están en una excelente cercanía con las obtenidas a nivel MP2. Finalmente, las barreras rotacionales son más grandes a nivel HF que en los otros métodos calculada, Tabla 5.

TABLA 5. Barreras Rotacionales (kcal/mol) del H_2O_2 calculadas a nivel HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

H_2O_2	V HF ^a	V MP2 ^a	V B3LYP ^a	V Experimento ^b	V Experimento ^c
<i>eclipsada</i>	1.38	1.15	1.14	1.10	1.10
<i>alternada</i>	7.94	7.50	7.69	7.03	7.57

^a Este trabajo, ^b Hunt, ref. [18b], ^c Ewig, ref [18c].

✧ **Estructura de mínima energía del H_2O_2 .** Una vez localizada la estructura más estable del H_2O_2 , se procedió a optimizarla a nivel HF, MP2 y B3LYP, los resultados se listan en la Tabla 6. La estructura optimizada a nivel B3LYP del peróxido de hidrogeno, se muestra en la Figura 5b. Comparando la Tabla 6 con la Tabla 7, que presenta la geometría experimental del H_2O_2 , se destaca que las distancias experimentales, $r(\text{H-O})=0.965 \text{ \AA}$ y $r(\text{O-O})=1.452 \text{ \AA}$, obtenidas de forma independiente por Khachkuruzov [19a] y Koput [19b, 19c] son exactamente las mismas a las calculadas en este trabajo a nivel B3LYP. Los resultados a nivel MP2, para esos mismos parámetros, también están muy cercanos al experimento.

✧ En cuanto al $\theta(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2)=99.1^\circ$ calculado con MP2, es más parecido al propuesto por Koput [19b], en tanto que el ángulo de 100.2° obtenido a B3LYP es más cercano al valor experimental reportado por Khachkuruzov [19a], ver Tabla 6 y Tabla 7. Por otra parte, de la determinación experimental del ángulo diedro $\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{H}_2)$, se tienen dos valores principales. El primer valor ha sido propuesto separadamente por Redington: 119.8° [19d], y Ciguere: 120° , [19e]. El segundo valor lo proporciona Koput en dos trabajos independientes [19b y 19c], obteniendo 111.83° y 112.5° , respectivamente. Los resultados teóricos para el ángulo $\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{H}_2)=112.3^\circ$ a nivel B3LYP y de 112.7° a nivel MP2, están en excelente acuerdo con el valor obtenido por Koput, [19c]. Es importante mencionar que Redington [19d], en realidad observó dos valores para el ángulo diedro del H_2O_2 , el de 119.8° antes mencionado, y el de 109.5° . Esto se debe a que la pequeña barrera rotacional que existe entre las conformaciones, *sesgada* y *alternada*, permite que el ángulo diedro cambie fácilmente de una conformación a otra, ver Figura 4. El segundo valor obtenido por Redington [19d], es más cercano a lo reportado en este trabajo, ver Tabla 7.

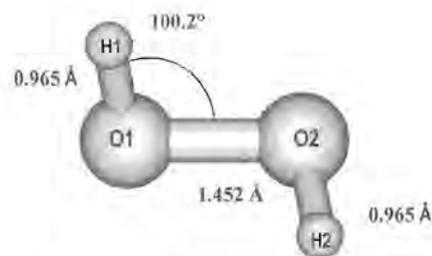


Figura 5b. Geometría de mínima energía del H_2O_2 optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

✧ El análisis de las frecuencias de vibración del H_2O_2 se muestran en la Tabla 8. Comparativamente también se listan las frecuencias experimentales. Existe una gran cercanía entre los datos obtenidos a nivel MP2 y B3LYP con los experimentales. Dentro de ellos podemos resaltar los siguientes: Olson [20a] determinó una frecuencia de *torsion* de 378 cm^{-1} , y en este estudio se obtuvieron 379 cm^{-1} y 376 cm^{-1} con B3LYP y MP2, respectivamente. El modo *OH bend* asimétrico, calculado a MP2, es 1 cm^{-1} menor al 1273 cm^{-1} obtenido por Hillman [20b]. Ciguere y Srinivasan [20c] determinan un modo *OH bend* simétrico de 1393.5 cm^{-1} , comparado con 1393 cm^{-1} a B3LYP. Las dos frecuencias *OH stretch* (simétrica y asimétrica), calculadas a nivel MP2 son muy cercanas a las experimentales determinada por Olson [20a], ver Tabla 8

TABLA 6. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del H_2O_2 optimizados a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).^a

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP
H_2O_2	$r(\text{H}_1-\text{O}_1)$	0.941	0.961	0.965
	$r(\text{O}_1-\text{O}_2)$	1.389	1.457	1.452
	$r(\text{O}_2-\text{H}_2)$	0.941	0.961	0.965
	$\theta(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2)$	102.7	99.1	100.2
	$\theta(\text{O}_1\text{O}_2\text{H}_2)$	102.7	99.1	100.2
	$\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{H}_2)$	110.3	112.7	112.3

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 7. Parámetros experimentales, longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , ^a del H_2O_2 .

	Parámetro	Khachkuruzov ^b	Koput ^c	Koput ^d	Redington ^e	Ciguera ^f
H_2O_2	$r(\text{H}_1-\text{O}_1)$	0.965	0.965	0.962	0.950	0.965
	$r(\text{O}_1-\text{O}_2)$	1.452	1.464	1.452	1.475	1.467
	$r(\text{O}_2-\text{H}_2)$	0.965	0.965	0.962	0.950	0.965
	$\theta(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2)$	100.0	99.4	99.9	94.8	98.5
	$\theta(\text{O}_1\text{O}_2\text{H}_2)$	100.0	99.4	99.9	94.8	98.5
	$\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{H}_2)$	119.1	111.83	112.5	119.8	120.0

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

^b Ref. [18a], ^c Ref. [18b], ^d Ref [18c], ^e Ref. [18d], ^f Ref [18e].

TABLA 8. Frecuencias obtenidas (cm^{-1}) para el H_2O_2 . Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

	Modo Normal	HF	MP2	B3LYP	Experimento ^a
H_2O_2	Torsion	391	376	379	378
	OO stretch	1037	874	915	877.9
	OH bend	1349	1272	1291	1273.6
	OH bend	1446	1367	1393	1393.5
	OH stretch	3712	3618	3632	3617.8
	OH stretch	3713	3619	3632	3618.8

^a Ref [20a-c].

C. Intermediarios

Se ha propuesto en base a resultados experimentales, que en la auto-reacción del radical HO_2 participa un intermediario que puede estar formado por enlaces covalentes, H_2O_4 , o por puentes de hidrógeno, $(\text{HO}_2)_2$ [8-12], ver la reacción I. Varios trabajos independientes, han reportado para esta especie, distintas estructuras que van desde geometrías "lineales" hasta cíclicas. Por esa razón, en esta sección se hace el estudio teórico de las posibles geometrías que pueda presentar dicho intermediario. Estas geometrías se han catalogado en tres grandes grupos, que son "Lineales", Hexagonales y "Cuadradas". La multiplicidad utilizada en la optimización de los intermediarios es, en todos los casos, $(2s+1=1)$.

C1. Geometrías Lineales.

Este tipo de geometrías "lineales" son tal vez las más comúnmente asociadas a la molécula H_2O_4 . El nombre de "lineal" se debe a que, en principio, sólo átomos adyacentes están conectados entre sí, formando una cadena abierta. Por lo que la etiqueta apropiada para estos intermediarios es: no cíclicos o de cadena abierta. De cualquier manera, se continuarán nombrando como "lineales" (pero entre comillas, para remarcar que su geometría en realidad no describe una línea).

■ **Estudio Conformacional.** Una característica especial de esta geometría, es que los dos átomos de hidrógeno están distribuidos en los extremos de la cadena, H1-O1O2O3O4-H2 , de tal forma que los restantes cuatro átomos de oxígeno definen un ángulo diedro central. Precisamente, este ángulo $\phi(\text{O1O2O3O4})$, junto con los dos diedros externos, $\phi(\text{H1O1O2O3})$ y $\phi(\text{O2O3O4H2})$, hacen posible que el intermediario adquiera diferentes conformaciones. Por esa razón, el primer paso en el estudio de las geometrías "lineales" fue localizar la estructura de mínima energía, entre las diferentes conformaciones que presenta la molécula. Con este fin se hizo el estudio de la superficie de energía potencial, considerando todas las posibles combinaciones entre los tres diedros mencionados. Los resultados a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p) se muestran en la Figura 6. El aumento en el número de ángulos diedros en una molécula de este tipo, aumenta marcadamente la cantidad de conformeros estructurales de la misma, comparar Figuras 4 y 6.

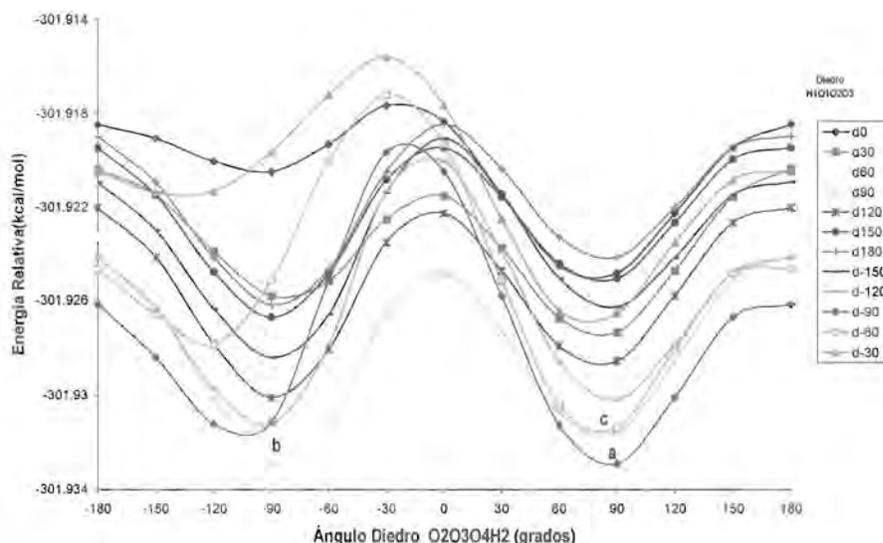


Figura 6. Corte de la Superficie de Energía Potencial del H_2O_4 , calculada a nivel B3LYP

Cada uno de los mínimos en la Figura 6, representa un conformero estructural de la molécula H_2O_4 . El mínimo absoluto de la gráfica esta etiquetado como **a** y significa entonces, la conformación de mínima energía para la geometría lineal. En tanto que los puntos **b** y **c** son mínimos locales, que corresponden a conformeros estructurales del H_2O_4 , más inestables con relación a la estructura **a**. Los intermediarios se etiquetan a lo largo de la tesis como, Lineal **A**, Lineal **B**, y Lineal **C**, en función con la letra asociada a su mínimo en la PES. Estas moléculas se representan en las Figuras 7a-7c. Sus parámetros estructurales a nivel, HF, MP2 y B3LYP, se muestran individualmente en las Tablas 9A-9C.

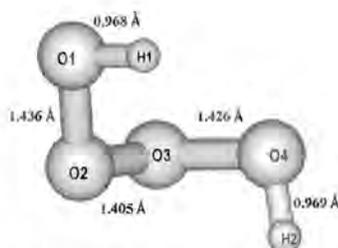


Figura 7a. Geometría de mínima energía de intermediario Lineal A optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

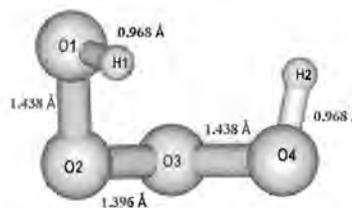


Figura 7b. Geometría de mínima energía de intermediario Lineal B optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

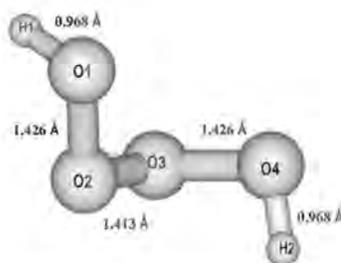


Figura 7c. Geometría de mínima energía de intermediario Lineal C optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

I Comparación Geométrica. Las principales diferencias entre las geometrías (A, B y C) son primordialmente los ángulos diedros, [$\phi(\text{H1O1O2O3O4})$, $\phi(\text{O1O2O3O4})$ y $\phi(\text{O1O2O3O4})$]. En el intermediario A los signos de los ángulos son, respectivamente: positivo, positivo, negativo. En la geometría Lineal B, el ángulo $\phi(\text{O1O2O3O4})$ es positivo y los restantes negativos, y en la molécula C, los tres son positivos, comparar Tablas 9A-9C. Por ejemplo, a nivel B3LYP, los ángulos $\phi(\text{H1O1O2O3O4})$, $\phi(\text{O1O2O3O4})$ y $\phi(\text{O1O2O3O4})$ son: Lineal A (+84°, 81°, -83.6°), Lineal B (-100.3°, 77.7°, -100.3°), y Lineal C (80.8°, 79.0°, 80.8°), ver las Tablas 9A-9C. Si para cada intermediario, se coloca el eje descrito por el enlace O2-O3, perpendicularmente al plano de la hoja de papel, la diferencia entre los intermediarios se hace más evidente, ver Figuras 7a'-7c'.

En las moléculas lineales A y C, el H2 está localizado por debajo del plano (O2O3O4), y en B, por arriba de éste. En los intermediarios A y B, el H1 se encuentra a la derecha del plano (O1O2O3), pero en C, está a la izquierda. La distancia $r(\text{O2-O3})$ es más pequeña en el Lineal B (1.396 Å), que en los restantes intermediarios, ver las Figuras 7a-7c. Las longitudes de enlace $r(\text{O1O2})$ y $r(\text{O3-O4})$, son simétricas, tanto en las moléculas B y C, pero en A son ligeramente diferentes, es decir, $r(\text{O1O2})=1.436 \text{ \AA}$ y $r(\text{O3-O4})=1.426 \text{ \AA}$, Tablas 9A-9C.

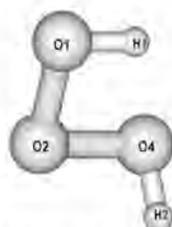


Figura 7a' Geometría de mínima energía del Intermediario Lineal A.

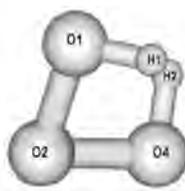


Figura 7b' Geometría de mínima energía del Intermediario Lineal B.

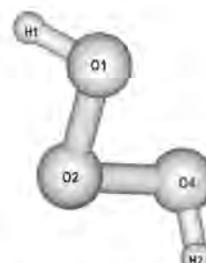


Figura 7c' Geometría de mínima energía del Intermediario Lineal C.

Hay que notar que, cuando los dos radicales libres HOO se unen para formar los intermediarios lineales, HOO-OOH, transforman completamente sus parámetros originales. Por ejemplo, cuando a B3LYP se comparan los datos entre el HO_2 y el intermediario Lineal **C**, (Tabla 2 y Tabla 9C), se observa que la distancia $r(\text{OH})$ pasa de 0.974 Å a 0.968 Å, mientras que la $r(\text{O1O2})$ cambia de 1.33 Å a 1.413 Å y el ángulo $\theta(\text{HOO})$ varía de 105.0° a 101.4°, note como este último ángulo esta más cerrado en el intermediario que en el radical libre.

■ Los tres conformeros Lineales, **A**, **B** y **C**, tienen una simetría C_1 , lo que concuerda con lo obtenido por Schaefer [21a, 21b], cuando optimizó a nivel ab-initio una molécula de fórmula H_2O_4 . En un principio, cuando realizó sus cálculos con imposición de simetría obtuvo algunas estructuras lineales, que no resultaron ser mínimos [21a]. Sin embargo, cuando no limitó la simetría, localizó un intermediario lineal, justamente de simetría C_1 . Esa geometría obtenida corresponde al intermediario Lineal **C**, optimizado en este trabajo. Esta propuesta se hace en base a los valores positivos de los ángulos diedros obtenidos a nivel HF con la base DZ+P por Schaefer, de $\phi(\text{H1OOO})=+83.8^\circ$, $\phi(\text{OOOH})=+87.8^\circ$, y $\phi(\text{OOOO})=+81.8^\circ$, (comparar con los ángulos del intermediario **C**, en la Tabla 9C). Cabe mencionar, que Schaefer [21b] optimizó otra molécula H_2O_4 de cadena abierta con simetría C_1 a nivel TZ2P+diff-CISD. Esa molécula es, sin lugar a dudas, la estructura Lineal **A** optimizada en este trabajo. Schaefer sugiere que en esta geometría, existe un puente de hidrógeno intramolecular, tal como lo propuso también Cox, vía un estudio cinético del radical hidroxilo [10]. Debido a la disposición espacial de los átomos, el puente de hidrógeno podría formar un ciclo de cuatro centros, o incluso, se podría formar uno de cinco centros, vía la interacción H1-O4. Ver la Figura C2 (de la introducción del capítulo), y la Figura 7b.

■ **Frecuencias de Vibración.** Posteriormente a la optimización completa de geometría, se llevó a cabo el análisis de las frecuencias de vibración de los tres intermediarios, Lineal **A**, Lineal **B**, y Lineal **C**, a nivel HF, MP2 y B3LYP. Los resultados se tabulan en la Tabla 10. Las 12 frecuencias relacionadas con cada una de estas moléculas presentaron valores reales, lo que confirma el carácter de mínimos para los conformeros. Este resultado era esperado, ya que las moléculas están localizados sobre mínimos de la superficie de energía potencial del H_2O_4 , ver la Figura 6.

TABLA 9A. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , de los intermediario H_2O_4 Lineal A, optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

Lineal A			
Parámetro	HF	MP2	B3LYP
$r(\text{H}_1\text{O}_1)$	0.944	0.965	0.968
$r(\text{O}_1\text{O}_2)$	1.368	1.439	1.436
$r(\text{O}_2\text{O}_3)$	1.349	1.415	1.405
$r(\text{O}_3\text{O}_4)$	1.364	1.427	1.426
$\theta(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2)$	103.6	100.2	101.2
$\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$	86.3	82.9	84.0
$\tau(\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4)$	80.8	77.7	81.0
$\tau(\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4\text{H}_2)$	-83.7	-79.5	-83.6

a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 9B. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del intermediario H_2O_4 Lineal B, optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

Lineal B			
Parámetro	HF	MP2	B3LYP
$r(\text{H}_1\text{O}_1)$	0.943	0.965	0.968
$r(\text{O}_1\text{O}_2)$	1.367	1.435	1.438
$r(\text{O}_2\text{O}_3)$	1.346	1.410	1.396
$r(\text{O}_3\text{O}_4)$	1.368	1.435	1.438
$\theta(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2)$	102.9	99.1	100.1
$\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$	-102.2	-98.2	-100.3
$\tau(\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4)$	76.1	73.1	77.7
$\tau(\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4\text{H}_2)$	-102.2	-98.2	-100.3

a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 9C. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del intermediario H_2O_4 Lineal C, optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

Lineal C			
Parámetro	HF	MP2	B3LYP
$r(\text{H}_1\text{O}_1)$	0.944	0.965	0.968
$r(\text{O}_1\text{O}_2)$	1.364	1.428	1.426
$r(\text{O}_2\text{O}_3)$	1.350	1.419	1.413
$r(\text{O}_3\text{O}_4)$	1.364	1.428	1.426
$\theta(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2)$	103.5	100.4	101.4
$\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$	82.1	80.2	80.8
$\tau(\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4)$	78.6	76.6	79.0
$\tau(\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4\text{H}_2)$	82.1	80.2	80.8

a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 10. Frecuencias vibracionales calculadas (cm⁻¹) para los intermediarios Lineal A, Lineal B y Lineal C, posiblemente involucrados en la auto-reacción del radical HO₂. Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

Método	Frecuencias Vibracionales (cm ⁻¹)
	Lineal A
HF	171, 343, 386, 512, 660, 994, 1026, 1037, 1418, 1438, 3674, 3676
MP2	164, 337, 388, 477, 594, 669, 817, 853, 1325, 1336, 3557, 3569
B3LYP	164, 351, 383, 485, 599, 634, 845, 905, 1345, 1370, 3584, 3592
	Lineal B
HF	177, 292, 428, 501, 667, 994, 1030, 59, 1412, 1436, 3683, 3687
MP2	167, 294, 405, 497, 593, 681, 837, 843, 1323, 1348, 3569, 3571
B3LYP	166, 300, 410, 478, 596, 654, 855, 902, 1334, 1362, 3596, 3599
	Lineal C
HF	165, 330, 355, 485, 664, 986, 1035, 1039, 1431, 1435, 3677, 3678
MP2	159, 331, 348, 440, 598, 673, 833, 846, 1344, 1349, 3570, 3571
B3LYP	162, 343, 355, 455, 604, 634, 855, 896, 1361, 1368, 3587, 3589

C2. Geometrías Hexagonales.

Este tipo de geometría, sólo puede tener lugar con la participación de dos puentes de hidrógeno, entre dos radicales HOO que forman el intermediario, (ver la Figura A en la introducción del capítulo). Evidentemente, la geometría de seis centros no es equilátera, por la presencia de dos tipos diferentes de enlace, (H-O y O-O). Es usual nombrar a estas especies como *dímeros*, y se denotan $(\text{HO}_2)_2$, debido a que una vez formado el intermediario H_2O_4 , se observan a simple vista los fragmentos de radical hidroperoxilo que lo conforman. En este trabajo se optimizaron dos intermediarios hexagonales, que han sido etiquetados como Hexagonal A y Hexagonal B. Sus parámetros geométricos a nivel HF, MP2 y B3LYP se muestra en las Tablas 11A-11B, y sus frecuencias de vibración en la Tabla 12.

● **Comparación Geométrica.** De las Figuras 8a y 8b, se puede notar claramente la diferencia entre las dos estructuras. El Hexagonal A, describe un hexágono típico, en donde sus seis átomos están en un mismo plano. Sin embargo, en la molécula Hexagonal B, ambos átomos de hidrógeno se encuentran localizados por arriba del plano (O1O2O3O4), ver las Figuras 8a' y 8b'. En los dos intermediarios, los puentes de hidrógeno son simétricos, con valores de 1.522 Å y 2.010 Å, a nivel B3LYP, respectivamente para las moléculas A y B, (ver las Figuras 8a y 8b). Otra pequeña diferencia entre estas especies, es el ángulo diedro $\phi(\text{O1O2O3O4})$, que en el intermediario A es de cero, y en el Hexagonal B de 9.1° Ver las Tablas 11A-11B. En la literatura sólo Schaefer [21b] ha reportado la geometría hexagonal, a nivel TZ2P+dic-CISD, sus resultados con multiplicidad de $(2s+1=3)$, indican que se trata de un mínimo, y concuerdan con el intermediario Hexagonal A, de este trabajo.

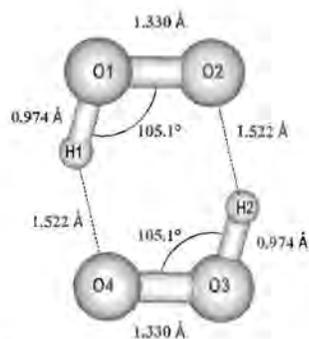


Figura 8a. Geometría de mínima energía del intermediario Hexagonal A optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

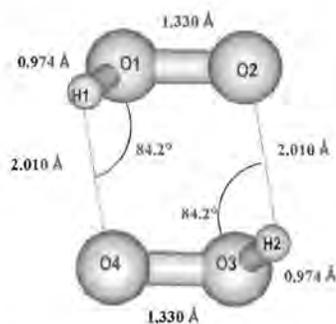


Figura 8b. Geometría de mínima energía del intermediario Hexagonal B optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

● Cuando el intermediario Hexagonal **A** es formado, los fragmentos de radicales hidroperóxido conservan algunos de sus parámetros estructurales, como cuando se encontraban libres, (ver Tabla 2 y Tabla 11A). A diferencia de lo que ocurre en los intermediarios lineales, en donde su geometría si es diferente. Para el Hexagonal **B**, los dos radicales HOO que forman esta molécula tampoco varían. El único parámetro que cambio un poco, es el ángulo HOO , de tal forma que de un valor de 105.0° , en el radical hidroperóxido, varía a 100.1° , a nivel B3LYP.

● La geometría Hexagonal **A** varía un poco a nivel Hartree Fock, ya que en este caso, el átomo de hidrógeno H_2 se encuentra más cercano del oxígeno O_2 que del oxígeno O_3 , con un valor en los enlaces de $r(\text{O}_2\text{H}_2)=0.952 \text{ \AA}$ y $r(\text{H}_2\text{O}_3)=1.934 \text{ \AA}$. Así mismo, la distancia O_3O_4 es menor y el ángulo $\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2$ mucho mayor que los obtenidos en los cálculos MP2 y B3LYP, ver las Tablas 11A.

● **Frecuencias de Vibración.** Una vez optimizadas completamente las dos geometrías hexagonales, Hexagonal **A** y Hexagonal **B**, se procedió con el análisis de las frecuencias de vibración. Las 12 frecuencias reales asociadas a cada molécula, calculadas a nivel MP2 y B3LYP, aseguran se tratan de estructuras localizadas en mínimos de la PES. Sin embargo, los resultados con HF/6-311G(2d,2p) establecen que ambos intermediarios están en un máximo.

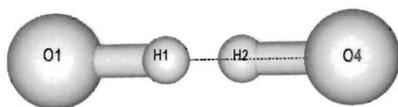


Figura 8a'. Geometría de mínima energía del intermediario Hexagonal A.

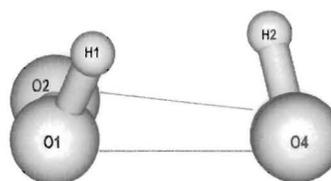


Figura 8b'. Geometría de mínima energía del intermediario Hexagonal B. Vista desde el plano OOOO.

TABLA 11A. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del intermediario H₂O₃, Hexagonal A, optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

Hexagonal A			
Parámetro	HF	MP2	B3LYP
$r(H_1O_1)$	0.958	0.967	0.974
$r(O_1O_2)$	1.436	1.317	1.330
$r(O_2H_2)$	0.952	1.600	1.522
$\theta(H_1O_1O_2)$	117.6	104.3	105.1
$\theta(O_1O_2H_2)$	105.8	104.1	105.0
$\theta(O_2H_2O_1)$	151.4	151.3	151.4
$\tau(H_1O_1O_2H_2)$	0.0	0.0	0.0
$\tau(O_1O_2O_2O_1)$	0.0	0.0	0.0
$\tau(H_2O_2O_1H_1)$	0.0	0.0	0.0

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 11B. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del intermediario H₂O₃, Hexagonal B, optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

Hexagonal B			
Parámetro	HF	MP2	B3LYP
$r(H_1O_1)$	0.946	0.967	0.974
$r(O_1O_2)$	1.261	1.316	1.330
$r(O_2H_2)$	1.98	2.00	2.010
$\theta(H_1O_1O_2)$	104.1	106.7	106.3
$\theta(O_1O_2H_2)$	105.6	101.6	101.1
$\theta(O_2H_2O_1)$	60.6	84.9	84.2
$\tau(H_1O_1O_2H_2)$	52.2	53.9	53.3
$\tau(O_1O_2O_2O_1)$	6.8	9.1	9.4
$\tau(H_2O_2O_1H_1)$	78.2	57.7	57.0

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 12. Frecuencias vibracionales calculadas (cm⁻¹) para los intermediarios Hexagonal A y Hexagonal B, posiblemente involucrados en la auto-reacción del radical HO₂. Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

Método	Frecuencias Vibracionales (cm ⁻¹)
Hexagonal A	
HF	4371, 71, 175, 257, 319, 414, 1004, 1468, 1640, 2078, 3925, 4025
MP2	171, 223, 319, 448, 798, 1110, 1319, 1428, 1945, 3243, 5597, 12612
B3LYP	177, 226, 326, 455, 815, 1137, 1351, 1464, 1997, 3192, 5739, 12843
Hexagonal B	
HF	2851, 292, 445, 605, 781, 916, 1026, 1242, 1365, 1656, 2672, 3643
MP2	145, 302, 445, 472, 500, 641, 1094, 1355, 1401, 1569, 3423, 3428
B3LYP	191, 239, 348, 462, 490, 527, 1058, 1170, 1399, 1428, 3475, 3489

C3. Geometrías Cuadradas.

Los intermediarios "cuadrados" reciben este nombre debido a la disposición geométrica de sus oxígenos, sin importar la de los hidrógenos. Estas estructuras pueden clasificarse en dos grupos: los dímeros $(\text{HO}_2)_2$ y los tetróxidos, HO_4H . En ambos casos, las distancias entre los oxígenos no son iguales. Por esa razón, a lo largo de la tesis estos intermediarios se nombran como "cuadrados" (entre comillas, para remarcar que en realidad no describen un cuadrado). Por lo que una manera más apropiada y general de clasificarlos sería la de *paralelogramos*.

1. Dímeros, $(\text{HO}_2)_2$. La primera clase de geometrías "cuadradas", se originan cuando los radicales hidroperóxido se unen mediante dos enlaces simétricos de van der Waals, tipo (O- -O). Los dos oxígenos de cada radical HOO, se van acercando uno al otro de manera frontal, hasta formar el intermediario. En este trabajo fue posible optimizar dos estructuras de ese tipo, que se nombran como Cuadrado **A** y Cuadrado **B**, ver las Figuras **9a-9b**. Sus geometrías a nivel HF, MP2 y B3LYP, se presentan en las Tablas **13A-13B**. Los resultados indican que estos intermediarios presentan en realidad una geometría rectangular y no "cuadrada".

■ La diferencia principal entre los intermediarios, **A** y **B**, es la posición de los átomos H1 y H2. En el Cuadrado **A** ambos hidrógenos están en el mismo plano de los oxígenos, en tanto que en el cuadrado **B**, el H1 está por arriba, y el H2 por debajo. En este caso, el ángulo que los enlaces H1O1 y H2O3 forman con el plano es, en ambos casos, de 90° , ver las Figuras **9a'-9b'**. Los hidrógenos en ambos intermediarios se encuentran colocados en posiciones opuestas uno del otro. Por ejemplo, en el Cuadrado **A**, el H1 está unido al oxígeno O1 localizado en el vértice inferior izquierdo, en tanto que el H2 está ligado al oxígeno O3 que se encuentra en el vértice superior derecho. Las distancias $r(\text{O1-O4})$ y $r(\text{O2O3})$ son simétricas en los dos intermediarios, pero en el Cuadrado **A** (2.712 Å) son mayores que en el Cuadrado **B** (2.130 Å), a B3LYP, ver las Tablas **13A-13B**. Comparando la Tabla **2** y la Tabla **13A**, se observa que la geometría de los radicales HOO, si se modifica al formar el intermediario Cuadrado **A**. Las longitudes de enlace $r(\text{H1O1})$ aumentan ligeramente en 0.002 Å al pasar del radical libre al intermediario, tomando un valor de 0.974 Å, y el aumento en la distancia $r(\text{O1O2})$ es un poco más notable pues varía de 1.330 Å en el HO_2 a 1.389 Å en el intermediario.

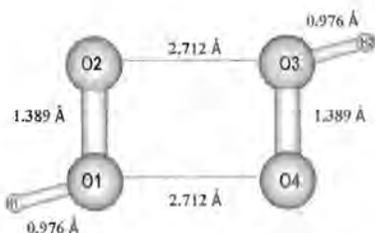


Figura 9a. Geometría de mínima energía del intermediario Cuadrado A optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

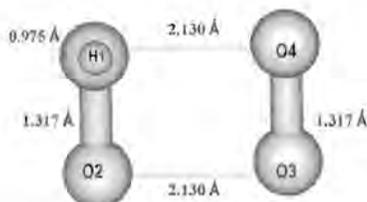


Figura 9b. Geometría de mínima energía del intermediario Cuadrado B optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

■ Es interesante mencionar que al igual como ocurrió en la sección anterior, para el Hexagonal A, la geometría del intermediario Cuadrado B, varía ligeramente a nivel Hartree-Fock, con respecto a los resultados obtenidos con MP2 y B3LYP. La diferencia se debe a la falta de correlación del método utilizado. Se observa en la Tabla 13B que una de las mayores diferencias en la geometría HF es el valor del diedro $\tau(\text{OOOO}) = -5.3^\circ$. Este resultado implica que la superficie definida por los cuatro oxígenos no es plana. Además, la simetría del rectángulo definido por los oxígenos, a nivel B3LYP y MP2 se pierde. Formando a nivel HF, un paralelogramo, ver la Tabla 13B. Así mismo, los enlaces (H1O1) y (O4H2), sobresalen casi perpendicularmente al plano de los oxígenos, pero en este caso con ángulos diferentes. El enlace H1O1 forma con el plano un ángulo de 105.7° en tanto que el enlace O4H2 de 102.1° .



Figura 9a'. Geometría de mínima energía del intermediario Cuadrado A.

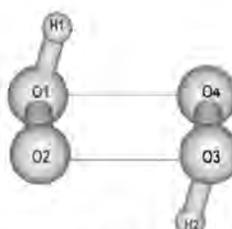


Figura 9b'. Geometría de mínima energía del intermediario Cuadrado B.

2. Tetróxidos HO_4H . La segunda clase de geometrías cuadradas se originan mediante los intermediarios lineales, HOOOH . Cuando su ángulo diedro $\phi(\text{OOOO})$ toma el valor de cero, entonces los oxígenos describen una estructura de cuatro centros. En este caso, los radicales hidroperóxido se unen lateralmente para formar al intermediario. La existencia de varias moléculas cuadradas de este tipo, se da por las diferentes combinaciones posibles en la posición de los dos átomos de hidrógeno. En este trabajo, fue posible localizar varios de estos conformeros, pero sólo se presentan los dos de menor energía, que han sido etiquetados como Cuadrado **C** y Cuadrado **D**, ver las Figuras **9c** y **9d**. Sus geometrías se presentan en las Tablas **13C** y **13D**.

■ Se puede notar claramente, que estos intermediarios en realidad describen un paralelogramo. En el Cuadrado **C**, con dimensiones (1.366 Å, 1.629 Å, 1,36 Å y 2.5137 Å), ver la Figura **9C**. En tanto que en el Cuadrado **D**, (1.426 Å, 1.406 Å, 1.435 Å y 2.274 Å), ver la Figura **9C**. Ambos valores son en el caso de B3LYP. En el intermediario **C**, los átomos de hidrógeno se sitúan ambos por encima de este plano (O1O2O3O4), pero en el intermediario **D**, los átomos de hidrógeno se sitúan ambos por encima de este plano. Debido a la forma en que se originan este tipo de intermediarios, es evidente que ambos hidrógenos tienen que estar en los vértices superiores de la geometría, definidos por el O1 y O4, ver las Figuras **9c'** y **9d'**.

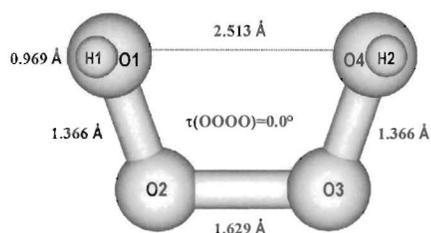


Figura 9c. Geometría de mínima energía del intermediario Cuadrado C optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

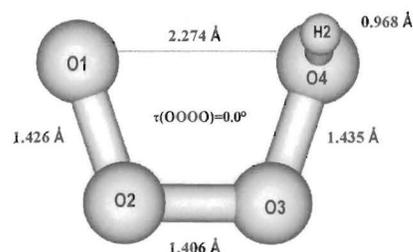


Figura 9d. Geometría de mínima energía del intermediario Cuadrado D optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

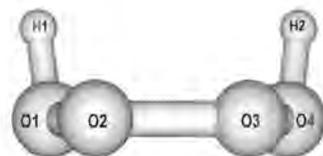


Figura 9c'. Geometría de mínima energía del intermediario Cuadrado C.

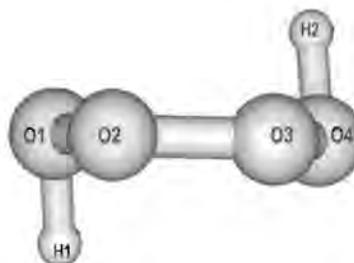


Figura 9d'. Geometría de mínima energía del intermediario Cuadrado D.

■ **Frecuencias de Vibración.** El análisis de las frecuencias de vibración de los intermediarios Cuadrado A, Cuadrado B, Cuadrado C, y Cuadrado D, se tabula en la Tabla 14. Tanto a nivel MP2 como a B3LYP, el Cuadrado A representa un mínimo. Sin embargo, con Hartree-Fock la estructura es un estado de transición con una frecuencia imaginaria de $977i \text{ cm}^{-1}$. En el caso del Cuadrado B, las frecuencias obtenidas con los tres métodos utilizados en este trabajo, indican que se trata de una estructura en estado estacionario. Para los intermediarios Cuadrado C y D, el análisis de frecuencias demostró que ambos casos, son estados de transición. Los dos intermediarios presentan una frecuencia imaginaria, a los tres niveles de teoría, (HF, MP2 y B3LYP). Para el Cuadrado C, los valores respectivos de la frecuencia imaginaria son $288i$, $159i$ y $195i$. En tanto que para el Cuadrado D, son: $257i$, $69i$ y $147i$, ver la Tabla 14. Los resultados para los dos últimos intermediarios, eran un poco esperados debido a se puede intuir que existe mucha interacción repulsiva entre los átomos cuando se acomodan de esa forma.

TABLA 13A. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del intermediario H_2O_4 , Cuadrado A, optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

Cuadrado A			
Parámetro	HF	MP2	B3LYP
$r(\text{H}_1\text{O}_1)$	0.949	0.969	0.976
$r(\text{O}_1\text{O}_2)$	1.274	1.382	1.389
$r(\text{O}_1\text{O}_3)$	2.431	2.303	2.712
$\theta(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2)$	105.6	104.2	105.1
$\theta(\text{O}_1\text{H}_1\text{O}_2)$	10.3	10.1	10.6
$\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$	180.0	180.0	180.0
$\tau(\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4)$	0.0	0.0	0.0

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 13B. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del intermediario H_2O_4 , Cuadrado B, optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

Cuadrado B			
Parámetro	HF	MP2	B3LYP
$r(\text{H}_1\text{O}_1)$	0.951	0.976	0.975
$r(\text{O}_1\text{O}_2)$	1.472	1.380	1.317
$r(\text{O}_1\text{O}_3)$	1.375	2.230	2.130
$\theta(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2)$	105.7	102.1	106.0
$\theta(\text{O}_2\text{H}_2\text{O}_3)$	110.0	77.1	70.3
$\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$	-85.1	78.4	84.8
$\tau(\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4)$	-53.5	0.0	0.0

a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 13C. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del intermediario H_2O_4 , Cuadrado C, optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

Cuadrado C			
Parámetro	HF	MP2	B3LYP
$r(\text{H}_1\text{O}_1)$	0.943	0.966	0.969
$r(\text{O}_1\text{O}_2)$	1.349	1.364	1.366
$r(\text{O}_2\text{O}_3)$	1.419	1.683	1.620
$r(\text{O}_4\text{O}_1)$	2.440	2.470	2.513
$\theta(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2)$	104.0	102.8	103.5
$\theta(\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$	112.3	106.8	109.0
$\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$	-94.9	-91.7	-92.6
$\tau(\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4)$	0.0	0.0	0.0
$\tau(\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4\text{H}_2)$	94.9	91.7	92.6

a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 13D. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del intermediario H_2O_4 , Cuadrado D, optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

Cuadrado D			
Parámetro	HF	MP2	B3LYP
$r(\text{H}_1\text{O}_1)$	0.944	0.967	0.969
$r(\text{O}_1\text{O}_2)$	1.348	1.360	1.426
$r(\text{O}_2\text{O}_3)$	1.421	1.700	1.406
$r(\text{O}_4\text{O}_1)$	2.425	2.430	2.274
$\theta(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2)$	104.4	103.1	101.0
$\theta(\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$	111.8	105.4	108.0
$\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$	82.3	82.5	83.5
$\tau(\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4)$	0.0	0.0	0.0
$\tau(\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4\text{H}_2)$	82.3	82.5	83.9

a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 14. Frecuencias vibracionales calculadas (cm⁻¹) para los intermediarios Cuadrado A, Cuadrado B, Cuadrado C y Cuadrado D, posiblemente involucrados en la auto-reacción del radical HO₂. Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

Método	Frecuencias de Vibración (cm ⁻¹)
	Cuadrado A
HF	977i, 122, 201, 201, 235, 629, 879, 1280, 1444, 1454, 3586, 3598
MP2	76, 92, 331, 424, 537, 856, 1277, 1302, 1656, 2263, 3374, 3402
B3LYP	80, 93, 329, 421, 522, 871, 1235, 1331, 1570, 2347, 3441, 3447
	Cuadrado B
HF	244, 367, 570, 601, 709, 972, 1099, 1166, 1525, 1663, 4000, 4028
MP2	203, 232, 400, 435, 542, 651, 874, 1281, 1322, 1512, 3422, 3425
B3LYP	209, 261, 380, 515, 516, 635, 1054, 1160, 1385, 1399, 3471, 3477
	Cuadrado C
HF	288i, 359, 361, 478, 659, 872, 1055, 1108, 1421, 1448, 3675, 3682
MP2	159i, 252, 307, 500, 560, 591, 922, 954, 1354, 1374, 3533, 3541
B3LYP	195i, 296, 487, 498, 577, 600, 984, 993, 1378, 1400, 3542, 3551
	Cuadrado D
HF	257i, 350, 423, 483, 657, 872, 1057, 1107, 1438, 1443, 3670, 3676
MP2	69i, 199, 319, 514, 568, 574, 923, 974, 1370, 1374, 3528, 3531
B3LYP	147i, 303, 496, 502, 557, 606, 992, 993, 1397, 1398, 3544, 3546

C4. Energías Relativas de los Intermediarios.

Para terminar con el estudio de los intermediarios que participan en la auto-reacción del radical HO_2 , se presentan sus energías relativas calculadas en este trabajo a nivel MP2/6-311G(2d,2p), ver la Figura 10a, aunque una tendencia similar se observa a nivel B3LYP.

La geometría de menor energía, de entre todas las especies optimizadas, es el intermediario Cuadrado B, y la de mayor energía, el Cuadrado A. El estudio de los orbitales moleculares de estos dos intermediarios (ver la Figura 10b) determina que en el Cuadrado B, la posición de los hidrógenos (que están sobre y debajo del plano de los oxígenos) permite un mayor traslape entre los orbitales moleculares, indicando una más fuerte interacción y enlace entre éstos. Lo que se refleja indiscutiblemente en la estabilidad de la molécula, y con ello, en su energía.

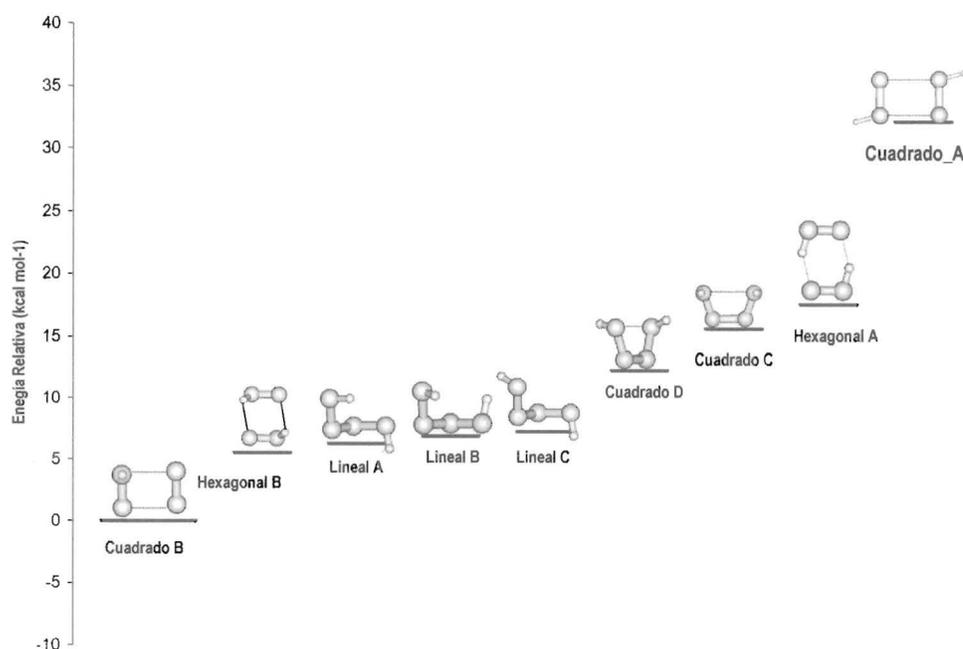


Figura 10a. Energía Relativa entre los Intermediarios $(\text{HO}_2)_2$ y H_2O_4
MP2/6-311G(2d,2p)

✍ En el Cuadrado **A**, sin embargo, la posición de los hidrógenos que están en el mismo plano molecular, ocasiona la formación de más orbitales de antienlace, por lo que la interacción entre los átomos es menor, y con ello la energía molecular mayor. El *HOMO* de este intermediario, sí refleja un traslape positivo, ver la Figura 10b.

✍ La geometría Hexagonal **B**, en donde la posición de los hidrógenos es más parecida a la que tienen en el Cuadrado **B**, resulta ser el segundo intermediario más estable, ver la Figura 10b. Esto, sin lugar a dudas, corrobora la importancia de la distribución de los hidrógenos en la molécula. De hecho, se observa, que la geometría adquiere mayor estabilidad cuando los hidrógenos se encuentran colocados en diferentes lados del plano O1O2O3O4 . Por ejemplo, el intermediario Cuadrado **D** es más estable que el Cuadrado **C**. Por otro lado, las energías de los tres conformeros lineales (Lineal **A**, Lineal **B** y Lineal **C**) son pequeñas y cercanas entre sí. El orden que tienen los intermediarios, en la Figura 10a, coincide con el que presentan en la Figura 6, como era de esperarse.

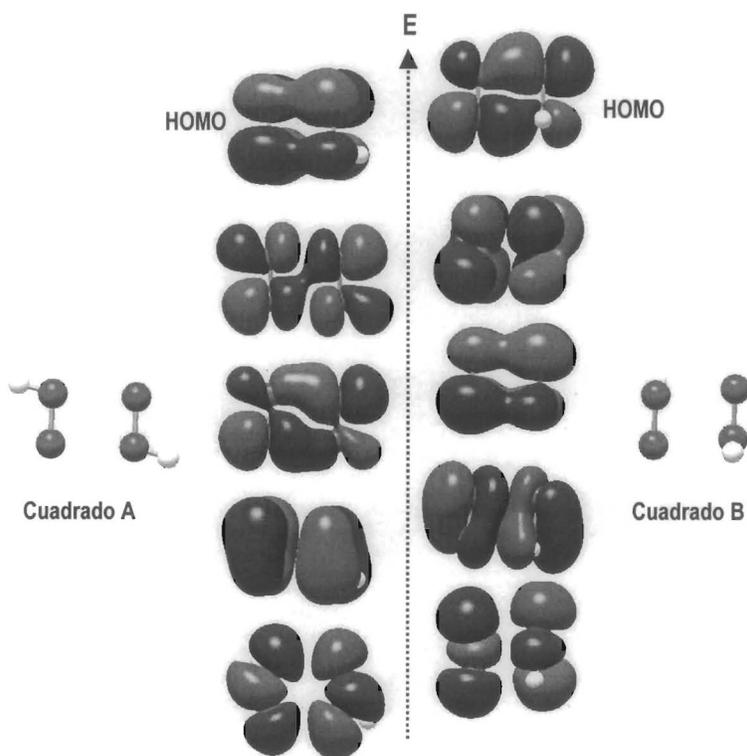


Figura 10b. Orbitales moleculares de los intermediarios Cuadrado A y Cuadrado B.

D. ESTADOS DE TRANSICIÓN

Localizar los estados de transición (TS) de la auto-reacción del radical hidroperóxido, determina una de las partes más importantes del estudio de su superficie de energía potencial. Para los estados de transición, las optimizaciones de geometría, las frecuencias de vibración y los cálculos de coordenada de reacción intrínseca (IRC) se realizaron a nivel MP2, B3LYP y HF, ver Tablas 15 y 16. La multiplicidad utilizada en todos los cálculos de los tres estados de transición es ($2s+1=1$).

❖ **Comparación Geométrica.** A primera vista, las geometrías de los estados de transición optimizados, ver las Figuras 11a-11c, recuerdan la estructura del intermedio Cuadrado B, ver la Figura 9b. Básicamente la gran diferencia entre el TS y el intermedio, está en la posición del H2.

Los estados de transición TS(MP2) y TS(B3LYP), son geoméricamente muy similares, incluso, a simple vista parecen ser la misma molécula, aunque en realidad hay pequeñas diferencias entre ellas, ver Tabla 15. La geometría del TS(HF) es ligeramente diferente a los anteriores, debido a que la distancia $r(\text{O1-O4})$ es significativamente menor a nivel HF que con los otros métodos, ver las Figuras 11a-11c. Este mismo detalle de la distancia $r(\text{O1-O4})$, se presentó en las optimizaciones del Cuadrado B, en donde a nivel HF resultó ser marcadamente menor, que a nivel MP2 y B3LYP, ver Tabla 13B. Este hecho ratifica la similitud entre el estado de transición y el intermedio mencionado.

❖ Tanto a nivel MP2 como a B3LYP, el hidrógeno H2 está por debajo del plano (O1O2O3), formando claramente una "V", junto con los átomos de oxígenos adyacentes a él, es decir, O2-H2-O3, ver las Figuras 11a'-11b'. A nivel HF, se pierde esa "V", debido a que el H2 se localiza casi en el mismo plano (O1O2O3), y no por debajo de él, lo que se comprueba con el ángulo $\tau(\text{O1O2H2O3})=2.8^\circ$, cercano a cero, ver la Figura 11c. En el TS(B3LYP), este átomo de hidrógeno H2 está más enlazado al O3 que al O2, tal como lo señalan las distancias $r(\text{H2O3})= 1.044 \text{ \AA}$ y $r(\text{O2H2})= 1.473 \text{ \AA}$, contrario a lo que ocurre en el TS(MP2), ver la Tabla 15.

❖ Los resultados con los tres métodos utilizados en las optimizaciones de los estados de transición, indican en todos los casos, que los cuatro oxígenos forman un paralelogramo y no un cuadrado o rectángulo, ver las distancias $r(\text{O}_i\text{-O}_j)$ de la Tabla 15. Por ejemplo, para el TS(MP2) las dimensiones son: $r(\text{O1-O2})=1.364 \text{ \AA}$, $r(\text{O2-O3})= 2.131 \text{ \AA}$, $r(\text{O3-O4})= 1.372 \text{ \AA}$ y $r(\text{O4-O1})=2.208 \text{ \AA}$.

❖ Otra diferencia entre los estados de transición se da con el plano de los oxígenos (O1O2O3O4). En el TS(MP2), $\tau(\text{O1O2O3O4})=-0.0^\circ$, lo que indica que los cuatro átomos están en el mismo plano. Este ángulo diedro en el TS(B3LYP) es de 9.0° , debido a que el átomo de oxígeno O4, sobresale ligeramente por debajo del plano (O1O2O3). La misma tendencia se observa en el TS(HF), en donde $\tau(\text{O1O2O3O4})=-13.8^\circ$.

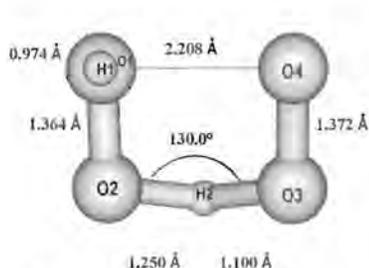


Figura 11a. Geometría de mínima energía del estado de transición TS I optimizada a nivel MP2/6-311G(2d,2p).

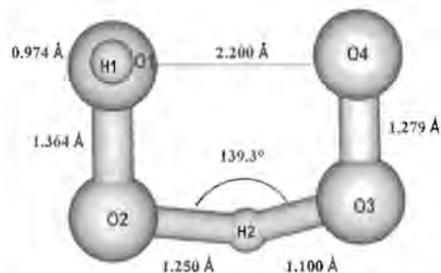


Figura 11b. Geometría de mínima energía del estado de transición TS I optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

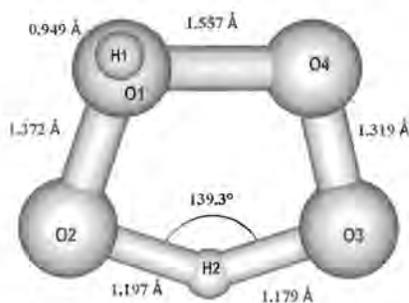
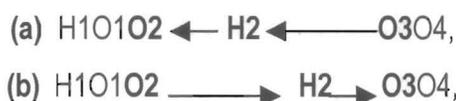


Figura 11c. Geometría de mínima energía del estado de transición TS I optimizada a nivel HF/6-311G(2d,2p)

❖ **Análisis de Frecuencias.** Una vez optimizadas las moléculas anteriores, se procedió al análisis de sus frecuencias de vibración. Los resultados a nivel MP2, B3LYP y HF, que se muestran en la Tabla 16, indican la presencia de un valor imaginario en una de las 12 frecuencias asignadas a cada especie, lo que confirma que las tres moléculas son verdaderamente estados de transición. Los valores de estas frecuencias son: $\text{TS}(\text{MP2}) = 1603i \text{ cm}^{-1}$, $\text{TS}(\text{B3LYP}) = 844i \text{ cm}^{-1}$, $\text{TS}(\text{HF}) = 1502i \text{ cm}^{-1}$, ver la Tabla 16. El modo normal asociado a ellas, es el mismo en los tres casos, es decir, la vibración (O_2H_2 stretch o HO_2O_3 stretch), “asimétrica y simultánea”. Es claro que lo de “simultáneo”, se debe a que el H2 está unido tanto al O2 como al O3. Obviamente lo “asimétrico” se presenta, porque el H2 se acerca al O2, y al mismo tiempo se aleja del O3, ver las Figuras 11a'-11c'. En otras palabras, este modo de vibración determina simultáneamente los desplazamientos:



El movimiento (a) da lugar a los productos de la auto-reacción del radical hidroperóxido, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, en tanto que el desplazamiento (b) ocasiona la formación de los reactivos de la auto-reacción mencionada, $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$. Lo anterior es muy importante porque determina que la frecuencia imaginaria de los tres estados de transición, $\text{TS}(\text{MP2})$, $\text{TS}(\text{B3LYP})$ y $\text{TS}(\text{HF})$, se localizan en la coordenada de reacción de la auto-reacción del radical hidroperóxido: $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$.

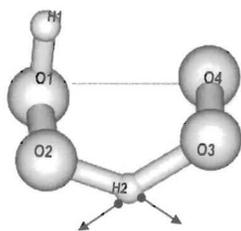


Figura 11a'. Geometría de mínima energía del estado de transición TS I.

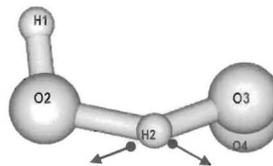


Figura 11b'. Geometría de mínima energía del estado de transición TS I.

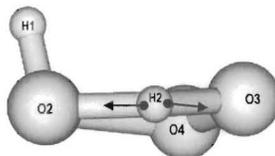


Figura 11c'. Geometría de mínima energía del estado de transición TS I.

TABLA 15. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del Estado de Transición H₂O₄, optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p)^a MP2/6-311G(2d,2p)^a y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a

Parámetro	TS		
	HF	MP2	B3LYP
$r(H_1O_1)$	0.949	0.974	0.975
$r(O_1O_2)$	1.372	1.364	1.346
$r(O_2H_2)$	1.197	1.120	1.473
$r(H_2O_3)$	1.179	1.230	1.044
$r(O_3O_4)$	1.319	1.372	1.276
$\theta(H_1O_1O_2)$	105.9	102.8	104.8
$\theta(O_1O_2H_2)$	90.8	101.6	97.8
$\theta(O_2H_2O_3)$	143.1	130.0	124.0
$\theta(H_2O_3O_4)$	95.0	102.4	104.4
$\tau(H_1O_1O_2H_2)$	-100.7	101.4	-108.6
$\tau(O_1O_2H_2O_3)$	2.8	66.4	55.0
$\tau(O_2H_2O_3O_4)$	-12.3	-68.1	-68.2
$\tau(O_1O_2O_3O_4)$	-13.8	0.0	-9.5

^a Longitudes de enlace en Å, y ángulos en grados.

TABLA 16. Frecuencias obtenidas (cm⁻¹) para el estado de transición, TS. Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

Método	Frecuencias de Vibración (cm ⁻¹)
	TS
HF	1341i, 144, 512, 673, 723, 896, 985, 1025, 1086, 1274, 1996, 3616
MP2	1511i, 236, 348, 429, 502, 530, 925, 1077, 1270, 1387, 1722, 3457
B3LYP	777i, 224, 304, 444, 525, 615, 1069, 1250, 1416, 1555, 2556, 3637

❖ **Cálculos de Coordenada de Reacción Interna, IRC.** Para confirmar lo anteriormente dicho, se realizaron los cálculos *IRC*, con un paso de 0.01 u.a. en coordenadas internas, tomando como punto inicial la geometría del estado de transición. El método utilizado para el *IRC*, coincidió con el método en que se realizó la optimización previa del TS. Los resultados a nivel MP2, B3LYP y HF se muestran en las Figuras **12a-12c**, respectivamente, [22]. En este caso, los tres niveles de teoría coinciden, y describen el mismo mecanismo de reacción: Ambos peróxidos se van acercando uno al otro, de manera que los dos oxígenos de cada radical puedan interactuar frontalmente, dando así lugar, a la formación de un intermediario, etiquetado en este trabajo como Cuadrado **B**. El cual tiene como principal característica, el estar unido mediante enlaces de van der Waals. Durante la reacción, la especie intermediaria sufre varios cambios, entre ellos destaca que, el ángulo recto descrito por el enlace H_2O_3 y el plano molecular, disminuye marcadamente hasta formar el estado de transición **TS**. Rápidamente esta molécula origina los productos, peróxido de hidrógeno más oxígeno molecular, vía un complejo molecular **MC**, [$\text{H}_2\text{O}_2 \text{O}_2$]. Este complejo es una especie estable, con geometría muy parecida, aunque no igual, a la que tendrían las moléculas de H_2O_2 y O_2 , localizadas cada una, en sus respectivos mínimos globales de la PES. La Figura **13** muestra el mecanismo de la auto-reacción del radical HO_2 , propuesta por este trabajo.

❖ Para cerrar esta sección, es importante mencionar, que en el estudio de los estados de transición, no basta con localizar una molécula que tenga una frecuencia imaginaria y una geometría híbrida entre los reactivos y productos del mecanismo investigado, ya que eso no asegura que dicha frecuencia sea la coordenada de reacción. A ese respecto se debe tener cuidado con las frecuencias imaginarias asociadas a las rotaciones internas de las moléculas, y a un modo normal que no sea de interés para la reacción. Una frecuencia imaginaria, indica por definición, el carácter de estado de transición de una molécula, sin embargo, esto no garantiza que sea la coordenada requerida para que la reacción se realice. La visualización de la frecuencia obtenida, y sin lugar a duda, los cálculos *IRC*, ayudan a confirmar que un estado de transición, participa o no en una reacción específica.

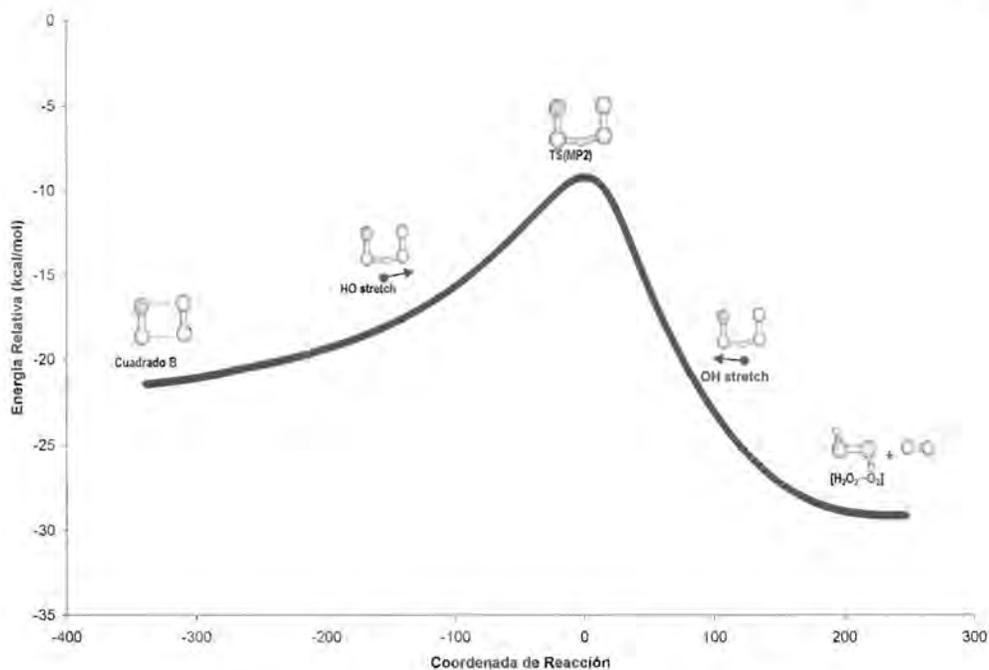


Figura 12a. IRC para la reacción $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ MP2/6-311G(2d,2p)

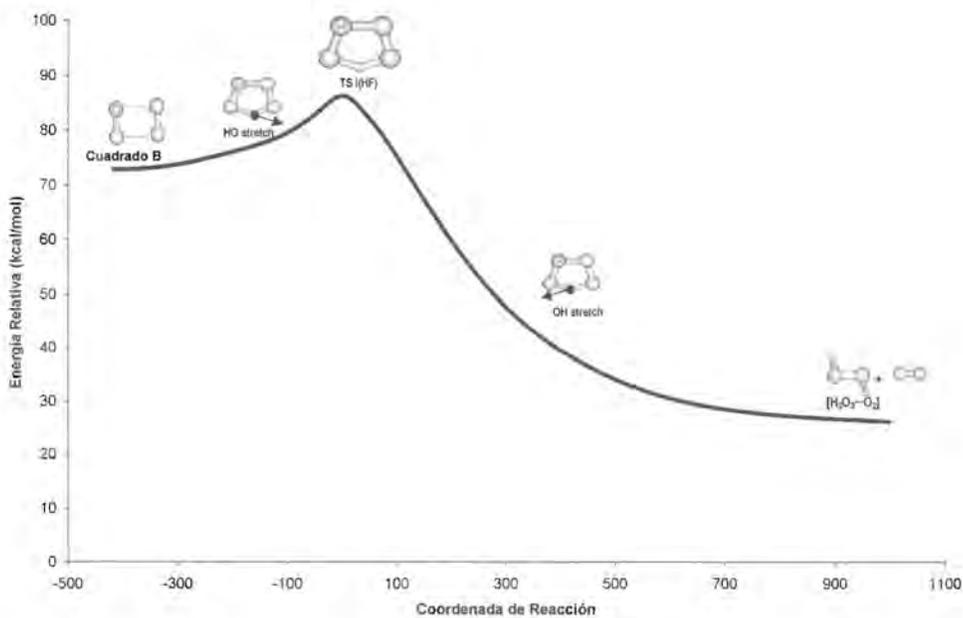


Figura 12b. IRC par la Reacción $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ HF/6-311G(2d,2p)

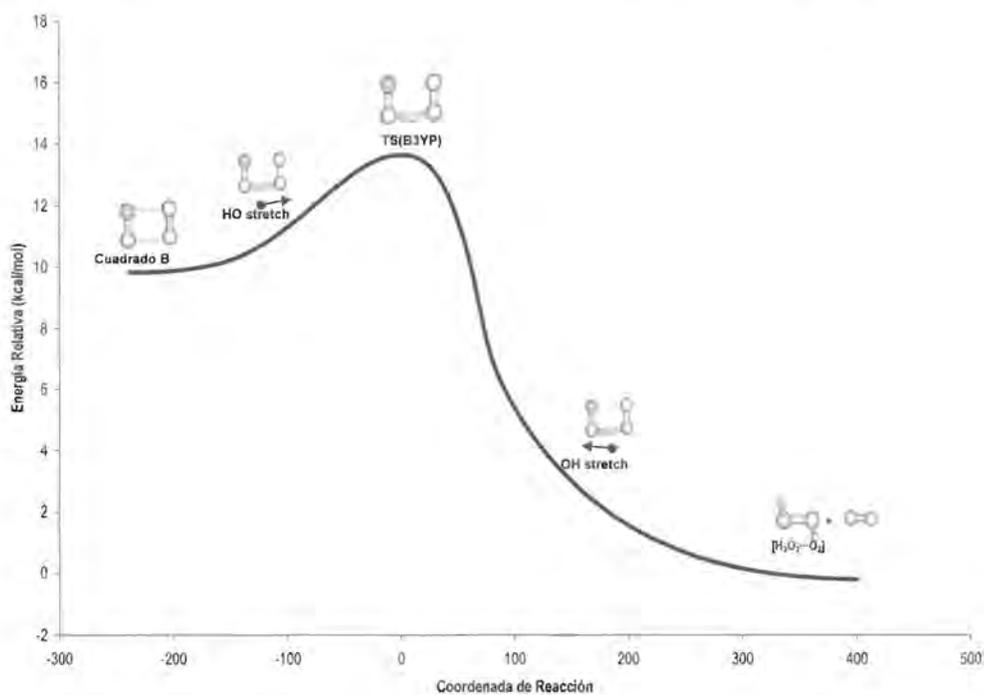


Figura 12c. IRC par la Reacción $2 \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, calculado a nivel B3LYP6-311G(2d,2p)

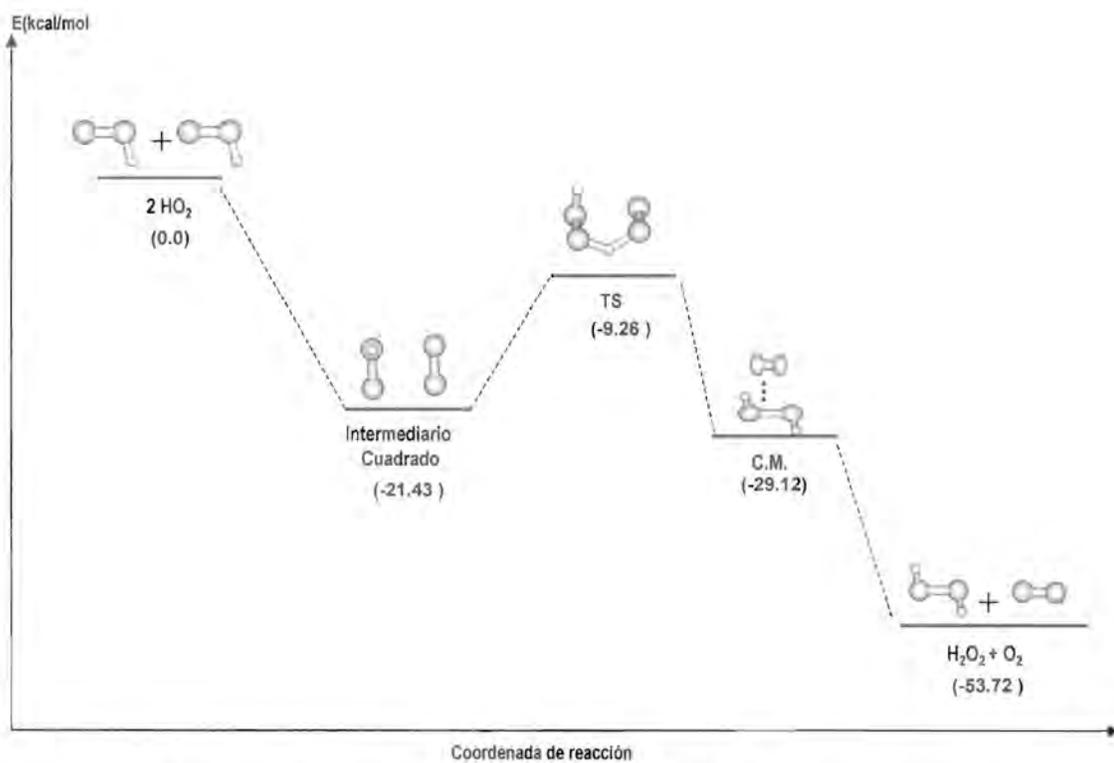


Figura 13. Mecanismo de la auto-reacción del radical hidroperoxilo HO₂ MP2/6-311G(2d,2p)

E. ENERGÉTICA DE LA REACCIÓN

La entalpía de la auto-reacción $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ fue determinada experimentalmente, a temperatura ambiente, por Savarino [23a] y Rozenshtein [23b]. En ambos casos, los resultados demuestran que se trata de un proceso exotérmico. Los datos teóricos de este trabajo obtenidos a nivel, HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p), B3LYP/6-311G(2d,2p), PMP4/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/6-311G(3df,2p), reprodujeron adecuadamente el carácter exotérmico de la reacción, ver la Tabla 17 y la Figura 13.

La entalpía calculada con B3LYP (-33.64 kcal/mol) es bastante cercana a la experimental (-33.53 kcal/mol), la diferencia entre ellas de sólo 0.11 kcal/mol, [23b]. El valor de -38.44 kcal/mol calculado a nivel CCSD(T) es también muy cercano a la entalpía experimental de -39.43 kcal/mol obtenida por Savarino [23a], ver la Tabla 17. Los resultados con HF (-25.35 kcal/mol), MP2 (-53.21 kcal/mol) y PMP4 (-44.9 kcal/mol), están un poco más alejados del experimento. Todos los datos teóricos anteriormente citados incluyen la ZPE.

TABLA 17. Energías relativas y la corrección a la energía en el punto cero (en kcal mol⁻¹) entre los reactivos y productos de la auto-reacción del radical HO₂, calculadas a HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p), B3LYP/6-311G(2d,2p), MP4/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/6-311G(3df,2p).

2HO ₂ → 2H ₂ O ₂ + O ₂	ΔE ^a	ΔZPE	ΔH _r ^b
		(Kcal/mol)	
HF/6-311G(2d,2p)	-26.89	1.54	-25.35
PMP2/6-311G(2d,2p)	-53.72	0.51	-53.21
B3LYP/6-311G(2d,2p)	-34.86	1.22	-33.64
PMP4/6-311G(3df,2p)	-45.46	0.51	-44.9
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)	-38.95	0.51	-38.44
Experimento ^c	--	--	-33.53
Experimento ^d	--	--	-39.43

a.- ΔE(X) = Energía relativa (con respecto a 2HO₂) calculada mediante la diferencia directa de las energías electrónicas. ΔZPE = Corrección a la energía en el punto cero calculada como la diferencia entre las energías en el punto cero de productos y reactivos.

b.- ΔH_r(X) = ΔE(X) + ΔZPE.

c - Rozenshtein, ref. [23b], d Savarino, ref. [23a]

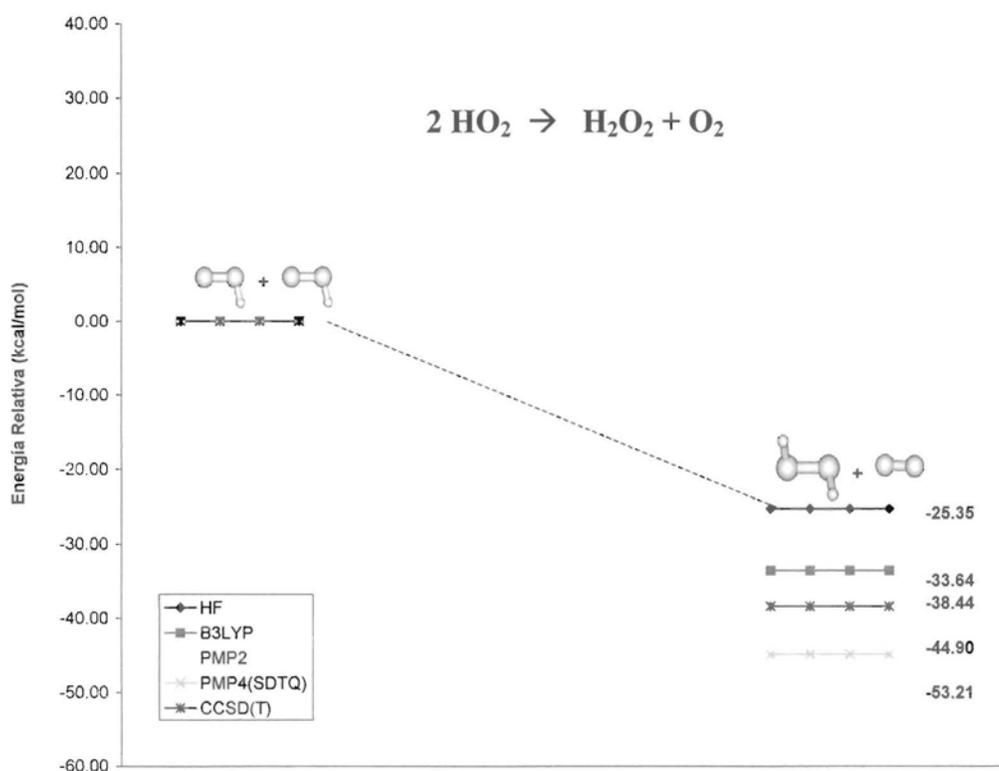


Figura 14. Entalpía de la auto-reacción del radical HO₂

III. Conclusiones del Capítulo

✍ Los parámetros geométricos de los reactivos y productos, de la auto-reacción del radical hidroperóxido, obtenidos en este trabajo a nivel B3LYP y MP2, tienen un buen acuerdo con los datos experimentales. Muy particularmente la distancia intramolecular del oxígeno, B3LYP[r(O-O)] resultó ser sólo 0.0005 Å diferente a la experimental, es decir, que concuerdan hasta sus tres cifras significativas. En el radical hidroperóxido, las distancias r(HO) y r(OO) fueron mejor descritas a nivel DFT, mientras que el ángulo lo fue a nivel MP2. Para el peróxido de hidrógeno se encontró, que la molécula de menor energía no es la de configuración alternada, sino la sesgada, tal como sucede experimentalmente. Así mismo, los cálculos de las barreras de rotación interna también concuerdan adecuadamente.

✍ La presencia de varios ángulos diedros en la molécula HO_4H , marcó la necesidad de hacer un estudio detallado de su PES. Los resultados demostraron que es posible optimizar varias estructuras "lineales" de mínima energía, y varios estados de transición. Esto implica que las rotaciones internas juegan un papel muy importante en la geometría de estas especies. Por lo que para asegurar que se obtuvo el intermediario "lineal" de menor energía, fue necesario hacer el estudio rotacional del mismo. Los intermediarios Lineal A y Lineal C (con $2s+1=1$), concuerdan con lo reportado previamente por Schaefer. Las restantes estructuras "lineales" son reportadas por primera vez en este trabajo. Así mismo, se demostró que no es correcto etiquetar a estas especies como "lineales", sino que es más apropiado llamarles como *no cíclicos o de cadena abierta*.

✍ Los intermediarios, Cuadrado A y Cuadrado B (con $2s+1=1$), están ligados mediante enlaces tipo van der Waals, corroborando la existencia de este tipo de interacción (O—O), propuestas experimentalmente. Se observa, además, que la posición de los átomos de hidrógeno en estas especies, juegan un papel sumamente importante para su estabilidad. Cuando los átomos H1 y H2 se localizan en diferentes lados del plano molecular, la molécula resulta ser más estable, lo que pudo ser ratificado con el análisis de los orbitales moleculares. Precisamente, el Cuadrado B, resultó ser la especie más estable de entre todos los intermediarios. Se corroboró que las geometrías "cuadradas" tetraoxidadas, Cuadrado C y Cuadrado D, no son especies localizadas en mínimos de la PES.

 Fue posible optimizar la geometría "hexagonal" con multiplicidad de $2s+1=1$. Con esta estructura Hexagonal **A**, se verificó la posibilidad de que dos radicales hidroperóxido pudiera tener una unión cíclica "cola-cabeza-cabeza-cola", vía dos puentes de hidrógeno. Schaefer optimizó también una estructura hexagonal, pero con multiplicidad ($2s+1=3$). La estructura Hexagonal **B** (con $2s+1=1$), se propone por primera vez, en este trabajo. En este caso también se observó, que las etiquetas "hexagonal" y "cuadradas", no son adecuadas para referirse a los respectivos intermediarios.

 Los estados de transición optimizados (con $2s+1=1$) son de estructura muy particular, debido a que se observa una interacción híbrida, van der Waals-puente de hidrógeno. El mecanismo de reacción calculado a nivel HF, MP2 y B3LYP, coincide en los tres casos con la propuesta experimental, en donde se establece que en la auto-reacción del radical HO_2 participa una especie intermediaria (Cuadrado **B**) y un estado de transición (**TS**) de fórmula HO_4H . La entalpía de la reacción modelada a nivel CCSD(T) es la que tiene el mejor acuerdo con la experimental.

IV. Bibliografía

- [1] Marshall A.L. *J. Phys. Chem.*, **1926**, 34 1078.
- [2] Urey H.C., Dawsey L.H. and Rice F.O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51 1371.
- [3] Uri, N., *Chem. Rev.*, **1952**, 50 375.
- [4] Ingol K.U. and Bryce W.A. *J. Phys. Chem.*, **1956**, 24 360.
- [5] Milligan D.E. and Jacox M.E., *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38 2627.
- [6] Foner S.N. and Hudson R.L., *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21 1608.
- [7] (a) Foner S.N. and Hudson R.L. *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36 2681. (b) Greiner N.R. *J. Chem. Phys.*, **1966**, 45 99. (c) Paukert T.T. and Harold S.J., *J. Phys. Chem.*, **1972**, 56 2824. (d) Lloyd A.C. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1974**, 6 169. (e) Sahetchian, K.A., Heiss, A., Rigny, R., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 2382.
- [8] Lii R., Gorser R.A., Sauer M.C. and Gordon S., *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83 1803.
- [9] Diem M., Tso T.-Y., and Lee E.K.C., *J. Chem. Phys.* **1982**, 76 6452
- [10] Cox R.A., Burrows J.P., *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83 2560.
- [11] Niki H., Maker P.D., Savage C.M. and Brietenbach *J. Phys. Lett.*, **1980**, 73 128.
- [12] (a) Glaschik-Schimpf I., Leiss A., Monkhouse P.B., Schurath U., Becker K.H. and Kink E.H. *J. Phys. Lett.*, **1979**, 67 218. (b) Lii R., Gorser R.A., Sauer M.C. and Gordon S. *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84 815. (c) Hochanadel C.J., Sworski T.J. and Ogren P.J., *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84 3271. (d) Sander S.P. *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88 6018. (e) Rozen V.B., Gershenzon Y.M., Il'in S.D. and Kishkovitch O.P. *J. Phys. Lett.*, **1984**, 112 473. (f) Hippler H., Troe J. and Willner J. *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93 1755. (g) Francisco J.S. *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115 6373. (h) Ramond T.M., Blanksby S.J., Kato S., Bierbaum V.M., Davico G.E., Schwartz R.L., Lineberger W.C. and Ellison G.B. *J. Phys. Chem.*, **2002**, 106 9641.
- [13] (a) Bussery, B., Wormer, P.E.S., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 99, 1230. (b) Bussery, B., Umanski, S.Y., Ubert-Frécon, M., Bouty, O., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 101, 416.
- [14] Lubic, K.G.; Amano, T.; Kawaguchi, K.; and Hirota, E., *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 4826.
- [15] (a) Bandow, H., and Akimoto, H., *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 845. (b) Yamanda, C.; Endo, Y.; and Hirota, E., *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78, 4379. (c) Nagai, K.; Endo, Y., Hirota, E. *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, 89, 520.

- [16] (a) Pople, J.A.; Krishnan, R.; Schlegel, H.B.; DeFrees, D.; Binkley, J.S.; Frish, M.J.; Whiteside, R.F.; Out, R.F., and Hehre W.J., *Int. J. Quantum Chem., Symp.*, **1981**, 15, 269. (b) Boyd, S.L., Boyd, R.J., Barclay, R.L.C., *J. Am. Chem Soc.*, **1990**, 112, 5724. (c) Galván, M.; Gázquez, J.L.; Vela, A.; *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 2337.
- [17] (a) Herzberg G., *Can. J. Phys.* **1953**, 31, 657. (b) webbook.nist.gov
- [18] (a) Redington, R.L.; Olson, W.B., and Cross, P.C., *Chem. Phys.*, **1962**, 36, 1311. (b) Hunt, R.H.; Leacock, R.A.; Peters, C.W.; Hecht, K.T., *J. Chem. Phys.*, **1965**, 42, 1931. (c) Ewing, C.S., and Harris D.O *J. Chem. Phys.*, **1970**, 52, 6268.
- [19] (a) Khachkuruzov, G.A., and Przhevalskii, I.N., *Opt. Spektrosk*, **1974**, 36 172. (b) Koput, J., *J. Mol. Spectrosc.*, **1986**, 115, 438. (c) Koput, J., *J. Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 236, 516. (d) Redington, R.L.; Olson, W.B.; Cross, P.C.; Hecht, K.T., *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1931. (e) Ciguere, P.A. and Srinivasan, T.K.K, *J. Mol. Spectrosc.*, **1977**, 66, 168.
- [20] (a) Olson, W.B.; Hunt, R.H.; Young, B.W.; Maki, A.G., and Brault, J.W., *J. Mol. Spectrosc.*, **1988**, 127, 12. (b) Hillman, J.J; Jennings, D.E.; Olson , W.B., and Goldman , A., *J. Mol. Spectrosc.*, **1986**, 117, 46. (c) Ciguere, P.A.; Srinivasan, T.K.K., *J. Raman Spectrosc.*, **1974**, 2, 125.
- [21] (a) Fitzgerald, G.; Lee, T. J.; Schaefer, H. F. III; Bartlett, R. J., *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 6275. (b) Fermann, J.T.; Hoffman, B.C.; Tschumper, G.S.; Schaefer, H. F. III; *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5102.
- [22] Poater, J.; Solá M.; Durán M., Robles J., *Phys. Chem. Chem Phys.*, **2002**, 4, 722.
- [23] (a) Savarino, J. and Thiemens, M.H., *J. Phys. Chem.*, **1999**, 103, 9221. (b) Rozenshtein, V.B.; Gershenson, Y.U.; Ilín, S.D. and Kishkovitch, O.P. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 112, 473.



El Radical Metilperoxilo

Capítulo III



Facultad
Ciencias
Químicas

Introducción

Durante las últimas décadas los radicales peroxilo RO_2 , con $R =$ algún grupo alquilo, han sido el centro de estudio de innumerables investigaciones [1,2]. Como ya se comentó, estos peroxilos están involucrados en la oxidación y producción de muchas especies atmosféricas, como el ozono, el peróxido de hidrógeno H_2O_2 y los hidroperoxilos RO_2H en la tropósfera. A mediados del siglo XX, ya se había establecido que los radicales RO_2 se originan mediante la reacción conocida como *oxidación de los hidrocarburos* [3,4]. En esta reacción, el radical OH abstrae un átomo de hidrógeno de un alcano, RH , que ha sido previamente vertido a la atmósfera por alguna fuente de contaminación. Esta reacción de abstracción produce agua más el respectivo radical alquilo, R . Éste, es oxidado rápidamente por una molécula de O_2 , formando así, el radical peroxilo, RO_2 . Cuando este peroxilo reacciona con otro hidrocarburo RH o con alguna otra molécula donadora de hidrógeno, el radical se convierte a hidroperóxido RO_2H . Sin embargo, en ausencia de la especie donadora o en presencia de una alta concentración de radical peroxilo, otras reacciones son las que toman lugar.

El dilucidar y poder establecer cuales son las reacciones que sufren los peroxilos bajo estas condiciones, fue la motivación del trabajo en 1951 de Raley y colaboradores [5]. En él se estudia la reacción de oxidación del radical metilo, debido a que es el más sencillo de los radicales alquilo. Raley propone que el destino más probable del radical metilperoxilo CH_3O_2 , una vez formado, es **auto-reaccionar** ($CH_3O_2 + CH_3O_2$) y producir dos moléculas de radical metoxi CH_3O , los cuales posteriormente se desproporcionan para producir metanol CH_3OH y formaldehído CH_2O , ver las Trayectorias I y II. Estas reacciones explican la producción equimolar de alcohol y aldehído determinada por Bates en 1951 [6]. Sin embargo, en el experimento de Raley [5] se observó que la concentración de alcohol y aldehído no es equimolar, sino que excede el 50%. Además, si la Trayectoria II es la única fuente de dichos productos, es claro que hace falta proponer reacciones adicionales que expliquen tal excedente.



Para 1957, a pesar de que la oxidación de los hidrocarburos había sido intensamente estudiada, había una muy deficiente evidencia acerca del mecanismo y de los productos de reacción en donde dos radicales peróxido se convierten a productos no radicales. Esta fue la motivación para que Russell [7a], investigara el mecanismo de la auto-reacción del radical RO_2 (primario y secundario). Russell propone, por primera vez, que la reacción involucra un intermediario **cíclico** el cual se forma rápida e irreversiblemente y se descompone en productos no radicales o terminales, como se describe a continuación: Los dos radicales peróxido interactúan entre sí ($\text{RO}_2 + \text{RO}_2$) formando un intermediario cíclico tetraoxido, RO_4R , ver la Figura A. Los dos oxígenos centrales del complejo formado rompen sus enlaces para formar oxígeno molecular, paralelamente un hidrógeno de un grupo peróxido es transferido al oxígeno del otro grupo, formándose simultáneamente el alcohol y el aldehído correspondiente.

De acuerdo a sus resultados experimentales, Russell [7a] excluye la propuesta de Raley [5] en donde se sugiere que los radicales peróxido primarios y secundarios terminan la auto-reacción con la formación de los radicales alcoxi y su consecuente desproporción (Trayectoria II). Russell observó que la mayoría de los radicales peróxidos primarios y secundarios reaccionan en la misma forma, y que los radicales peróxido terciarios lo hacen de manera diferente. Esto concuerda con el hecho de que los radicales primarios y secundarios disponen de un hidrógeno α al carbono, teniendo la posibilidad de formar con ello al intermediario cíclico. Sin embargo, la carencia de este α hidrógeno en los radicales terciarios lo impiden.

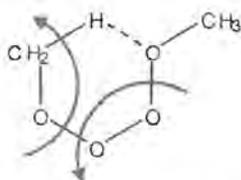


Figura A. Intermediario Cíclico

La propuesta más común de reacción de terminación para los radicales peróxido terciarios había sido la reacción de dimerización en donde se forma el dimetilperóxido, ver la Trayectoria III. Aunque esta reacción se citó muy frecuentemente en la literatura, nunca se habían obtenido evidencias experimentales que reforzaran la propuesta, es por ello que Russell, después de su trabajo experimental también excluye la posibilidad de que dicha Trayectoria III se lleve a cabo.

En 1959, Harry [7b] estudia el mecanismo de reacción vía el análisis de productos para algunos peróxido, y deja abierta la pregunta de si el **tetróxido**, RO_4R , ocurre como un intermediario inestable o como un estado de transición. Bartlett [7c] en 1963 demuestra experimentalmente que en la auto-reacción interviene la especie, RO_4R , a través de la cual se producen dos radicales alcoxi más oxígeno molecular, tal como lo estableció Raley [5]. Bartlett sugiere, que el mecanismo involucra una cadena de reacciones y propone que no es exclusivamente un proceso terminal, como comúnmente es aceptado, sino que es un proceso el cual provoca algunas veces un paso terminal y otras más provoca que la cadena de reacción continúe.



J. R. Thomas [7d] en 1965 realiza un estudio, con el objetivo de dilucidar con mayor detalle la reacción entre dos radicales peróxido terciarios y determinar la energía de activación para la Trayectoria I, en la que se produce alcohol y aldehído. Thomas observó, que en benceno, esta reacción procede cinco veces más rápido, pero los productos que se obtienen son los de la Trayectoria III, es decir RO_2R y O_2 . A pesar de que las evidencias experimentales no eran concluyentes, sugiere que las dos reacciones proceden vía un equilibrio rápido, involucrando un **intermediario** tetraoxidado, RO_4R , lo que concuerda con la propuesta de Hiatt [10] que sugiere, fuertemente, que en la auto-reacción se forman productos no radicales. En 1968 Ingol [8a, 8b] mide la constante de velocidad para la oxidación de un gran número de peróxidos, y propone que lo lento de la auto-reacción se debe a la presencia de un intermediario RO_4R pero no precisamente cíclico, debido a que su descomposición requiere de una energía de activación significativa. Ingol sugiere que los productos de la auto-reacción, ($RO + O_2$, Trayectoria I), se originan mediante la ruptura del un intermediario **lineal**, ver la Figura B. La propuesta de Ingold y Howard [8b] está en acuerdo con Bartlett y Guaraldi [9] quienes en 1967 proporcionaron evidencia experimental muy convincente de la existencia de este *tetróxido*.

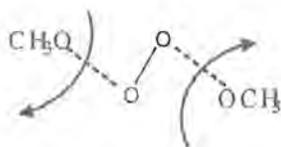


Figura B. Intermediario Lineal

Hiatt y Szilagyi [10] observan en 1970 que en la auto-oxidación de los radicales peróxidos terciarios está involucrado un intermediario tetraoxidado de geometría **cuadrada**, que origina los productos, alcoxi y O_2 , ver la Figura C. Los autores proponen que estos radicales alcoxi pueden reaccionar unos con otros (ver Trayectoria II), pero también pueden apartarse por difusión para iniciar una nueva cadena de reacción. Para los radicales peróxidos secundarios, Hiatt cita que la situación es mucho menos clara, ya que estudios de la descomposición inducida de hidroperóxidos han indicado que la interacción de dos radicales peróxidos secundarios siempre genera productos no radicales. Acerca de esto, son posibles dos explicaciones, la primera es que los radicales auto-reaccionen de la forma propuesta por Russell [7a] con la intervención de un intermediario cíclico, y la segunda es que los radicales alcoxi secundarios se desproporcionen entre sí fácilmente.

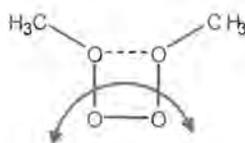


Figura C. Intermediario Cuadrado

Howard y Bennett [11] realizan en 1972 un estudio de la auto-reacción de algunos peróxidos, para tratar de obtener valores confiables de la energía de activación y determinar las constantes de velocidad absolutas. Los resultados de Howard junto con cálculos termoquímicos permiten sugerir que la auto-reacción de los radicales secundarios y primarios, no procede exclusivamente a través de una especie cíclica como lo sugirió Russell [7a], sino que es más complejo que esa propuesta. La estructura y reactividad de los radicales peróxidos ha sido el centro de interés de muchos estudios fisicoquímicos [12, 13, 14], esto es debido a que varias reacciones involucran a estos radicales como intermediarios claves en la oxidación de los hidrocarburos tanto en fase gas como líquida. Además, ellos juegan un importante papel en procesos biológicos relacionados con la oxidación de sistemas vivos.

En 1979 Benson y Nangia [15], proponen que el mecanismo dado por la Trayectoria IV, podría ser el canal exclusivo para la auto-reacción del radical metilperóxido CH_3O_2 . El CH_2O_2 es un zwitterion originalmente propuesto por Criegee [16] como un intermediario en la reacción del $\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$.

Benson notó que la constante de velocidad de la auto-reacción de los radicales peróxidos primarios y secundarios es varias veces más grande que la de los radicales terciarios, deduciendo que la gran diferencia entre las constantes podría ser el resultado de dos muy diferentes caminos de reacción. En donde el camino de reacción propuesto por ellos se favorece para los radicales primarios y secundarios, en tanto que la reacción propuesta originalmente por Raley [5], se favorece para los terciarios.



📖 Niki y colaboradores [17] en 1981 estudiaron experimentalmente la auto-reacción del radical CH_3O_2 y observaron que la mayoría de los productos obtenidos fueron CH_2O , CH_3OH . Una banda de absorción, débil pero ancha, pudo ser asignada tentativamente a la presencia del $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$. Descartando así la Trayectoria de reacción IV, propuesto en 1979 por Benson y Nangia [15], por no encontrar productos como $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ y CH_2O_2 .

📖 En 1987 Kurylo y Wallington [18], estudian la dependencia con la temperatura de la constante de velocidad para la reacción de desproporción en fase gas del radical metilperóxido CH_3O_2 . Ellos determinaron una constante de velocidad de segundo orden independiente de la presión y temperatura. En su estudio, Kurylo y Wallington obtuvieron parámetros cinéticos similares a los obtenidos en 1982 por Sander y Watson [19], lo que provocó una interpretación común de los resultados. Ellos observaron un decremento de la constante de velocidad con el aumento de temperatura. Además no pudieron diferenciar entre las trayectorias de reacción (I, II, III) postulados a lo largo de los años. Sin embargo encontraron que los parámetros de Arrhenius obtenidos en sus experimentos, establecen lo poco importante de la Trayectoria IV en la que interviene el zwitterion CH_2O_2 originalmente propuesto por Criegee [16], por lo cual la descartan rotundamente.

☐ En 1990, Lightfoot, Lesclaux y Veyret [20] hicieron un estudio de la constante de velocidad de la auto-reacción. Sus resultados mostraron que la reacción I es más competitiva que la Trayectoria II, mientras que la reacción III prácticamente no se realiza. Basados en sus estudios y en resultados previamente reportados por otros científicos, Lightfoot, Lesclaux y Veyret propusieron el mecanismo mostrado en la Figura E, en el cual se concentran las tres propuestas experimentales más importantes para la auto-reacción de los radicales peróxido, las cuales son:

✓ La Trayectoria I, en la cual se obtienen como productos, dos radicales metoxi más oxígeno molecular, ($2\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$). Algunos autores sugieren la participación en esta reacción de un **intermediario lineal** de fórmula $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$, ver la Figura E.

✓ La Trayectoria II, que representa la segunda reacción en importancia, es la que produce metanol, formaldehído y oxígeno molecular, ($2\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$). Para esta reacción hay dos propuestas:

(a) La primera de ella es la más citada e importante, en ella se sugiere que los productos de reacción son originados por la desproporción de los radicales metoxi formados previamente en la Trayectoria I. Es decir, que el oxígeno de un radical metoxi arranca un hidrógeno de otro radical metoxi produciendo de esta forma CH_3OH y CH_2O , ver la Figura D. Note que bajo esta propuesta, es necesario que primero se realice la Trayectoria I para que entonces se lleve a cabo la Trayectoria II.

(b) La segunda propuesta para la Trayectoria II involucra un intermediario $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$ de **geometría hexagonal**, en donde la descomposición de éste, origina directamente metanol, formaldehído y oxígeno molecular, ver la Figura E.

✓ Para la Trayectoria III, la menos importante de ellas, se sugiere que los productos de reacción, dimetilperóxido y oxígeno, ($2\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2$), son formados vía un **intermediario cuadrado**.

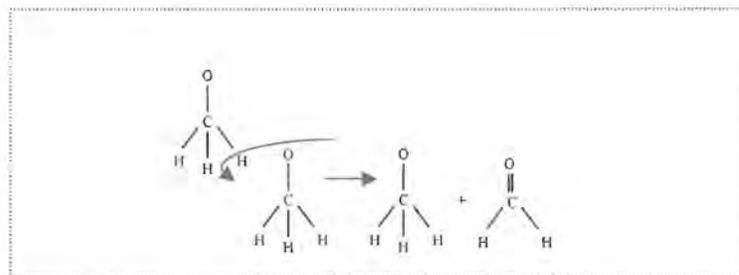


Figura D. Desproporción del radical metoxi

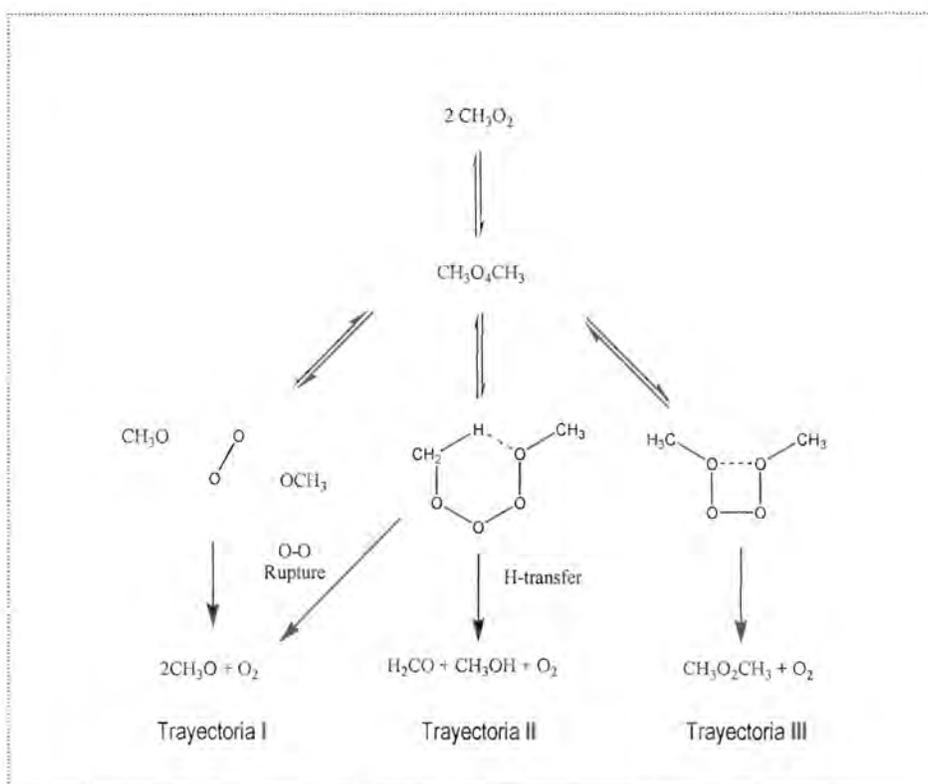
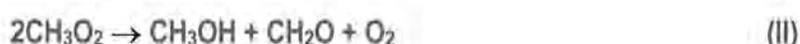


Figura E. Propuesta experimental de la auto-reacción del radical metilperóxido.

☒ A pesar de la gran importancia de los radicales peróxidos, sólo se han reportado un par de artículos teóricos que interpretan la estructura electrónica de estos radicales, los estudios de cualquier forma son dedicados mayormente al radical hidropéroxido HO_2 y algunos radicales fluorados [21]. Por ejemplo, Minato y colaboradores estudian con métodos semi-empíricos al radical hidropéroxido. En este trabajo no se optimizan las geometrías del peróxido, ni se calcula la superficie de energía potencial de la auto-reacción [21a]. En 1975 Biskupic y Valko [21b], motivados por la carencia de estudios teóricos, publican un artículo acerca de la estructura electrónica de una serie de radicales peróxidos. El estudio se hace mediante con un método semi-empírico. En este trabajo tampoco se optimizó la estructura molecular de los radicales peróxidos por lo que los cálculos se hicieron asumiendo sus geometrías. Posteriormente, Bair y Goddard III en 1986 [21c], Besler y Sevilla en 1986 [21d], y Boyd & Boyd en 1990 [21e], determinan la geometría a nivel ab initio de los radicales HO_2 y CH_3O_2 . También en 1996 Henon y Bohr [21f], determinan una estructura del radical metilperóxido, así como del correspondiente dimetiltetraóxido. Posteriormente, en 1999, estos mismos autores [21g], extienden un poco más su estudio calculando la estructura electrónica de otros peróxidos. Es importante hacer notar que hasta donde sabemos, en ninguno de los trabajos teóricos reportados, se estudia la superficie de energía potencial de las Trayectorias I, II y III de la auto-reacción de los radicales peróxido [21-25].

☒ El **objetivo particular** de este capítulo es estudiar el mecanismo de la auto-reacción del radical metilperóxido CH_3O_2 , que presenta tres trayectorias de reacción, ver la Figura E:



☒ Se espera que las geometrías a nivel MP2 y B3LYP de reactivos y productos, de las tres trayectorias, estén en buen acuerdo al experimento. Para determinar las estructuras de mínima energía de las especies CH_3O_2 , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$ será necesario hacer su estudio conformacional. De acuerdo a los resultados de capítulo anterior, se espera optimizar las geometrías de los intermediarios, propuestas experimentalmente, y comprobar que están erróneamente etiquetadas.

Además, se considera la posibilidad de optimizar algunos intermediarios o estados de transición que presenten enlaces tipo van der Waals, como los observados para el $(\text{HO}_2)_2$, lo que abre la posibilidad de proponer, vía esos TS, otra trayectoria de reacción. Se intuye que el mecanismo de la auto-reacción, que incluye las tres trayectorias, es más complicado que lo sugerido experimentalmente. Finalmente podemos especular, que las entalpías de reacción calculadas a nivel B3LYP y CCSD(T), serán las que más se aproximen a las experimentales, en tanto que las más alejadas serán las obtenidas con a nivel HF.

II. Resultados y Discusiones

En esta sección se presentarán primero los resultados del radical metilperóxido CH_3O_2 , el cual es el reactivo de las Trayectorias I, II, III propuestas experimentalmente. Posteriormente se mostrará, conjuntamente, la información de todos los productos obtenidos en las tres trayectorias de reacción. A continuación, se presentarán los intermediarios de reacción que participan en estas trayectorias I, II y III. Finalmente, se presentarán los resultados acerca de los estados de transición, el mecanismo teórico propuesto en este trabajo y las entalpías de las respectivas reacciones.

A. EL RADICAL METIL PEROXILO CH_3O_2

❖ **Metilperóxido, CH_3O_2 .** Todos los cálculos para este radical se realizaron con multiplicidad ($2s+1=2$). El primer paso del estudio del radical CH_3O_2 fue localizar la estructura de mínima energía entre las diferentes conformaciones que presenta. Para ello se calculó parte de la PES, mediante el barrido del ángulo diedro HCOO en el rango de $[-180^\circ$ a $+180^\circ]$, con la optimización de geometría en cada uno de esos puntos. El resultado a nivel MP2/6311G(2d,2p) se muestra en la Figura 1a. Los resultados indican que la conformación no eclipsada (alternada) que corresponde a un ángulo diedro HCOO con valor de -180° y $+180^\circ$ y que se localiza en la gráfica como punto **a**, es la más estable del radical CH_3O_2 , por estar localizada en el mínimo global de ese corte de la PES. En tanto que la conformación eclipsada correspondiente a un ángulo diedro de 0.0° y que se etiqueta como punto **b**, es la más inestable por encontrarse sobre una meseta de la misma gráfica. Estrictamente, el conformelo **b**, es un estado de transición del radical metilperóxido, con una frecuencia imaginaria con valor de 113.21 cm^{-1} , la cual corresponde a una rotación interna.

❖ La barrera rotacional calculada respectivamente con HF, MP2 y B3LYP es de $V= 1.200 \text{ kcal/mol}$, $V= 0.597 \text{ kcal/mol}$ y $V= 0.612 \text{ kcal/mol}$. Besler y Sevilla [21d] reportan esta barrera para la cual obtuvieron los valores de $V= 0.430 \text{ kcal/mol}$ a nivel MP2/6-31G(d,p) y de 1.3 kcal/mol con HF/6-31G(d), lo que está de acuerdo con nuestros resultados.

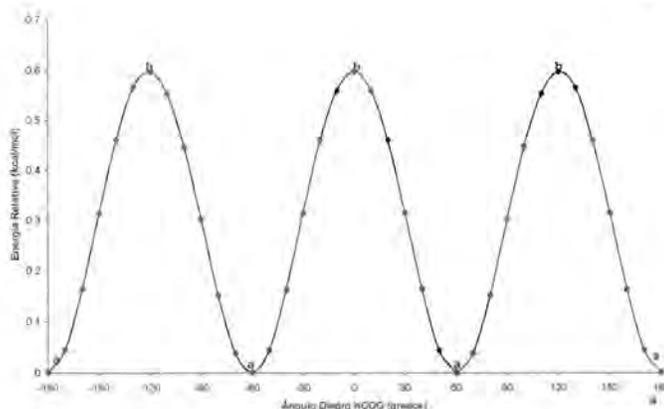


Figura 1a. Simulación de Energía Potencial de CH_3O_2 calculada a nivel B3 (B3LYP/6-311G(2d,2p))

❖ **Estructura de mínima energía del CH_3O_2 .** Una vez localizada la estructura de mínima energía para el radical metilperoxilo, y que está representado por el mínimo **a**, se optimizó a nivel HF, MP2 y B3LYP. Los resultados se tabulan comparativamente en la Tabla 1. La distancia $r(\text{CO}_1)$ son muy cercanas entre los métodos (MP2)1.448 Å y (B3LYP)1.447 Å. Las tres distancias CH miden 1.079 Å con HF, 1.082 Å con MP2 y 1.087 Å con B3LYP. El ángulo $\theta(\text{O}_2\text{O}_1\text{C})$ es muy similar a nivel Hartree-Fock (111.0°) y B3LYP (110.9°), en tanto que con MP2 (110.1°) se encuentra más cerrado. La distancia $r(\text{O}-\text{O})$ es mayor a nivel B3LYP que con los otros métodos. Evidentemente, el ángulo HCOO es de 180° en los tres casos.

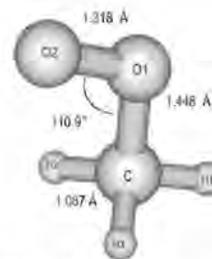


Figura 1b. Geometría de mínima energía del radical metilperoxilo optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

❖ **Frecuencias de Vibración.** El análisis de frecuencias para el CH_3O_2 se reporta en la Tabla 2. La frecuencia experimental COO bend de 492 cm^{-1} determinada por Ase y recopiladas por Shimanouchi [26] es cercana a las obtenidas en este trabajo. La diferencia con el valor experimental es de sólo 11 cm^{-1} , 14 cm^{-1} y 17 cm^{-1} , con HF, MP2 y B3LYP, respectivamente. Para la frecuencia CO stretch se obtuvieron los valores de 944 cm^{-1} , 897 cm^{-1} y 877 cm^{-1} , comparada con la experimental de 902 cm^{-1} [26]. La frecuencia OO stretch , experimentalmente es de 1112 cm^{-1} mientras que en este trabajo se obtuvo los valores HF(1190 cm^{-1}), MP2(1201 cm^{-1}) y B3LYP(1172 cm^{-1}). El modo normal $\text{CH}_3 stretch$ con valor experimental de 2968 cm^{-1} es también cercano a los obtenidos en este trabajo de 2858 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} y 2937 cm^{-1} determinados con HF, MP2 y B3LYP.

❖ **Las cargas atómicas** en el radical CH_3O_2 se calcularon a nivel HF, MP2 y B3LYP, los resultados con estos dos últimos nivel de teoría son similares, ver la Figura 2. La carga más negativa está localizada en el oxígeno O1, tomando valores de HF(0.14e), MP2(0.29e) y B3LYP(0.27e). La carga del O1 calculada con los métodos MP2 y B3LYP, es casi la mitad que a nivel HF. La distribución más positiva está en el átomo de carbono, con valores de 0.32e (MP2), 0.32e (B3LYP) y 0.13e (HF). Además, la carga de Mulliken obtenida con DFT para el oxígeno O2(-0.11e) es igual a nivel MP2. En tanto que con B3LYP y MP2, la distribución sobre el átomo O1(0.29e) es casi tres veces la del O2(0.11e). La carga en los tres átomos de hidrógeno es muy pequeña, y a nivel HF los valores son más del doble que los obtenidos con MP2 y B3YP.

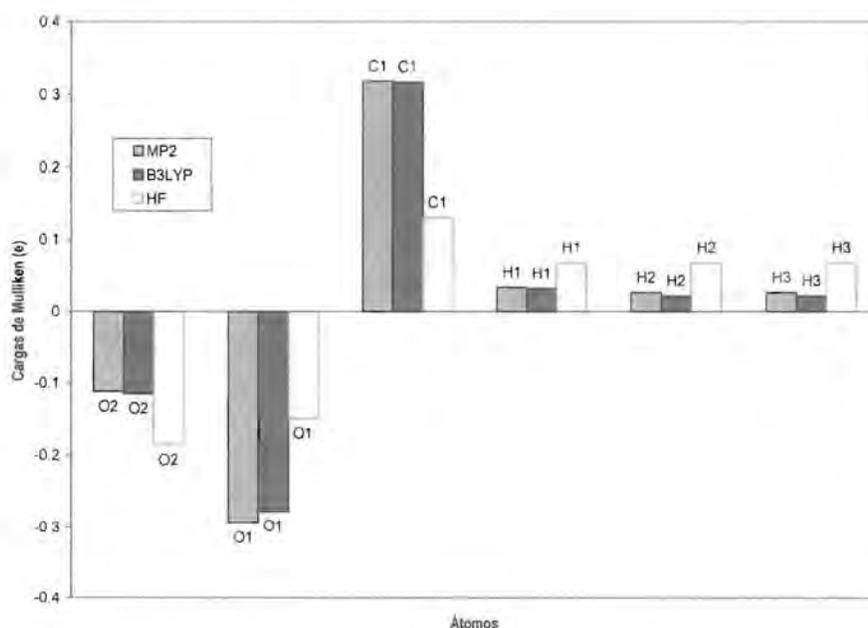


Figura 2. Cargas atómicas del radical metilperóxido

❖ En la Figura 3 se grafica la **densidad de espín** para el radical metilperóxido calculada a nivel HF, MP2 y B3LYP. Las tendencias de los resultados con estos tres métodos son las mismas. Los datos obtenidos a nivel MP2 y B3LYP son muy similares. Tal como era esperado, la mayor densidad de espín está localizada sobre el oxígeno exterior O2, lo que indica la gran reactividad de este átomo, los valores son: HF(-0.69e), MP2(0.90e) y B3LYP(0.89e). La densidad de espín, a nivel B3LYP y MP2, del átomo de oxígeno, O1, es casi diez veces menor que la del O2, y a nivel HF, lo es sólo dos veces. Los valores de la densidad de este oxígeno son 0.29e, 0.11e, y 0.11e, obtenidos a nivel HF, MP2 y B3LYP. La densidad de espín del átomo de carbono, es prácticamente la misma a los tres niveles de teoría utilizados en este trabajo: HF(-0.02e), MP2(0.02e) y B3LYP(0.02e). La densidad de espín en los átomos de hidrógeno es cercana a cero.

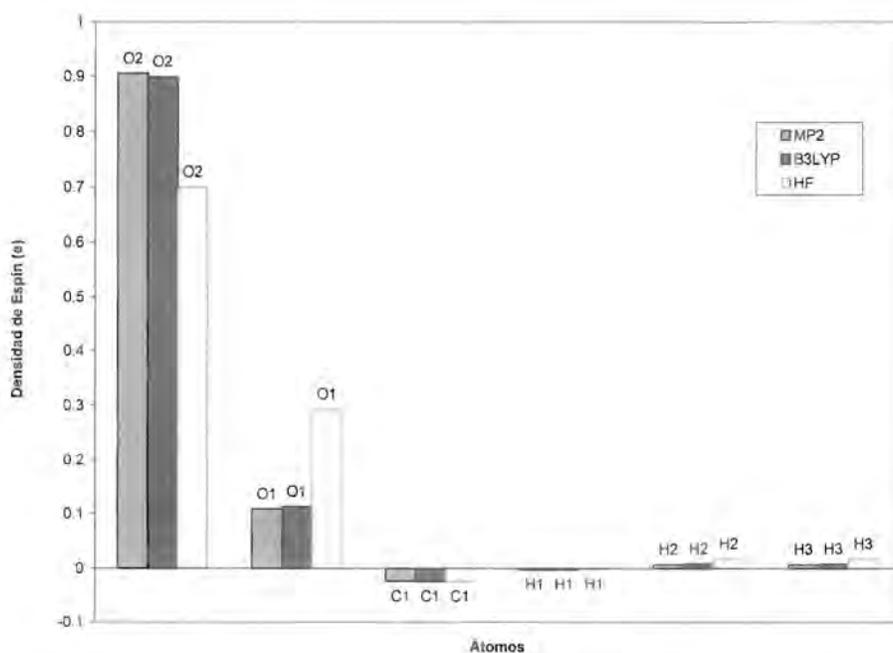


Figura 3. Densidad de espín de radical metilperóxido

TABLA 1. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedros, τ , del radical metilperoxilo CH_3O_2 optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)*.

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP
CH ₃ O ₂	$r(C-H_1)$	1.079	1.082	1.087
	$r(C-H_2)$	1.079	1.082	1.087
	$r(C-H_3)$	1.079	1.082	1.087
	$r(C-O_1)$	1.424	1.447	1.448
	$r(O_1-O_2)$	1.294	1.301	1.318
	$\theta(H_2CH_1)$	110.2	111.1	111.2
	$\theta(H_3CH_1)$	110.2	111.1	111.2
	$\theta(H_2CH_2)$	110.3	110.8	110.6
	$\theta(H_1CO_1)$	105.8	105.5	105.6
	$\theta(H_2CO_1)$	110.0	109.0	109.0
	$\theta(H_3CO_1)$	110.0	109.0	109.0
	$\theta(O_2O_1C)$	111.0	110.1	110.9
	$\tau(H_1CO_1O_2)$	180.0	180.0	180.0

* Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 2. Frecuencias obtenidas (cm⁻¹) para el radical CH_3O_2 . Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

	Modo Normal	HF	MP2	B3LYP	Experimento*
CH ₃ O ₂		153	116	117	—
	COO bend	481	478	475	492
	CO stretch	944	897	877	902
		1129	1090	1083	—
	CH3 rock	1147	1137	1115	1120
	OO stretch	1190	1201	1172	1112
	CH3 deform	1421	1395	1387	1414
	CH3 deform	1431	1421	1416	1440
	CH3 deform	1446	1433	1429	1453
	Ch3 stretch	2858	2935	2937	2968
		2928	3037	3020	—
		2942	3045	3033	—

* Ref [26].

B. PRODUCTOS

En esta sección se presentan los resultados de los cálculos a nivel HF, MP2 y B3LYP de todos los productos, de las Trayectorias I, II, y III, de la auto-reacción del radical metilperóxido, los cuales son CH_3O , CH_3OH , CH_2O , $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$ y O_2 . Cabe mencionar, que los resultados de esta última especie, se presentarán sólo para tener, agrupados y completos, los resultados de todos los productos, aunque ya se hayan mostrado en el capítulo anterior.

Oxígeno Molecular O_2 . Todos los cálculos para esta molécula se realizaron con multiplicidad ($2s+1=3$). De la Figura E, se nota que esta especie se forma en las tres trayectorias de reacción. La distancia $r(\text{O-O})$ optimizada con HF, MP2 y B3LYP está tabulada en la Tabla 3. La longitud de enlace es de 1.160 Å, 1.232 Å, y 1.208 Å, respectivamente, con los métodos anteriormente mencionados. La longitud estimada con la DFT, (ver la Figura 4), está en muy buen acuerdo con el valor experimental de 1.2075 Å, [27]. La diferencia entre la distancia experimental y la teórica, computada con MP2, es de 0.0245 Å, y de 0.047 Å, con Hartree-Fock. El cálculo de las frecuencias de vibración a nivel HF, MP2 y B3LYP se presentan en la Tabla 4. Hay una gran cercanía que entre la frecuencia obtenida utilizando B3LYP/6-311G(2d,2p) de 1574 cm^{-1} con la determinada experimentalmente de 1580 cm^{-1} , [27].

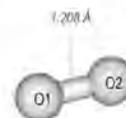


Figura 4. Geometría de mínima energía del O_2 optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

Radical Metoxi CH_3O . Todos los cálculos para este radical se realizaron con multiplicidad ($2s+1=2$). Esta molécula es producto de reacción de la Trayectoria I. Su geometría, tabulada en la Tabla 5 muestra que se obtienen resultados muy similares con los tres métodos de optimización, ver la Figura 5. Por ejemplo, la distancia $r(\text{C-O1})$ toma prácticamente el mismo valor (1.380 Å) con HF, MP2 y B3LYP. Este enlace es mayor en el CH_3O_2 que en el radical metoxi (ver la Tabla 3). Por otra parte, la diferencia entre las distancias $r(\text{C-H})$, $r(\text{C-O})$ y $\theta(\text{HCO})$ experimental [28] y la teórica, es de sólo 0.017 Å, 0.025 Å y 1.3°, respectivamente.

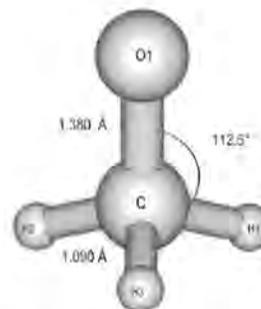


Figura 5. Geometría de mínima energía del radical metoxi optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

Las nueve frecuencias de vibración del CH_3O , ver la Tabla 6, demuestran que se trata de mínimos. Los valores experimentales de las frecuencias están en un buen acuerdo con las obtenidas en este trabajo. Por ejemplo, la frecuencia de 662.4 cm^{-1} determinada por Foster [29] y que se asocia al modo *CO stretch* es sólo diferente en $+10\text{ cm}^{-1}$ a la calculada a nivel B3LYP de 672 cm^{-1} . De forma independiente, Powers [30] obtuvo las frecuencia para los modos *HCO deform* (929.5 cm^{-1}), *CH₃ umbrella* (1289.3 cm^{-1}), *CH₂ scissors* (1403.0 cm^{-1}) y *CH₃ stretch* (2847.8 cm^{-1}). En tanto que en este trabajo se determinó los valores de 924 cm^{-1} , 1308 cm^{-1} , 1459 y 2947 cm^{-1} , respectivamente. Además, existe cercanía entre las frecuencias calculadas con los tres métodos, HF, MP2 y B3LYP.

Metanol CH_3OH . Todos los cálculos para esta molécula se realizaron con multiplicidad ($2s+1=1$). Este alcohol se produce en la Trayectoria II. Para localizar su estructura de mínima energía fue necesario trazar una parte de la PES. La cual se graficó variando el ángulo diedro HCOH y optimizando, en cada punto, la geometría. Los resultados a

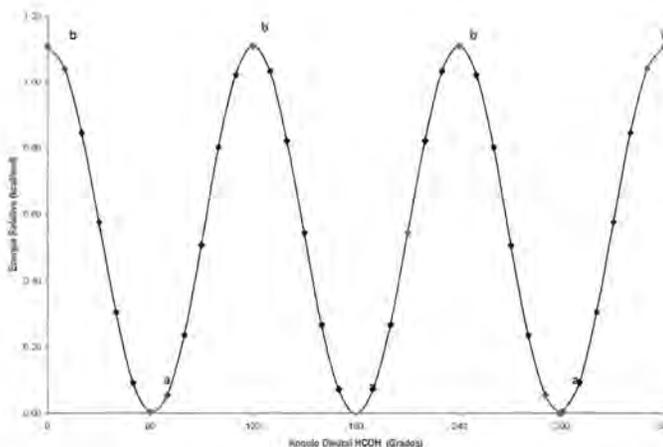


Figura 6 Superficie de Energía Potencial de CH_3OH calculado a nivel B3LYP/6-311G(2,2p)

nivel B3LYP, mostrados en la Figura 6, indican que la molécula de CH_3OH con ángulos $\tau(HCOH) = -180^\circ$, -60° , 60° y 180° son las geometrías de mínima energía para el metanol. En este trabajo se considerará sólo a la molécula con ángulo 180° . La conformación eclipsada (punto b) evidentemente se localiza en un punto silla de la gráfica.

Estructura de mínima energía del CH_3OH . El conformero de menor energía para el metanol, se optimizó con los métodos HF, MP2 y B3LYP. Sus datos estructurales se listan en la Tabla 7 y Figura 7. Las distancias $r(C-H_2)$ y $r(C-H_3)$ calculadas con MP2 son exactamente iguales a la distancia experimental CH de 1.096 \AA [28]. La longitud de $r(CO)$ calculada con B3LYP es sólo 0.006 \AA más pequeña que la experimental de 1.427 \AA .

El enlace $r_{\text{exp}}(\text{O-H})=0.956 \text{ \AA}$. es cercano al valor B3LYP(0.960 \AA). El enlace CO, en el metanol, es más grande que en el metoxi, pero más pequeño que en el metilperóxido. El análisis de frecuencias determinó 12 valores reales, por lo que se asegura que esta especie corresponde aun mínimo, ver la Tabla 8. Existe un buen acuerdo de los resultados de este trabajo con los experimentales [26]. Estos resultados son, por ejemplo: *Torsion* B3LYP 289 cm^{-1} (295 cm^{-1}), *CO stretch* HF 1035 cm^{-1} (1033 cm^{-1}), *CH3 rock* HF 1045 cm^{-1} (1060), *OH bend* B3LYP 1335 cm^{-1} (1345 cm^{-1}), *CH3 stretch* MP2 3006 cm^{-1} (3000 cm^{-1}) y *OH stretch* MP2 3678 cm^{-1} (3681 cm^{-1}). Se está reportando la frecuencia de vibración con el método más cercano al valor experimental.

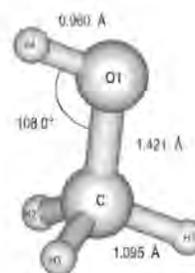


Figura 7. Geometría de mínima energía del metanol optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

Formaldehído CH_2O . Otro de los productos de reacción de la Trayectoria II es el formaldehído. Todos los cálculos para esta molécula se realizaron con multiplicidad ($2s+1=1$). Los resultados de su optimización de geometría se muestran en la Tabla 9. Las distancias CO calculadas son típicas de una hibridación sp^2 del átomo de carbono, lo cual esta de acuerdo con el doble enlace entre el carbono y el oxígeno, ver la Figura 8. Existe una gran cercanía de su valor a MP2 (1.202 \AA) comparada con el experimento de 1.205 \AA [28]. Además, el ángulo de enlace HCO de 121.9° es prácticamente el mismo, nuevamente con MP2 (121.8°). Experimentalmente se ha determinado para las $r(\text{CH})$ una longitud de 1.111 \AA , en tanto que con HF, MP2 y B3LYP se obtuvieron respectivamente los valores de 1.092 \AA , 1.091 \AA y 1.107 \AA , por lo que el resultado más cercano se da a nivel B3LYP. El cálculo de frecuencias del CH_2O se presenta en la Tabla 10. Las frecuencias experimentales [26] *CH2 wag* (1167 cm^{-1}), *CH2 scissors* (1500 cm^{-1}) y *CO stretch* (1746 cm^{-1}) son más cercanas a las calculadas a nivel B3LYP, existiendo una diferencia entre ellas de sólo -15 cm^{-1} , -22 cm^{-1} y +8 cm^{-1} respectivamente. Con Hartree-Fock la frecuencia *CH2 rock* es 22 cm^{-1} menor a la experimental de 1249 cm^{-1} . Los modos *CH2 stretch* simétrico y *CH2 stretch* asimétrico toman un valor experimental (teórico) de 2782 cm^{-1} (2792 cm^{-1}) y 2843 (2859 cm^{-1})

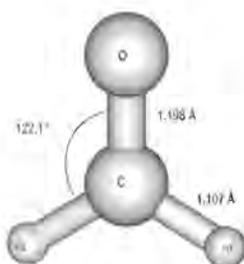


Figura 8. Geometría de mínima energía del radical formaldehído optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

Dimetilperóxido $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$. Todos los cálculos para la molécula se realizaron con multiplicidad ($2s+1=1$). Un corte de la PES de esta molécula, que muestra los diferentes conformeros, se presenta en la Figura 9. Para trazarlo se utilizó el ángulo diedro COOC, el cual se barrió en todo el plano, optimizando la estructura en cada punto. De la gráfica es notorio que la estructura de mínima energía es aquella con un ángulo diedro COOC de 116° ó -116° . Los resultados de la optimización de

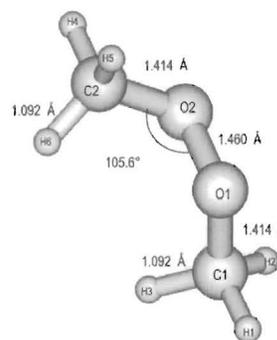


Figura 10. Geometría de mínima energía del dimetilperóxido optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

geometría de esta especie, que se forma en la Trayectoria III, se muestran en la Tabla 11, ver Figura 10. Mientras que en la Tabla 12 se presentan las frecuencias calculadas con HF, MP2 y B3LYP. Para esta molécula no hay datos experimentales disponibles. Respecto a ello podemos citar, que a nivel B3LYP, la distancia $r(\text{O1O2}) = 1.460 \text{ \AA}$ es más grande por casi 0.26 \AA que en el oxígeno molecular (1.208 \AA). El enlace CO de 1.414 \AA resulta ser también mayor que en el radical metoxi CH_3O (1.380 \AA). Ambos ángulos diedros HCOO son 1.2° más cerrado que en el radical metilperóxido CH_3O_2 . El análisis de frecuencias demuestra que a los tres niveles de teoría se trata de estructuras en mínimos.

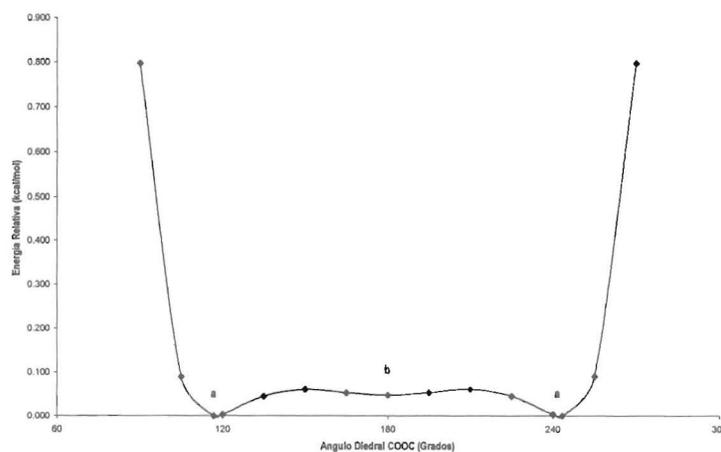


Figura 9. Superficie de Energía Potencial de $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$ calculada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

TABLA 3. Geometría de la molécula de O_2 optimizada a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP	Experimento ^a
O_2	$r(O_1O_2)$	1.160	1.232	1.208	1.2075

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.
^{*} Ref [27]

TABLA 4. Frecuencias obtenidas (cm^{-1}) para el O_2 . Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

	HF	MP2	B3LYP	Experimento ^a
O_2	1761	1270	1462	1580

^a Ref [27]

TABLA 5. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedros, τ , del CH_3O optimizados a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP	Experimento ^a
CH_3O	$r(C-H_1)$	1.095	1.095	1.095	1.112
	$r(C-H_2)$	1.090	1.089	1.090	1.112
	$r(C-H_3)$	1.090	1.089	1.090	1.112
	$r(C-O_1)$	1.380	1.379	1.380	1.405
	$\theta(H_2CH_1)$	107.4	107.3	107.4	—
	$\theta(H_3CH_1)$	107.4	107.3	107.4	—
	$\theta(H_2CH_2)$	111.2	111.1	111.2	—
	$\theta(H_1CO_1)$	105.2	105.1	105.2	—
	$\theta(H_2CO_1)$	112.6	112.6	112.6	111.3
	$\theta(H_3CO_1)$	112.6	112.6	112.6	111.3
	$\tau(H_2CO_1H_1)$	116.6	116.6	115.7	—
	$\tau(H_3CO_1H_1)$	-116.6	-116.6	-115.7	—

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.
^{*} Ref [28].

TABLA 6. Frecuencias obtenidas (cm^{-1}) para el CH_3O . Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

	Modos Normales	HF	MP2	B3LYP	Experimento
CH_3O	CO stretch	726	757	672	662 ^a
	HCO deform	974	925	924	929 ^a
	CO stretch	1070	1059	1062	1047 ^a
	Umbrella	1389	1351	1308	1289 ^a
		1391	1359	1317	—
	CH2	1463	1464	1459	1403 ^b
		2805	2848	2786	—
	CH3 stretch	2857	2919	2848	2847 ^a
	CH3 stretch	2876	2953	2888	2947 ^a

^a Ref [29], ^b Ref [30].

TABLA 7. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedros, τ , del CH_3OH optimizados a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).^a

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP	Experimento ^b
CH ₃ OH	$r(C-H_1)$	1.080	1.093	1.088	1.0960
	$r(C-H_2)$	1.085	1.096	1.095	—
	$r(C-H_3)$	1.085	1.096	1.095	—
	$r(C-O_1)$	1.400	1.394	1.421	1.427
	$r(O_1-H_4)$	0.938	0.948	0.960	0.956
	$\theta(H_1CO_1)$	107.4	104.4	106.8	—
	$\theta(H_2CO_1)$	112.0	112.1	112.4	—
	$\theta(H_3CO_1)$	112.0	112.1	112.4	—
	$\theta(H_4O_1C_1)$	109.6	107.4	108.0	108.9
	$\tau(H_3CO_1H_1)$	-118.7	-118.4	-118.4	—
	$\tau(H_3CO_1H_2)$	118.7	118.4	118.4	—
$\tau(H_1CO_1H_4)$	180.0	180.0	180.0	180.0	

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.
^b Ref [28].

TABLA 8. Frecuencias obtenidas (cm^{-1}) para el CH_3OH . Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

	Modos Normales	HF	MP2	B3LYP	Experimento ^a
CH ₃ OH	torsion	276	287	289	295
	CO stretch	1035	1001	1004	1033
	CH3 rock	1045	1041	1044	1060
	CH3 rock	1140	1124	1124	1165
	OH bend	1336	1324	1335	1345
	CH3 deform	1440	1426	1426	1455
	CH3 deform	1449	1444	1440	1477
	CH3 deform	1459	1451	1456	1477
	CH3 stretch	2813	2884	2875	2844
	CH3 stretch	2849	2943	2913	2960
	CH3 stretch	2906	3006	2987	3000
	OH stretch	3744	3678	3693	3681

^a Ref [26].

TABLA 9. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedros, τ , del CH_2O optimizados a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).^a

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP	Experimento ^a
CH ₂ O	$r(C-H_2)$	1.092	1.091	1.107	1.111
	$r(C-H_3)$	1.092	1.091	1.107	1.111
	$r(C-O_1)$	1.128	1.202	1.198	1.205
	$\theta(H_2CO_1)$	122.0	121.8	122.1	121.9
	$\theta(H_3CO_1)$	122.0	121.8	122.1	121.9
	$\tau(H_3CO_1H_2)$	180.0	180.0	180.0	—

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.
^a Ref [28].

TABLA 10. Frecuencias obtenidas (cm⁻¹) para el CH₂O. Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

	Modos Normales	HF	MP2	B3LYP	Experimento ^a
	CH ₂ O	CH ₂ wag	1193	1137	1152
CH ₂ rock		1227	1218	1223	1249
CH ₂		1477	1469	1478	1500
CO stretch		1787	1662	1754	1746
CH ₂ stretch		2760	2792	2767	2782
CH ₂ stretch		2822	2859	2817	2843

^a Ref [26]

TABLA 11. Longitudes de enlaces, r, ángulos de enlaces, θ, y ángulos diedros, τ, del CH₃O₂CH₃ optimizados a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).^a

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP
CH ₃ O ₂ CH ₃	r(C ₁ -H ₁)	1.080	1.086	1.090
	r(C ₁ -O ₁)	1.396	1.418	1.414
	r(O ₁ -O ₂)	1.387	1.462	1.460
	r(C ₂ -H ₄)	1.080	1.086	1.090
	θ(C ₁ O ₁ O ₂)	107.3	104.5	105.6
	θ(O ₁ C ₁ H ₁)	105.8	104.8	104.8
	θ(O ₁ C ₁ H ₂)	111.1	111.3	111.6
	τ(C ₁ O ₁ O ₂ C ₂)	-128.3	-116.7	-134.6
	τ(O ₁ C ₁ H ₃ H ₁)	119.1	118.7	118.8
	τ(O ₁ C ₁ H ₃ H ₂)	-119.1	-118.7	-118.8
	τ(H ₃ C ₁ O ₁ O ₂)	178.2	178.8	178.2
τ(H ₃ C ₂ O ₂ O ₁)	178.2	178.8	178.2	

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 12. Frecuencias de vibración calculadas (cm⁻¹) para el CH₃O₂CH₃. Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

Método	Frecuencias de vibración (cm ⁻¹)	
	CH ₃ O ₂ CH ₃	
HF	43, 208, 221, 400, 462, 880, 1032, 1133, 1140, 1149, 1165, 1224, 1413, 1425, 1423, 1426, 1457, 1463, 2833, 2837, 2890, 2892, 2816, 2917	
MP2	51, 225, 230, 411, 427, 772, 984, 1004, 1118, 1124, 1137, 165, 1388, 1398, 1409, 1410, 1450, 1456, 2891, 2893, 2971, 2971, 3001, 3001	
B3LYP	30, 209, 221, 373, 448, 804, 995, 1009, 1124, 1128, 1139, 1198, 1390, 1400, 1406, 1407, 1453, 1460, 2894, 2897, 2951, 2952, 2989, 2989	

C. INTERMEDIARIOS

En esta sección se presentan las moléculas de fórmula $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$ que pudieran participar como intermediarios de la auto-reacción del radical metilperoxilo CH_3O_2 . Siguiendo las propuestas experimentales que sugieren la participación en dicha reacción de intermediarios con geometría muy específica (Ver Esquema E), en este trabajo fue posible optimizar cuatro estructuras que se han etiquetado como intermediario "Lineal", "Hexagonal", "Cuadrado" y "Butterfly". Todos los cálculos para estas especies se realizaron con multiplicidad ($2s+1=1$).

◆ **Intermediario Lineal.** Al igual como ocurrió en los intermediarios HO_4H , la etiqueta **Lineal** es dada a las moléculas $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$, que forman una cadena abierta o no cíclica, ver la Figura 11. En la Tabla 13 se lista la geometría a nivel HF, MP2 y B3LYP. Por arriba y por debajo del plano (O1O2O3) están localizados los fragmentos CH_3O . Por otra parte, los dos radicales peroxilo que conforman este intermediario tienen exactamente los mismos parámetros estructurales. Por ejemplo, con MP2 ambas distancias $r(\text{C1O1})$ y $r(\text{O4C2})$ miden 1.426 Å, además, $\theta(\text{C1O1O2})=106.7^\circ=\theta(\text{O3O4C2})$, y los dos ángulos diedros $\tau(\text{H1C1O1O2})$ y $\tau(\text{H4C2O4O3})$ valen 177.9° . Por otra parte, la distancia central $r(\text{O2O3})$ siempre es más pequeña que los dos enlaces adyacentes O1O2 y O3O4, tomando valores a B3LYP respectivamente de 1.418 Å, 1.430 Å y 1.430 Å, el mismo comportamiento se observa con HF y MP2. Los ángulos diedros HCOO están 3° más cerrados que lo que están en el radical libre metilperoxilo. Las distancias CO también son menores en el intermediario que en el radical, por ejemplo con B3LYP $r(\text{CO})=1.448$ Å y $r(\text{CO})=1.426$ Å, respectivamente, para el CH_3O_2 y el Intermediario Lineal.

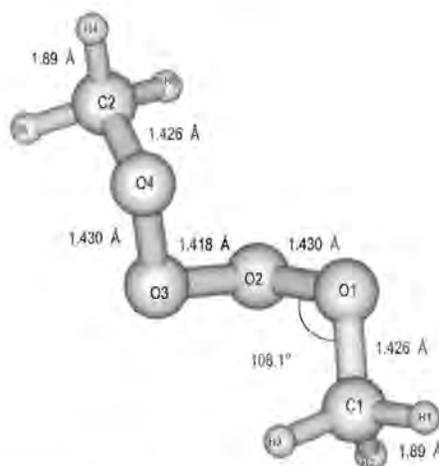


Figura 11. Geometría de mínima energía del Intermediario Lineal optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

◆ **Intermediario Butterfly.** Este intermediario tiene una geometría muy particular, de tal manera que fue etiquetada como **Butterfly**, Figura 14 y Tabla 16. El centro de la molécula son dos oxígenos, por arriba de éstos, los dos grupos metoxi (CH_3O) están situados paralelamente uno del otro, pero en sentido contrario. En la molécula existen dos planos ($H1C1O1O2O3$) y ($O2O3O4C2H6$) que describen una "V". Justamente esta característica dio el nombre al intermediario, ya que podría imaginarse que el cuerpo de la mariposa está dada por el enlace central OO, y sus alas están definidas

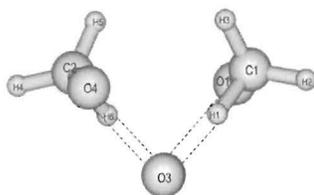


Figura 14b. Geometría de mínima energía del Intermediario Butterfly Vista Panorámica

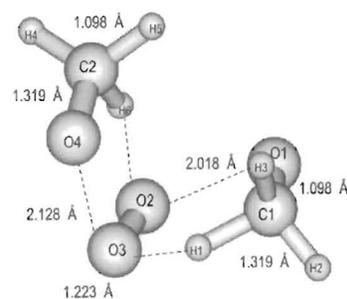


Figura 14a. Geometría de mínima energía del Intermediario Butterfly optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

por los dos planos anteriormente descritos. Ambos fragmentos de radicales metoxi tienen parámetros geométricos iguales. A nivel MP2, en este intermediario los enlaces $O1O2$ y $O3O4$ son simétricos (2.128 \AA) y además son mucho mayores que el enlace central $O2O3$ (1.223 \AA). Además, los enlaces CO son más pequeños en este intermediario que en el radical metilperoxilo.

◆ **Las Frecuencias de Vibración de los Intermediarios.** Los resultados de las frecuencias a nivel, HF, MP2 y B3LYP, se presentan en la Tabla 17A. Las frecuencias de vibración de los intermediarios Lineal, Hexagonal, Cuadrado y Butterfly, indica que se trata de estructuras en mínimos, ya que cada una de los 30 modos normales de vibración presentó valores reales. Las frecuencias experimentales en la Tabla 17B, de los modos $CO \text{ stretch}$ (978 cm^{-1}), $CO \text{ stretch}$ (960 cm^{-1}), $OO \text{ stretch}$ (775 cm^{-1}), $OOO \text{ bend}$ (580 cm^{-1}), $COO \text{ bend}$ (457 cm^{-1}), $OOO \text{ bend}$ (296 cm^{-1}) [26] están mejor representadas por los resultados obtenidos a nivel MP2 del Intermediario **Lineal**, es decir, los datos teórico-experimentales son muy similares. Las frecuencias respectivas a este nivel de teoría son $CO \text{ stretch}$ (970 cm^{-1}), $CO \text{ stretch}$ (964 cm^{-1}), $OO \text{ stretch}$ (783 cm^{-1}), $OOO \text{ bend}$ (579 cm^{-1}), $COO \text{ bend}$ (440 cm^{-1}), $OOO \text{ bend}$ (290 cm^{-1}). Los restantes intermediarios también tienen frecuencias cercanas a las experimentales. Por ejemplo, en la **Butterfly**: $OOO \text{ bend}$ (295 cm^{-1}), $COO \text{ bend}$ (461 cm^{-1}); mientras que en el **Hexagonal**: $OOO \text{ bend}$ (576 cm^{-1}), (762 cm^{-1}), $CO \text{ stretch}$ (964 cm^{-1}).

◆ **Energética de los Intermediarios.** El cálculo de la energía de los cuatro intermediarios indica que el Intermediario **Butterfly** es el más estable de ellos. Después de éste se encuentra el Intermediario **Lineal** con una energía relativa de 0.0235 kcal/mol, y el Intermediario Hexagonal con 0.0248 kcal/mol. El Intermediario **Cuadrado**, con energía de 0.0270 kcal/mol resulta ser el menos estable de ellos. La siguiente figura muestra estas energías relativas de los intermediarios a nivel MP2. Las energías indican que la molécula $CH_3O_4CH_3$, puede pasar de una conformación a otra.

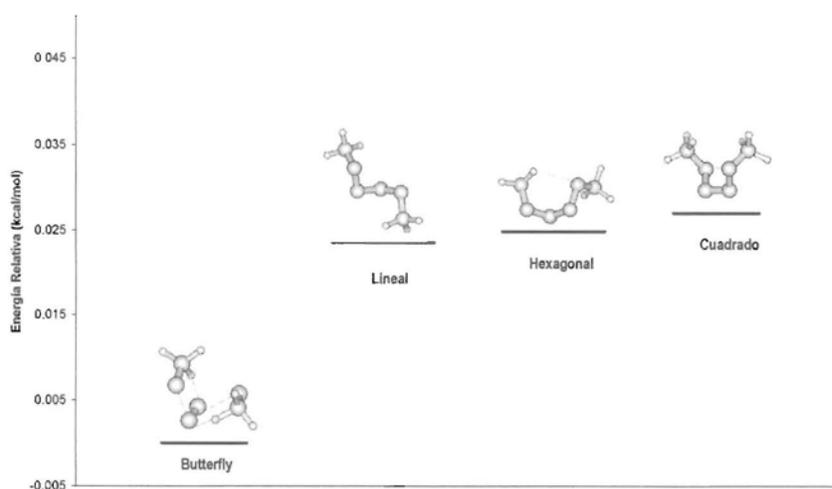


Figura 14c. Energía Relativa de Intermediarios $CH_3O_4CH_3$, MP2/6-311G(2d,2p)

TABLA 13. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedros, τ , del Intermediario Lineal $CH_3O_4CH_3$ optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetros	HF	MP2	B3LYP
Intermediario Lineal	$r(C_1-H_1)$	1.080	1.086	1.089
	$r(C_1-O_1)$	1.405	1.426	1.426
	$r(O_1-O_2)$	1.364	1.432	1.430
	$r(O_2-O_3)$	1.352	1.426	1.418
	$r(O_3-O_4)$	1.364	1.432	1.430
	$r(O_4-C_2)$	1.405	1.426	1.426
	$r(C_2-H_4)$	1.080	1.086	1.089
	$\theta(C_1O_1O_2)$	109.0	106.7	108.1
	$\theta(O_1O_2O_3)$	108.2	107.3	108.7
	$\theta(O_2O_3O_4)$	108.2	107.3	108.7
	$\theta(O_3O_4C_2)$	109.0	106.7	108.1
	$\theta(H_1C_1O_1)$	105.2	110.8	104.4
	$\theta(H_4C_2O_4)$	105.2	110.8	104.4
	$\tau(C_1O_1O_2O_3)$	84.8	78.2	79.8
	$\tau(H_1C_1O_1O_2)$	177.3	177.9	177.4
	$\tau(O_1O_2O_3O_4)$	78.6	75.1	77.4
	$\tau(O_2O_3O_4C_2)$	84.8	78.2	79.8
$\tau(H_4C_2O_4O_3)$	177.3	177.9	177.4	

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 14 Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedros, τ , del Intermediario Hexagonal $CH_3O_4CH_3$ optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP
Intermediario Hexagonal	$r(C_1-H_1)$	1.079	1.085	1.089
	$r(C_1-O_1)$	1.408	1.426	1.425
	$r(O_1-O_2)$	1.366	1.446	1.444
	$r(O_2-O_3)$	1.350	1.427	1.405
	$r(O_3-O_4)$	1.416	1.431	1.433
	$r(O_4-C_2)$	1.606	2.077	1.829
	$r(C_2-H_4)$	1.730	1.778	1.782
	$\theta(C_1O_1O_2)$	108.7	106.2	108.6
	$\theta(O_1O_2O_3)$	108.2	107.6	108.6
	$\theta(O_2O_3O_4)$	108.4	107.7	109.0
	$\theta(O_3O_4C_2)$	109.9	108.0	110.8
	$\theta(H_1C_1O_1)$	104.9	104.6	104.5
	$\theta(H_4C_2O_4)$	104.7	103.9	104.0
	$\tau(C_1O_1O_2O_3)$	-89.2	-82.2	-85.2
	$\tau(H_1C_1O_1O_2)$	176.8	177.3	176.0
	$\tau(O_1O_2O_3O_4)$	-91.8	-91.9	-91.2
	$\tau(O_2O_3O_4C_2)$	100.1	89.5	95.0
$\tau(H_4C_2O_4O_3)$	171.3	170.1	171.6	

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 15 Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedros, τ , del Intermediario Cuadrado $CH_3O_4CH_3$ optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP
Intermediario Cuadrado	$r(C_1-H_1)$	1.079	1.086	1.090
	$r(C_1-O_1)$	1.406	1.428	1.424
	$r(O_1-O_2)$	1.375	1.460	1.468
	$r(O_2-O_3)$	1.340	1.384	1.362
	$r(O_3-O_4)$	1.375	1.406	1.468
	$r(O_4-C_2)$	1.406	1.428	1.424
	$r(C_2-H_2)$	1.079	1.086	1.090
	$\theta(C_1O_1O_2)$	107.8	105.0	106.1
	$\theta(O_1O_2O_3)$	107.9	107.2	108.5
	$\theta(O_2O_3O_4)$	107.9	107.2	108.5
	$\theta(O_3O_4C_2)$	107.8	105.0	106.1
	$\theta(H_1C_1O_1)$	105.0	110.9	104.2
	$\theta(H_2C_2O_4)$	105.0	110.9	104.2
	$\tau(C_1O_1O_2O_3)$	-121.0	-114.5	-119.0
	$\tau(H_1C_1O_1O_2)$	-177.0	-176.0	-176.4
	$\tau(O_1O_2O_3O_4)$	80.0	78.8	82.4
	$\tau(O_2O_3O_4C_2)$	-121.0	-114.5	-119.0
$\tau(H_2C_2O_4O_3)$	-177.0	-176.0	-176.4	

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 16. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedros, τ , del Intermediario Butterfly $CH_3O_4CH_3$ optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	HF	MP2	B3LYP
Intermediario Butterfly	$r(C_1-H_1)$	1.092	1.098	1.101
	$r(C_1-O_1)$	1.305	1.319	1.319
	$r(O_1-O_2)$	2.048	2.128	2.131
	$r(O_2-O_3)$	2.208	1.223	1.225
	$r(O_3-O_4)$	2.048	2.128	2.131
	$r(O_4-C_2)$	1.305	1.319	1.319
	$r(C_2-H_2)$	1.092	1.098	1.101
	$\theta(C_1O_1O_2)$	99.6	97.3	98.8
	$\theta(O_1O_2O_3)$	101.2	100.1	101.5
	$\theta(O_2O_3O_4)$	101.2	100.1	101.5
	$\theta(O_3O_4C_2)$	99.6	97.3	98.8
	$\theta(H_1C_1O_1)$	116.7	116.5	117.3
	$\theta(H_2C_2O_4)$	116.7	116.5	117.3
	$\tau(C_1O_1O_2O_3)$	5.2	3.7	4.2
	$\tau(H_1C_1O_1O_2)$	107.0	107.3	106.5
	$\tau(O_1O_2O_3O_4)$	80.0	78.9	78.2
	$\tau(O_2O_3O_4C_2)$	5.2	3.7	4.2
$\tau(H_2C_2O_4O_3)$	107.0	107.3	106.5	

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 17A. Frecuencias de vibración calculadas (cm^{-1}) para los Intermediarios Lineal, Hexagonal, Cuadrado y Butterfly, involucrados en la auto-reacción del CH_3O_2 . Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

	Método	Frecuencias de vibración (cm^{-1})
Intermediario Lineal	HF	72, 87, 146, 196, 209, 324, 460, 593, 648, 918, 927, 996, 1079, 1081, 1141, 1142, 1189, 1194, 1416, 1417, 1429, 1429, 1457, 1457, 2850, 2851, 2917, 2917, 2932, 2932,
	MP2	69, 95, 155, 204, 220, 290, 440, 534, 579, 622, 783, 806, 964, 970, 1120, 1122, 1146, 1151, 1389, 1389, 1411, 1412, 1451, 1451, 2909, 2909, 2997, 2997, 3014, 3014
	B3LYP	71, 94, 151, 194, 210, 289, 444, 530, 582, 599, 804, 850, 952, 965, 1123, 1125, 1156, 1163, 1391, 1391, 1412, 1412, 1451, 1451, 2915, 2916, 2986, 2986, 3003, 3004
Intermediario Hexagonal	HF	45, 88, 135, 198, 204, 369, 431, 560, 632, 921, 923, 1003, 1075, 1079, 1142, 1142, 1190, 1193, 1416, 1418, 1429, 1431, 1457, 1460, 2850, 2854, 2915, 2921, 2930, 2939
	MP2	43, 95, 144, 208, 222, 335, 401, 517, 576, 612, 762, 815, 964, 965, 1121, 1123, 1144, 1149, 1390, 1390, 1412, 1413, 1450, 1451, 2907, 2913, 2995, 3003, 3011, 3018
	B3LYP	59, 93, 139, 195, 201, 337, 408, 526, 570, 585, 783, 864, 952, 961, 1123, 1126, 1156, 1160, 1391, 1392, 1412, 1413, 1450, 1454, 2914, 2919, 2984, 2992, 3000, 3007
Intermediario Cuadrado	HF	80, 97, 121, 188, 196, 368, 440, 485, 623, 916, 950, 1036, 1070, 1081, 1142, 1143, 1193, 1199, 1417, 1427, 1428, 1458, 1464, 2852, 2853, 2917, 2932, 2932
	MP2	99, 112, 126, 192, 192, 346, 404, 450, 555, 650, 764, 839, 964, 965, 1122, 1122, 1140, 1147, 1386, 1390, 1408, 1409, 1449, 1459, 2908, 2908, 2995, 2995, 3009, 3009
	B3LYP	78, 89, 118, 178, 188, 349, 409, 460, 549, 615, 771, 908, 960, 969, 1126, 1127, 1152, 1163, 1390, 1392, 1408, 1409, 1452, 1459, 2912, 2912, 2980, 2980, 2996, 2996
Intermediario Butterfly	HF	136, 144, 205, 300, 326, 389, 470, 509, 574, 592, 626, 1057, 1065, 1093, 1103, 1206, 1228, 1242, 1249, 1364, 1396, 1456, 1492, 1652, 2056, 2384, 2853, 2858, 2933, 2933
	MP2	133, 141, 201, 295, 320, 382, 461, 500, 563, 581, 614, 1037, 1046, 1074, 1083, 1185, 1206, 1220, 1226, 1340, 1371, 1430, 1465, 1622, 2019, 2341, 2801, 2807, 2880, 2881
	B3LYP	132, 139, 199, 291, 316, 377, 456, 494, 556, 574, 607, 1025, 1033, 1060, 1069, 1170, 1191, 1205, 1211, 1323, 1354, 1412, 1447, 1602, 1994, 2312, 2766, 2772, 2845, 2845

TABLA 17B. Frecuencias de vibración experimentales (cm^{-1}) del Intermediario $CH_3O_4CH_3$ en la auto-reacción del radical CH_3O_2

Método	Intermediario $CH_3O_4CH_3$
EXPERIMENTAL	978, 960, 775, 580, 457, 296

* Ref [26].

D. ESTADOS DE TRANSICIÓN

Una de las secciones más interesantes en el estudio del radical metilperoxilo CH_3O_2 es la determinación de los estados de transición que participan en su auto-reacción. En este trabajo fue posible optimizar tres estos de transición (TS) que se etiquetaron como I, II, y IV. Dos de ellos (I y IV) son de fórmula $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$, mientras que para el restante (II) su fórmula es $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$.

❖ **Estado de Transición I.** El estado de transición TS I presenta una geometría lineal (ver la Figura 15). Su estructura optimizada a nivel MP2/6-311G(2d,2p) se lista en la Tabla 18A. Es muy interesante notar la posición de los fragmentos CH_3O en el intermediario. Los cuales están situados de forma muy similar que en el Intermediario Butterfly, es decir paralelamente y en direcciones opuestas. Sin embargo, en el TS I el plano $\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4\text{C}_2\text{H}_4$ no se forma porque el H_4 sobresale del mismo, mientras que el otro plano $\text{H}_1\text{C}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3$ si se conserva. En cuanto al enlace O_2O_3 central, note que en la Butterfly está localizado paralelamente y por debajo de los fragmentos CH_3O en tanto que en el TS I está situado por debajo pero diagonalmente a ellos. Las distancias $r(\text{O}_1\text{O}_2)=1.750 \text{ \AA}$ y $r(\text{O}_3\text{O}_4)=1.638 \text{ \AA}$ son notoriamente más grandes que la $r(\text{O}_2\text{O}_3)=1.237 \text{ \AA}$. Los ángulos $\text{C}_1\text{O}_1\text{O}_2$ (105.1°) y $\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3$ (111.2°) son asimétricos comparados con los ángulos $\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4$ (112.1°) y $\text{O}_3\text{O}_4\text{C}_2$ (106.0°). Los diedros $\text{H}_1\text{C}_1\text{O}_1\text{O}_2$ (173.9°) y $\text{O}_3\text{O}_4\text{C}_2\text{H}_4$ (116.5°) que en el radical libre CH_3O_2 es de 180° , en el TS son mucho más cerrados.

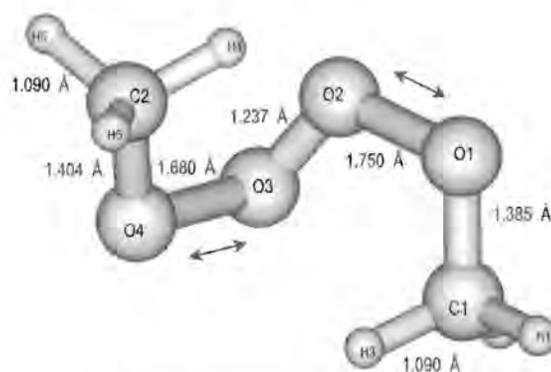


Figura 15. Geometría de mínima energía del Estado de Transición TS I optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

❖ Posteriormente a la optimización de esta especie, TS I, se hizo su análisis de frecuencia, los resultados que se listan en la Tabla 19, indican un valor imaginario para una de las 30 frecuencias asociadas a la misma, por lo cual se asegura que la molécula es un estado de transición. Esta frecuencia con valor $320i \text{ cm}^{-1}$, indica que el *OO stretch simétrico* O1O2 y O3O4, se localiza en la **coordenada de la reacción**: $2\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ que corresponde a la Trayectoria I, ver la Figura 15. Para confirmar esto se corrió el cálculo IRC [25] con un paso de 0.01 u.a. en coordenadas internas a nivel MP2/6-311G(2d,2p). La gráfica IRC mostrada en la Figura 16 indica que la Trayectoria I se lleva a cabo vía dos intermediarios de reacción, el Intermediario **Lineal** y el Intermediario **Butterfly** los cuales son respectivamente el reactivo y el producto del TS I. La interacción perpendicular de dos radicales metilperoxilo forman al Intermediario **Lineal** y la separación directa de los fragmentos $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OO})(\text{CH}_3)$ originan los productos finales de la reacción (dos radicales metoxi y oxígeno molecular). El mecanismo de reacción para la Trayectoria I, resulta ser más complicado que lo propuesto experimentalmente en donde se sugiere la participación de sólo un intermediario de geometría lineal.

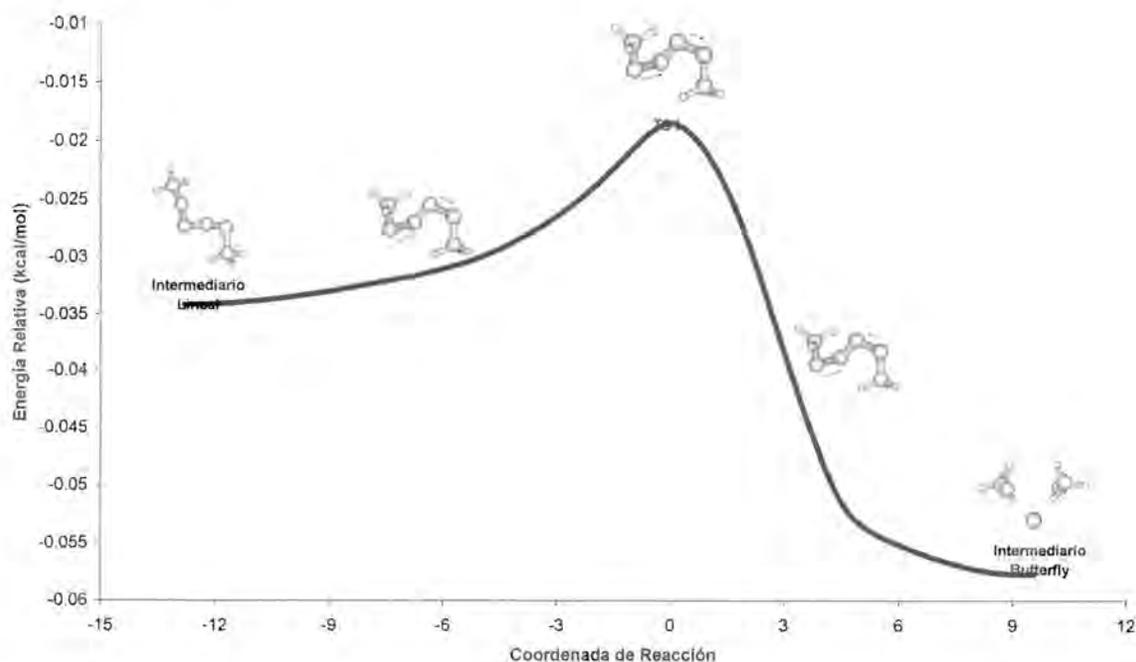


Figura 16. Gráfico IRC calculado a nivel MP2/6-311G(2d,2p) para la reacción $2\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$

❖ **Estado de Transición II.** El estado de transición TS II es el más pequeño de los TS con una fórmula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, ver la Figura 17. Su estructura optimizada a nivel MP2/6-311G(2d,2p) es listada en la Tabla 18B. Este estado de transición está formado por dos radicales metoxi, en donde los átomos C2O2C1 forman un eje molecular. Además los átomos de hidrógeno H1 y H4 y el oxígeno O1 junto con los átomos anteriormente mencionados (C2O2C1) describen un plano molecular. Los restantes pares de hidrógenos (H2H3) y (H5H6) se eclipsan respectivamente uno con otro. Al igual que lo hace el H4 con el O1. En cuanto a sus parámetros geométricos podemos comentar que la distancia C1O1 de 1.317 Å es menor que la misma distancia en el metoxi (1.379 Å) y en el dimetilperóxido (1.418 Å), ver las Tablas 5 y 11. Note que el enlace O1O2 es de 2.032 Å. El ángulo diedro está más abierto en el TS I que en el $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$ ya que los valores respectivos son 180° y -116.6° . Los dos ángulos COO son completamente diferentes $\theta(\text{C1O1O2})=85.5^\circ$ y $\theta(\text{O1O2C2})=142.1^\circ$.

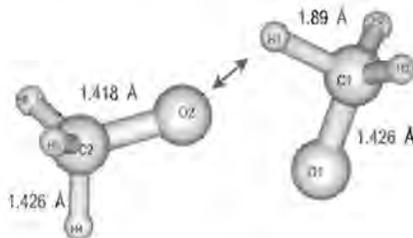


Figura 17. Geometría de mínima energía del Estado de Transición TS II optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

❖ Por otra parte, la Tabla 19 lista las frecuencias de vibración del TS II calculadas posteriormente a su optimización de geometría. Los resultados indican que el TS II se encuentra en un punto silla de primer orden sobre la superficie de energía potencial. La frecuencia de $786i \text{ cm}^{-1}$ está en la coordenada de la Trayectoria II, $2\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$. Esta frecuencia corresponde al *OH bending* entre el H1 y el O2, (ver la Figura 17). El cálculo IRC que se corrió tomando como entrada la geometría del TS II determinó que la interacción de dos radicales metilperóxido favorece la inmediata desproporción entre ellos y la formación de metanol y formaldehído vía el estado de transición TS II, ver la Figura 18. Recuerde que justamente la desproporción del metoxi se sugiere experimentalmente como mecanismo de reacción en la formación de CH_3OH y CH_2O . Pero además, a partir de este TS II, es posible la formación del $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$, otro producto de la auto-reacción, observado experimentalmente.

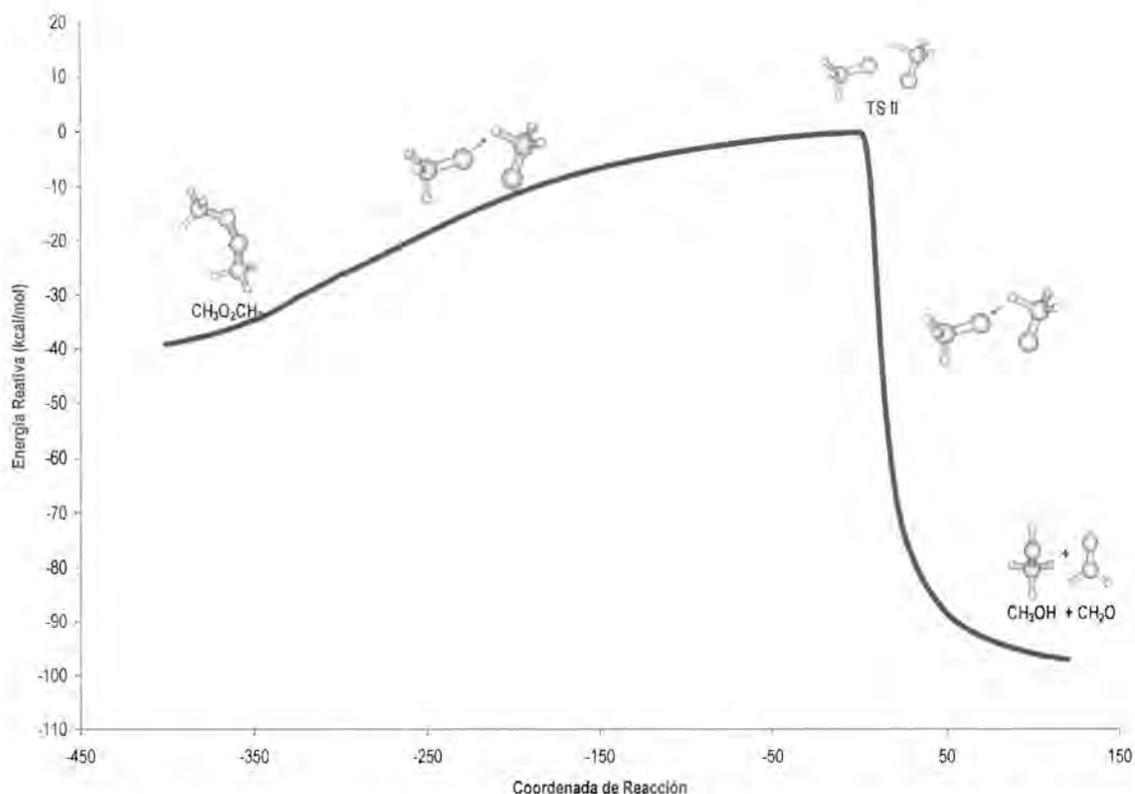


Figura 18. Gráfico IRC calculado a nivel MP2/6-311G(2d,2p), para la reacción $2 \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$.

❖ **Estado de Transición IV.** El estado de transición TS IV tiene una geometría muy particular que nos recuerda al Intermediario **Butterfly** (ver la Figura 19). Su estructura optimizada a nivel MP2/6-311G(2d,2p) es listada en la Tabla 18C. Este singular estado de transición está formado por tres fragmentos, (CH_2O), (CH_3O) y el (HO_2). Los dos primeros se localizan paralelamente uno del otro, con los oxígenos encontrados. El (HO_2) que está al centro de ellos y por debajo tiene el átomo de hidrógeno en dirección al fragmento (CH_2O), de tal manera que se forma un plano $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{O}_3$. Por su parte el (CH_3O) también forma un plano, pero en este caso sólo con los oxígenos del (HO_2) el cual está definido por $\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3\text{H}_1\text{C}_1$. Al igual que en los anteriores estados de transición el enlace central O_3O_4 (2.111 \AA) siempre es menor que los enlaces O_1O_2 (1.258 \AA) y O_3O_4 (2.087 \AA). Ambos ángulos diedros COOO toman valores diferentes $\tau(\text{C}_1\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3) = -3.7^\circ$ y $\tau(\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4\text{C}_2) = -4.6^\circ$. Mientras que los diedros $\text{H}_1\text{C}_1\text{O}_1\text{O}_2$ y $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4\text{O}_3$ de valores 2.8° y 0.0° describen prácticamente un plano entre los átomos involucrados, tal como sucede en el Intermediario Butterfly.

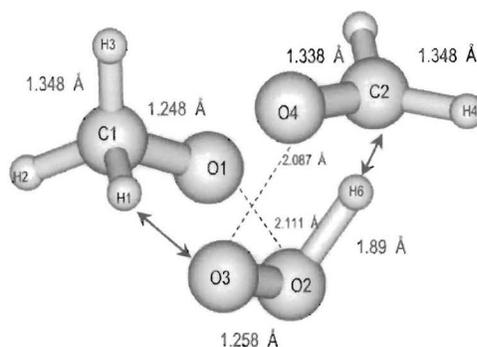


Figura 19. Geometría de mínima energía del Estado de Transición TS IV optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p)

❖ Una frecuencia de 1489 i cm^{-1} se obtuvo del cálculo vibracional sobre la geometría optimizada de la molécula TS IV, Tabla 19, lo que indica que es un estado de transición. El modo normal H1O3 stretch y H6O2 stretch de la frecuencia (ver la Figura 19) se localiza en la coordenada de la reacción $2\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$, que en éste trabajo etiquetamos como Trayectoria IV. Posteriormente, utilizando la geometría del TS IV se corrió el cálculo IRC, con un paso de 0.01 u.a en coordenadas internas. Los resultados que se muestran en la Figura 20 indican que de la reacción de dos radicales metilperóxido es posible formar aldehído y peróxido de hidrógeno, lo que concuerda con la propuesta experimental. Esta reacción se realiza vía dos intermediarios (Lineal y Butterfly), junto con dos estados de transición (TS I y TS II). Observe que el reactivo y el producto del TS I son respectivamente el Intermediario **Lineal** y el Intermediario **Butterfly**. En tanto que para el TS IV su reactivo es el Intermediario **Butterfly** y sus productos son CH_2O y H_2O_2 . Lo anterior indica que una vez formado el Intermediario **Butterfly** existen dos posibilidades, que éste forme directamente oxígeno molecular y radicales metoxi, otra posibilidad es que el mismo intermediario de lugar al estado de transición TS IV que a su vez dará origen directo al aldehído CH_2O y H_2O_2 . Es importante hacer notar, que esta Trayectoria IV es una propuesta completamente original de este trabajo doctoral, mediante la cual se justifican las altas concentraciones de aldehído durante la auto-reacción del radical metilperóxido.

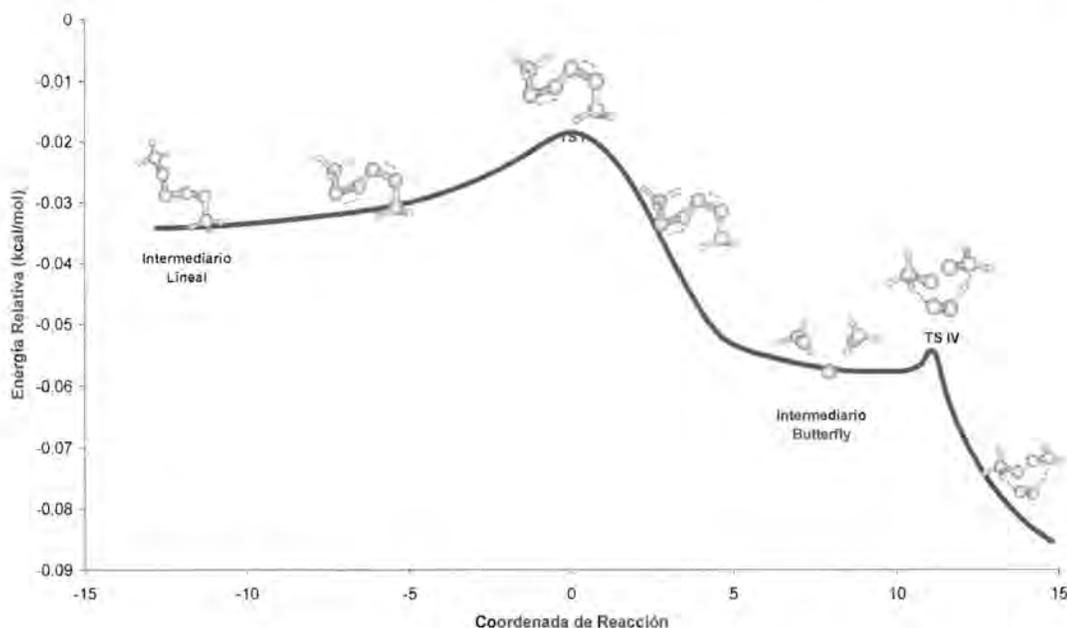


Figura 20. Gráfico IRC calculado a nivel MP2/6-311G(2d,2p) para la reacción $2\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

❖ **Mecanismo de reacción.** Reuniendo todos los resultados obtenidos en esta sección, se propone el siguiente mecanismo, para la auto-reacción del CH_3O_2 en fase gas, verla Figura F. La Trayectoria I que produce CH_3O y O_2 , resulta ser más complicada que lo sugerido experimentalmente. Dos radicales peróxido interactúan perpendicularmente para formar el intermediario **Lineal**, a través del cual se origina el estado de transición TS I, de fórmula $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$ y geometría también lineal, muy similar al intermediario. El TS I da lugar, inmediatamente, a otro intermediario, el **Butterfly**. Esta especie, de singular estructura, resulta ser más estable que el intermediario Lineal. Finalmente el **Butterfly** se divide en los tres fragmentos de que esta formado, para producir dos moléculas de CH_3O y oxígeno molecular.

❖ Posteriormente, los dos radicales metoxi formados en la Trayectoria I, sufren una reacción de desproporción en la que participa el estado de transición TS II. Esta molécula de fórmula $(\text{CH}_3\text{O})_2$, permite la transferencia de un hidrógeno, de un fragmento de CH_3O al otro. Esto da lugar a la formación de metanol CH_3OH y formaldehído CH_2O , los productos de reacción de la Trayectoria II. Pero además, este estado de transición TS II, también puede variar su estructura, de tal forma sus dos

fragmentos de CH_3O se unen formando la molécula de dimetilperoxilo, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$, que es el producto de la Trayectoria III. Con la descripción anterior, el esquema experimental que involucra tres trayectorias de reacción, está completamente descrito. Cabe resaltar, que los intermediarios Hexagonal y Cuadrado, de acuerdo a la propuesta de este trabajo, no participan en ninguna de las reacciones anteriormente descritas.

❖ La optimización del estado de transición TS IV, permite proponer por vez primera, una reacción en donde se explica la producción equimolar de formaldehído. La Trayectoria IV sugerida en este trabajo, es una ramificación de la Trayectoria I, (ver a Figura F). Es decir, dos radicales CH_3O_2 reaccionan, produciendo al intermediario **Lineal**, el cual da origen al TS I y éste a su vez, al intermediario **Butterfly**. Como se comentó anteriormente, mediante este intermediario se pueden formar los productos de la Trayectoria I. Pero además, durante el transcurso de la auto-reacción, el **Butterfly**, también sufre pequeños cambios estructurales, hasta transformarse en el estado de transición TS IV. Finalmente, a través de esta molécula se forma CH_2O y H_2O_2 .

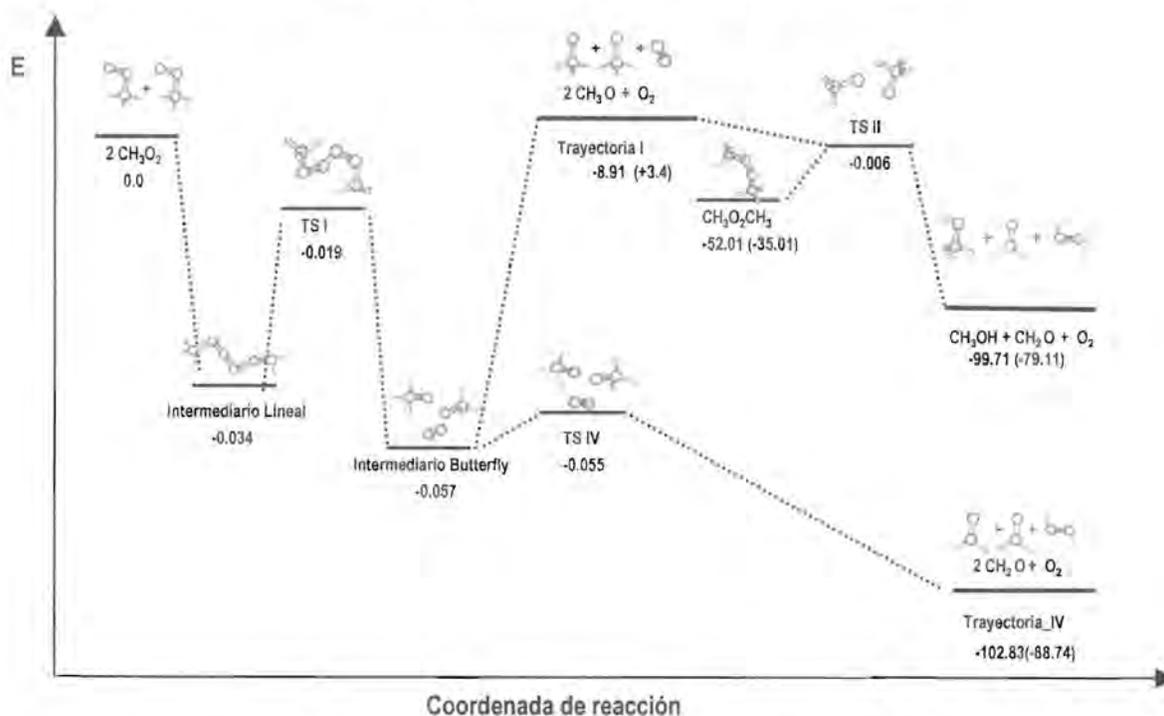


Figura F. Mecanismo de a auto-reacción del radical metilperoxilo calculado a nivel MP2/6-311G(2d,2p). (La energía está dada en kcal/mol).

TABLA 18A. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedros, τ , del Estado de Transición I optimizado a nivel de teoría MP2/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	MP2	Parámetro	MP2
TS I	$r(C_1-H_1)$	1.090	$\theta(O_2O_3O_4)$	112.1
	$r(C_1-O_1)$	1.385	$\theta(O_1O_4C_2)$	106.0
	$r(O_1-O_2)$	1.750	$\theta(H_1C_1O_1)$	107.5
	$r(O_2-O_3)$	1.237	$\theta(H_1C_2O_4)$	102.7
	$r(O_3-O_4)$	1.638	$\tau(C_1O_1O_2O_3)$	25.1
	$r(O_1-C_2)$	1.404	$\tau(H_1C_1O_1O_2)$	173.9
	$r(C_2-H_4)$	1.090	$\tau(O_1O_2O_3O_4)$	81.5
	$\theta(C_1O_1O_2)$	105.1	$\tau(O_2O_3O_4C_2)$	18.2
	$\theta(O_1O_2O_3)$	111.2	$\tau(H_1C_2O_4O_3)$	116.5

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 18B. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedros, τ , del Estado de Transición II optimizado a nivel de teoría MP2/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	MP2	Parámetro	MP2
TS II	$r(C_1-H_1)$	1.200	$\theta(O_2C_2H_4)$	104.6
	$r(C_1-O_1)$	1.317	$\theta(O_2C_2H_5)$	112.0
	$r(O_1-O_2)$	2.032	$\theta(O_2C_2H_6)$	112.0
	$r(O_1-C_2)$	1.404	$\tau(C_1O_1O_2C_2)$	180.0
	$r(C_2-H_4)$	1.093	$\tau(O_1C_1H_3H_1)$	120.0
	$\theta(C_1O_1O_2)$	85.1	$\tau(O_1C_1H_3H_2)$	-120.0
	$\theta(O_1O_2C_2)$	142.1	$\tau(O_2C_2H_3H_4)$	119.4
	$\theta(O_1C_1H_1)$	99.4	$\tau(O_2C_2H_3H_5)$	-119.4
	$\theta(O_1C_1H_2)$	116.4	$\tau(H_1C_1O_1O_2)$	0.0
	$\theta(O_1C_1H_3)$	116.4	$\tau(H_3C_2O_2O_1)$	0.0

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 18C. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedros, τ , del Estado de Transición IV optimizado a nivel de teoría MP2/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	MP2	Parámetro	MP2
TS IV	$r(C_1-H_1)$	1.348	$\theta(O_2O_3O_4)$	102.3
	$r(C_1-O_1)$	1.284	$\theta(O_3O_4C_2)$	97.6
	$r(O_1-O_2)$	2.111	$\theta(H_1C_1O_1)$	99.8
	$r(O_2-O_3)$	1.258	$\theta(H_1C_2O_4)$	105.7
	$r(O_3-O_4)$	2.087	$\tau(C_1O_1O_2O_3)$	-3.7
	$r(O_1-C_2)$	1.338	$\tau(H_1C_1O_1O_2)$	2.8
	$r(C_2-H_4)$	1.163	$\tau(O_1O_2O_3O_4)$	-78.4
	$\theta(C_1O_1O_2)$	98.5	$\tau(O_2O_3O_4C_2)$	-4.6
	$\theta(O_1O_2O_3)$	96.4	$\tau(H_1C_2O_4O_3)$	0.0

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 19. Frecuencias de vibración calculadas (cm^{-1}) para los Estados de Transición involucrados en la auto-reacción del radical CH_3O_2 . Los cálculos fueron hechos a nivel de teoría MP2/6-311G(2d,2p).

Especie	Frecuencias de vibración (cm^{-1})
	MP2/6-311G(2d/2p)
TS I	320i, 84, 104, 126, 162, 218, 314, 30, 378, 579, 614, 954, 985, 1056, 1072, 1120, 1126, 1131, 1362, 1367, 1388, 1417, 1432, 1455, 2793, 2878, 2897, 2951, 2966, 2975
TS II	741i, 77, 95, 254, 362, 457, 572, 924, 1037, 1072, 1083, 1180, 1198, 1233, 1344, 1373, 1443, 1469, 1845, 2828, 2864, 2908, 2940, 2961
TS IV	1404i, 139, 147, 214, 318, 380, 399, 480, 494, 550, 615, 631, 1001, 1018, 1064, 1148, 1152, 1173, 1242, 1293, 1346, 1410, 1470, 1480, 1551, 2255, 2807, 2833, 2899, 2911

E. ENERGÉTICA DE LA REACCIÓN

Se realizaron cálculos de un sólo punto sobre los reactivos y productos de las Trayectorias I, II, III y IV, de la auto-reacción del radical metilperóxido. Estos cálculos se hicieron a nivel HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p), B3LYP/6-311G(2d,2p), MP4(SDTQ)/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/6-311G(3df,2p). Posteriormente, con las energías electrónicas obtenidas se determinaron las entalpías de las reacciones mencionadas. Los resultados se listan en las Tablas **19A** a **19D**, los cuales incluyen la energía en el punto cero (ZPE).

❖ Experimentalmente se determinó que la Trayectoria I es endotérmica, con una entalpía de reacción de $\Delta H=+3.4$ kcal/mol [31]. En este trabajo, sólo el cálculo a nivel CCSD(T)/6-311G(3df,2p) reproduce el carácter endotérmico de la reacción, ver la Tabla **19A**. La entalpía calculada a este nivel es de $\Delta H=+1.65$ kcal/mol existiendo una diferencia entre el valor experimental de 1.75 kcal/mol. Los restantes métodos determinan una reacción exotérmica: PMP2(-8.91 kcal/mol), PMP4(-2.88 kcal/mol) y B3LYP(-0.59 kcal/mol). Note que este último resultado es el segundo más cercano al experimental, en tanto que el peor valor se obtuvo a nivel PMP2, ver la Figura **21A**. Los resultados para la Trayectoria II (ver la Tabla **19B**) con todos los métodos utilizados para este cálculo, indican que se trata de una reacción exotérmica, lo que concuerda perfectamente con el experimento que determinó una entalpía para dicha reacción de $\Delta H=-79.11$ kcal/mol [31]. El mejor resultado se obtiene con CCSD(T) al determinar una $\Delta H=-80.76$ kcal/mol. Los demás métodos tienen una diferencia con el valor experimental de la entalpía de reacción de PMP2 (20.6 kcal/mol), PMP4(9.19 kcal/mol) y B3LYP(6.52 kcal/mol), ver la Figura **21B**. La entalpía de la Trayectoria III (ver la Tabla **19C**) obtenida en este trabajo a nivel CCSD(T)/6-311G(3df,2p), es $\Delta H=-35.71$ kcal/mol, indicando que esta reacción es exotérmica. Este valor tiene un excelente acuerdo con el valor experimental de $\Delta H=-35.01$ kcal/mol, [31]. A nivel B3LYP se calculó una entalpía de -32.51 kcal/mol, la cual tiene una diferencia con el valor experimental de sólo 3.20 kcal/mol. Las entalpías con los métodos perturbativos PMP2 y PMP4 son respectivamente -52.01 kcal/mol y -45.33 kcal/mol, ver la Figura **21C**.

❖ La Trayectoria IV es la más exotérmica de las reacciones estudiadas en esta sección, ver la Tabla 19D. El valor experimental de la entalpía es de $\Delta H = -88.74$ kcal/mol [34]. Al igual que en las anteriores reacciones el método que reproduce mejor al experimento es el CCSD(T) con una $\Delta H = -88.87$ kcal/mol. El segundo mejor método a ese respecto es el PMP4(SDTQ), con el que se calculó una entalpía de -93.93 kcal/mol. Observe que con B3LYP ($\Delta H = -69.93$ kcal/mol) se obtuvo un valor menos alejado al experimental que con MP2 ($\Delta H = -102.83$ kcal/mol). La diferencia respectiva entre los datos teórico-experimental es de (B3LYP) 18.81 kcal/mol y (PMP2) 14.09 kcal/mol, ver la Figura 21D.

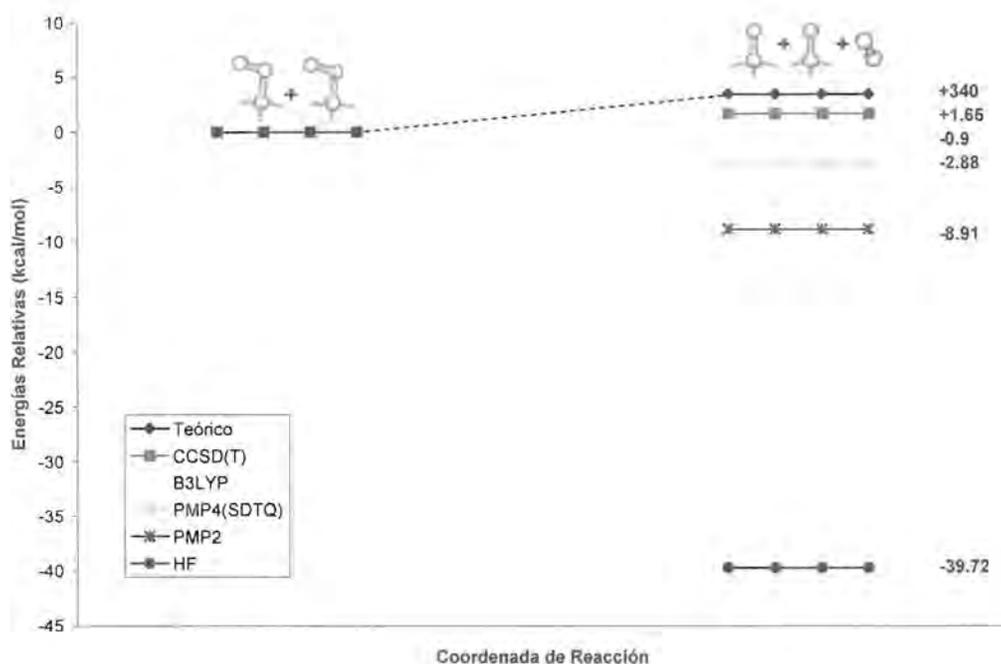


Figura 21A. Entalpía de la Trayectoria I: 2 CH₃O₂ → 2CH₃O + O₂

TABLA 19A. Energía relativa y la corrección a la energía en el punto cero (en kcal. mol⁻¹) entre los reactivos y productos de la Trayectoria I de la auto-reacción del radical CH₃O₂, calculadas a los niveles HF/6-311G(2d,2p), PMP2/6-311G(2d,2p), B3LYP/6-311G(2d,2p)^a, PMP4(SDTQ)/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/ 6-311G(3df,2p).

CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂ → 2CH ₃ O + O ₂			
Método	ΔE	ΔH	ΔH*
		Teórico	Experimental
(kcal/mol)			
HF/6-311G(2d,2p)	-34.71	-39.72	3.40
PMP2/6-311G(2d,2p)	-3.90	-8.91	3.40
PMP4/6-311G(3df,2p)	2.13	-2.88	3.40
B3LYP/6-311G(2d,2p)	5.10	-0.59	3.40
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)	6.66	1.65	3.40

a.- ΔE(X) = Energía relativa (con respecto a 2CH₃O₂) calculada mediante la diferencia directa de las energías electrónicas. ΔZPE = Corrección a la energía en el punto cero calculada como la diferencia entre las energías en el punto cero de productos y reactivos.

* - Ref. [31].

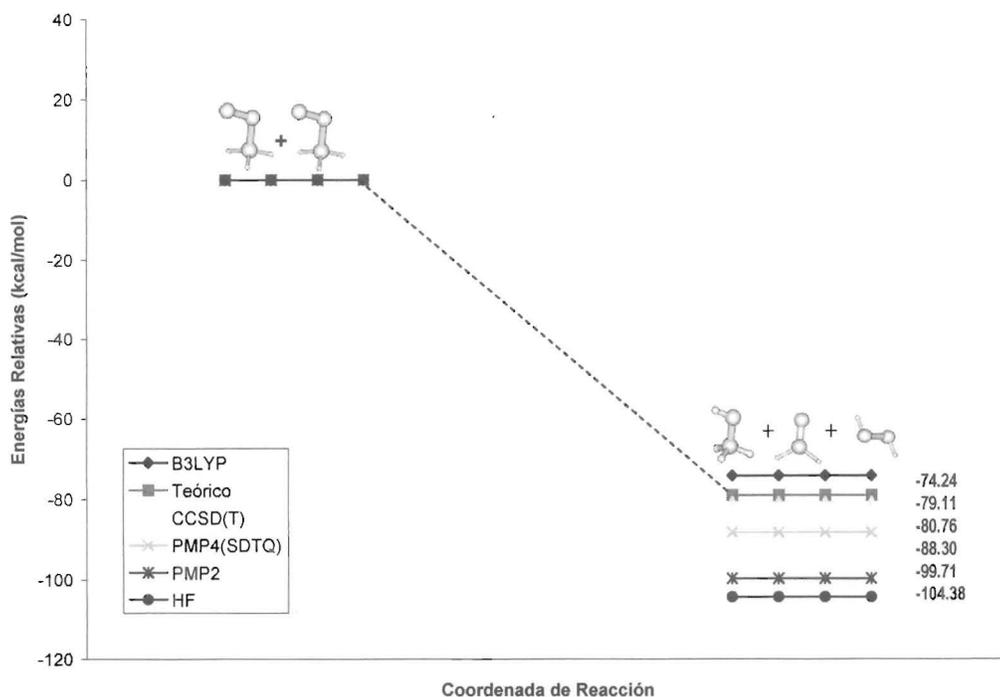


Figura 21B. Entalpía de la Trayectoria II: 2 CH₃O₂ → CH₃OH + CH₂O + O₂

TABLA 19B. Energía relativa y la corrección a la energía en el punto cero (en kcal. mol⁻¹) entre los reactivos y productos de la *Trayectoria II* de la auto-reacción del radical CH₃O₂, calculadas a los niveles HF/6-311G(2d,2p), PMP2/6-311G(2d,2p), B3LYP/6-311G(2d,2p)^a, PMP4(SDTQ)/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/6-311G(3df,2p).

CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂ → CH ₃ OH + CH ₂ O + O ₂			
Método	ΔE	ΔH	ΔH*
		Teórico	Experimental
(kcal/mol)			
HF/6-311G(2d,2p)	-101.97	-104.38	-79.11
PMP2/6-311G(2d,2p)	-97.10	-99.71	-79.11
PMP4/6-311G(3df,2p)	-85.68	-88.30	-79.11
B3LYP/6-311G(2d,2p)	-71.70	-74.24	-79.11
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)	-78.14	-80.76	-79.11

a.- ΔE(X) = Energía relativa (con respecto a 2CH₃O₂) calculada mediante la diferencia directa de las energías electrónicas. ΔZPE = Corrección a la energía en el punto cero calculada como la diferencia entre las energías en el punto cero de productos y reactivos.

* - Ref. [31].

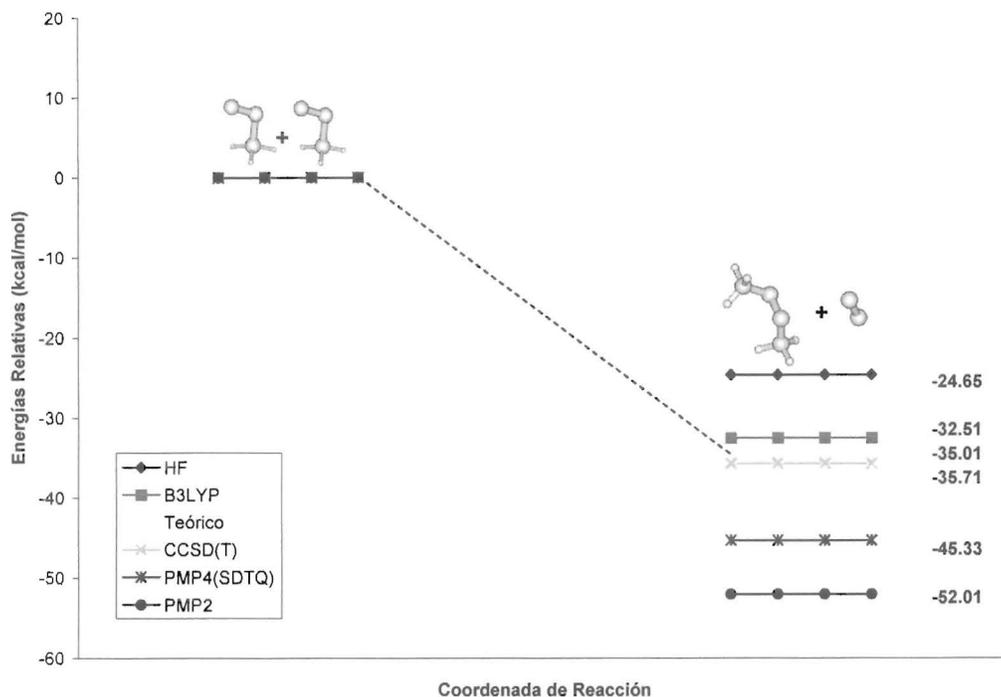


Figura 21C. Entalpía de la Trayectoria III: 2 CH₃O₂ → CH₃O₂CH₃ + O₂

TABLA 19C. Energía relativa y la corrección a la energía en el punto cero (en kcal. mol⁻¹) entre los reactivos y productos de la Trayectoria III de la auto-reacción del radical CH₃O₂, calculadas a los niveles HF/6-311G(2d,2p), PMP2/6-311G(2d,2p), B3LYP/6-311G(2d,2p^a), PMP4(SDTQ)/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/6-311G(3df,2p).

CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂ → CH ₃ O ₂ CH ₃ + O ₂			
Método	ΔE	ΔH	ΔH*
		Teórico	Experimental
(kcal/mol)			
HF/6-311G(2d,2p)	-26.46	-24.65	-35.01
PMP2/6-311G(2d,2p)	-52.48	-52.01	-35.01
PMP4/6-311G(3df,2p)	-43.68	-45.33	-35.01
B3LYP/6-311G(2d,2p)	-31.34	-32.51	-35.01
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)	-35.71	-35.71	-35.01

a.- ΔE(X) = Energía relativa (con respecto a 2CH₃O₂) calculada mediante la diferencia directa de las energías electrónicas. ΔZPE = Corrección a la energía en el punto cero calculada como la diferencia entre las energías en el punto cero de productos y reactivos.

* - Ref. [31].

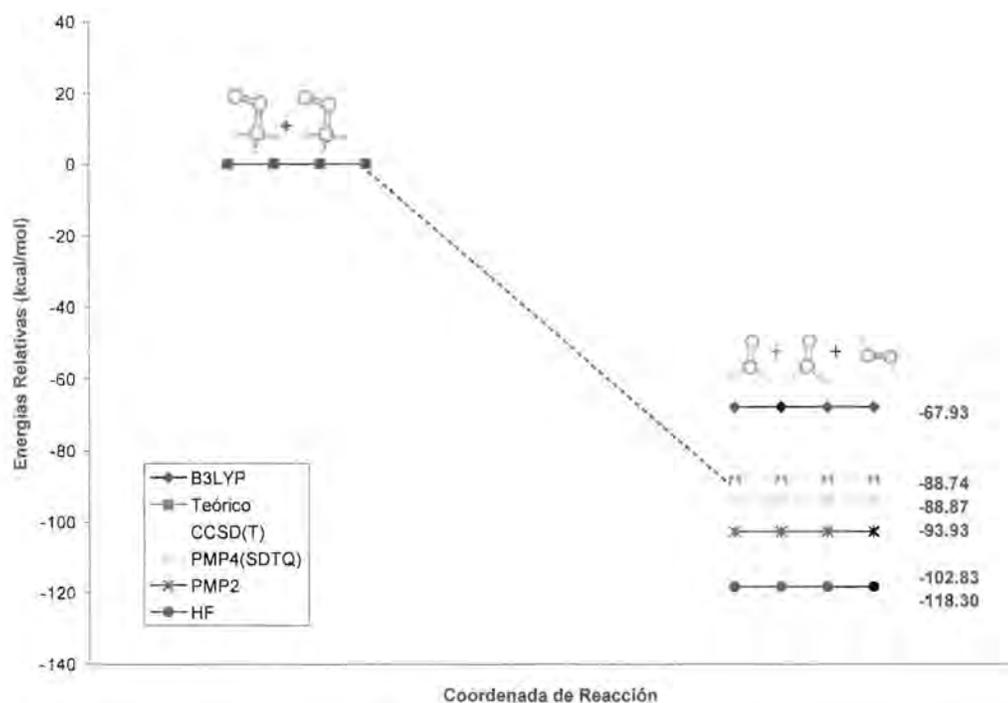


Figura 21D. Entalpía de la Trayectoria IV: 2 CH₃O₂ → CH₂O + H₂O₂

TABLA 19D. Energía relativa y la corrección a la energía en el punto cero (en kcal. mol⁻¹) entre los reactivos y productos de la Trayectoria IV de la auto-reacción del radical CH₃O₂, calculadas a los niveles HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p), B3LYP/6-311G(2d,2p^a), PMP4(SDTQ)/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/6-311G(3df,2p).

CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂ → 2CH ₂ O + H ₂ O ₂			
Método	ΔE	ΔH	ΔH [*]
		Teórico	Experimental
(kcal/mol)			
HF/6-311G(2d,2p)	-115.63	-118.30	-88.74
PMP2/6-311G(2d,2p)	-99.09	-102.83	-88.74
PMP4/6-311G(3df,2p)	-90.19	-93.93	-88.74
B3LYP/6-311G(2d,2p)	-76.09	-67.93	-88.74
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)	-85.13	-88.87	-88.74

a.- ΔE(X) = Energía relativa (con respecto a 2CH₃O₂) calculada mediante la diferencia directa de las energías electrónicas. ΔZPE = Corrección a la energía en el punto cero calculada como la diferencia entre las energías en el punto cero de productos y reactivos.

* - Ref. [31].

III. Conclusiones del Capítulo

☞ La geometría del metilperóxido, CH_3O_2 , optimizada a nivel MP2 y B3LYP, son muy similares una de la otra. La estructura de mínima energía para este radical corresponde al conformero alternado. Las dos barreras de rotación calculadas en este trabajo concuerdan con lo reportado en la literatura. Los parámetros estructurales de todos los productos de las Trayectoria I, II y III, tienen buena correspondencia con los datos experimentales disponibles. La geometría de mínima energía del metanol es de conformación alternada, sin embargo, la del $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$, es la sesgada.

☞ En este trabajo se logró optimizar un intermediario **Lineal**. Su principal característica es que los dos radicales CH_3O_2 que lo conforman, se unen perpendicularmente. En realidad esta es una molécula tetraoxidadada de geometría no cíclica, que claramente no describe una línea, lo que confirma que la etiqueta dada a este intermediario, es errónea. El intermediario **Hexagonal** tampoco presenta seis lados de longitudes iguales, entre los átomos escogidos para darle nombre a esta especie y el puente de hidrógeno que pudiera ciclar a la molécula, mide 2.3 Å. Obviamente, tampoco es una molécula plana, por lo que nombrarla como Hexagonal es equivocado, y lo más conveniente sería, quizás, llamarla *geometría de seis centros*, como ya anteriormente se sugirió.

En este estudio de los intermediarios, $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$, se propone por primera vez, una geometría muy peculiar, etiquetada como **Butterfly**. Su característica más singular esta dada por la participación de dos puentes de hidrógeno y dos enlaces de van der Waals, en donde los dos fragmentos de radical CH_3O , que forman parte del intermediario, están orientados paralelamente, pero en sentido opuesto.

La geometría cuadrada, que se acercó más, a lo propuesto experimentalmente, se etiquetó como Intermediario **Cuadrado**. Sin embargo, en este trabajo se observó, que esa geometría no puede existir como tal, debido a que un ángulo diedro entre los oxígenos centrales, con valor cercano a cero, no puede tomar lugar. El intermediario Cuadrado, visto frontalmente, pudiera dibujar un paralelogramo, (considerando sólo a los oxígenos), sin embargo, el ángulo diedro entre ellos es grande. Por ejemplo a nivel $\tau(\text{O1O2O3O4})= 78.8^\circ$, esto indica que el plano descrito, está completamente distorsionado. Por lo que en realidad este intermediario sería más conveniente agruparlo entre las especies lineales.

El mecanismo de la auto-reacción del radical CH_3O_2 resultó ser más complicado que lo propuesto por los trabajos experimentales. La formación de CH_3O y O_2 , se da vía la participación de dos intermediarios (**Lineal** y **Butterfly**), y no sólo de uno, como se propone experimentalmente. El estado de transición (TS I) asociado a esta Trayectoria I, es de geometría lineal, con los fragmentos de radical CH_3O orientados de forma paralela y en sentidos opuestos, como en el Intermediario **Butterfly**.

Los resultados de este estudio indicaron que la formación de CH_3OH y CH_2O se da vía un mecanismo de desproporción entre dos radicales alcoxi, CH_3O . En esta Trayectoria II, participa un intermediario TS II, que tiene como principal característica, la participación de un enlace de van der Waals entre los átomos O2-O1. Este estado de transición, también puede dar lugar a la formación de $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$, producto de reacción de la Trayectoria III. El esquema anteriormente descrito, descarta la participación de los intermediarios **Hexagonal** y **Cuadrado** en las Trayectorias II y III, respectivamente. Mediante la optimización del estado de transición TS IV, de geometría muy similar a la del intermediario **Butterfly**, fue posible proponer de forma original, una Trayectoria IV que tiene como productos de reacción CH_2O y H_2O_2 . A través de la cual se puede explicar la producción no equimolar de formaldehído, observada experimentalmente. Este mecanismo es muy complejo, porque involucra la participación de dos intermediarios, (**Lineal** y **Butterfly**), y dos estados de transición, (TS I y TS IV).

La entalpía de la Trayectoria I está mejor descrita a nivel CCSD(T), debido a que este método es el único que imita correctamente el carácter endotérmico de la reacción. Para las Trayectorias II, III y IV, su carácter exotérmico es reproducido, en todos los métodos utilizados en el cálculo, es decir, HF, MP2, MP4, B3YP y CCSD(T). Sin embargo, los valores que más se acercan a los experimentales son los obtenidos a nivel CCSD(T). Un buen acuerdo a nivel B3LYP también se observa, e indiscutiblemente, los peores valores se obtienen a nivel HF.

Parte de los resultados de este capítulo están publicados en el artículo: "Ab initio study of the CH_3O_2 self-reaction in gas phase: Elucidation of the $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ reaction path", L. Feria*, C. Gonzalez and M. Castro; *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, *97*, 00-00 (en prensa).

IV. Bibliografía

- [1] See for instance: Seinfeld, J.H.; in *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*; Ed., John R. Barker; Advanced Series in Physical Chemistry, Vol. 3, World Scientific: Singapore, 1995, pp 34.
- [2] Lightfoot, P.D.; Cox, R.A.; Crowley, J.N.; Destriau, M.; Hayman, G.D.; Jenkin, M.E.; Moorgat, G.K.; Zabel, F. *Atmospheric Chemistry* 1964, 26A, 246.
- [3] (a) Wallington, T.J.; Dagaut, P.; Kurylo, M.J. *Chem. Rev.*, 1992, 92, 667. (b) Huie, R.E.; in *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*; John R. Barker, Ed.; Advanced Series in Physical Chemistry, vol. 3, World Scientific: Singapore, 1995, pp 374.
- [4] (a) Finlayson-Pitta, B.J.; Pitta, J.N., Jr., *Atmospheric Chemistry*; Wiley: New York, 1986. (b) Wayne, R.P., *Chemistry of Atmospheres*; Oxford University Press: Oxford, 1985.
- [5] Raley, J. H.; Porter, L. M. ; Rust, F. F.; Vaughan, W. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 11.
- [6] Bates, J. R.; Spence, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 59, 1689.
- [7] (a) Russell, G. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 3871. (b) Blanchard, H.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 4548. (c) Bartlett, P. D. and Traylor, T.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 2407. (d) Thomas, J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3945.
- [8] (a) Ingold, K. U.; *Acc. Chem. Res.*, 1969, 2, 1. (b) Ingold, K. U. and Howard, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1056.
- [9] Bartlett, P. D.; Guaraldi, G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 4799.
- [10] Hiatt, R.; Szilagy, S. *Can. J. Chem.*, 1970, 80, 615.
- [11] Howard, J.A.; Bennett, J.E. *Can. J. Chem.*, 1972, 50, 2374.
- [12] Wetmore, S.D.; Boyd, R.; Eriksson, L.A. *J. Chem. Phys.*, 1997, 106, 7738.
- [13] von Sonntag, C.; Schuchmann, H.-P. *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 1229.
- [14] See for instance: Parkes, D.A. *Proceedings of the 15th International Symposium on Combustion*, Tokyo, 1974; The Combustion Institute: Pittsburgh, PA, 1975, pp 795.
- [15] Benson, S. W.; Nangia, P. S. *Acc. Chem. Res.*, 1979, 7, 223.
- [16] Criegee, R. *Rec. Chem. Prog.*, 1975, 18, 113.
- [17] Niki, H.; Marker, P D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. P. *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 877.
- [18] Kurylo, M. J.; Wallington, T. J. *Chem. Phys. Lett.* 1987, 138, 543.

- [19] Sander, S. P.; Peterson, M.; Watson, R. T.; Patric, R. *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 1236.
- [20] Lightfoot, P.D.; Lesclaux, R.; Veyret, B. *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 700.
- [21] (a) Biskupic, S.; Valko, L. *J. Mol. Struct.*, **1975**, 27, 97. (b) Minato, T.; Yamabe, S.; Fujimoto, H.; Fukui, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51, 682. (c) Bair, R.A.; Goddard III, W.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2719. (d) Besler, B.H.; Sevilla, M.D., and MacNeille, P. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 6446. (e) Boyd, S.L.; Boyd, R.J.; Barclay, L.R.C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5724. (f) Henon, E.; Bohr, F.; Chakir, A.; Brion, J. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 264, 557. (g) Bohr, F.; Henon, E.; Garcia, I.; Castro, M. *Int. J. Quant. Chem.* **1999**, 75, 671. (h) Atkinson R. *Atmos. Envir.* **1990**, 24A, 1, y todas las citas en ella. (i) Jafri, J.A.; Phillips, D.H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2586. (j) Boyd, S.L.; Boyd, R.J.; Shi, Z.; Barclay, L.R.C.; Porter, N.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 687. (k) Wetmore, S.D.; Boyd, R.; Eriksson, L.A. *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 7738.
- [22] (a) Schlegel, H.B. *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 4530. (b) Schlegel, H.B. *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 3075.
- [23] Sosa, C.; Schlegel, H. B. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 29, 1001.
- [24] Sosa, C.; Schlegel, H. B. *Int. J. Quantum Chem.* **1987**, 30, 155.
- [25] (a) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2154. (b) Gonzalez, C.; Schlegel, H.B. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523.
- [26] Simanuchi, T., *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidate Volume I*, National Bureau of Standards, **1972**, 1-160.
- [27] (a) Herzberg G., *Can. J. Phys.* **1953**, 31, 657. (b) webbook.nist.gov
- [28] Data from NIST Standard Reference Database 69-July **2001**.
- [29] Foster, S.C.; Misra, P.; Lin, T.Y.; Damo, C.P.; Carter, C.C.; Miller, T.A., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5914.
- [30] Powers, E.; Hopkins, J.B.; Smaller, R.E., *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2711.
- [31] Atkinson et al, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1992** 21, 1294 ().
- [32] Thermodynamics Research Center, *Selected Values of Properties of Chemical Compounds*. Thermodynamics Research Center, Texas A & M University, College Station, Texas, **1997**.



El Radical Etilperoxilo

Capítulo IV



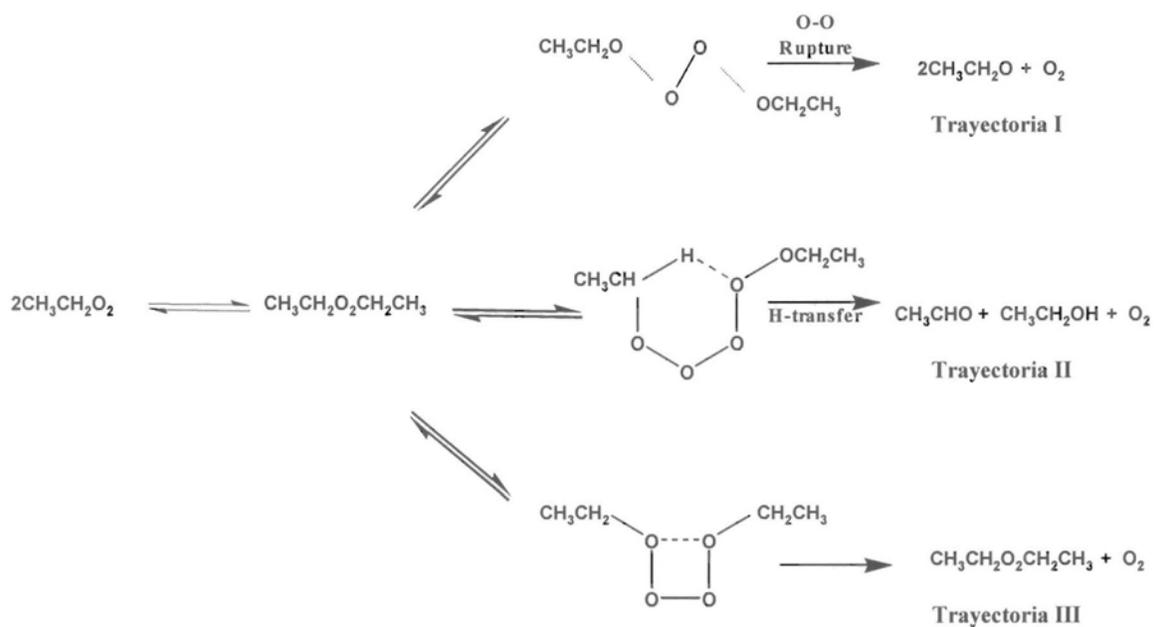
Departamento
Ciencias
Químicas

I. Introducción

Como ya se mencionó en la introducción del capítulo anterior, los radicales peroxilo juegan un papel importante en varios procesos relacionados con la oxidación de sistemas vivos [1], son precursores del ozono, que se forma en la troposfera, y actúan como intermediarios en muchas reacciones de oxidación de compuestos orgánicos, tanto en fase líquida como en fase gas [2,3]. El radical etilperoxilo, de fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$, también tiene la capacidad de experimentar la auto-reacción, obviamente, la química que sigue este radical, es similar a la observada por el CH_3O_2 . A través de diversas técnicas experimentales se han propuesto tres principales trayectorias de reacción para la auto-reacción, ver el Esquema A, [4-7]. Además, los resultados experimentales sugieren que en cada uno de estas trayectorias de reacción, está involucrado, al menos, un intermediario de fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$. La naturaleza de esta especie es muy importante debido a que su geometría favorecer la formación de uno u otros productos, es decir, la estructura del intermediario puede determinar el camino de reacción. Las geometrías que se han propuesto experimentalmente para cada uno de los intermediarios que participan en las Trayectoria I, II y III, son respectivamente "lineal", "cíclica", y "cuadrada", ver el Esquema A.

El **objetivo particular** de este capítulo es estudiar las especies intermediarias que participan en la auto-reacción del etilperoxilo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$.

Al final de este trabajo, se propondrán las geometrías del radical etilperoxilo y de todos los productos de las Trayectorias I, II, y III, aunque en esta ocasión no hay parámetros experimentales para poder compararlos. Se espera optimizar diferentes estructuras para los intermediarios, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$. La experiencia de los capítulos anteriores, sugiere que las estructuras propuestas experimentalmente, no concuerdan con los nombres asociados a las mismas, es decir, están mal clasificados. Las energías de las trayectorias de la auto-reacción que se calcularán en este trabajo a nivel B3LYP, se intuye serán las que tengan el mejor acuerdo con el experimento.



Esquema A. Propuesta experimental para la auto-reacción del radical etilperoxilo

II. Resultados y Discusiones

A. Radical Etilperoxilo

Para determinar la geometría de mínima energía del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$, se realizó el estudio conformacional, la multiplicidad utilizada en todos los cálculos para este radical fue $(2s+1=2)$. Hay que recordar, que el aumento de tamaño de los radicales peroxilo, aumenta las posibles conformaciones para la molécula. La Figura 1 muestra la PES para el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$. Esta curva se trazó rotando el ángulo diedro OOC₂H₅ alrededor de todo el plano y optimizando en cada punto la geometría molecular a nivel B3LYP. Los resultados, indican que para este radical existen tres posibles conformaciones, que corresponden a los mínimos localizados en $+50^\circ$, -55° y -160° ; etiquetados como **a**, **b** y **c**, respectivamente. El conformero **a** es el más estable (GS) ya que está localizado en el mínimo global de la curva. Las geometrías **b** y **c** se encuentran a 0.5 kcal/mol y 0.8 kcal/mol con respecto a este mínimo **a**, por lo que son conformaciones menos estables. A pesar de que existe sólo una muy pequeña diferencia de energía entre la estructura GS y el conformero **c**, la conversión directa entre ambos conformeros es impedida por una barrera de aproximadamente 3.6 kcal/mol. En cuanto al conformero **b**, en donde el ángulo diedro $\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{C}_1\text{C}_2)=180^\circ$, es la geometría más inestable de las tres. La estabilidad del GS está favorecida por la interacción entre los átomos O₂ y H₄, ya que su distancia de 2.68 Å es relativamente cercana a la distancia de un puente de hidrógeno, ver la Figura 2.

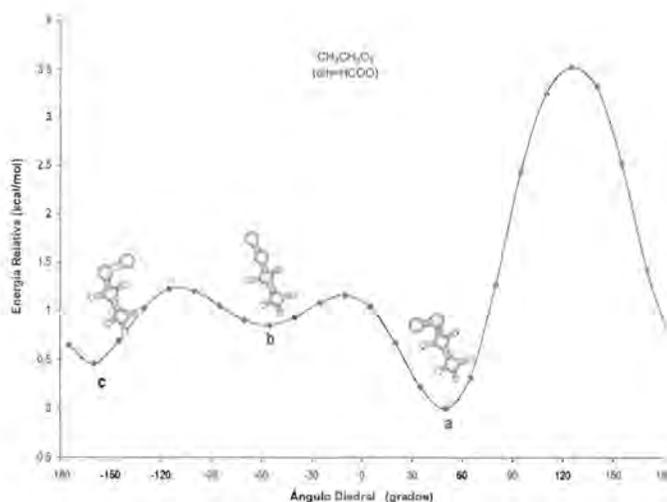


Figura 1. Superficie de Energía Potencial del radical etilperoxilo

🔍 **Estructura de mínima energía del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$.** La geometría del etilperoxilo, (confórmero a), se optimizó a los niveles de teoría HF, MP2 y B3LYP. La Tabla 1 reporta comparativamente sus longitudes (r) y ángulos de enlace (θ), así como los ángulos diedros (τ). En cuanto a la geometría del radical, se observa que los métodos MP2 y B3LYP producen longitudes de enlace similares, aunque con B3LYP éstas son ligeramente mayores, ver la Figura 2. Además, las distancias calculadas con MP2 y B3LYP son siempre más grandes que aquellas obtenidas con Hartree-Fock. A nivel B3LYP, el enlace $r(\text{O1O2})=1.320 \text{ \AA}$ muestra un alargamiento de aproximadamente de 0.113 \AA con respecto a la longitud experimental del O_2 libre [8]. Lo que significa que el doble enlace de esta molécula ha sido reducido substancialmente. Además, las distancias $r(\text{C1-O1})=1.460 \text{ \AA}$ y $r(\text{C1-C2})$ de 1.510 \AA son típicas de los enlaces sencillos C-O y C-C. El ángulo $\theta(\text{C1O1O2})$ toma un valor de 111.2° , mientras que el ángulo $\theta(\text{O1C1C2})=110.0^\circ$ es consistente con la hibridación sp^3 del átomo de carbono C1, tal como se esperaba. El diedro τ (H1C1O1O2) que determina la posición del enlace O2O1 en la molécula toma el valor de $+50.0^\circ$. El análisis de las frecuencias vibracionales que confirmó la estabilidad del radical etilperoxilo, se realizó posteriormente a la optimización de geometría. Las 21 frecuencias reales asociadas al peroxilo y que se calcularon a nivel HF, MP2 y B3LYP, se listan comparativamente en la Tabla 2.

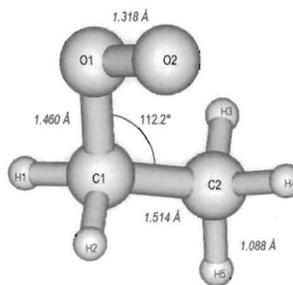


Figura 2. Geometría de mínima energía del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

🔍 Las **cargas atómicas** en el radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ se muestra en la Figura 3. Los resultados calculados con los tres métodos utilizados en este trabajo, indican en todos los casos, la misma distribución. A nivel HF, la carga en el átomo de oxígeno O1 es significativamente mayor que en el O2, los valores son $q(\text{O1})=-0.31e$ y $q(\text{O2})=-0.110e$. Por otro lado, la carga en el átomo de carbono C1 es positiva mientras que la población del carbono C2 es negativa. Respecto a las magnitudes de carga de estos carbonos, se nota que los resultados con los métodos MP2 y B3LYP, son similares, es decir, las cargas del C1 y C2 son muy cercanas. Por ejemplo, a nivel B3LYP los cargas son: $q(\text{C1})= +0.17e$ y $q(\text{C2})= -0.17e$. En tanto que a nivel HF, la distribución no es homogénea por lo que $q(\text{C1})=+0.32e$ y $q(\text{C2})=-0.07e$. En particular los resultados con Hartree-Fock están en razonable acuerdo con los obtenidos por Boyd [10a] para la distribución de carga de este radical.

En la Figura 4 se grafica la densidad de espín atómica para el etilperóxido. Como era de esperar, el electrón disponible del radical se encuentra casi en su totalidad sobre el oxígeno externo. Particularmente, los resultados con B3LYP MP2 indican que el electrón se localiza en un 90% sobre el O2. En tanto que con HF determinan un peso del 70% de la densidad de espín sobre dicho oxígeno. Este último valor es más consistente con la participación de un electrón desapareado en el enlace O2O1, como se infirió anteriormente de la comparación de esta longitud de enlace con la del O₂. A pesar de esta diferencia, la distribución de espín calculada tanto con HF, MP2 y B3LYP, indica que el átomo O2 es el más reactivo de los átomos del radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$. Esto significa que un ataque de tipo radical libre, se lleva a cabo preferentemente, en el oxígeno terminal, O2, [10b].

Comparación entre los radicales RO₂. Con algunos resultados de capítulos anteriores, es posible hacer la comparación de las geometrías de los radicales peróxido optimizados a lo largo de la tesis. Es decir, del HO₂, CH₃O₂ y CH₃CH₂O₂. De los resultados a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p) se observa que la distancia $r(\text{O1-O2})$ calculada para estos tres peróxidos tiene casi el mismo valor: 1.33 Å (HO₂), 1.32 Å (CH₃O₂) y 1.32 Å (CH₃CH₂O₂). En el mismo sentido, la distancia R-O1, (con R=H, H₃C y CH₃H₂C), es de 0.97 Å (HO₂), 1.45 Å (CH₃O₂) y 1.46 Å (CH₃CH₂O₂). Esto indica que el enlace R-O1 aumenta su longitud conforme va aumentando la cadena alquílica, R. Similarmente, el ángulo $\theta(\text{RO1O2})$ que toma el valor de 105.0°, 111.0° y 111.2° correspondientemente para HO₂, CH₃O₂ y CH₃CH₂O₂, también se incrementa a lo largo de esta familia de radicales peróxido.

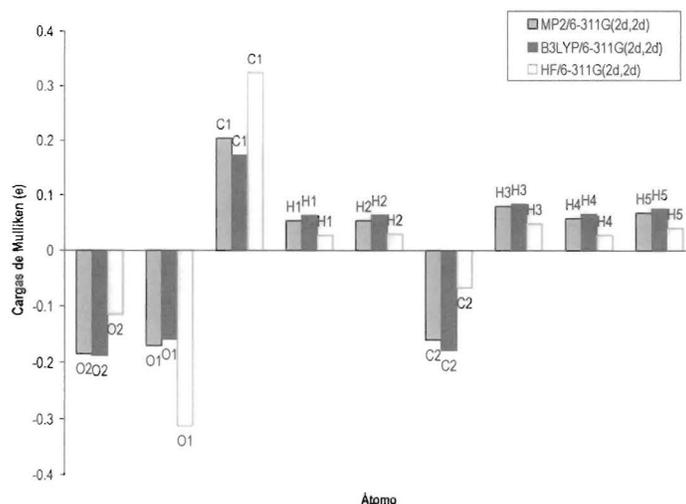


Figura 3. Cargas atómicas del radical etilperóxido

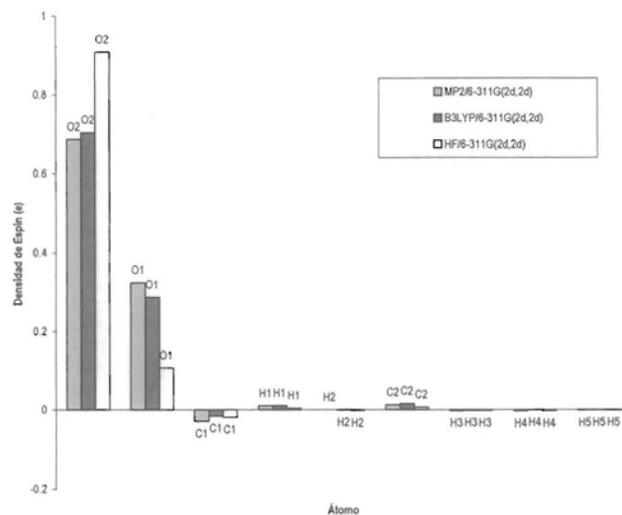


Figura 4. Densidad de espin del radical etilperóxido

TABLA 1. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	HF	B3LYP	MP2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$	$r(\text{O}_2\text{-O}_1)$	1.29	1.32	1.30
	$r(\text{C}_1\text{-O}_1)$	1.42	1.46	1.46
	$r(\text{C}_1\text{-H}_1)$	1.08	1.09	1.08
	$r(\text{C}_1\text{-C}_2)$	1.51	1.51	1.51
	$\theta(\text{O}_2\text{O}_1\text{C}_1)$	114.5	111.2	110.4
	$\theta(\text{O}_1\text{C}_1\text{C}_2)$	111.9	111.0	110.4
	$\theta(\text{O}_1\text{C}_1\text{H}_1)$	104.1	103.6	107.1
	$\theta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_3)$	109.7	109.7	109.9
	$\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{C}_1\text{C}_2)$	-73.6	-72.9	-72.9
	$\tau(\text{O}_1\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_1)$	-116.1	-115.5	-115.4
	$\tau(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_3\text{H}_5)$	121.0	121.3	121.0
$\tau(\text{O}_1\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_3)$	-177.5	-179.3	-178.3	

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 2. Frecuencias obtenidas (cm^{-1}) para el radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$. Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).

Especie	Frecuencias Vibracionales (cm^{-1})
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$	HF 115, 228, 359, 516, 774, 842, 986, 1066, 1142, 1175, 1280, 1352, 1384, 1434, 1443, 1455, 2838, 2873, 2893, 2898, 2924
	MP2 108, 234, 347, 509, 768, 819, 968, 1057, 1133, 1198, 1253, 1328, 1350, 1426, 1429, 1447, 2919, 2949, 2998, 3006, 3023
	B3LYP 106, 222, 347, 508, 769, 812, 955, 1055, 1114, 1161, 1258, 1326, 1357, 1428, 1434, 1452, 2930, 2950, 2988, 2995, 3014

B. INTERMEDIARIOS

En esta sección de la tesis se presenta el estudio teórico a nivel HF, MP2 y B3LYP de los intermediarios $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ que posiblemente participan en la auto-reacción del radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$, la multiplicidad utilizada en todos los cálculos para este especie fue $(2s+1=1)$. Hay que recordar que experimentalmente se ha propuesto que estos intermediarios toman tres distintas geometrías: cuadradas, cíclicas y lineales. A continuación se verificará teóricamente si es posible la existencia de estas geometrías.

B1. GEOMETRÍAS.

□ **Intermediario Lineal.** Se optimizó un intermediario con geometría "lineal" que se etiquetó como Intermediario A, ver la Figura 5a. Sus parámetros geométricos calculados con los métodos HF, MP2 y B3LYP se listan la Tabla 3A. Las distancias $r(\text{O1-O2})$ y $r(\text{O3-O4})$ tienen el mismo valor de 1.43 Å. Estas distancias son notablemente más grandes que la distancia $r(\text{O1-O2})$ de 1.32 Å en el radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$. Además, el enlace central $r(\text{O2-O3})= 1.42$ Å tiene un valor ligeramente más pequeño que enlaces OO comentados anteriormente. Similarmente, los enlaces $r(\text{C2-O1})$ y $r(\text{C3-O3})$ son iguales a 1.43 Å, y son más pequeños que la distancia $r(\text{C1-O1})=1.46$ Å, en el radical etilperoxilo. Además, los ángulos $\tau(\text{C1C2O1O2})= 176.7^\circ$ y $\tau(\text{C4C3O4O3})=177.0^\circ$ tienen valores muy similares. Los diedros $\tau(\text{H4C2O1O2})=-62.8^\circ$ y $\tau(\text{H7C3O4O3})=-63.1^\circ$ son consistentes con el hecho de que se trata de una geometría no cíclica o lineal, mientras que en el radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ este ángulo esta más cerrado, con un valor de 50.0° . La estabilidad del Intermediario A es favorecida por este tipo de geometría abierta. Finalmente, el hecho de que la distancia $r(\text{O2-O3})$ sea más pequeña que los enlaces $r(\text{O1-O2})$ y $r(\text{O3-O4})$, sugiere que la especies intermediaria podría disociarse de la siguiente manera, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O1}--\text{O2O3}--\text{O4CH}_2\text{CH}_3]$. Esto implica que la geometría lineal puede favorecer la formación de dos radicales alcóxidos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, y una molécula de oxígeno O_2 [4-7]. Tal como ha sido reportado en la literatura para la Trayectoria I de la auto-reacción, ver el Esquema A.

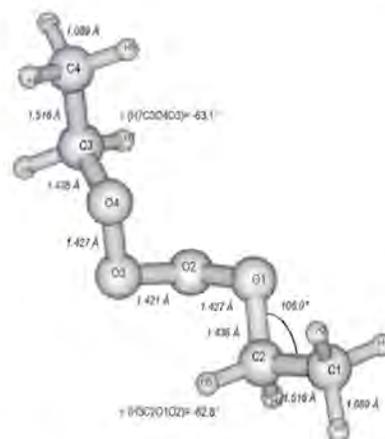


Figura 5a. Geometría de mínima energía del Intermediario A optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

□ **Intermediario Cíclico.** Fue posible optimizar un intermediario que concuerda con lo que los experimentales denominan como geometría "cíclica" o "hexagonal", el cual se nombró como Intermediario **B**, ver la Figura 5b. Hay que aclarar, que por el hecho de que la molécula consta de más de seis átomos, es muy incorrecto llamarla hexagonal. Además, bajo ninguna condición se observa que se trate de una especie cíclica.

Los parámetros geométricos calculados con los métodos HF, MP2 y B3LYP se listan en la Tabla 3B. Contrario a lo que ocurrió con la geometría "lineal", las distancias $r(\text{O1O2})$ y $r(\text{O3O4})$ son ligeramente diferentes, ya que toman respectivamente los valores de 1.43 Å y 1.44 Å, ver la Figura 5b. Mientras que el enlace central $r(\text{O2-O3})=1.409$ Å es significativamente más corto. Este hecho quizás favorezca más fuertemente la formación de la molécula de O_2 . Las distancias $r(\text{C2-O1})=1.44$ Å y $r(\text{C3-O4})=1.43$ Å son más cortas que la distancia $r(\text{C-O})=1.46$ Å en el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$. Además, los enlaces $r(\text{C1-C2})$ y $r(\text{C3-C4})$ de 1.53 Å y 1.52 Å respectivamente, son cercanos al valor observado en el radical libre, $r(\text{C1-C2})=1.51$ Å. Estos parámetros geométricos indican que los dos radicales $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ que conforman la molécula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$, adquieren cada uno diferente geometría, una vez que se ha formado el Intermediario **B**. Este comportamiento se confirma también con los valores de los diedros $\tau(\text{C2O1O2O3})=+95.8^\circ$ y $\tau(\text{C3O4O3O2})=-85.9^\circ$.

Aunque se ha sugerido mediante datos experimentales, que esta geometría puede ciclarse mediante una interacción entre los átomos H5 y O4, en este trabajo se encontró que esta distancia de 2.57 Å, tal vez no pudiera favorecer dicha interacción. Pero si ésta tomara lugar, entonces sería posible la

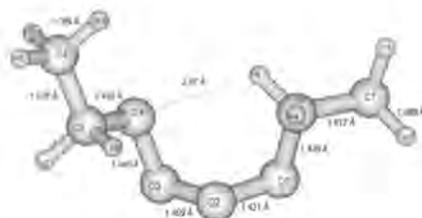


Figura 5b. Geometría de mínima energía del Intermediario B optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

transferencia del átomo de hidrógeno H5 hacia el átomo de oxígeno O4. El intercambio anterior junto con la ruptura de los enlaces O1O2 y O4O3 , $[\text{CH}_3\text{CHO1--O2O3--H5O4CH}_2\text{CH}_3]$, favorecerían la formación de alcohol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, aldehído CH_3CHO y oxígeno molecular O_2 , productos de reacción de la Trayectoria II propuesta experimentalmente, ver el Esquema A.

□ **Intermediario Cuadrado.** La molécula optimizada en este trabajo y que concuerda con la geometría "cuadrada", propuesta experimentalmente, se etiquetó como Intermediario **C**, ver la Figura 5c. Al igual que sucedió en el "hexagono", también se considera completamente equivocado etiquetar a este tipo de intermediario como "cuadrado". Nuevamente no es preciso llamar así, a una molécula de más de cuatro átomos.

Los parámetros geométricos del Intermediario **C** optimizados con los métodos HF, MP2 y B3LYP se listan respectivamente en la Tabla 3C. Los ángulos $\tau(\text{O1O2O3O4})=-82.3^\circ$, $\tau(\text{C1C2O1O2})=+70.6^\circ$ y $\tau(\text{C4C3O4O3})=+70.9^\circ$, determinan una estructura más cerrada y tensa que las anteriores. Además, se puede notar a simple vista, de la Figura 5c, que los oxígenos forman un plano completamente distorsionado. Cabe señalar, que desde la optimización de la molécula "cuadrada", de fórmula, HO_4H , se observó, la dificultad de que los oxígenos definieran un cuadrado perfecto. El aumento considerable de tamaño, al pasar a la especie $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$, sugiere una mayor imposibilidad para que esto se lleve a cabo. Evidentemente, la molécula es de geometría abierta. La interacción entre el átomo O4 y el O1, que pudiera ciclar la molécula, es en este caso, de 2.93 Å. Los enlaces $r(\text{O1O2})$ y $r(\text{O3O4})$ tienen el mismo valor de 1.46 Å. Mientras que la longitud de enlace $r(\text{O3-O4})$ es considerablemente más

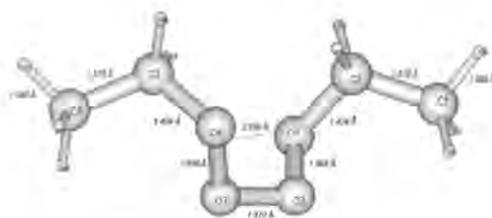


Figura 5c. Geometría de mínima energía del Intermediario C optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

pequeña, favoreciendo la formación de la molécula de O_2 , tal como sucedió en los intermediarios **A** y **B**. Finalmente, la distancia entre los átomos de oxígeno O1 y O4 con valor de 2.92 Å, podría indicar *el inicio* de una interacción de enlace entre estos átomos. Con estos resultados, es prematuro sugerir que el Intermediario **C** pueda disociarse en los productos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ y O_2 , como se indica en la Trayectoria III del Esquema A.

□ **Frecuencias de Vibración.** Después de la optimización completa de la geometría de los intermediarios **A**, **B** y **C**, estos tres intermediarios, se procedió con el análisis de frecuencias vibración para cada uno de ellos. Aunque todos los resultados a nivel HF, MP2 y B3LYP, indican que se tratan de estructuras en mínimos, en la Tabla 4, sólo se presentan los datos a éste último nivel de teoría.

B2. ENERGÍA DE LOS INTERMEDIARIOS.

□ **Energía Relativa de los Intermediarios.** Los intermediarios **A**, **B** y **C** optimizados en este trabajo tienen un grupo puntual C1. Lo que indica que cada una de estas estructuras presenta una baja simetría. El Intermediario **A** de geometría "lineal" es el de menor energía. Con respecto a este estado, el Intermediario **B**, (que corresponde a la geometría experimental "hexagonal"), es localizado a 0.8 kcal/mol por arriba de él. Mientras que el Intermediario **C**, (que corresponde a la geometría experimental "cuadrada"), fue encontrado a +2.7 kcal/mol. Estos resultados sugieren que el Intermediario **A** es el más estable, en tanto que el Intermediario **C**, el más inestable.

B3. COMPARACIÓN GEOMÉTRICA DE LOS INTERMEDIARIOS.

📖 **Comparación entre RO_4R .** Con datos de los capítulos anteriores, es posible comparar la geometría "lineal" del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Intermediario **A**), con las estructuras "lineales" de las moléculas HO_4H y $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$, las cuales también tienen un grupo puntual C1. El enlace central, O2O3, en estos intermediarios tetraoxidados, HO_4H , $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ tiene el mismo valor de 1.42 Å. Además, ambos fragmentos de radical peroxilo (RO_2 y O_2R) que constituyen a cada uno de estas especies, $\text{RO}_1\text{O}_2\text{-O}_3\text{O}_4\text{R}$ (con $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , CH_3CH_2), tienen individualmente los mismos valores de longitudes y ángulos de enlace. Por ejemplo, en la molécula HO_4H ambos enlaces $r(\text{H}_1\text{O}_1)$ y $r(\text{O}_4\text{H}_2)$ tienen una longitud de 0.97 Å. De igual forma, en el $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$, los dos parámetros geométricos $r(\text{CH}_3\text{-O}_1)$ y $r(\text{O}_4\text{-CH}_3)$ adquieren el valor de 1.43 Å. Y por último, en el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; sus respectivas distancias son de 1.44 Å. Consistentemente, ambos enlaces $r(\text{O}_1\text{-O}_2)$ y $r(\text{O}_3\text{-O}_4)$ son igual a 1.43 Å; en cada uno de los intermediarios mencionados. Finalmente, ambos ángulos RO_1O_2 y $\text{O}_3\text{O}_4\text{R}$ toman el mismo valor de 108.1° con $\text{R}=\text{CH}_3$ y CH_3CH_2 . En tanto que cuando $\text{R}=\text{H}$, ambos ángulos HO_1O_2 y $\text{O}_3\text{O}_4\text{H}$ miden 101.4° , [9-14].

TABLA 3A. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del Intermediario A optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).^a

	Parámetro	HF	B3LYP	MP2
Intermediario A	$r(C_1H_1)$	1.081	1.090	1.086
	$r(C_1C_2)$	1.511	1.516	1.513
	$r(C_2O_1)$	1.412	1.435	1.432
	$r(O_1O_2)$	1.363	1.427	1.432
	$r(O_2O_3)$	1.353	1.421	1.427
	$r(O_3O_4)$	1.363	1.427	1.432
	$r(O_1C_3)$	1.412	1.435	1.432
	$r(C_3C_4)$	1.511	1.516	1.513
	$\theta(C_1C_2O_1)$	106.7	106.0	105.3
	$\theta(C_2O_1O_2)$	109.2	108.5	107.3
	$\theta(O_1O_2O_3)$	108.1	108.6	107.2
	$\theta(O_2O_3O_4)$	108.1	108.6	107.2
	$\theta(O_3O_4C_3)$	109.2	108.5	107.3
	$\theta(O_4C_3C_4)$	106.7	106.0	105.3
	$\tau(C_1C_2O_1O_2)$	177.6	176.7	179.0
	$\tau(C_2O_1O_2O_3)$	85.8	81.2	79.3
$\tau(O_1O_2O_3O_4)$	78.9	77.6	75.0	
$\tau(O_2O_3O_4C_3)$	85.7	80.8	79.4	
$\tau(O_1O_4C_3C_4)$	177.6	177.0	179.0	

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 3B. Longitudes de enlaces, r , ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del Intermediario B optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).^a

	Parámetro	HF	B3LYP	MP2
Intermediario B	$r(C_1H_1)$	1.081	1.089	1.086
	$r(C_1C_2)$	1.512	1.517	1.514
	$r(C_2O_1)$	1.414	1.438	1.435
	$r(O_1O_2)$	1.365	1.431	1.433
	$r(O_2O_3)$	1.350	1.409	1.417
	$r(O_3O_4)$	1.367	1.440	1.446
	$r(O_1C_3)$	1.412	1.435	1.432
	$r(C_3C_4)$	1.511	1.516	1.513
	$\theta(C_1C_2O_1)$	106.4	105.7	104.9
	$\theta(C_2O_1O_2)$	110.3	109.3	108.6
	$\theta(O_1O_2O_3)$	108.2	108.5	107.7
	$\theta(O_2O_3O_4)$	108.4	109.0	107.5
	$\theta(O_3O_4C_3)$	108.9	108.0	106.8
	$\theta(O_4C_3C_4)$	106.9	106.2	105.4
	$\tau(C_1C_2O_1O_2)$	171.4	171.4	170.5
	$\tau(C_2O_1O_2O_3)$	99.8	95.8	90.3
$\tau(O_1O_2O_3O_4)$	-92.7	-91.4	-91.6	
$\tau(O_2O_3O_4C_3)$	-89.9	-85.9	-82.7	
$\tau(O_1O_4C_3C_4)$	-176.4	-175.8	-178.0	

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 3C. Longitudes de enlaces, r, ángulos de enlaces, θ , y ángulos diedrales, τ , del Intermediario C optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p).^a.

	Parámetro	HF	B3LYP	MP2
Intermediario C	r(C ₁ H ₁)	1.082	1.089	1.085
	r(C ₁ C ₂)	1.514	1.518	1.514
	r(C ₂ O ₁)	1.414	1.434	1.436
	r(O ₁ O ₂)	1.374	1.464	1.459
	r(O ₂ O ₃)	1.340	1.370	1.400
	r(O ₃ O ₄)	1.414	1.434	1.436
	r(O ₄ C ₃)	1.414	1.434	1.436
	r(C ₃ C ₄)	1.414	1.434	1.436
	θ (C ₁ C ₂ O ₁)	112.5	113.1	112.3
	θ (C ₂ O ₁ O ₂)	108.6	107.1	105.8
	θ (O ₁ O ₂ O ₃)	107.8	108.3	107.1
	θ (O ₂ O ₃ O ₄)	107.8	108.2	107.2
	θ (O ₃ O ₄ C ₃)	108.7	107.0	106.0
	θ (O ₄ C ₃ C ₄)	112.5	113.0	112.3
	τ (C ₁ C ₂ O ₁ O ₂)	70.6	70.6	68.9
	τ (C ₂ O ₁ O ₂ O ₃)	120.1	117.5	113.3
	τ (O ₁ O ₂ O ₃ O ₄)	-79.8	-82.3	-79.4
τ (O ₂ O ₃ O ₄ C ₃)	120.0	118.1	113.2	
τ (O ₁ O ₄ C ₃ C ₄)	70.6	70.9	69.0	

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 4. Frecuencias obtenidas (cm⁻¹) para los Intermediarios A, B y C. Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría B3LYP/6-311G(2d,2p).

Especie	Frecuencias Vibracionales (cm ⁻¹)
Intermediario A	45, 69, 76, 95, 147, 227, 234, 280, 290, 341, 474, 553, 553, 650, 830, 832, 853, 866, 894, 934, 1027, 1029, 1149, 1154, 1186, 1187, 1285, 1285, 1393, 1395, 1417, 1418, 1489, 1489, 1509, 1509, 1529, 1530, 3034, 3035, 1048, 3048, 3076, 3077, 3113, 3113, 3120, 3120.
Intermediario B	50, 62, 75, 108, 124, 231, 234, 272, 291, 375, 436, 567, 611, 622, 827, 830, 843, 871, 889, 940, 1024, 1028, 1148, 1150, 1186, 1187, 1284, 1284, 1391, 1394, 1416, 1418, 1488, 1490, 1508, 1509, 1530, 3034, 3040, 3048, 3074, 3090, 3112, 3119, 3122.
Intermediario C	47, 50, 85, 128, 130, 222, 338, 356, 386, 484, 517, 580, 636, 787, 798, 818, 884, 884, 948, 1028, 1031, 1105, 1108, 1189, 1195, 1316, 1319, 1386, 1390, 1415, 1416, 1479, 1480, 1492, 1492, 1511, 1511, 3042, 3042, 3044, 3044, 3086, 3087, 3105, 3105, 3123, 3123.

C. PRODUCTOS

Las estructuras optimizadas de los productos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ($2s+1=2$), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($2s+1=1$), CH_3CHO ($2s+1=1$), O_2 ($2s+1=3$) y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ($2s+1=1$), se muestran en las Figuras 6a-6d. La multiplicidad utilizada en cada caso, para el respectivo cálculo, se muestra entre paréntesis. Además, la Tabla 5 reporta los parámetros geométricos calculados con los métodos HF, MP2 y B3LYP. Una información similar se reporta en la Tabla 6 para la molécula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

❖ En la Trayectoria I se obtienen las especies $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ y O_2 . Como se observa en la Figura 6a, la distancia $r(\text{C}-\text{O})=1.426 \text{ \AA}$ en el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ es más pequeña que la distancia correspondiente en el radical etilperoxilo que es de 1.460 \AA . El valor del enlace $r(\text{C}-\text{O})$ indica que se trata de un enlace sencillo C-O. Además, el ángulo $\theta(\text{O1C1C2})$ es más grande en el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$, $\theta(\text{O1C1C2})=110.4^\circ$, que en el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $\theta(\text{O1C1C2})=107.0^\circ$. La distancia $r(\text{C1}-\text{C2})$ en el etilperoxilo, $r(\text{C1}-\text{C2})=1.510 \text{ \AA}$, y en el alcóxido, $r(\text{C1}-\text{C2})=1.512 \text{ \AA}$ toman casi el mismo valor. Los resultados de la optimización de geometría de la molécula de O_2 determinaron una distancia de enlace de 1.160 \AA , 1.232 \AA y 1.208 \AA a los niveles de teoría HF, MP2 y B3LYP respectivamente. En este caso, la longitud de enlace $r(\text{O2}-\text{O1})$ estimada a nivel B3LYP está en buen acuerdo, en tres cifras significativas, con el valor reportado experimentalmente [8] de 1.2075 \AA . Mientras con Hartree-Fock y MP2 este parámetro se subestima y sobreestima significativamente.

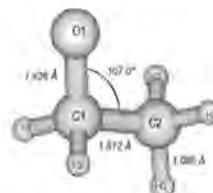


Figura 6a. Geometría de mínima energía del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

❖ En la Trayectoria II de la auto-reacción, se producen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y CH_3CHO , además de O_2 , ver las Figuras 6b y 6c, respectivamente. La distancia OH en el etanol tiene un valor pequeño de 0.960 \AA , en tanto que la distancia $r(\text{C}-\text{O})=1.42 \text{ \AA}$, corresponde a un enlace sencillo, tal como se esperaba, debido a la hibridación sp^3 del átomo de carbono C1, [15]. En este caso, la longitud de enlace Hartree-Fock de $r(\text{C}-\text{O})=1.40 \text{ \AA}$ es más cercana al valor experimental de 1.41 \AA , que los resultados obtenidos a nivel B3LYP ($r(\text{C}-\text{O})=1.42 \text{ \AA}$) y MP2 ($r(\text{C}-\text{O})=1.43 \text{ \AA}$) [16], ver la Tabla 5.

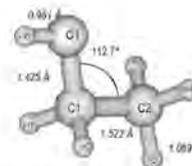


Figura 6b. Geometría de mínima energía del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

❖ Para el acetaldehído, la longitud de enlace $r(\text{C}-\text{O})=1.20 \text{ \AA}$, se encuentra en el régimen del doble enlace. Además, la distancia $r(\text{C}1\text{C}2)$ con valor de 1.50 \AA es típica del enlace entre carbonos con hibridación sp^2 y sp^3 . Todas las distancias CH tienen un valor de 1.11 \AA , y el ángulo descrito por los átomos O1C1C2 es de 124.5° .

❖ La Trayectoria III de la auto-reacción, produce $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ y O_2 . En el dietilperóxido, ver la Figura 6d, las distancias C1-C2 y C3-C4 tienen el mismo valor de 1.52 \AA , ver Tabla 6. De la misma forma, los enlaces C2-O1 y C3-O2 toman valores similares, de 1.42 \AA . La distancia $(r\text{O}-\text{O})$ de 1.46 \AA en el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ es más grande que el correspondiente valor en el radical etilperóxido de $r(\text{rOO})=1.32 \text{ \AA}$. Ambos ángulos de enlace C1C2O1 y O2C3C4 tienen el mismo valor de 106.4° . Los parámetros expuestos de la molécula del dietilperóxido determinan una relativa simetría para esta molécula, a pesar de su grupo puntual C1.

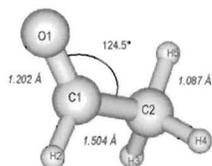


Figura 6c. Geometría de mínima energía del CH_3CHO optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

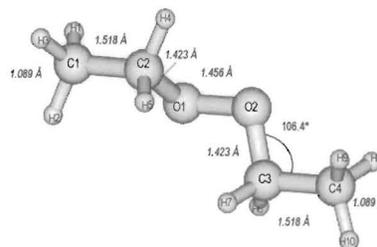


Figura 6d. Geometría de mínima energía del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ optimizada a nivel B3LYP/6-311G(2d,2p).

❖ **Frecuencias de Vibración.** El cálculo de las frecuencias de vibración para las especies $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CHO , O_2 y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ revelan, en todos los casos, sólo frecuencias reales, indicando que se trata de verdaderos mínimos para las geometrías previamente optimizadas. Los resultados a nivel B3LYP/6-311(2d,2p) se reportan en la Tabla 7, aunque a nivel HF y MP2 la tendencia es la misma.

TABLA 5. Longitudes de enlaces, r, ángulos de enlaces, θ, y ángulos diedrales, τ, de los productos CH₃CH₂O, CH₃CH₂OH, CH₃CH(O) y O₂ optimizados a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	HF	B3LYP	MP2
CH ₃ CH ₂ O	r(C ₁ -O ₁)	1.38	1.43	1.38
	r(C ₁ -H ₁)	1.08	1.09	1.09
	r(C ₁ -C ₂)	1.52	1.51	1.53
	θ(O ₁ C ₁ C ₂)	107.5	107.0	105.8
	τ(O ₁ C ₁ C ₂ H ₁)	-119.9	-120.6	-119.9
	τ(O ₁ C ₁ C ₂ H ₃)	180.0	180.0	180.0
CH ₃ CH ₂ OH	r(O ₁ -H ₆)	0.94	0.96	0.96
	r(C ₁ -O ₁)	1.40	1.42	1.43
	r(C ₁ -H ₁)	1.09	1.09	1.09
	r(C ₁ -C ₂)	1.51	1.52	1.51
	θ(O ₁ C ₁ C ₂)	108.2	112.7	107.6
	τ(O ₁ C ₁ C ₂ H ₁)	-120.8	-117.3	-120.6
	τ(H ₆ O ₁ C ₁ C ₂)	180.0	180.0	180.0
CH ₃ CH(O)	r(C ₁ -O ₁)	1.18	1.20	1.21
	r(C ₁ -H ₂)	1.10	1.11	1.10
	r(C ₁ -C ₂)	1.50	1.50	1.50
	θ(O ₁ C ₁ C ₂)	124.4	124.5	124.3
	θ(O ₁ C ₁ H ₂)	120.1	120.4	120.4
	τ(O ₁ C ₁ C ₂ H ₃)	0.0	0.0	0.0
O ₂	r(O ₂ -O ₁)	1.160	1.232	1.208

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 6. Longitudes de enlaces, r, ángulos de enlaces, θ, y ángulos diedrales, τ, del CH₃CH₂O₂CH₂CH₃ optimizado a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p) MP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p)^a.

	Parámetro	HF	B3LYP	MP2
CH ₃ CH ₂ O ₂ CH ₂ CH ₃	r(C ₁ -H ₁)	1.08	1.09	1.09
	r(C ₁ -C ₂)	1.51	1.52	1.52
	r(C ₂ -O ₁)	1.40	1.42	1.42
	r(O ₁ -O ₂)	1.38	1.46	1.46
	r(O ₁ -C ₁)	1.40	1.42	1.42
	r(C ₂ -C ₃)	1.51	1.52	1.51
	θ(C ₁ C ₂ O ₁)	107.2	106.4	105.6
	θ(C ₂ O ₁ O ₂)	107.7	106.4	105.2
	θ(O ₁ O ₂ C ₁)	107.7	106.4	105.2
	θ(O ₂ C ₁ C ₂)	107.2	106.4	105.6
	τ(C ₁ C ₂ O ₁ O ₂)	177.8	177.6	179.0
	τ(C ₂ O ₁ O ₂ C ₁)	125.0	126.5	114.2
	τ(O ₁ O ₂ C ₁ C ₂)	177.8	177.6	179.0

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

TABLA 7. Frecuencias obtenidas (cm⁻¹) para los productos CH₃CH₂O, CH₃CH₂OH, CH₃CH(O), O₂ y CH₃CH₂O₂CH₂CH₃. Los cálculos fueron hechos a los niveles de teoría B3LYP/6-311G(2d,2p).

Especies	Frecuencias Vibracionales (cm ⁻¹)
CH ₃ CH ₂ O	239, 368, 598, 861, 888, 935, 1087, 1209, 1254, 1334, 1421, 1448, 1484, 2834, 2868, 2935, 3006.
CH ₃ CH ₂ OH	245, 273, 403, 777, 849, 1019, 1033, 1092, 1238, 1331, 1353, 1368, 1435, 1442, 1465, 2973, 2909, 2949, 2970, 2983, 3676.
CH ₃ CH(O)	157, 491, 747, 849, 1985, 1092, 1329, 1373, 1410, 1418, 1749, 2751, 2911, 2961, 3018.
O ₂	1574
CH ₃ CH ₂ O ₂ CH ₂ CH ₃	38, 79, 91, 220, 225, 248, 300, 386, 505, 798, 799, 842, 856, 918, 995, 1003, 1094, 1133, 1143, 1149, 1229, 1232, 1336, 1341, 1361, 1363, 1431, 1431, 1451, 1451, 1472, 1478, 2892, 2894, 2894, 2927, 2929, 2929, 2991, 2991, 2995, 2995

D. ENERGÉTICA DE LA REACCIÓN

La entalpía de la reacción para las Trayectorias I, II y III, fueron calculadas a los niveles de teoría HF/6-311G(2d,2p), PMP2/6-311G(2d,2p), y B3LYP/6-311G(2d,2p). Los resultados, incluyendo la corrección a la energía en el punto cero (ZPE), se grafican de la Figura 7a a la Figura 9. respectivamente para las Trayectorias I, II y III.

* Se determinó experimentalmente que la Trayectoria I de la auto-reacción, es endotérmica [17]. Ya que la $\Delta H = +5.5$ kcal/mol, ver la Figura 7. En este trabajo, la aproximación Hartree-Fock subestima dramáticamente este calor de reacción. Por lo que se obtiene un valor para la entalpía de la reacción de -38.3 kcal/mol. La inclusión de la correlación como en MP2/6-311G(2d,2p), aumenta substancialmente el resultado para la ΔH , produciendo un valor de -5.4 kcal/mol, pero aún hay discrepancia con el experimento. En este caso, B3LYP/6-311G(2d,2p) reproduce perfectamente el carácter endotérmico de la reacción. El valor obtenido para el calor de reacción de $+2.7$ kcal/mol, esta en buen acuerdo con el valor experimental.

* Para la Trayectoria II de la auto-reacción, los tres métodos utilizados en este trabajo reproducen el carácter exotérmico de la reacción. Los valores calculados para la entalpía de la reacción son de -86.8 kcal/mol, -104.3 kcal/mol, y -80.2 kcal/mol, respectivamente para HF/6-311G(2d,2p), PMP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p). Estos resultados, comparados con el valor experimental para la $\Delta H = -82.0$ kcal/mol muestran, nuevamente, un buen acuerdo con el experimento, sobre todo a nivel B3LYP, ver la Figura 8.

* Para la Trayectoria III de la auto-reacción, no hay reportados entalpías de reacción experimentales. Las estimaciones de este trabajo HF/6-311G(2d,2p), PMP2/6-311G(2d,2p) y B3LYP/6-311G(2d,2p) son respectivamente -25.6 kcal/mol, -52.2 kcal/mol, y -29.7 kcal/mol. Por lo que se predice un carácter exotérmico, para esta Trayectoria III, de la auto-reacción del radical etilperoxilo. Además, considerando la precisión de las entalpías estimadas para las reacciones I y II, (por el método B3LYP/6-311G(2d,2p)), se predice un valor teórico para el calor de reacción de aproximadamente -30 kcal/mol para esta Trayectoria III, ver la Figura 9.

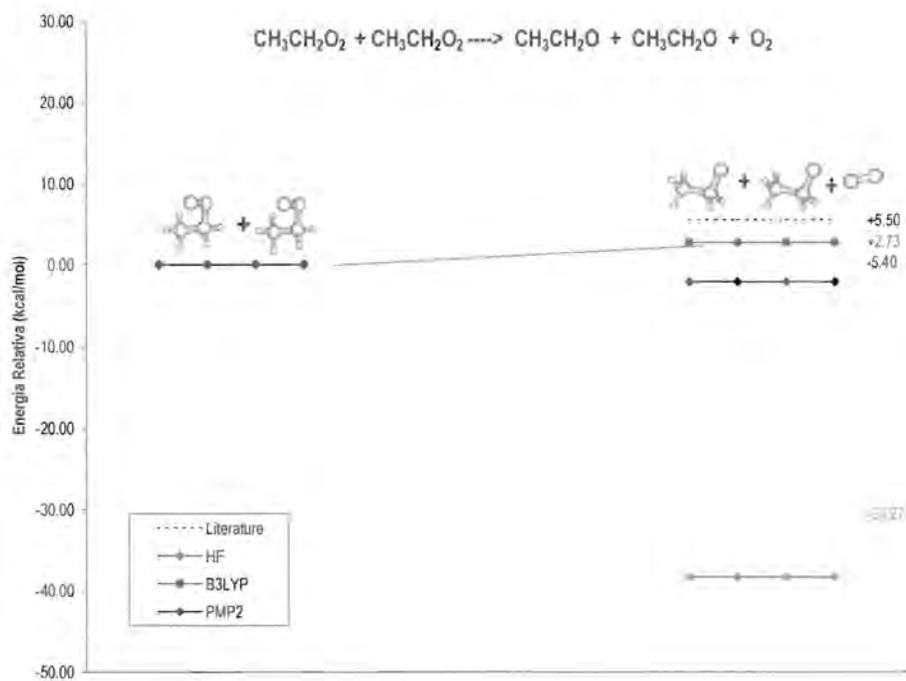


Figura 7. Entalpía de la Trayectoria I, calculada a nivel HF, B3LYP y MP2.

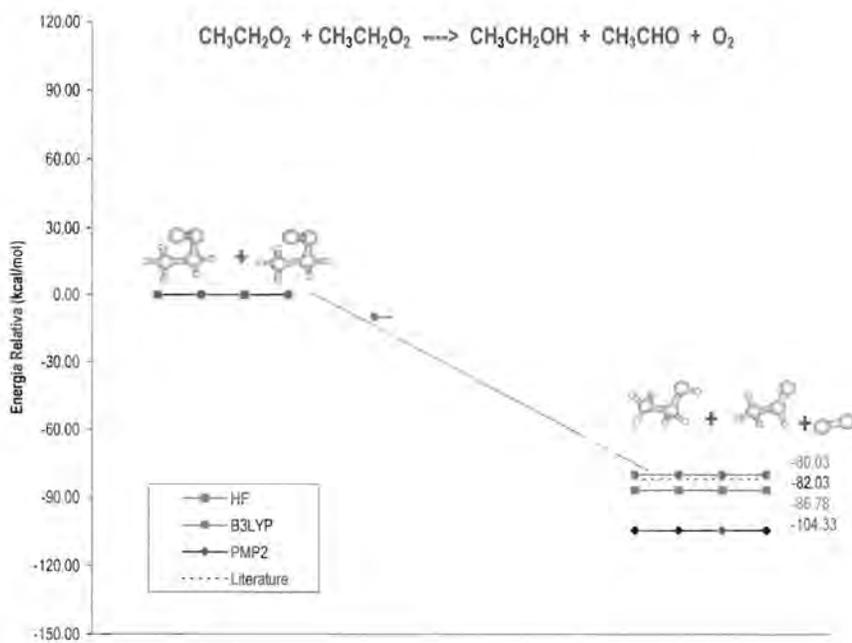


Figura 8. Entalpía de la Trayectoria II, calculada a nivel HF, B3LYP y MP2.

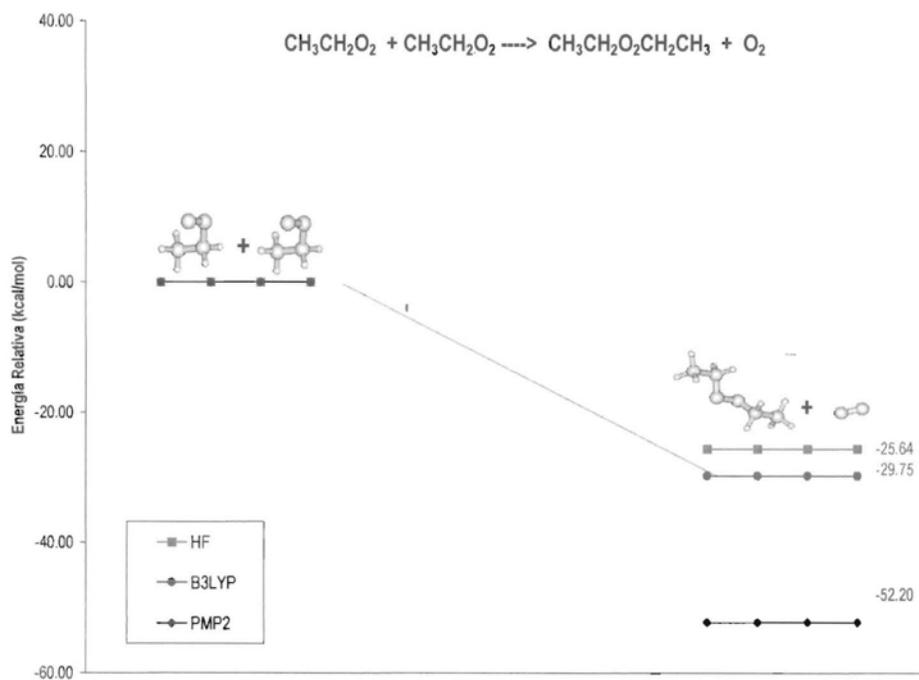


Figura 9. Entalpía de la Trayectoria III, calculada a nivel HF, B3LYP y MP2.

III. Conclusiones del Capítulo

Se determinaron tres posibles conformaciones para el radical etilperoxilo. La geometría de mínima energía del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$, corresponde a una conformación sesgada, y no a una alternada, como se esperaba. A pesar de no contar con datos experimentales de las geometrías de este radical y de todos los productos de su auto-reacción, los resultados obtenidos en los capítulos anteriores, que tienen buen acuerdo con los experimentos, sugieren que en esta ocasión, también se obtuvieron geometrías adecuadas.

Se optimizaron tres intermediarios, **A**, **B**, y **C**, de fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$, que concuerdan, respectivamente, con las geometrías "lineal", "hexagonal" y "cuadrada", propuestas experimentalmente. El Intermediario **A**, es muy similar al correspondiente intermediario Lineal **A** de fórmula $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$. La geometría representada por ambos intermediarios puede ser, adecuadamente etiquetada, como no cíclica o de cadena abierta, pero, no como lineal. Para asegurar que esta molécula es la de menor energía, dentro de su clasificación, es necesario hacer un estudio conformacional detallado.

Los intermediarios **B** y **C** optimizados en este trabajo, concuerdan con las geometrías "hexagonal" y "cuadrada". Sin embargo, un análisis detallado de estas estructuras, determinaron que ninguna de las dos, describe perfectamente bien delineada, la geometría que da nombre a las moléculas. En ambos casos, los planos definidos por los seis y cuatro átomos, (para el hexágono y el cuadrado), están completamente distorsionados. Debido a la participación en la molécula, de tres diferentes átomos (C, H, O), los lados de cualquier geometría que pudiera tomar el intermediario, no serán uniformes. Además, no se observa una interacción atómica bien definida, que indique, en los dos casos, que se trata de geometrías cíclicas. La participación de los intermediarios **A**, **B** y **C**, en las trayectorias I, II y III, de la auto-reacción del radical etilperoxilo, debe ser confirmada mediante un estudio detallado, de los estados de transición involucrados en dicha reacción.

Las entalpías de reacción calculadas en este trabajo, particularmente las obtenidas a nivel B3LYP, están en buen acuerdo con los resultados experimentales.

La aportación de este capítulo se vio reflejada en una publicación internacional: "Theoretical Study of the Energetic and Possible Intermediates of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ Self-Reaction", Leticia. Feria*, Carlos. Gonzalez and Miguel. Castro., *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, 96(4), 380-393.

IV. Bibliografía

- [1] Seinfeld, J.H.; in *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, John R. Barker; Ed., Advanced Series in Physical Chemistry, Vol. 3, World Scientific: Singapore, **1995**, pp 374.
- [2] Wallington, T.J.; Dagaut, P.; Kurylo, M.J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 667.
- [3] Finlayson-Pitta, B.J.; Pitta, J.N., Jr., *Atmospheric Chemistry*; Wiley: New York, **1986**.
Wayne, R.P., *Chemistry of Atmospheres*; Oxford University Press: Oxford, **1985**.
- [4] Howard J. A. and J. E. Bennett J. E., *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 2374.
- [5] Niki H., Maker, P.D., Savage, C.M, and Breitenbach, L.P. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 877.
- [6] Lightfoot, P.D.; Lesclaux, R.; Veyret, B. *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 700 Flash Photolysis.
- [7] Yamanda, C.; Endo, Y. and Hirota, J. III, *J. Chem. Phys.* **1984**, 78, 4379.
- [8] (a) Herzberg G., *Can. J. Phys.* **1953**, 31, 657. (b) webbook.nist.gov
- [9] Redington, R. L. and Hamill D. F. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 2446.
- [10] (a) Boyd, S.L.; Boyd, R.J.; Barclay, L.R.C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5724. (b) Galván, M.; Gázquez, J.L.; Vela, A.; *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 2337.
- [11] Nagai, K.; Endo, Y. And Hirota, J. III *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, 89, 520.
- [12] Fitzgerald, G. and Schaefer, H. F. III *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 362.
- [13] Fitzgerald, G.; Lee, T. J.; Schaefer, H. F. III; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 6275.
- [14] Fermann, J.T.; Hoffman, B.C.; Tschumper, G.S.; Schaefer, H. F. III; *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5102.
- [15] March, J. *Advanced Organic Chemistry, Reactions Mechanisms and Structure*. 5th Ed. John Wiley and Sons. New York. **2001**. pp. 19.
- [16] Blukis, U.; Kasai, P.H. and Myers, R.J. *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2753.
- [17] Atkinson, et al, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1992**, 21, 1294.



Conclusiones



Facultad de
Ciencias
Químicas

Conclusiones

Las conclusiones hechas a lo largo de la tesis, son recopiladas en esta sección, pero además, se incluyen intercaladamente, breves comentarios acerca de las aportaciones de este proyecto doctoral, y acerca de las perspectivas de este tema de investigación.

Los parámetros geométricos de los reactivos y productos, de la auto-reacción del radical **hidroperoxilo**, HO_2 , optimizados en este trabajo, a nivel B3LYP y MP2, tienen un buen acuerdo con los datos experimentales. Muy particularmente la distancia intramolecular del oxígeno, B3LYP[r(O-O)] resultó ser sólo 0.0005 Å diferente a la experimental, es decir, que concuerdan hasta sus tres cifras significativas. Las distancias r(HO) y r(OO), en el radical hidroperoxilo, HO_2 , fueron mejor descritas a nivel DFT, mientras que el ángulo, lo fue a nivel MP2. Para el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , se encontró, que la molécula de menor energía no es la de configuración alternada, sino la sesgada, tal como sucede experimentalmente. Así mismo, los cálculos de las barreras de rotación interna del H_2O_2 , también concuerdan adecuadamente.

Se realizó el estudio conformacional del HO_4H , rotando simultáneamente sus tres ángulos diedros. Los resultados demostraron que es posible optimizar varias estructuras "lineales" de mínima energía y varios estados de transición, y no solo dos, como se había reportado en trabajos anteriores. Esto implica que las rotaciones internas juegan un papel muy importante en la geometría de estas especies. Los intermediarios Lineal A y Lineal C ($2s+1=1$), concuerdan con lo reportado previamente por Schaefer y las restantes estructuras "lineales" son reportadas por primera vez en este trabajo. La geometría de este tipo de intermediarios indicó que no es adecuado etiquetarlos como "lineales", sino que es más apropiado llamarles como *no cíclicos o de cadena abierta*.

Los intermediarios, Cuadrado A y Cuadrado B ($2s+1=1$), están ligados mediante enlaces tipo van der Waals, corroborando la existencia de este tipo de interacción (O—O), propuestas experimentalmente. Se observa, además, que la posición de los átomos de hidrógeno en estas especies, juegan un papel sumamente importante para su estabilidad. Cuando los átomos H1 y H2 se localizan en diferentes lados del plano molecular, la molécula resulta ser más estable, lo que pudo ser ratificado con el análisis de los orbitales moleculares.

✍ El Cuadrado **B**, de geometría muy singular, resultó ser la especie más estable de todos los intermediarios. Se corroboró que las geometrías "cuadradas" tetraoxidadas, Cuadrado **C** y Cuadrado **D**, no son especies localizadas en mínimos de la PES. Fue posible optimizar la geometría "hexagonal" con multiplicidad de $2s+1=1$. Con esta estructura Hexagonal **A**, se verificó la posibilidad de que dos radicales hidropoxilo pudieran tener una unión cíclica "cola-cabeza-cabeza-cola", vía dos puentes de hidrógeno. Schaefer optimizó también una estructura hexagonal, pero con multiplicidad $(2s+1=3)$. La estructura Hexagonal **B** ($2s+1=1$), se propone por primera vez, en este trabajo. En este caso también se observó, que las etiquetas "hexagonal" y "cuadradas", no son adecuadas para referirse a los respectivos intermediarios. Etiquetarlos como geometrías de cuatro y seis centros, es más conveniente.

✍ Los estados de transición optimizados ($2s+1=1$) son de estructura muy particular, debido a que se observa interacciones de van der Waals y puente de hidrógeno. El mecanismo de reacción calculado a nivel HF, MP2 y B3LYP, coincide en los tres casos con la propuesta experimental, en donde se establece que en la auto-reacción del radical HO_2 participa una especie intermediaria (Cuadrado **B**) y un estado de transición (**TS**) de fórmula HO_4H . La entalpía de la auto-reacción del radical HO_2 , modelada a nivel CCSD(T) es la que tiene el mejor acuerdo con la experimental.

✍ La optimización de especies intermediarias en donde existe una cadena de cuatro oxígenos consecutivos (HO_4H) o incluso puentes de hidrógeno $(\text{HO}_2)_2$ es en verdad complicada, hecho que se refleja en las escasas publicaciones teóricas respecto al tema. Por esta razón, la optimización de nueve especies intermediarias junto con la determinación de los estados de transición, los cálculos *IRC* y la propuesta del mecanismo de la **auto-reacción del HO_2** son una de las aportaciones más importantes de este trabajo.

✍ La geometría del **metilperoxilo**, CH_3O_2 , optimizada a nivel MP2 y B3LYP, son muy similares una de la otra. La estructura de mínima energía para este radical corresponde al conformero alternado. Las dos barreras de rotación calculadas en este trabajo concuerdan con lo reportado en la literatura. Los parámetros estructurales de todos los productos de las Trayectoria I, II y III, tienen buena correspondencia con los datos experimentales disponibles. La geometría de mínima energía del metanol es de conformación alternada, sin embargo, la del $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$, es la sesgada.

✍ En este trabajo se logró optimizar un intermediario **Lineal**. En realidad, esta es una molécula tetraoxidada de geometría no cíclica, que claramente no describe una línea, lo que confirma que la etiqueta dada a este intermediario, es errónea.

✍ El intermediario **Hexagonal** tampoco presenta seis lados de longitudes iguales, entre los átomos escogidos para darle nombre a esta especie y el puente de hidrógeno que pudiera ciclar a la molécula, mide 2.3 Å. Obviamente, tampoco es una molécula plana, por lo que nombrarla como hexagonal es equivocado, y lo más conveniente sería, quizás, llamarla *geometría de seis centros*, como ya anteriormente se sugirió.

✍ En este estudio de los intermediarios, $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$, se propone por primera vez, una geometría muy peculiar, etiquetada como **Butterfly**. Su característica más singular esta dada por la participación de dos puentes de hidrógeno y dos enlaces de van der Waals, en donde los dos fragmentos de radical CH_3O , que forman parte del intermediario, están orientados paralelamente, pero en sentido opuesto. La geometría cuadrada, que se acercó más, a lo propuesto experimentalmente, se etiquetó como Intermediario **Cuadrado**. Sin embargo, en este trabajo se observó, que esa geometría no puede existir como tal, debido a que un ángulo diedro entre los oxígenos centrales, con valor cercano a cero, no puede tomar lugar. El intermediario Cuadrado, visto frontalmente, pudiera dibujar un paralelogramo, (considerando sólo a los oxígenos), sin embargo, el ángulo diedro entre ellos es grande. Por ejemplo a nivel MP2, $\tau(\text{O1O2O3O4})$, toma el valor de 78.8° , esto indica que el plano descrito está completamente distorsionado. Por lo que en realidad, este intermediario sería más conveniente agruparlo entre las especies lineales.

✍ El mecanismo de la auto-reacción del radical CH_3O_2 resultó ser más complicado que lo propuesto por los trabajos experimentales. La formación de CH_3O y O_2 , se da vía la participación de dos intermediarios (**Lineal** y **Butterfly**), y no sólo de uno, como se propone experimentalmente. El estado de transición (TS I) asociado a esta Trayectoria I, es de geometría lineal, con los fragmentos de radical CH_3O orientados de forma paralela y en sentidos opuestos, como en el Intermediario **Butterfly**. Los resultados de este estudio indicaron que la formación de CH_3OH y CH_2O se da vía un mecanismo de desproporción entre dos radicales alcoxi, CH_3O . En esta Trayectoria II, participa un intermediario TS II, que tiene como principal característica, la participación de un enlace de van der Waals entre los átomos O2-O1 . Este estado de transición, también puede dar lugar a la formación de $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$, producto de reacción de la Trayectoria III.

✍ El esquema anteriormente descrito, descarta la participación de los intermediarios **Hexagonal** y **Cuadrado** en las Trayectorias II y III, respectivamente. Mediante la optimización del estado de transición TS IV, de geometría muy similar a la del intermediario **Butterfly**, fue posible proponer de forma original, una Trayectoria IV que tiene como productos de reacción CH_2O y H_2O_2 . A través de la cual se puede explicar la producción no equimolar de formaldehído, observada experimentalmente. Este mecanismo es muy complejo, porque involucra la participación de dos intermediarios, (**Lineal** y **Butterfly**), y dos estados de transición, (TS I y TS IV).

✍ La entalpía de la Trayectoria I de la auto-reacción del metilperoxilo, está mejor descrita a nivel CCSD(T), debido a que este método es el único que imita correctamente el carácter endotérmico de la reacción. Para las Trayectorias II, III y IV, su carácter exotérmico es reproducido, en todos los métodos utilizados en el cálculo, es decir, HF, MP2, MP4, B3LYP y CCSD(T). Sin embargo, los valores que más se acercan a los experimentales son los obtenidos a nivel CCSD(T). Un buen acuerdo a nivel B3LYP también se observa, e indiscutiblemente, los peores valores se obtienen a nivel HF.

✍ La optimización de especies en estado estacionario de fórmula $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$ que concuerdan con las propuestas experimentales es una contribución interesante de esta tesis, pero más lo es, el haber determinado, de forma precisa, los intermediarios que en realidad participan en la auto-reacción. Además, la propuesta de un mecanismo de la **auto-reacción del metilperoxilo CH_3O_2** es indiscutiblemente otra de las contribuciones más importantes del proyecto doctoral.

✍ Se determinaron tres posibles conformaciones para el **radical etilperoxilo** La geometría de mínima energía del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$, corresponde a una conformación sesgada, y no como en el metilperoxilo, que es la alternada. A pesar de no contar con datos experimentales de las geometrías de este radical y de todos los productos de su auto-reacción, los resultados obtenidos en los capítulos II y III, que tienen buen acuerdo con los experimentos, sugieren que en esta ocasión, también se obtuvieron geometrías adecuadas. Se optimizaron tres intermediarios, **A**, **B**, y **C**, de fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$, que concuerdan, respectivamente, con las geometrías "lineal", "hexagonal" y "cuadrada", propuestas experimentalmente. El Intermediario **A**, es muy similar al correspondiente intermediario Lineal **A** de fórmula $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$. La geometría representada por ambos intermediarios puede ser, adecuadamente etiquetada, como no cíclica o de cadena abierta, pero, no como lineal.

Los intermediarios **B** y **C** optimizados en este trabajo, concuerdan con las geometrías "hexagonal" y "cuadrada". Sin embargo, un análisis detallado de estas estructuras, determinaron que ninguna de las dos, describe bien, la geometría que da nombre a las moléculas. En ambos casos, los planos definidos por los seis y cuatro átomos, (para el hexágono y el cuadrado), están completamente distorsionados. Debido a la participación en la molécula, de tres diferentes átomos (C, H, O), los lados de cualquier geometría que pudiera tomar el intermediario, no serán uniformes. Además, no se observa una interacción atómica bien definida, que indique, en los dos casos, que se trata de geometrías cíclicas.

La participación de los intermediarios **A**, **B** y **C**, en las trayectorias **I**, **II** y **III**, de la auto-reacción del radical etilperoxilo, debe ser confirmada mediante un estudio detallado, de los estados de transición involucrados en dicha reacción. Las entalpías de reacción calculadas en este trabajo, particularmente las obtenidas a nivel B3LYP, están en buen acuerdo con los resultados experimentales.

Parte de los resultados del capítulo III están publicados en el artículo: "Ab initio study of the CH_3O_2 self-reaction in gas phase: Elucidation of the $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ reaction path", L. Feria*, C. Gonzalez and M. Castro; *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, 97, 00-00 (en prensa).

La aportación del capítulo IV se vio reflejada en una publicación internacional: "Theoretical Study of the Energetic and Possible Intermediates of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ Self-Reaction", Leticia. Feria*, Carlos. Gonzalez and Miguel. Castro., *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, 96(4), 380-393.

La línea de investigación de la auto-reacción de los radicales peroxilos esta completamente abierta y es un campo virgen en la química teórica. La optimización de especies tetraoxidadas o diméricas, de fórmula HO_4H , $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$, con multiplicidad ($2s+1=3$), aún no ha sido abordada. Un estudio detallado de orbitales moleculares de los radicales peroxilos, intermediarios y estados de transición contribuirá a un mejor entendimiento de la química de dichas especies. La determinación de los estados de transición de los radicales etilperoxilo, y los calculos *IRC* respectivos, que permitan proponer un mecanismo para su auto-reacción, esta aún pendiente. Sin duda alguna, el realizar un estudio de la cinética, de las auto-reacciones de estos radicales peroxilos, que cuentan con bastante información experimental, es el paso obligado, después de este estudio doctoral.



Apéndice A
y
Apéndice B



Insu
Ciencias
Químicas

La Conexión Adiabática y el Funcional B3LYP

La energía de intercambio y correlación, E_{xc} , bajo el esquema de Kohn-Sham (KS), en la teoría de funcionales de la densidad, esta dada por la fórmula conocida como la "conexión adiabática" [1], representada por la Ecuación 1:

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda \quad (1)$$

en donde U_{xc}^λ es la energía potencial de intercambio y correlación, y λ es un parámetro de acoplamiento, que permite cambiar de un sistema no interactuante ($\lambda=0$), a un sistema completamente interactuante ($\lambda=1$). Esto se realiza a través de un continuo de sistemas parcialmente interactuantes ($0 \leq \lambda \leq 1$), por lo que al integrar la Ecuación 1, que depende explícitamente de la energía potencial, se obtiene la energía de intercambio y correlación. Para mayor detalle acerca de la derivación de la Ecuación 1, ver la Referencia [2].

En 1993, Becke propone un funcional híbrido para calcular esta energía de intercambio y correlación. La aproximación conocida como B3LYP [3], esta formada por tres parámetros de Becke [4a, 4b], combinados con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr, denotado como LYP [5], ver la Ecuación 2:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1-a_c)E_c^{VWN} \quad (2)$$

$$(a_0 = 0.20; \quad a_x = 0.72; \quad a_c = 0.81)$$

en donde E_x^{LSDA} es la energía de intercambio en la aproximación de la densidad de espín local, E_x^{HF} es el intercambio de Hartree Fock, ΔE^{B88} es la corrección en gradiente de Becke para el funcional de intercambio [4c], E_c^{LYP} es el funcional de correlación desarrollado por Lee, Yang y Parr [5], y E_c^{VWN} es

la energía de correlación calculada usando el funcional local de Vosco, Wilk y Nissair, (VWN). Los valores de los coeficientes semiempíricos, (a_0 , a_x y a_c), de la Ecuación 2, han sido determinados a través de una regresión lineal de 56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades y 10 energías atómicas, ver la Referencia [6].

La propuesta del funcional híbrido presentada anteriormente, tiene como antecedente una serie de trabajos [1, 8], entre los que se encuentran los realizados también por Becke [4, 7, 9, 10]. En el primero de ellos [7], se estudia el efecto de la corrección en gradientes de la energía de intercambio, obteniéndose enlaces moleculares y energías de atomización de muy buen acuerdo con los datos experimentales. El error promedio de la energía de atomización de 55 moléculas es de 3.7 kcal/mol, comparado con 1.6 kcal/mol y 1.2 kcal/mol obtenidos con los procedimientos Gaussian-1 y Gaussian2, propuestos por Pople y colaboradores [8]. En el segundo trabajo [9], Becke estudia el efecto de la corrección en gradientes de la energía de correlación del funcional de Perdew y Wang, (PW91). Con los cálculos de 42 potenciales de ionización atómicos y 8 afinidades, se concluye que la corrección en gradientes para la correlación, no mejora las energías de atomización, pero si es de vital importancia en las energías de ionización. Posteriormente, motivado por la reexaminación de la fórmula de la conexión adiabática para la energía de intercambio y correlación, en su tercer trabajo [10], Becke propone una mezcla "*half-and-half*", de la energía exacta de intercambio y la aproximación de la densidad de espín local. Bajo este esquema se determinan energías de atomización con un error de 2.6 kcal/mol, en función de las energías experimentales [8]. Desafortunadamente, a pesar de que se obtienen buenas energías de atomización, sin embargo los potenciales de ionización y afinidades electrónicas calculados son extremadamente malos. Hecho por el cual, finalmente se propone el funcional híbrido [4], en donde se revela el importante rol que tiene el intercambio exacto, en la determinación de parámetros termoquímicos. La combinación semiempírica del intercambio exacto, el LSDA, y los términos de la corrección en gradientes dada por la Ecuación 2, proporciona mejores resultados que el funcional de intercambio y correlación corregido por gradientes [9], logrando en promedio, una precisión del orden de 2 kcal/mol.

Bibliografía

- [1] (a) Harris, J.; Jones, R.O.; J. Phys. F4, **1974**, 4, 1170. (b) Gunnarsson, O.; Lundqvist, B.I.; Phys. Rev.B. **1976**, 13, 4274 . (c) Langreth, D.C.; Perdwe, .P., Phys. Rev.B. **1976**, 15, 2884. (d) Harris, J.; J. Phys. A., **1984**, 29, 1648.
- [2] Becke, A.D., J. Chem. Phys. **1988**, 88, 1053.
- [3] Stevens, P.J.; Devlin, F.J.; Chablowski, C.F.; Frisch, M.J.; J.Phys. Chem., **1994**, 98, 11623.
- [4] (a) Becke, A.D., Phys. Rev. A. **1988**, 37, 785. (b) Becke, A.D., J. Chem. Phys. **1993**, 98, 5648. (c) Becke, A.D., Phys. Rev. A. **1988**, 38, 3098.
- [5] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Phys. Rev., **1988**, B41, 785.
- [6] Gill, P.M.W.; Johnson, B.G.; Pople, J.A.; Frish, M.J.; Int. J. Quantum Chem. **1992**, 26, 319.
- [7] Becke, A.D., J. Chem. Phys. **1992**, 96, 2155.
- [8] (a) Pople, J.A.; Head-Gordon, M.; Fox, D.J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L.A.; J. Chem. Phys. **1989**, 90, 5622. (b) Curtiss, L.A.; Jones, C.; Trucks, G.W.; Pople, .A.; Raghavachari, K.; Pople, J.A.; J. Chem. Phys. **1990**, 93, 2537. (c) Curtiss, L.A.; Raghavachari, K.; Trucks, G.W.; Pople, .A Pople, J.A.; J. Chem. Phys. **1991**, 94, 7221.
- [9] Becke, A.D., J. Chem. Phys. **1992**, 97, 9173.
- [10] Becke, A.D., J. Chem. Phys. **1993**, 98, 1372.

La Contaminación de Espín

El operador de momento angular de espín, \hat{S}^2 , corresponde al cuadrado del módulo del momento angular total de espín de una partícula,

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (1)$$

Los valores propios de este operador \hat{S}^2 están dados por

$$s(s+1)\hbar^2, \quad s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots, \quad (2)$$

donde el número cuántico s se denomina espín de la partícula. Los electrones tienen un valor único de $s=1/2$, por lo que sus valores propios (para un sistema con un electrón desapareado como los radicales) son,

$$\hat{S}^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha \quad y \quad \hat{S}^2\beta = \frac{3}{4}\hbar^2\beta \quad (3)$$

Esto implica, que en cálculos en donde se utilizan funciones de onda que son propias de este operador, se obtendrá un valor propio de **0.75**. De no ser así, se obtendrá un valor diferente a él, generalmente mayor. A esta desviación se le llama **contaminación de espín**. En este caso, la contaminación será mayor cuanto más alejado de 0.75 sea el valor propio obtenido en el cálculo. Para un sistema como el O_2 , que tiene dos electrones desapareados, el valor propio del operador \hat{S}^2 es **2.0**. Y cualquier desviación de este valor implica la presencia de contaminación de espín.

La Teoría de Møller-Plesset con Proyección de Espín

Para sistema de capa abierta, las teorías no restringidas, *Unrestricted*, de Hartree-Fock, UHF [1], y Møller-Plesset, UMPn [2,3], son usualmente confiables y producen energías y optimizaciones de geometría satisfactorias. De cualquier forma, las funciones SCF no restringidas, no son funciones propias del operador, \hat{S}^2 . Esto normalmente no es un problema grave, a menos que, la contaminación de los estados de espín, sea grande. En estos casos, la superficie de energía potencial obtenidas de los métodos no restringidos, tales como UHF y UMPn, pueden ser distorsionadas significativamente, mostrando barreras de reacciones [4] y potenciales de ionización altos [5]. Esto se debe a las dificultades de convergencia de la teoría de perturbación de Møller-Plesset no restringidas en esa región de la PES [6-8], lo que se evidencian justamente, con la presencia de una gran contaminación de espín.

Para tratar de solucionar este problema, Bernhard Schlegel [13], propone la técnica de la **proyección de espín**, aplicada sobre las teorías de Hartree-Fock, PHF, y de perturbaciones de Møller-Plesset, PMPn. El operador de proyección de espín \hat{P}_s , sugerido por Schegel, es en realidad un operador de aniquilación, mediante el cual se destruyen o eliminan los estados de espín altos, responsables de la contaminación de espín, para mayor detalle, ver Referencia [13, 14]. Las curvas de energía potencial de Hartree-Fock *proyectadas*, PHF, son conocidas por su pobre exactitud, en tanto que se ha demostrado [4, 8, 9-12], que las PES son mucho mejores a nivel PMPn. Las energías no restringidas *con proyección* de espín, PMPn (con $n \leq 4$), tienen menores errores que las correspondientes energías *sin proyección*, restringidas, RMPn, y no restringidas, UMPn. Cabe aclarar, que por simplicidad, un cálculo **proyectado** se etiqueta como PHF o PMPn, evitando, por obviedad, poner PUHF o PUMPn.

Bibliografía

- [1] Pople, J.A.; Nesbet, R.K.; *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 571.
- [2] Moller, C.; Plesset, M.S.; *Phys. Rev.*; **1934**, 46, 618.
- [3] Bartlett, R.J.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1981**, 32, 359.
- [4] (a) Sosa, C.; Schlegel, H.B., *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 29, 1001. (b) Sosa, C.; Schlegel, H.B., *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 30, 155.
- [5] Schlegel, H.B., *Int. J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4530.
- [6] (a) Handy, N.C.; Knowles, P.J.; Somasundram, K.; *Theor. Chim. Acta*, **1985**, 68, 87. (b) Knowles, P.J.; Somasundram, K.; Handy, N.C.; Hirao, K.; *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 113, 8.
- [7] Laidig, W.D.; Fitzgerald, G.; Bartlett, R.J.; *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 113, 151.
- [8] Gil, P.M.W.; Radom, L.; *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 132, 16.
- [9] Sosa, C.; Schlegel, H.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4193.
- [10] Gonzalez, C.; Sosa, C.; Schlegel, H.B., *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2435.
- [11] Sosa, C.; Schlegel, H.B., *Int. J. Quantum. Chem.*; **1987**, 21, 267.
- [12] Sosa, C.; Schlegel, H.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7007.
- [13] Schlegel, H.B., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3075.
- [14] Knowles, P.J.; Handy, N.C.; *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3097.