



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**“Estudio mecánico-cuántico de la reacción de alcoholes insaturados  
con el radical hidroxilo: mecanismo y cinética”**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Ajax Pérez Gallegos



TUTOR: Raúl Álvarez Idaboy

AÑO: 2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos.**

Al Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy por ser siempre, además de un maestro, un amigo.

A los doctores miembros del jurado por sus observaciones y comentarios.

Al CONACYT por el apoyo económico para realizar este trabajo (beca 216069).

A DGSCA de la UNAM por el tiempo de supercómputo. Este trabajo fue parcialmente financiado por un proyecto de DGAPA (PAPIIT-IN203808) de la UNAM.

### **Lugar donde se realizó el trabajo de tesis:**

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química (División de Estudios de Posgrado, Edificio B), Universidad Nacional Autónoma de México.

**Sustentante:** Ajax Pérez Gallegos

**Asesor:** Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy

### **Jurado:**

|            |   |                                |
|------------|---|--------------------------------|
| Presidente | Dr. Francisco Miguel Castro Martínez      | Facultad de Química, UNAM      |
| Vocal      | Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González-Bravo | Instituto de Química, UNAM     |
| Vocal      | Dra. Ana María Martínez Vázquez           | Inst. Inv. en Materiales, UNAM |
| Vocal      | Dr. Gabriel Merino                        | Universidad de Guanajuato      |
| Secretario | Dr. Fernando Cortés Guzmán                | Instituto de Química, UNAM     |

*A Margarita, Alejandra y Erik*

# ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| 1. Introducción  | 1  |
| 2. Antecedentes  | 3  |
| 2.1. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs)   | 3  |
| 2.1.1. Procesos de transformación troposférica de los COVs                             | 4  |
| 2.1.2. Impacto de la degradación troposférica de los COVs                              | 6  |
| 2.1.3. COVs oxigenados   | 7  |
| 2.1.4. Presencia de O <sub>3</sub> y formación de radicales hidroxilo en la tropósfera | 9  |
| 2.2. Cinética atmosférica  | 11 |
| 2.2.1. Relaciones de estructura-actividad y mecanismos de reacción                     | 11 |
| 2.2.2. El papel de la química computacional en las ciencias atmosféricas               | 14 |
| 2.3. Alcoholes insaturados   | 16 |
| 2.3.1. Alcohol alílico (2-propen-1-ol)   | 19 |
| 2.3.2. 3-buten-2-ol  | 20 |
| 2.3.3. 2-metil-3-buten-2-ol  | 20 |
| 3. Planteamiento del problema  | 22 |
| 4. Objetivos   | 26 |
| 4.1. Objetivo general  | 26 |
| 4.2. Objetivo químico-computacional  | 26 |
| 4.3. Objetivos particulares  | 26 |
| 5. Metodología computacional   | 28 |
| 5.1. Cinética cuántica: método y superficie  | 28 |
| 5.2. Metodologías propuestas   | 34 |
| 5.3. Detalles computacionales  | 38 |
| 5.4. Datos experimentales  | 41 |
| 5.4.1. El alcohol alílico como molécula de prueba                                      | 44 |
| 5.4.2. Ámbito experimental y metodológico  | 47 |

|   |     |
|---|-----|
| 6. Resultados y discusión   | 49  |
| 6.1. Alcohol alílico  | 49  |
| 6.1.1. Conformaciones estables y su repercusión en el mecanismo de reacción                                 | 49  |
| 6.1.2. Definición del método óptimo   | 55  |
| 6.1.3. Definición del mecanismo   | 69  |
| 6.1.3.1. Geometrías y energías de los estados de transición   | 69  |
| 6.1.3.2. Conformaciones estables de complejos pre-reactivos y productos<br>radicales                        | 88  |
| 6.1.4. Estudio cinético y proporción de productos   | 99  |
| 6.2. 3-buten-2-ol y 2-metil-3-buten-2-ol  | 104 |
| 6.2.1. Geometrías y energías  | 105 |
| 6.2.2. Estudio cinético y proporción de productos   | 134 |
| 7. Conclusiones   | 147 |
| 8. Bibliografía   | 149 |
| Apéndice A: Fundamentos teóricos  | 156 |
| A.1. Métodos Hartree-Fock de campo auto-consistente   | 156 |
| A.1.1. Modelo de Hartree-Fock Restringido   | 157 |
| A.1.2. Modelos de Hartree-Fock Restringido de Capa abierta (ROHF)<br>y de Hartree-Fock No Restringido (UHF) | 162 |
| A.2. Métodos ab initio  | 164 |
| A.2.1. Método de orbitales moleculares (OM) de campo<br>auto-consistente para moléculas poliatómicas        | 165 |
| A.2.2. Método perturbativo Møller-Plesset (MPn)   | 166 |
| A.2.3. Método de cúmulos acoplados (Coupled Cluster)  | 168 |
| A.3. Métodos de funcionales de la densidad  | 169 |
| A.4. Conjuntos de funciones de base   | 172 |
| A.4.1. Formas funcionales   | 173 |
| A.4.2. Simple $\zeta$ , múltiple $\zeta$ , y valencia dividida  | 175 |
| A.4.3. Funciones de polarización  | 176 |

|  |     |
|--|-----|
| A.4.4. Funciones difusas   | 177 |
| A.5. Optimización de geometría                                       | 178 |
| A.5.1. Superficie de energía potencial                               | 178 |
| A.5.2. Métodos para la optimización de la geometría molecular        | 180 |
| A.6. Cinética Química  | 182 |
| A.6.1. Teoría del estado de transición                               | 184 |
| A.6.2. Reacciones con energías de activación aparentemente negativas | 187 |
| A.7. Referencias   | 188 |
| <br>   |     |
| Apéndice B: La atmósfera   | 190 |
| B.1. Estratificación de la atmósfera                                 | 191 |
| B.2. Referencias   | 195 |

# 1. INTRODUCCIÓN

La gran cantidad de publicaciones en el área de la química ambiental demuestra que, en las últimas décadas, ha aumentado la preocupación respecto al medioambiente por parte de la comunidad científica, la cual ha contribuido activamente en el intento por entender los procesos químicos que impactan y modifican nuestro entorno.

Actualmente, existe un gran interés en los altos niveles de compuestos orgánicos volátiles que son emitidos hacia la tropósfera y que se forman en ella, así como en las reacciones que constituyen sus procesos de degradación, los cuales llevan a la producción de una amplia gama de contaminantes secundarios.

En general, se sabe que la principal pérdida troposférica de los compuestos orgánicos volátiles ocurre mediante reacciones de oxidación en fase gas iniciadas por radicales o por fotólisis; sin embargo, el radical hidroxilo es la especie oxidante más abundante en la tropósfera y, por lo tanto, inicia la mayoría de estos procesos de oxidación concatenados. La gran abundancia del radical hidroxilo en la tropósfera se debe a que su principal ciclo de producción implica la reacción de  $O(^1D)$ , producto de la fotólisis del ozono ( $O_3$ ), con agua.

En particular, los alcoholes insaturados son emitidos hacia la atmósfera como los principales contaminantes de un gran número de procesos biogénicos y antropogénicos, ejerciendo, junto con otros compuestos orgánicos volátiles, una influencia preponderante en la química troposférica, siendo especialmente importante su reacción diurna con el radical OH. Por lo tanto, para determinar el impacto de estas especies químicas en la calidad del aire y su destino posterior, se requiere conocer, detalladamente, la cinética y el mecanismo de estos procesos de degradación troposférica.

En los años recientes, se han realizado diferentes estudios experimentales de la oxidación iniciada por radicales OH de los alcoholes insaturados que contienen un enlace C=C terminal, los cuales han demostrado que estas reacciones proceden, principalmente, a través de la adición del radical OH sobre alguno de los átomos de carbono del enlace doble; sin embargo, la dificultad técnica y metodológica que conlleva detectar, caracterizar y cuantificar, especies tan reactivas, además de química y estructuralmente similares, como lo son los productos primarios de estos procesos, así como la imposibilidad de evaluar el impacto real de las reacciones de oxidación secundaria en los rendimientos de los



productos que se obtienen experimentalmente, no permiten hacer conclusiones firmes respecto a la relevancia de los diferentes canales de reacción en el mecanismo y en la velocidad global de estas reacciones; es decir, a partir de los resultados experimentales, no se puede precisar la principal posición de adición, por parte del radical OH, sobre el enlace doble C=C de estos alcoholes insaturados: el C central o el C terminal.

Así, en este trabajo, se presenta el estudio mecánico-cuántico a primeros principios y de la teoría del estado de transición, del mecanismo de oxidación inicial en la atmósfera, en fase gas y con el radical hidroxilo, de tres alcoholes  $\alpha,\beta$ -insaturados con un enlace doble terminal y diferente número de sustituyentes metilo en el carbono alílico: el 2-propen-1-ol (el alcohol alílico), el 3-buten-2-ol, y el 2-metil-3-buten-2-ol.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Los COVs son emitidos hacia la atmósfera desde fuentes antropogénicas y biogénicas (el 90% de las emisiones globales de hidrocarburos son emitidas por fuentes terrestres y marinas), e incluso pueden formarse *in situ* en la atmósfera como productos de las transformaciones (*i.e.* oxidaciones) atmosféricas de otros COVs.<sup>1,2</sup>

A nivel mundial, las emisiones de COVs desde fuentes biogénicas (vegetación principalmente, por lo cual la tasa de emisión desde fuentes biogénicas depende, fundamentalmente, de la temperatura y la intensidad de la luz) son mayores en un factor de ~10 respecto de aquellas provenientes de fuentes antropogénicas, aunque en áreas urbanas normalmente dominan las emisiones antropogénicas: mundialmente, se estima que las emisiones de COVs provenientes de la vegetación alcanzan los 1150 Tg C por año, mientras que las emisiones de COVs debidas a las actividades humanas se aproximan a los 100 Tg C por año.<sup>3</sup>

En general, los principales COVs emitidos hacia la atmósfera incluyen alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos y compuestos oxigenados y/o halogenados. En particular, las emisiones biogénicas están compuestas principalmente por alquenos (isopreno, monoterpenos y sesquiterpenos) y COVs oxigenados (incluyendo 2-metil-3-buten-2-ol, acetona, metanol, *cis*-3-hexen-1-ol, *cis*-3-hexenil acetato y camfor), mientras que las emisiones antropogénicas constan principalmente de componentes y residuos de gasolinas y de productos petroquímicos primarios y secundarios, y son consecuencia de la actividad vehicular, de la explotación de recursos naturales, *i.e.* combustibles fósiles, del funcionamiento de basureros públicos y vertederos industriales, y de la operación de instalaciones industriales, refinerías y petroquímicas.<sup>2</sup>

Por ejemplo, de los 84 Tg C/año de COVs biogénicos que se estima que son emitidos en los EU, 30% corresponden a isopreno, 25% a compuestos terpenoides y 40% a compuestos no terpenoides, COVs oxigenados principalmente; los bosques y campos de agricultura son las principales fuentes de emisión naturales de COVs químicamente activos.<sup>3</sup> Por otro lado, en el aire de las grandes urbes del continente americano, los COVs, sin considerar al metano, presentan la siguiente composición relativa: alcanos, 40-45%; alquenos, 10%,

hidrocarburos aromáticos, 20%; COVs oxigenados, 10-15%; y COVs no identificados 10-20%. Asimismo, las fracciones de alcanos e hidrocarburos aromáticos en estos COVs urbanos, sin considerar el metano, regularmente establecen una composición muy similar a la de la gasolina.<sup>4-6</sup>

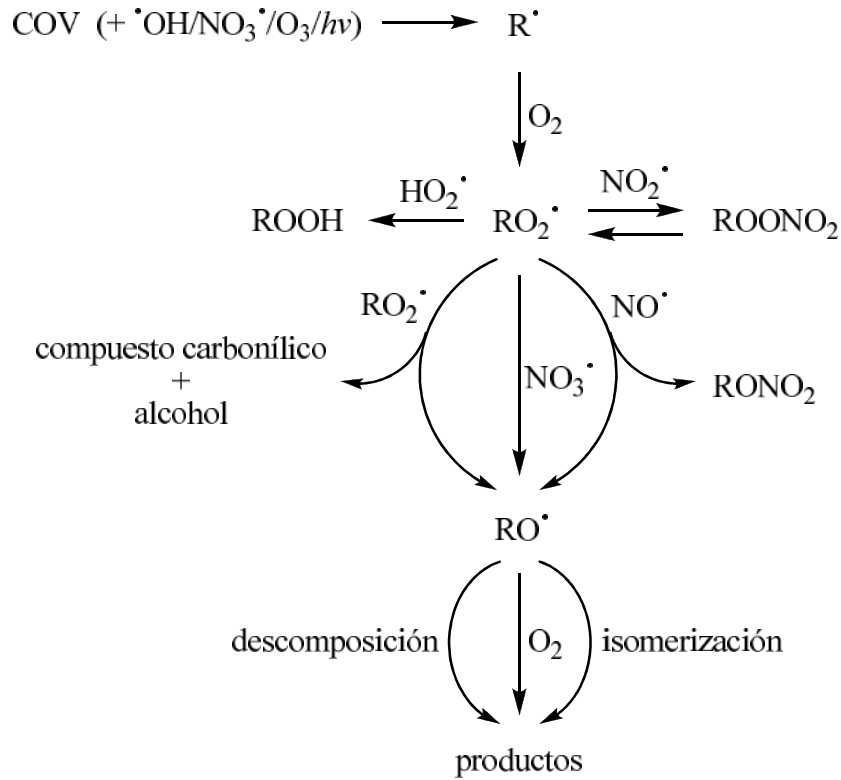
Una característica importante de muchos COVs biogénicos es que su reactividad hacia los principales oxidantes atmosféricos es mayor en comparación con la de los COVs antropogénicos más importantes.<sup>7</sup> Así, en presencia de óxidos de nitrógeno, los cuales se encuentran principalmente en emisiones antropogénicas, los COVs biogénicos pueden actuar como el combustible para la producción fotoquímica de ozono en la tropósfera, lo cual causa efectos adversos en la calidad regional del aire.<sup>8</sup>

Esta relación entre las emisiones de hidrocarburos biogénicos, abundancias relativas y las concentraciones de  $\text{NO}_x$  y ozono en bosques, áreas rurales, zonas costeras y ciudades, se ha estudiado a partir de modelos atmosféricos empíricos –que proponen el cálculo de parámetros numéricos con base en datos cinéticos de los procesos químicos involucrados– y sugiere que, debido al papel de los COVs biogénicos, el control de las emisiones antropogénicas de hidrocarburos podría ser insuficiente para reducir los niveles de ozono tanto en áreas urbanas como rurales.<sup>8</sup> Sin embargo, las emisiones antropogénicas se pueden caracterizar y cuantificar con mayor precisión que las emisiones biogénicas y, aunque están sujetas a las variaciones en el comportamiento y curso de las actividades humanas, el estudio y análisis de su abundancia y mecanismos de reacción resultan muy importantes para determinar el destino atmosférico de los COVs y evaluar su impacto en la química de la tropósfera inferior.<sup>9</sup>

#### *2.1.1. Procesos de transformación troposférica de los compuestos orgánicos volátiles.*

Los COVs emitidos hacia la atmósfera, independientemente de su naturaleza antropogénica o biogénica, experimentan un gran número de procesos físicos y químicos que provocan, respectivamente, su remoción y transformación.

Específicamente, en la tropósfera, los COVs pueden ser removidos mediante la deposición húmeda o seca,<sup>10</sup> mientras que sus procesos de transformación implican fotólisis y las reacciones con el radical hidroxilo (OH, típicamente durante las horas de sol),



**Figura 2.1.** Diagrama de los procesos de degradación troposférica de los COVs.

con el radical nitrato ( $\text{NO}_3$ , durante las horas de la tarde y de la noche), con el ozono ( $\text{O}_3$ , a lo largo de todo el día), y, en zonas costeras, con átomos de Cl (durante las horas de sol).<sup>2,11</sup>

Evidentemente, la reacción inicial dominante, y sus consecuentes reacciones concatenadas, dependen de la naturaleza de cada COV, mientras que la fotólisis es potencialmente importante para compuestos carbonílicos y nitratos orgánicos –y, por lo tanto, para muchos de los productos de reacción de otros COVs– debido a que se requiere que los COVs absorban radiación de longitud de onda mayor que 290 nm, pues la radiación de menor longitud de onda es absorbida por el  $\text{O}_2$  y el  $\text{O}_3$  en la estratósfera.<sup>2</sup>

En general, los procesos de transformación de los COVs que ocurren en la tropósfera se clasifican para su estudio en tres etapas (Figura 2.1): 1) oxidación/degradación primaria, la cual depende de cada COV en específico e involucre su reacción inicial con radicales OH, radicales  $\text{NO}_3$ , átomos de Cl, u  $\text{O}_3$ , pudiendo ocurrir previamente su fotodisociación, pero que, en la mayor parte de los casos, tienen en común el hecho de que dan lugar a la formación de un radical alquilo o alquilo-sustituido (por ejemplo, radicales hidroxialquilos,

nitrooxialquilos [que contienen un grupo  $-\text{ONO}_2$ ], u oxoalquilos [que contienen un grupo carbonilo,  $\text{C}=\text{O}$ ]; 2) oxidación/degradación secundaria, que abarca las reacciones de los respectivos radicales alquilo o alquilo-sustituídos, primero con  $\text{O}_2$ , y después con radicales  $\text{NO}_x$ , o radicales  $\text{HO}_2$ , y cuyos intermediarios clave son, respectivamente, los radicales peroxi-alquilo ( $\text{RO}_2$ ) y los radicales alcoxi-alquilo ( $\text{RO}$ ); y 3) formación de productos neutros: en condiciones troposféricas, la mayor parte de estos radicales reaccionan con  $\text{O}_2$  (que abstrae un átomo de hidrógeno para formar compuestos carbonílicos), se descomponen (a través de la ruptura de uno de los enlaces C-C vecinos a la posición del radical alcoxilo), o experimentan una isomerización unimolecular (que por lo general consiste en la migración 1,5 de un átomo de hidrogeno). El comportamiento de los diferentes radicales alcoxi-alquilo depende, en general, de su estructura y de la posición de los grupos funcionales.<sup>2,4,11,12</sup>

### 2.1.2. *Impacto de la degradación troposférica de los COVs.*

Está bien establecido que la degradación de los COVs en la tropósfera tiene como consecuencia la producción de diversos contaminantes secundarios, tales como ozono, nitratos de peroxiacilos y aerosoles orgánicos, que pueden tener un impacto pernicioso en la salud humana y en el ambiente.<sup>13,14</sup>

La oxidación completa en fase gas de los COVs (*i.e.* hasta dióxido de carbono y agua) ocurre predominantemente, aunque no exclusivamente, mediante mecanismos iniciados por fotólisis y radicales atmosféricos (*v. gr.* radicales OH, radicales  $\text{NO}_3$ , y  $\text{O}_3$ ), y como intermediarios produce monóxido de carbono y un gran número de productos orgánicos oxidados, compuestos carbonílicos principalmente (*i.e.* especies oxigenadas relevantes para la química atmosférica debido a su capacidad para experimentar fotólisis y producir radicales libres), que en cierta proporción pueden estar nitrogenados. Se sabe que estos COVs secundarios que contienen nitrógeno tienen un efecto perjudicial en la salud, pues actúan como carcinógenos y mutágenos. Además, ciertos productos oxidados, particularmente aquellos producidos a partir de COVs grandes y complejos, son suficientemente poco volátiles como para promover la formación y crecimientos de aerosoles.<sup>15</sup>

Sin embargo, la generación de ozono como producto secundario de la oxidación de los COVs en presencia de óxidos de nitrógeno, tiene una importancia particular, pues la concentración de ozono cerca de la superficie terrestre tiene efectos adversos en la salud del género humano y otras especies animales, en la vegetación y en materiales no biológicos de uso común, amén de que es un gas invernadero que promueve la oxidación de gases traza, ya sea directamente o como un precursor de radicales libres. De hecho, las estrategias modernas para el control de emisiones de COVs todavía se delinearán con base en la contribución individual de cada compuesto a la formación fotoquímica de ozono.<sup>16</sup>

En seres humanos, la exposición al ozono causa irritación de las mucosas, enfermedades respiratorias y reducción de la resistencia a las infecciones. Se indica que los primeros efectos sobre el hombre aparecen cuando su concentración alcanza 0.10 ppm. Para proteger a la población de la contaminación por ozono, se han establecido estándares que especifican distintos límites, desde 0.060 ppm, para 1 hora de exposición, hasta 0.120 ppm, que no deben excederse más de un día por año. Las plantas son aún más sensibles, y pueden observarse daños en algunas especies a concentraciones de 0.04 ppm; el daño en la vegetación se manifiesta por un deterioro visible en las hojas y reducción en el crecimiento, floración y cosechas. El elevado nivel de ozono en algunas áreas rurales ha sido el responsable de pérdidas cuantiosas en cosechas y del daño observado en florestas de Europa y Estados Unidos.<sup>17</sup>

La acción sobre la salud humana y la vegetación continúan siendo objeto de una intensa investigación, pero también es de gran importancia práctica y económica la acción del ozono sobre materiales susceptibles al deterioro por oxidación, entre los que se incluyen elastómeros, como caucho natural y ciertos polímeros sintéticos, fibras textiles, colorantes y en menor extensión, las pinturas. Estos efectos han sido muy estudiados, y se utilizan diversos antioxidantes u otros medios de protección para reducir la velocidad y magnitud del ataque.<sup>17</sup>

### 2.1.3. *COVs oxigenados.*

Evidentemente, la contribución individual de los COVs a la formación de contaminantes secundarios específicos varía de un compuesto a otro, en virtud de las diferencias en cuanto a estructura y reactividad, pues son estos factores los que influyen en la trayectoria precisa

y velocidad de su oxidación (*i.e.* el mecanismo de degradación). En este sentido, diferentes estudios de campo indican que los COVs oxigenados (*e.g.* especies alifáticas, insaturadas y aromáticas de aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres, ésteres y ácidos orgánicos) son un componente mayoritario de los gases traza que se encuentran en la tropósfera,<sup>18</sup> pues son emitidos directamente hacia la atmósfera por numerosas especies vegetales y como consecuencia de su uso como materias primas, disolventes y aditivos de combustibles, además de que se forman a partir de la oxidación troposférica de todos los hidrocarburos.

Es importante señalar que en la actualidad, se acepta que, debido a su toxicidad y a que favorecen la formación de oxidantes en la tropósfera, es inevitable dejar de utilizar, respectivamente, disolventes aromáticos y halogenados, sustituyéndolos por disolventes oxigenados. Entonces, debido a sus abundantes y cuantitativas fuentes de emisión hasta ahora reportadas, se puede conjeturar que los COVs oxigenados tendrán un papel cada vez más importante en la actividad y capacidad oxidante de la tropósfera, tanto a nivel regional como a escala global.<sup>16</sup>

En la literatura, se puede consultar una cantidad importante de datos cinéticos y mecanísticos de la oxidación en fase gas de COVs oxigenados (*e.g.* alcoholes, éteres, compuestos carbonílicos y ésteres), que ponen en evidencia que la oxidación de las especies saturadas inicia, en gran medida, mediante su reacción con radicales hidroxilo.<sup>19,20</sup> Sin embargo, los procesos de oxidación troposférica de compuestos oxigenados polifuncionales no se ha caracterizado correctamente.

Así, a pesar de que los hidrocarburos insaturados son de los COVs biogénicos más emitidos hacia la atmósfera (*e.g.* isopreno, mono- y sesquiterpenos), las tasas de emisión y de degradación troposférica de COVs oxigenados insaturados son poco precisas, pues las emisiones de estos compuestos son inducidas por factores de estrés vegetal propios de los diferentes ecosistemas y pueden iniciar su proceso de oxidación a partir de su reacción con radicales hidroxilo, radicales nitrato y ozono. Estimados globales de emisiones biogénicas inducidas por dichos factores, sugieren que de la emisión total de COVs oxigenados en las cuencas atmosféricas urbanas, de una quinta parte (promedio anual) a una tercera parte (temporada de crecimiento) corresponde a la oxidación de ácidos grasos que ocurre durante el crecimiento y regeneración de hojas y hierba en áreas verdes, bosques y tierras de agricultura; también se ha demostrado que las altas concentraciones de ozono

troposférico, características de las grandes urbes industrializadas, estimulan la producción de COVs oxigenados.<sup>21</sup>

Es importante señalar que las rutas de oxidación troposférica de la mayoría de los COVs oxigenados tienen rendimientos significativos de acetona, uno de los compuestos oxigenados más abundantes en la atmósfera remota.<sup>22,23</sup> Las principales rutas de transformación de la 2-propanona son la fotólisis y la reacción con el radical OH,<sup>22</sup> y se estima que su tiempo de vida promedio es de aproximadamente 16 días.<sup>23</sup> En general, se considera que la acetona tiene una gran importancia en la atmósfera puesto que actúa como precursor del nitrato de peroxiacilo (PAN),<sup>23</sup> y se ha demostrado que su fotólisis en la tropósfera superior es la fuente principal de radicales HO<sub>x</sub> (radicales OH + HO<sub>2</sub>) cuando la concentración de agua es menor a 100 ppmv.<sup>24,25</sup> Se cree que las emisiones totales de acetona (tanto antropogénicas como biogénicas), actualmente, pueden superar con creces los 60 Tg/año.<sup>22</sup>

#### 2.1.4. Presencia de O<sub>3</sub> y formación de radicales hidroxilo en la tropósfera.

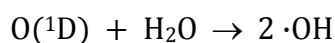
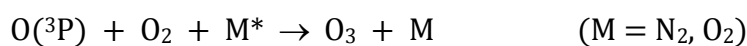
El oxígeno molecular, O<sub>2</sub>, y el ozono, O<sub>3</sub>, presentes en la estratósfera absorben la radiación ultravioleta (longitud de onda menor a 290 nm), y, por consiguiente, a través de la capa de ozono estratosférico sólo se transmite, hacia la tropósfera, radiación solar de longitud de onda mayor de 290 nm. Evidentemente, cualquier disminución del ozono estratosférico permite que se transmita radiación de menor longitud de onda, lo cual puede aumentar la velocidad de los procesos de fotodisociación troposféricos, cuyos efectos en la química atmosférica todavía no se comprenden totalmente.<sup>11,26,27</sup>

De igual manera, debido a la variabilidad en la alta concentración de O<sub>3</sub> en la capa de ozono estratosférica, se presentan corrientes de difusión (conocidas como *eddys*) que establecen un transporte de O<sub>3</sub> desde la estratósfera hacia la tropósfera, aunque el O<sub>3</sub> también se puede formar fotoquímicamente en la tropósfera como consecuencia de la interacción de COVs y óxidos de nitrógeno (NO + NO<sub>2</sub>; NO<sub>x</sub>) en presencia de luz solar. Estas fuentes de O<sub>3</sub> troposférico son equilibradas mediante la destrucción fotoquímica del ozono *in situ* de la tropósfera y mediante la deposición seca sobre la superficie de la Tierra. Así, el resultado global de estos procesos es la presencia de ozono a través de toda la tropósfera (*v. gr.* en zonas remotas, supuestamente limpias, los niveles de ozono a nivel del suelo se



encuentran en el intervalo de 10-40 ppbv, mientras que en zonas urbanas contaminadas, por lo general, estos niveles superan las 100 ppbv).<sup>4</sup>

Atmosféricamente, la presencia de niveles relativamente bajos de O<sub>3</sub> en la tropósfera es importante debido a que la fotólisis del ozono ocurre a longitudes de onda mayores de 290 nm, las cuales son características de la radiación que se transmite hacia la tropósfera a través de la capa de ozono estratosférica, y, por lo tanto, se forma O(<sup>1</sup>D), *i.e.* el átomo de oxígeno excitado. Después, los átomos de O(<sup>1</sup>D) son desactivados hasta oxígeno en estado basal, *i.e.* átomos de O(<sup>3</sup>P), o reaccionan con vapor de agua para generar radicales OH.



Por lo tanto, la fotólisis del ozono, O<sub>3</sub>, en presencia de vapor de agua es la principal fuente troposférica de radicales OH, especialmente en la tropósfera inferior, cuya composición química supone una alta fracción de vapor de agua (a 298 K y presión atmosférica con 50% de humedad relativa, se produce, aproximadamente, un radical OH por cinco átomos de O(<sup>1</sup>D) formados). Otras fuentes de radicales OH en la tropósfera incluyen la fotólisis del ácido nitroso (HONO), la fotólisis del formaldehído y otros carbonilos en presencia de NO, y las reacciones en fase luminosa y oscura (*i.e.* nocturnas) del O<sub>3</sub> con alquenos.<sup>11</sup>

De esta manera, el radical hidroxilo es la especie radical más abundante y reactiva en la tropósfera, y sus reacciones pueden considerarse como los procesos fundamentales de la química atmosférica, puesto que representan el inicio de las principales rutas de degradación troposférica de compuestos orgánicos alifáticos, insaturados y/o oxigenados, así como de los clorofluorocarbonos (CFCs) y de los haloalcanos que no contienen átomos de H. Estudios recientes, en los que se han utilizado técnicas espectroscópicas directas y métodos analíticos relativos, permiten establecer que la concentración de radicales

hidroxilo durante el día,  $[\cdot\text{OH}]_{12\text{h/día}}$ , varía, dependiendo de la hora, el clima y la época del año, entre  $10^6$  y  $10^7$  molécula  $\text{cm}^{-3}$ .<sup>4</sup>

De hecho, los tiempos de vida atmosféricos de los diferentes COVS emitidos hacia la tropósfera inferior generalmente dependen de las velocidades a las cuales éstos reaccionan con el radical OH. Consiguientemente, mediciones exactas de las constantes de velocidad de reacción del radical OH con sustratos atmosféricamente relevantes, y el desarrollo de métodos que permitan predecir con gran precisión dichos valores y los mecanismos involucrados a partir de estrategias teóricas y/o empíricas, son vitales para modelar el curso de las transformaciones atmosféricas, generar bases de datos cinéticos a partir de las cuales implementar evaluaciones ambientales, y predecir la cinética de muchas reacciones químicas que no se pueden estudiar experimentalmente.<sup>28</sup>

## 2.2. Cinética atmosférica.

En años recientes, numerosos avances tecnológicos en diferentes áreas del conocimiento han permitido obtener datos cinéticos relevantes a la oxidación de diferentes COVs, dando luz a algunos aspectos importantes de la química troposférica de los compuestos orgánicos.

La cinética y productos de las reacciones en fase gas de los COVs con radicales OH, radicales  $\text{NO}_3$  y  $\text{O}_3$ , se estudia mediante diferentes métodos experimentales (absolutos y relativos) y técnicas analíticas (PLP-LIP, UV-Vis, FT-IR, CG-MS),<sup>13,14</sup> que han sido sujetos, a lo largo de la última década, a exhaustivas revisiones y continuas evaluaciones por parte de la NASA y la IUPAC, con objeto de asegurar la confiabilidad de los resultados.<sup>29,30</sup> De esta manera, se pueden consultar las constantes de velocidad, su dependencia con la temperatura (i.e. ecuaciones de Arrhenius,  $Ae^{-B/N}$ , y de tres parámetros,  $AT^n e^{-B/N}$  considerando, por lo general,  $n = 2$ ) y los productos de reacción, de una gran variedad de COVs con diferentes especies oxidantes atmosféricas, lo cual se ha traducido en importantes bases de datos cinéticos, de productos y mecanísticos, con respecto a la química atmosférica de estas especies orgánicas.<sup>2,4,19,20,31,32</sup>

### 2.2.1. Relaciones de estructura-actividad y mecanismos de reacción.

El análisis de las bases de datos cinéticos, en continuo crecimiento, ha hecho posible el desarrollo y perfeccionamiento de relaciones de estructura-reactividad que se

fundamentan en los productos y mecanismos de los diferentes canales de oxidación de muchos COVs, lo cual, a su vez, ha hecho posible el entender, interpretar y/o predecir, cualitativa y, en algunos casos, semi-cuantitativa o incluso cuantitativamente, la compleja química de estas especies bajo condiciones troposféricas. Es decir, estas relaciones, además de que se usan para determinar los tiempos de vida troposféricos y los productos de la oxidación inicial de los COVs, también se pueden utilizar para definir una serie de reglas o lineamientos que posibilitan la construcción de esquemas de degradación atmosférica, en los cuales se puede describir la formación de contaminantes fotoquímicos secundarios, de gran importancia en los modelos actuales de la calidad del aire en zonas rurales y urbanas.<sup>9,15,16,33</sup>

Los esquemas resultantes incorporan, dependiendo de los grupos reactivos presentes en los COVs, diferencias de reactividad y una serie de reacciones esenciales como inicio de su proceso de degradación y de los productos orgánicos oxidados; además, consideran la influencia en la velocidad de las reacciones primarias y secundarias, tanto de las diferencias estructurales entre reactivos y productos, como de la reactividad de los intermediarios radicales, especies, éstas últimas, clave en la evaluación del impacto atmosférico global de los compuestos orgánicos, pues muchos generan los mismos productos finales. Consecuentemente, los protocolos que de esta metodología puedan proponerse, se estiman particularmente apropiados para valorar y comparar la formación de especies oxidantes (*e.g.* ozono) a partir de la degradación de COVs,<sup>15</sup>

Sin embargo, no se obtienen los mismos resultados satisfactorios cuando se implementa esta metodología para proponer los mecanismos de oxidación específicos de diferentes COVs, especialmente aquellos insaturados y/o multifuncionales (*i.e.* con dos o más grupos funcionales presentes).<sup>16</sup> Así, mientras la cinética de las reacciones en fase gas de COVs biogénicos y antropogénicos con los radicales atmosféricos (*i.e.* radicales OH, radicales NO<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>) se conoce y entiende razonablemente bien, los productos formados a partir de estas reacciones y los mecanismos de reacción detallados no se pueden definir con veracidad.<sup>4</sup> Esto se debe, tal y como señala Atkinson, a la carencia de métodos analíticos y estándares que permitan la identificación y cuantificación de los lábiles radicales intermediarios y productos multifuncionales que se forman a partir del proceso inicial de oxidación de cada COV.<sup>11,12</sup>

Es decir, para proponer los mecanismos de degradación y el destino atmosférico de los COVs y de los productos de su oxidación inicial (*i.e.* de sus productos primarios), a partir de observaciones experimentales, además de llevar a cabo la caracterización del producto de cada uno de los procesos que constituyen la reacción global bajo estudio, se debe de determinar también su rendimiento. Entonces, a partir de la contribución parcial de cada proceso, se podría precisar cuáles son los canales del mecanismo de reacción y cuál es su contribución a la constante de velocidad global.

Evidentemente, e independientemente de los exigentes requerimientos técnicos y analíticos de los experimentos cinéticos de reacciones bimoleculares, así como de la caracterización de intermediarios inestables y productos en complejas mezclas de reacción en fase gas, para asegurar la precisión en las observaciones y resultados, se debe de impedir que se presenten reacciones secundarias en el sistema de reacción, de manera tal que la velocidad y productos de estos procesos secundarios no supongan un artefacto en el método; o bien, se deben de determinar, preferiblemente a partir de técnicas de velocidad absoluta, las constantes de velocidad de las reacciones de oxidación secundaria, de descomposición y/o de isomerización, que experimenten los radicales peroxilo y alcoxilo producidos a partir de las oxidaciones primarias de los COVs (quedaría por revisar si, tales datos, por el momento todavía muy limitados, son suficientemente precisos y/o extensos, para sustituir las relaciones de constantes de velocidad de las reacciones secundarias, de descomposición y de isomerización, obtenidas a partir de los estudios experimentales de productos conducidos bajo condiciones de temperatura y presión atmosféricas).<sup>2</sup>

En este sentido, Atkinson y Arey señalan que los datos de productos para las reacciones atmosféricamente importantes de los COVs se deben de obtener en intervalos de presión y temperatura representativos de las condiciones troposféricas ( $\sim 100\text{--}760$  Torr y  $\sim 210\text{--}300$  K, respectivamente), lo cual requiere de avances en las técnicas analíticas utilizadas para identificar y cuantificar especies muy reactivas, a partir de mezclas de reacción complejas debido a la semejanza de los compuestos presentes en ellas; además, señalan que dichos métodos analíticos deben minimizar las potenciales pérdidas de muestra y/o reacciones en la muestra (*v. gr.* ciclación, isomerización, o descomposición) durante cualquier procedimiento de toma de muestras.<sup>2</sup>

Desafortunadamente, cumplir y satisfacer cualquiera de estos objetivos y necesidades experimentales ha resultado, hasta el momento, extraordinariamente difícil, y sólo se ha logrado para unos cuantos procesos atmosféricos, constituidos por reacciones excepcionalmente simples y limpias: en general, se debe de identificar y cuantificar, paralelamente y en tiempos muy cortos, especies hasta ahora difíciles de detectar de forma individual, incluso mediante los métodos analíticos más avanzados, *e.g.* hidroxicarbonilos, dicarbonilos insaturados, dicarbonilos di-insaturados, y epoxicarbonilos insaturados.<sup>11</sup>

Es debido, precisamente, a estas limitaciones experimentales, por lo cual, en los mecanismos de reacción que se proponen a partir del análisis de productos y de las relaciones de estructura-actividad, se deben incorporar simplificaciones y, en muchos casos, suposiciones *a priori*, diseñadas exclusivamente para limitar el número de canales de reacción en cada proceso;<sup>15</sup> inevitablemente, la consecuencia más importante de estas estrategias o aproximaciones empíricas es la pérdida de características esenciales de la química de los COVs con los radicales atmosféricos, especialmente de aquellos COVs con más de un tipo de enlace entre heteroátomos –*i.e.* con diferentes grupos funcionales en su estructura.

Esta imprecisión química (que se presenta como consecuencia de que, en el análisis de los datos cinéticos y de productos que se debe llevar a cabo para formular las relaciones de estructura-actividad, se generaliza excesivamente la reactividad de los COVs ante las especies radicales atmosféricas) provoca que se sobrestime la contribución parcial de ciertos canales a la velocidad total de la reacción y, sobre todo, condiciona el resultado del mecanismo a los parámetros y/o lineamientos impuestos en la propia metodología, obviando importantes características y factores dinámicos específicos de los sistemas reactivos, los cuales pueden regir la regioselectividad y estereoselectividad de los mecanismo de reacción de estos procesos.

### 2.2.2. *El papel de la química computacional en las ciencias atmosféricas.*

A finales de los años setenta, apareció un nuevo campo del conocimiento orientado al diseño de moléculas asistido por computadora: la química computacional. Esta disciplina fue impulsada por las principales compañías farmacéuticas del mundo interesadas en la química medicinal y por el vertiginoso desarrollo del cómputo. De éste modo, una

revolución similar a la industrial del siglo XIX, la revolución computacional, iniciaba su impacto en la química, modificando uno de los dogmas centrales de esta disciplina científica, aquel que se fundamentaba en la idea de que para obtener conocimiento químico, había que realizar experimentos. Hoy en día, la predicción y comprobación teórica de propiedades químicas rivaliza con determinaciones experimentales.<sup>34</sup>

La definición de química computacional puede parecer arbitraria y subjetiva por lo que es necesario proponer una muy general: la disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación en química que se benefician con la aplicación de las computadoras.<sup>35</sup> Ésta definición incluye desde la utilización del cómputo para controlar un espectrómetro de resonancia magnética nuclear o un espectrofotómetro de infrarrojo hasta el manejo de bancos de información, pasando desde luego por las aplicaciones que impactan la descripción de la estructura de moléculas. En un sentido más restrictivo, el núcleo de la química computacional implica el uso de modelos matemáticos para la predicción de propiedades químicas y físicas de compuestos empleando computadoras.<sup>34</sup>

En los últimos treinta años, los métodos de cálculo mecánico-cuánticos han sido utilizados para el estudio de diferentes problemas de interés físico, químico, biológico o puramente teórico. La gran utilidad de estos métodos radica, esencialmente, en que hacen posible abordar circunstancias que pueden ser inaccesibles experimentalmente, ya sea por la propia naturaleza de los sistemas a estudiar, o por su alto costo material, tecnológico y humano.

Por lo tanto, considerando el gran número de COVs emitidos hacia la atmósfera, o producidos *in situ* a partir de otros COVs, así como los alcances y limitaciones de los métodos experimentales y estrategias empíricas que se utilizan para estudiar los mecanismos de reacción de sus procesos de degradación,<sup>2,15,16</sup> es necesario desarrollar y probar métodos químico-cuánticos a partir de los cuales sea posible describir, con detalle, los mecanismos de reacción de COVs con radicales libres atmosféricos.

La trascendencia de los métodos químico-cuánticos y los cálculos teóricos en la química atmosférica queda de manifiesto en lo señalado por Atkinson,<sup>2</sup> respecto a que las futuras investigaciones en la química atmosférica deben ser multidisciplinarias, es decir, deben de plantearse a partir de estrategias que combinen estudios experimentales (que requieren el desarrollo y mejoramiento de métodos analíticos) y teóricos, de la cinética, productos y

mecanismo de las reacciones de oxidación en fase gas de los COVs. Se puede agregar que los resultados mecanísticos obtenidos a partir de estas estrategias, permitirán revisar y evaluar las conclusiones respecto a la química que los COVs experimentan en la atmósfera, formuladas con base en los datos cinéticos actuales, así como las relaciones de estructura-actividad en los que se fundan los esquemas, hasta ahora propuestos, de la degradación troposférica de dichos compuestos orgánicos y sus productos oxidados.

Es decir, el conocimiento detallado de la cinética, productos y mecanismos de las reacciones troposféricas de los COVs, hará posible el incorporar mecanismos químicos más precisos en los modelos atmosféricos para la calidad del aire y el clima en zonas urbanas, industriales y rurales, lo cual se traducirá en estimados menos empíricos de la reactividad de los compuestos orgánicos y de su impacto en la atmósfera.

Además, aunque por lo general no se toma en cuenta, mecanismos químicos detallados para la oxidación troposférica de los COVs son de gran utilidad para interpretar mediciones atmosféricas ambientales y para evaluar modelos de química atmosférica computacionales.<sup>11</sup> En particular, cumplir con esta necesidad metodológica, será trascendental para el caso de los COVs oxigenados y/o insaturados, pues, además de ser emitidos directamente hacia la atmósfera desde fuentes biogénicas y antropogénicas, por lo general son especies intermediarias clave en la degradación atmosférica de otros COVs.<sup>16</sup>

### **2.3. Alcoholes insaturados.**

Los alcoholes son componentes importantes de las complejas mezclas troposféricas de COVs oxigenados: los alcoholes saturados se utilizan principalmente como disolventes industriales y aditivos de combustibles,<sup>36</sup> mientras que los alcoholes insaturados son emitidos hacia la atmósfera como contaminantes primarios desde diferentes fuentes biogénicas y antropogénicas.<sup>37-40</sup>

Los datos cinéticos disponibles, respecto a la oxidación en fase gas de los alcoholes insaturados, muestran que dichas especies reaccionan rápidamente con las principales especies oxidantes atmosféricas, contribuyendo a la formación de contaminantes cerca de las fuentes de emisión. En la tropósfera, los alcoholes insaturados –tal y como ocurre en general con los compuestos insaturados– se oxidan rápidamente a través de rutas iniciadas por sus reacciones en fase gas con radicales OH, radicales NO<sub>3</sub> y, en menor medida, con O<sub>3</sub>,

formando contaminantes secundarios; se ha comprobado que la fotólisis es un proceso de degradación menor.<sup>9,41-45</sup> También se ha observado que la oxidación en fase gas de alcoholes insaturados genera aerosoles orgánicos secundarios.<sup>46</sup>

Durante las horas de luz solar, son las reacciones con el radical hidroxilo las que regulan estos procesos de degradación troposférica (su concentración y la velocidad de las reacciones son mayores que las de las otras especies radicales atmosféricas), mientras que por la noche lo hacen principalmente las reacciones con el radical nitrato, NO<sub>3</sub>, el cual se forma mediante la reacción de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>.

El radical NO<sub>3</sub>, debido a su fuerte coeficiente de absorción en el visible, rápidamente experimenta fotólisis con la radiación solar, pero por la noche se acumula y establece el siguiente equilibrio: NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Durante la noche, el O<sub>3</sub> continúa estando presente en la tropósfera y, por tanto, podría competir con los radicales NO<sub>3</sub> en las reacciones con los compuestos insaturados; sin embargo, aunque las concentraciones de radicales NO<sub>3</sub> siempre son mucho menores que las del O<sub>3</sub>, los radicales nitrato reaccionan mucho más rápido con la mayoría de sustancias que su precursor, el O<sub>3</sub>, de tal manera que la reacción con radicales NO<sub>3</sub> siempre es más importante que la ozonólisis.<sup>47</sup>

Bajo condiciones troposféricas, las reacciones de oxidación de los alcoholes insaturados son relevantes a la química atmosférica debido a que, en general, producen compuestos carbonílicos (cetonas y aldehídos principalmente) y, en presencia de óxidos de nitrógeno, nitratos de peroxiacilos. Los compuestos carbonílicos, además de que aceleran los procesos de oxidación e incrementan la producción fotoquímica de ozono troposférico, muestran una absorción en la región de 220-370 nm, la cual puede provocar su fotodisociación y la consecuente generación de radicales HO<sub>x</sub> y radicales orgánicos, muy nocivos tanto en la tropósfera inferior como en la superior. Los nitratos de peroxiacilos son fitotóxicos y juegan un papel muy importante en el transporte de nitrógeno muy reactivo y en la producción de ozono y radicales HO<sub>x</sub>.<sup>47-53</sup>

Por otra parte, mediciones recientes de la concentración de radicales OH en la atmósfera son generalmente menores que las predichas por la mayoría de los modelos fotoquímicos, con algunas mediciones siendo incluso mayores.<sup>54-59</sup> Estas discrepancias entre las concentraciones de radicales OH medidas y modeladas, sugieren que el conocimiento actual de los mecanismos de pérdida y formación de radicales OH es insuficiente. La gran



abundancia y reactividad de los COVs oxigenado en ciertas regiones de la atmósfera son una importante fuente de pérdida troposférica de radicales OH.<sup>60</sup> Por lo tanto, un conocimiento riguroso de la cinética y del mecanismo de la oxidación iniciada por radicales OH de los compuestos orgánicos oxigenados, es indispensable para mejorar la exactitud de los modelos químicos atmosféricos.

Por lo tanto, para poder calcular el impacto de la oxidación atmosférica de los alcoholes insaturados en la calidad del aire, se requiere una comprensión detallada de la cinética y mecanismos de su degradación troposférica, y por el momento, a pesar de sus altas tasas de emisión registradas –potencialmente superiores y claramente en aumento– y gran reactividad atmosférica, la información disponible para evaluar el destino atmosférico de estas especies es insuficiente.<sup>28</sup>

Para los alcoholes insaturados, y prácticamente para todos los compuestos insaturados, hay dos canales de reacción básicos con los radicales OH, a partir de los cuales ocurre su degradación atmosférica diurna: (1) la adición a los enlaces dobles C=C (lo mismo puede ocurrir con los radicales NO<sub>3</sub> y el O<sub>3</sub>, pero durante la noche) y (2) la abstracción de átomos de hidrógeno de los enlaces C-H (este canal de abstracción de hidrógeno también es importante para los procesos de degradación con los radicales NO<sub>3</sub>, no así para el O<sub>3</sub>, que únicamente reacciona mediante la adición a los enlaces C=C); la abstracción de átomos de H de los enlaces O-H, si se presenta, lo hace en un grado mucho menor.<sup>4,28,33</sup>

En general, se considera que para aquellos COVs con enlaces dobles C=C, la adición de los radicales OH a los carbonos insaturados domina sobre la abstracción de átomos de H por parte de dichos radicales, y lleva a la formación de radicales hidroxi-alquilo sustituidos (para los radicales NO<sub>3</sub> se espera el mismo comportamiento, formándose, en este caso, radicales nitrooxi-alquilo sustituidos).

Por otra parte, la abstracción de átomos de H por parte de los radicales OH (y radicales NO<sub>3</sub>) ocurre a partir de diferentes enlaces C-H en alcanos, éteres, alcoholes, carbonilos y esteroides, y se le asocia una importancia menor para el isopreno, monoterpenos, sesquiterpenos (todos COVs insaturados biogénicos), así como para alcoholes, éteres, esteroides y cetonas insaturados (*i.e.* que contienen enlaces dobles C=C), aunque es sumamente importante para aldehídos insaturados; estas reacciones llevan a la formación de radicales alquilo o alquilo sustituidos.<sup>2,4</sup>

En los años recientes, se han realizado diferentes estudios experimentales de la oxidación iniciada por radicales OH de los alcoholes insaturados,<sup>42,45,47-49,51-53,61-67</sup> los cuales han demostrado que estas reacciones proceden, principalmente, a través de la adición del radical OH sobre alguno de los átomos de carbono del enlace doble C=C; sin embargo, la dificultad técnica y metodológica que conlleva detectar, caracterizar/identificar y cuantificar, especies tan reactivas, además de química y estructuralmente similares, como los son los productos primarios de estos procesos, así como la imposibilidad de evaluar el impacto real de las reacciones de oxidación secundaria en los rendimientos de los productos que se obtienen experimentalmente, no permiten hacer conclusiones firmes respecto a la relevancia de los diferentes canales de reacción en el mecanismo propuesto y en la velocidad global de estas reacciones.

Es decir, a partir de los resultados experimentales, no se puede concretar la principal posición de adición, por parte del radical OH, al enlace doble C=C de los alcoholes insaturados: el C central o el C terminal. Además, el estudio del mecanismo completo, incluyendo todos los canales de adición y de abstracción, contribuye al conocimiento de los aspectos esenciales de las reacciones químicas, así como de los factores dinámicos que rigen su particular regioselectividad y estereoselectividad.

Es por esto que en este trabajo, se presenta el estudio mecánico-cuántico a primeros principios y con base en la teoría del estado de transición, del mecanismo de oxidación inicial en la atmósfera, *i.e.* en fase gas y con el radical hidroxilo, de 3 alcoholes  $\alpha,\beta$ -insaturados con diferente número de sustituyentes metilo en el carbono alílico: el alcohol alílico (2-propen-1-ol), el 3-buten-2-ol, y el 2-metil-3-buten-2-ol ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ , respectivamente).

### 2.3.1. Alcohol alílico (2-propen-1-ol).

El 2-propen-1-ol (o alcohol alílico,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OH})$ ), es el alcohol insaturado más simple, y en las últimas dos décadas se ha posicionado como un químico de gran volumen industrial, con una producción anual superior a las 500 toneladas tan sólo en los Estados Unidos. Tiene un gran número de aplicaciones industriales, especialmente como intermediario en la producción de muchos productos químicos, farmacéuticos y materiales plásticos y resistentes al fuego, y también se utiliza como nematocida, fungicida y

preservativo; sus principales fuentes de emisión hacia la atmósfera son la industria farmacéutica, de grasas y ceras, de esteres alílicos, de materiales plásticos y perfumes.<sup>40,63</sup>

La reacción del radical OH con el alcohol alílico se ha examinado en cinco estudios cinéticos (a partir de métodos absolutos y métodos relativos) y de productos,<sup>42,51,61-63</sup> investigándose sólo en uno de ellos su dependencia respecto de la temperatura (en el intervalo de 231-373 K).<sup>63</sup>

### 2.3.2. 3-buten-2-ol.

El 3-buten-2-ol (3B2O,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ) es una importante materia prima en la síntesis de polímeros, cuya tasa de emisión e impacto atmosférico no se ha estudiado apropiadamente, ni *in situ* ni mediante estudios de laboratorio. Sólo Papagni *et al.*<sup>42</sup> reportan el estudio cinético de su reacción con el radical OH, utilizando un método relativo para medir su constante de velocidad a  $296 \pm 2$  K, y análisis GC-MS para investigar la formación de productos que deben de formarse después de la abstracción inicial del átomo de H de su enlace C-H alílico; no hay información respecto a la naturaleza y rendimiento de los productos finales de la adición del radical OH al enlace doble C=C.

### 2.3.3. 2-metil-3-buten-2-ol.

De los cientos de COVs diferentes que se han identificado, un alcohol insaturado C<sub>5</sub> de origen biogénico y estructuralmente similar al isopreno (2-metil-1,3-butadieno), el 2-metil-3-buten-2-ol (MBO232,  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ), ha sido señalado en la literatura como una especie oxigenada muy abundante en la atmósfera,<sup>37,38</sup> con una tasa de emisión establecida por Guenther *et al.*<sup>39</sup> en su inventario de emisiones en América del Norte, de 3.2 Tg C/año. Dos compuestos estructuralmente similares al MBO232, el 3-metil-3-buten-1-ol ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) y el 3-metil-2-buten-1-ol ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ), también son emitidos hacia la atmósfera por fuentes biogénicas.<sup>68</sup>

Aparentemente, el 2-metil-3-buten-2-ol es emitido en grandes cantidades hacia la atmósfera por ciertas especies de pinos, especialmente aquellas nativas de América del Norte, donde se han llevado a cabo los estudios más importantes de caracterización y cuantificación de emisiones biogénicas en muestras ambientales.<sup>69</sup> Desafortunadamente, hasta el momento no hay datos disponibles de las tasas de emisión del 2-metil-3-buten-2-ol

en otros lugares en el mundo que no sean E.U. y Canadá, aunque se ha podido detectar en muestras tomadas en áreas remotas, tales como las faldas del Monte Everest y los bosques de Noruega.<sup>70</sup>

Diferentes estudios indican que la concentración atmosférica de 2-metil-3-buten-2-ol, durante las horas de sol y en zonas cercanas a bosques de coníferas, varía entre 2 y 3 ppbv, una concentración que es 5-8 veces mayor que la del isopreno (el COV con la mayor tasa de emisión biogénica a nivel mundial).<sup>37</sup> Es decir, el 2-metil-3-buten-2-ol muestra un fuerte patrón de emisión diurno dependiente de la intensidad de la luz incidente y la temperatura (característico de las emisiones desde fuentes vegetales), con un rápido aumento de su concentración después del amanecer y una rápida disminución luego del atardecer. Se espera encontrarlo cada vez a mayores concentraciones en ciertas regiones de la atmósfera, debido a que el proceso bioquímico de su producción en las plantas es similar al del isopreno, pudiendo llegar a ejercer una influencia importante en la química atmosférica a nivel local y regional.<sup>39</sup>

Hasta agosto de 2009, se han publicado varias mediciones de la constante de velocidad de la reacción del 2-metil-3-buten-2-ol con el radical OH,<sup>47-49,53,64-67</sup> bajo una gran gama de condiciones experimentales y con diversas técnicas analítica para la identificación, el monitoreo y la cuantificación de reactivos y productos. Carrasco *et al.*<sup>53</sup> incluso reportan resultados obtenidos a partir de experimentos en sondas atmosféricas. Sólo en dos de estos trabajos se estudia la dependencia de la constante de velocidad respecto de la temperatura, y en ambos casos se reporta a bajas presiones.<sup>64,67</sup>

### 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Tal y como han señalado diferentes autores,<sup>71,72</sup> la proporción entre los productos de reacciones constituidas por múltiples canales de reacción son tan importantes como los propios coeficientes o constantes de velocidad globales de dichas reacciones, tanto en términos de las aplicaciones prácticas (*e.g.* evaluación y reformulación de los modelos de química atmosférica actuales) como en la comprensión de los mecanismos fundamentales y factores dinámicos que rigen la cinética de las reacciones químicas y la reactividad de los compuestos químicos.

Este conocimiento se considera cardinal para los compuestos orgánicos bifuncionales, especialmente para aquellos oxigenados y con insaturaciones, donde los grupos oxigenados pueden ejercer –en función de su capacidad para formar determinadas interacciones inter- e/o intramoleculares, y particularmente puentes de hidrógeno– una influencia importante en la reactividad de los enlaces insaturados hacia determinadas especies radicales atmosféricas (*e.g.* el radical hidroxilo).<sup>73</sup> De esta manera, y de acuerdo con los datos disponibles, la química troposférica de estos compuestos supone reacciones que ocurren a través de complejos mecanismos de reacción, difíciles de estudiar y analizar a partir de observaciones y resultados experimentales.

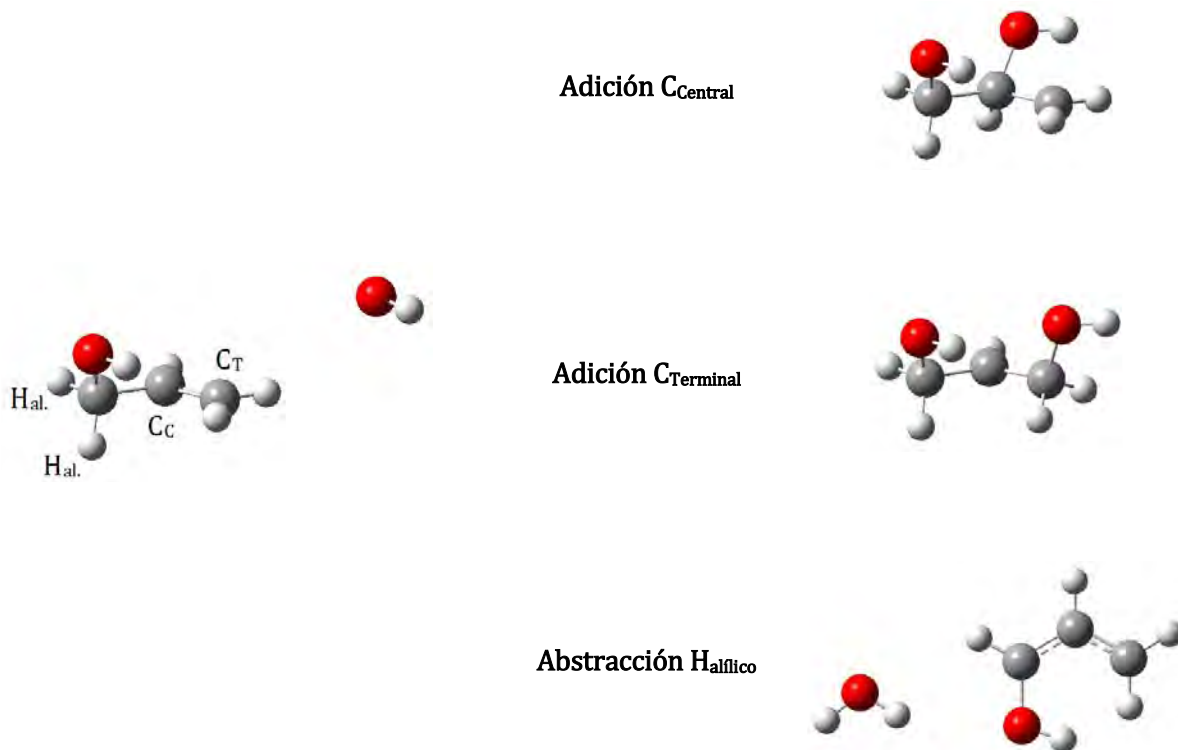
La constante de velocidad de la reacción en fase gas de tres alcoholes  $\alpha,\beta$ -insaturados: el 2-propen-1-ol, el 3-buten-2-ol, y el 2-metil-3-buten-2-ol; con el radical OH, se ha determinado, durante los últimos diez años, mediante diferentes metodologías experimentales de la cinética química.<sup>42,47-49,51,53,61-67</sup> Las conclusiones relacionadas con el mecanismo de reacción de cada uno de estos procesos de degradación troposférica se han propuesto con base en estudios de los productos estables que se obtienen bajo diversas condiciones de reacción (las cuales imponen las reacciones secundarias que complementan el proceso de oxidación iniciado por el radical hidroxilo) y se han reportado diferentes proporciones totales de productos para las reacciones de adición al enlace doble C=C y de abstracción de hidrógeno alílico.<sup>42,47-49,51-53,</sup>

Sin embargo, a partir del estudio de los productos, no es posible determinar, y mucho menos predecir, la regioselectividad de la adición del radical OH al enlace doble y, consecuentemente, con base en los estudios cinéticos reportados hasta el momento, no se

puede pormenorizar el mecanismo completo de estas reacciones (incluyendo todos los posibles canales de adición y de abstracción; ver Figura 3.1).

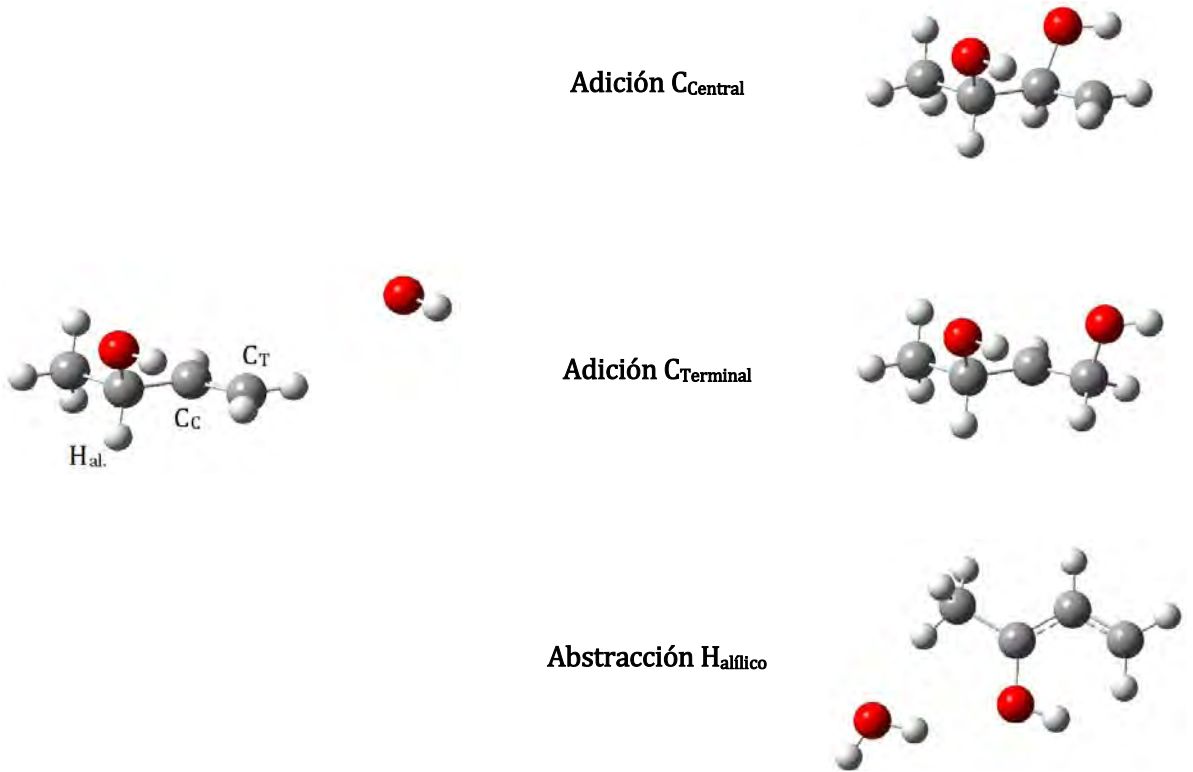
Considerando que en los años recientes se ha demostrado que los cálculos cuánticos son útiles para elucidar el mecanismo detallado de las reacciones de COVs oxigenados con radicales atmosféricamente importantes, como el radical OH,<sup>74,75</sup> el estudio teórico que se presenta a continuación busca definir cuál es la posición del doble enlace de los tres alcoholes insaturados mencionados anteriormente, sobre la cual ocurre, en mayor proporción, la adición del radical OH: el carbono insaturado adyacente –en posición inmediata– al carbono alílico ( $C_{\text{Central}}$ ); ó el carbono del enlace doble más alejado del carbono alílico, el cual, en estos tres alcoholes insaturados, no tiene sustituyentes ( $C_{\text{Terminal}}$ ).

### Reacción alcohol alílico + $\cdot\text{OH}$



**Figura 3.1.** Canales a estudiar de las reacciones, en fase gas, del alcohol alílico ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ), el 3-buten-2-ol ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ) y el 2-metil-3-buten-2-ol ( $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ) con el radical OH; gráficos moleculares de geometrías no optimizadas.

Reacción 3-buten-2-ol +  $\cdot\text{OH}$



Reacción 2-metil-3-buten-2-ol +  $\cdot\text{OH}$

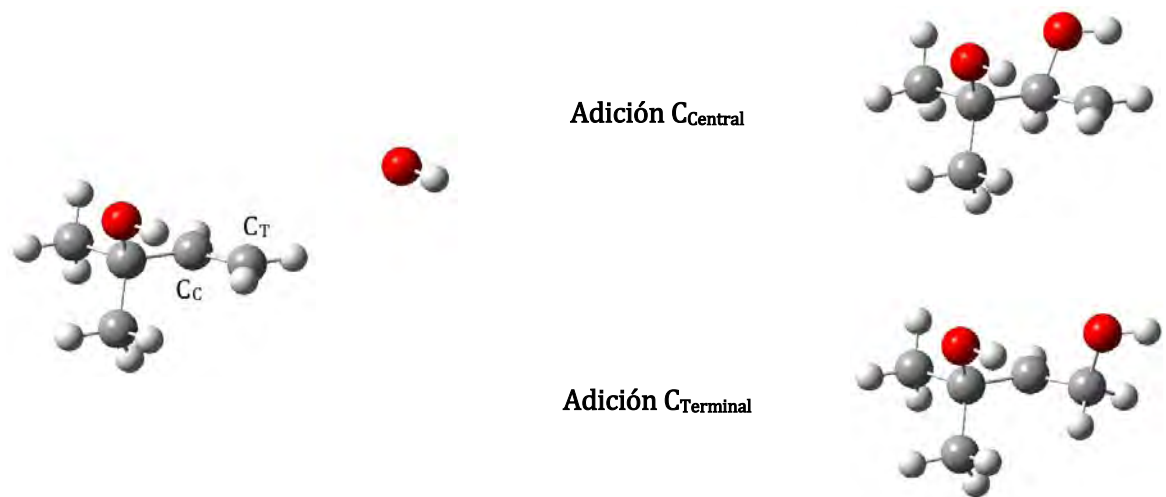


Figura 3.1. *Continuación.*

En el caso del alcohol alílico y el 3-buten-2-ol, también se estudia la contribución de la abstracción de hidrógeno alílico al proceso cinético global.

Evidentemente, la definición de un mecanismo de reacción detallado permitirá proponer una proporción de productos específica al alcohol alílico, al 3-buten-2-ol y al 2-metil-3-buten-2-ol, pues ésta se puede calcular a partir de la contribución de cada uno de los canales de reacción a la velocidad global de estos procesos bimoleculares. Además, con base en un análisis geométrico, se examinará la relevancia de interacciones inter- e intramoleculares, de tipo puente de hidrógeno, en la estabilidad de los puntos estacionarios dispuestos a lo largo de las diferentes trayectorias de reacción que se determinen para cada alcohol insaturado.



## 4. OBJETIVOS

### 4.1. Objetivo general.

En este trabajo, se utilizan los métodos de la química computacional para determinar, y estudiar detalladamente, el mecanismo específico de la oxidación primaria, *i.e.* en fase gas e iniciada por radicales OH, del 2-propen-1-ol, del 3-buten-2-ol, y del 2-metil-3-buten-2-ol; todos, alcoholes  $\alpha,\beta$ -insaturados con un enlace doble C=C terminal y diferente número de sustituyentes metilo en el carbono alílico.

De esta manera, se busca generar información cinética y mecanística que sea significativa para entender completamente la química troposférica y el destino de estos COVs oxigenados, dando luz a las dudas planteadas con relación a la compleja proporción de sus productos, a la regioselectividad de estos procesos, y al papel que las interacciones intramoleculares tienen en la relevancia de los diferentes canales de reacción.

### 4.2. Objetivo químico-computacional.

Investigar la capacidad de diferentes métodos computacionales de la química cuántica, para llevar a cabo cálculos cinéticos complejos, con buena precisión respecto a un punto de referencia experimental, que no sólo den respuesta a las interrogantes que de los sistemas reactivos se formulan, sino que también permitan encontrar regularidades fenomenológicas, a partir de las cuales se pueda sugerir, al menos, un método adecuado para sistemas de naturaleza química similar; es decir, un método a partir del cual se pueda proponer una investigación, viable en química computacional, respecto a la degradación atmosférica de COVs oxigenados polifuncionales.

### 4.3. Objetivos particulares.

Calcular las estructuras y energías de los puntos estacionarios dispuestos a lo largo de los posibles canales de reacción para la oxidación primaria, iniciada por el radical OH, de los alcoholes insaturados incluidos en este trabajo.

Definir, para el 2-propen-1-ol, el 3-buten-2-ol y el 2-metil-3-buten-2-ol, el mecanismo específico de su reacción en fase gas con el radical OH.

Identificar la posición favorecida para la adición del radical OH al enlace doble C=C de los tres alcoholes insaturados sujetos a estudio, y evaluar el impacto de la abstracción de hidrógeno alílico para los alcoholes que resulte pertinente.

Calcular, mediante la teoría convencional del estado de transición, la constante de velocidad de cada canal de reacción, y la constante de velocidad total a partir de los perfiles de reacción correspondientes.

Precisar, con base en la contribución parcial de cada canal de reacción a la constante de velocidad total calculada, la proporción de productos que se obtiene en los mecanismos propuestos.

Comprobar la validez de los mecanismos propuestos, comparando las conclusiones teóricas con los resultados experimentales referidos en la literatura.

Determinar si las interacciones intramoleculares del tipo puente de hidrógeno, que se pueden formar entre el grupo OH del alcohol y el radical hidroxilo, influyen en la estabilización de los estados de transición y, consecuentemente, en la regioselectividad y proporción de productos de estas reacciones.

## 5. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

Los métodos de cálculo mecánico-cuánticos han sido utilizados para el estudio de una gran gama de problemas de interés químico, físico, biológico o puramente teórico. La gran utilidad de estos métodos radica, básicamente, en que permiten un acercamiento a problemas que pueden resultar inabordables experimentalmente, ya sea por los altos presupuestos que requieren o por la propia naturaleza del sistema a estudiar.

El rápido desarrollo de las computadoras en las últimas décadas, ha incrementado, extraordinariamente, el potencial y fiabilidad de la química cuántica computacional como una herramienta útil y accesible para el estudio y comprensión de las reacciones químicas. En las últimas dos décadas, la aplicación de los diferentes métodos cuánticos se ha desplazado de cuestiones académicas de interés teórico, hacia aplicaciones concretas que requieren la investigación de estructura y propiedades moleculares, reactividad, y cinética. Hoy en día, cálculos químico-cuánticos a primeros principios pueden proporcionar resultados con una precisión cercana a la de los puntos de referencia obtenidos experimentalmente;<sup>76</sup> y en muchas áreas de la química, se consideran esenciales para complementar estudios experimentales.

Es una práctica usual validar cada método químico-cuántico en función de su confiabilidad para reproducir, con precisión, ciertas magnitudes importantes de un conjunto de moléculas tipo; sin embargo, la complejidad y riqueza de la mayoría de los sistemas que se pueden estudiar, sobrepasan la de cualquier conjunto particular de moléculas, así como de las propiedades de éstas, de tal manera que la eficacia de los métodos y la precisión de los resultados obtenidos para ciertos sistemas, no siempre son extrapolables a problemas más complejos.<sup>73</sup>

### 5.1. Cinética cuántica: método y superficie.

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

Para llevar a cabo estudios de mecanismos de reacción a partir de la química computacional, se deben tomar dos importantes decisiones. La primera atañe al nivel de teoría apropiado para determinar la estructura electrónica de los reactivos, los estados de transición, y productos involucrados en la reacción a estudiar; ésta, por lo general, se hace con base en la experiencia con sistemas similares, o probando diferentes métodos para comparar los resultados calculados con datos experimentales disponibles. La segunda concierne a la teoría cinética utilizada para determinar las constantes de velocidad, lo cual depende de las características de la superficie de energía potencial particular de cada sistema.

Es importante señalar que las reacciones de la química atmosférica tienen ciertas particularidades que las hacen especialmente susceptibles de ser estudiadas mediante metodologías computacionales. En primer lugar, se trata de reacciones en fase gas: a la presión atmosférica, las interacciones entre moléculas gaseosas son relativamente débiles, y es posible estudiar las moléculas aisladas sin preocuparse por los efectos del entorno. En segundo lugar, las moléculas gaseosas son, en general, relativamente pequeñas, y es posible utilizar los métodos más precisos de la química cuántica, tales como CCSD(T), QCISD(T) y MRCI, los cuales, en muchos casos, reproducen con gran precisión los valores experimentales;<sup>77</sup> además, se ha demostrado que otros métodos de menor costo computacional, pueden calcular, eficazmente, diferentes propiedades estructurales, termoquímicas, espectroscópicas, y cinéticas.<sup>78,79</sup>

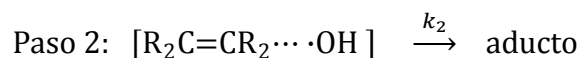
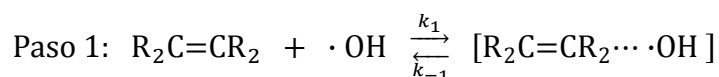
En este sentido, la diversidad de métodos disponibles actualmente y la diferente complejidad de los sistemas de estudio, hacen que no sea trivial la elección del método óptimo para modelar un conjunto dado de procesos y/o reproducir un grupo de parámetros físicos o químicos de interés, pues éste normalmente condiciona, tanto la calidad de los resultados obtenidos, como el costo computacional. Es decir, independientemente del vertiginoso desarrollo y mayor disponibilidad del poder de cómputo en los últimos años, todavía hoy el tiempo de cálculo es una limitante, y no basta con escoger el método más exacto o el más económico, para hacer viable una investigación en química computacional: métodos igualmente costosos no son igualmente eficaces para estudiar un sistema, un proceso y/o una reacción en particular; y la incorrecta elección de un determinado nivel de teoría en un estudio químico-computacional, puede provocar desde un lento o nulo avance

en la obtención de resultados, hasta la formulación de conclusiones erróneas respecto a las propiedades, características y comportamiento –estructura y reactividad– de los sistemas químicos bajo estudio.

En relación al método cinético, se pueden calcular las constantes de velocidad de todos los canales de reacción que constituyen un mecanismo, utilizando principalmente dos estrategias: (1) la teoría convencional del estado de transición (CTST, por sus siglas en inglés), ya sea asumiendo que la reacción es elemental o compleja; y (2) la teoría variacional del estado de transición (VTST, por sus siglas en inglés), en la cual, además de definir los puntos estacionarios, se debe de estudiar la trayectoria de mínima energía a lo largo de la coordenada de reacción, para poder localizar al estado de transición en la posición de mayor energía libre de Gibbs, y no en el punto de máxima energía potencial, tal y como ocurre en la CTST.<sup>80</sup>

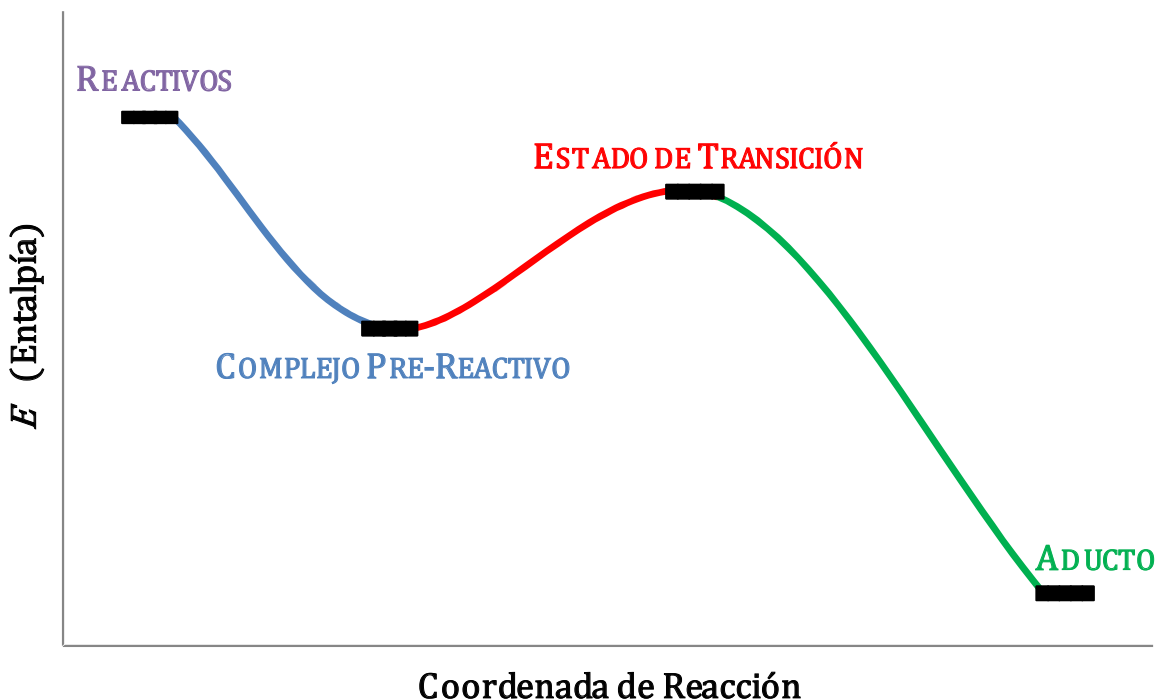
Es importante señalar que las reacciones del radical OH con compuestos insaturados se caracterizan por presentar una entalpía de activación negativa, de manera que la velocidad a la cual se consumen los radicales OH disminuye al aumentar la temperatura. Este tipo de comportamiento se observa frecuentemente en las reacciones de adición de radicales (*v. gr.* OH, SH) a dobles enlaces. Por ejemplo, las reacciones del radical OH con alquenos son muy rápidas, y sus velocidades alcanzan, para alquenos grandes y/o con sistemas conjugados, el límite impuesto por difusión, donde casi todas las colisiones son efectivas, *i.e.* provocan una reacción.<sup>1</sup>

Se han propuesto diferentes explicaciones para justificar la medición experimental de un parámetro de Arrhenius,  $E_a$ , negativo. La más aceptada, propuesta por primera vez por Singleton y Cvetanovic,<sup>81</sup> establece que el mecanismo de la reacción es complejo pues ocurre en dos pasos, los cuales, para una doble ligadura general, se pueden ejemplificar de acuerdo al mecanismo que se describe a continuación:



En el primer paso, un rápido equilibrio térmico se establece entre los reactivos y un complejo pre-reactivo, o asociación molecular, cuya estabilidad depende de interacciones a largas distancias entre los reactivos. Se postula que se establece un equilibrio rápido entre los reactivos y el complejo pre-reactivo, y que este último es un mínimo en la superficie de energía potencial. A presiones suficientemente altas, este complejo se estabiliza por las colisiones con las moléculas del medio. Como puede observarse, se considera que el segundo paso corresponde a la formación irreversible del producto.

La existencia de un complejo pre-reactivo, que se forma sin energía de activación, es necesaria para explicar la determinación experimental de una energía de activación negativa, de manera que el perfil de energía potencial, a lo largo de la coordenada de reacción, tiene la forma esquematizada en la Figura 5.1. Esto únicamente significa que el complejo pre-reactivo es más estable que los reactivos aislados en términos de entalpía, aunque no en términos de energía libre.



**Figura 5.1.** Esquema de una trayectoria o perfil de reacción que muestra la formación de un complejo pre-reactivo y un estado de transición cuya energía (en términos de entalpía o de energía electrónica con correcciones del punto cero) es menor a la de los reactivos y, consecuentemente, la energía de activación experimental es negativa.

Si  $k_1$  y  $k_{-1}$  son las constantes de velocidad para el primer paso, el reversible, y  $k_2$  corresponde al segundo paso, el irreversible, y considerando que  $k_{-1} + k_2 > k_1$  (*i.e.* el complejo pre-reactivo desaparece rápidamente), la aproximación del estado estacionario aplicada al complejo pre-reactivo lleva a una expresión para la constante de velocidad de la reacción total que se puede escribir como:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

Para utilizar la aproximación del estado estacionario, tal y como lo propusieron Singleton y Cvetanovic,<sup>81</sup> es necesario que la suma de  $k_2$  y  $k_{-1}$  sea mayor que  $k_1$ . Para las reacciones estudiadas, la barrera energética para  $k_{-1}$  es aproximadamente del mismo tamaño que la de  $k_2$ , sin embargo, el cambio de entropía es mucho mayor en la reacción inversa, *i.e.* hacia reactivos, que en la formación de los productos: la entropía de activación  $\Delta S_2$  es pequeña y negativa pues la estructura del estado de transición está más constreñida que el complejo pre-reactivo, mientras que  $\Delta S_1$  es grande y positiva pues seis grados de libertad vibracionales se convierten en tres grados de libertad traslacionales y tres rotacionales;<sup>81</sup> de tal manera que  $k_{-1} \gg k_2$ , y por lo tanto  $k_{-1} > k_1$ . Es decir, es necesario asumir que el complejo pre-reactivo es menos estable, en términos de energía libre de Gibbs, que los reactivos aislados. Suponiendo entonces que  $k_{-1}$  es considerablemente más grande que  $k_2$ , se obtiene:

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

Como  $E_1$  es igual a cero, la energía de activación aparente para la reacción total es:

$$E_{ap} = E_2 - E_{-1} = (E_{ET} - E_{CP}) - (E_{CP} - E_R) = E_{ET} - E_R$$

donde  $E_R$ ,  $E_{CP}$  y  $E_{ET}$  son las energías totales de los reactivos, complejo pre-reactivo y estado de transición, respectivamente. Entonces, en esta aproximación,  $E_{CP}$  se cancela, y el complejo pre-reactivo no está incluido en la ecuación final de la constante de velocidad. Más aún, esta expresión es idéntica a la que surge de aplicar la teoría del estado de transición a procesos elementales. La energía de activación aparente puede entonces calcularse sin necesidad de tomar en cuenta el complejo pre-reactivo, y si la energía del estado de transición es menor que la de los reactivos aislados, la energía de activación resultante del proceso completo es negativa.

Aplicando principios de termodinámica estadística, la constante de equilibrio entre los reactivos aislados y el complejo pre-reactivo,  $K_{eq} = (k_1/k_{-1})$ , puede expresarse como:

$$K_{eq} = \frac{Q_{CP}}{Q_R} e^{(E_R - E_{CP})/RT}$$

donde  $Q_{CP}$  y  $Q_R$  son las funciones de partición correspondientes al complejo pre-reactivo y a los reactivos aislados, respectivamente.

Es importante hacer hincapié en que cuando se establece que los complejos pre-reactivos tienen menor energía que los reactivos aislados, se hace en términos de entalpía o energías electrónicas con corrección del punto cero; la energía libre de Gibbs asociada al paso 1, *i.e.* la formación del complejo pre-reactivo ( $\Delta G_1 = G_{CP} - G_R$ ), para la formación de complejos radical-molécula siempre es positiva en un amplio intervalo de temperatura, especialmente alrededor de 300 K. La expresión de la constante de equilibrio también puede escribirse como:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = e^{-\Delta G_1/RT}$$

A partir de la expresión anterior puede establecerse que  $K_{eq} < 1$  para procesos endergónicos ( $\Delta G_1 > 0$ ), de tal manera que  $k_{-1} > k_1$ , lo cual valida la hipótesis del estado estacionario.

Finalmente, se puede aplicar la teoría convencional del estado de transición para calcular  $k_2$ , la constante de velocidad correspondiente al segundo paso del mecanismo (*i.e.* la transformación del complejo pre-reactivo en los productos):

$$k_2 = \sigma \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{ET}}{Q_{CP}} e^{(E_{CP} - E_{ET})/RT}$$

donde  $\sigma$  es el factor de simetría, que corresponde al número de trayectorias de reacción equivalentes,  $\kappa$  es el factor del efecto túnel,  $k_B$  y  $h$  son la constante de Boltzmann y de Planck, respectivamente;  $Q_{ET}$  es la función de partición del estado de transición, y la diferencia de energía incluye correcciones de energía del punto cero (ZPE, por sus siglas en inglés); en esta estrategia se asume que el complejo pre-reactivo está en su estado basal vibracional.

Por lo tanto, la energía de activación aparente de la reacción, puede calcularse utilizando únicamente la energía del estado de transición y de los reactivos, de manera que la



constante de velocidad de la reacción global se convierte en:

$$k = K_{eq} \cdot k_2 = \left( \frac{Q_{CP}}{Q_R} e^{(E_R - E_{CP})/RT} \right) \left( \sigma_K \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{ET}}{Q_{CP}} e^{(E_{CP} - E_{ET})/RT} \right)$$

$$k = \sigma_K \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{ET}}{Q_R} e^{(E_R - E_{ET})/RT} = A e^{-E_a/RT}$$

y la barrera de energía se puede obtener de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_a = E_{ET} - E_R + ZPE_{ET} - ZPE_R$$

Para energías de reacción a 298 K, se deben aplicar las correspondientes correcciones térmicas a la energía (TCE, por sus siglas en inglés). Por ejemplo, las entalpías de reacción a 298 K se calculan mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H = E_P - E_R + TCE_P - TCE_R - RT$$

donde  $E_P$  y  $E_R$  son las energías totales de los productos y reactivos, respectivamente; y las TCE son las correspondientes correcciones térmicas a la energía.<sup>74,82</sup>

## 5.2. Metodologías propuestas.

El estudio de la regioselectividad de una adición de radical OH a un enlace doble C=C sustituido asimétricamente, con base en las diferencias de energía libre de activación para la adición a los dos átomos de carbono diferentes, no es una meta difícil de alcanzar para la química computacional, pues la cantidad importante es la diferencia entre la energía libre de Gibbs de los dos estados de transición relevantes. Ambos estados de transición tienen estructuras químicas similares, por lo tanto, se espera que se cancelen los errores en los cálculos químico-cuánticos, y la energía relativa debe ser suficientemente precisa utilizando prácticamente cualquier nivel de teoría *confiable*, aún si las energías libre de activación –i.e. las constantes de velocidad calculadas– no son precisas.

No obstante, el estudio completo de un mecanismo de reacción, en el cual se deben de incluir todos los canales de adición y abstracción de hidrógeno, y que conlleva la validación respecto a los resultados experimentales, es una meta desafiante, pues los métodos que normalmente dan buenos resultados para las abstracciones de hidrógeno, con frecuencia fracasan en la descripción de reacciones de adición del radical OH, y viceversa.

En los estudios mecánico-cuánticos con relación al mecanismo de reacciones químicas en fase gas, dos metodologías han demostrado una buena precisión a un costo computacional

asequible: la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y la teoría de perturbaciones Moller-Plesset. Específicamente, se ha observado que a partir de estos métodos, utilizando conjuntos de funciones base adecuados para representar los orbitales de los sistemas químicos involucrados, se consigue una buena optimización de geometría de los puntos estacionarios a lo largo de una trayectoria de reacción, mostrando incluso cierta complementariedad entre sus resultados.<sup>83</sup>

En cuanto a los métodos DFT, se ha reportado que los estados de transición no siempre son confiables, mientras que para los mínimos en la superficie de energía potencial por lo general resultan eficientes y rápidos. Aún así, en trabajos de química computacional en los que se ha utilizado el método BHandHLYP, éste grupo de trabajo ha obtenido resultados en excelente acuerdo con datos experimentales.<sup>84</sup>

Otra alternativa son los métodos DFT desarrollados por Truhlar y colaboradores para llevar a cabo cálculos cinéticos; específicamente, los funcionales MPWB1K<sup>85</sup> y M05-2X.<sup>86</sup> Hasta ahora, se han obtenido excelentes resultados con el funcional MPWB1K para la adición del radical OH a acetileno<sup>87</sup> y para reacciones orgánicas en disolución mucho más complejas.<sup>88</sup> Por otro lado, M05-2X es un método mucho más reciente, desarrollado ex profeso de hacer cálculos cinéticos aún más precisos. Recientemente se reportó el estudio mecanístico de la reacción de aldehídos insaturados con el radical OH, y de los métodos utilizados, el funcional M05-2X fue el que proporcionó mejores resultados.<sup>89</sup> Evaluar la capacidad de estos métodos para modelar reacciones complejas, como las que se estudian en este trabajo, resulta muy importante para la cinética química computacional, ya que si se obtienen resultados con la precisión deseada a un bajo costo computacional se podrían estudiar sistemas más grandes con mayor precisión.

En lo que se refiere a los métodos perturbativos, y especialmente en otros métodos altamente correlacionados, tales como el de cúmulos acoplados y el de interacción de configuraciones (CC y CI, respectivamente, por sus siglas en inglés), la contaminación de espín (proporcional a  $\langle S^2 \rangle$ ) en el caso de sistemas de capa abierta es un serio inconveniente y, aunque se intenta subsanar parcialmente mediante la proyección de la componente S+1 en la función de onda, se ha reportado anteriormente que los métodos altamente correlacionados sobrestiman las barreras de reacción –i.e. energías de activación– de las reacciones de adición del radical OH a enlaces dobles.<sup>90</sup>

Por otra parte, existe un procedimiento que se ha hecho común en el estudio de sistemas poliatómicos, debido a que resulta relativamente económico desde un punto de vista computacional, y ha demostrado que reproduce correctamente las principales características de las diferentes trayectorias en una reacción química; así, se pueden obtener constantes de velocidad y proporciones de productos, en razonable acuerdo con los datos experimentales, a partir de cálculos a niveles de teoría DFT o MP2 para la optimización de geometría y frecuencias (utilizando una base de tamaño importante), seguido de cálculos de energía utilizando métodos de mayor nivel de teoría, tales como UCCSD(T) o QCISD(T), con un conjunto de base de mediano tamaño y buena calidad, tal como el 6-311++G(d,p).<sup>91</sup>

Respecto a esta metodología, conocida como la estrategia B//A, y que consiste en optimizaciones de geometría a un determinado nivel de teoría (A), seguidas de cálculos de punto simple, sin optimización de geometrías, a un mayor nivel de teoría (B), Espinosa-García y Cocharo<sup>92</sup> arguyen que, cuando se definen los puntos estacionarios de una trayectoria de reacción a partir de la estrategia B//A, el punto de máxima energía puede localizarse artificialmente lejos del punto sobre la trayectoria de reacción al que corresponde en el nivel de optimización (A). Este desplazamiento, que se considera como un efecto numérico, puede confundirse, en estudios de la trayectoria de mínima energía (MEP, por sus siglas en inglés), con un efecto variacional, induciendo errores importantes en los cálculos cinéticos. No está de más señalar que, para que esta metodología sea válida, las hiper-superficies de energía potencial de los métodos implementados para la optimización (A) y para el cálculo de energía (B), deben coincidir; para que esto ocurra, las frecuencias no se deben de modificar. Es decir, para cada geometría optimizada al nivel de teoría A/a, corresponde un conjunto de frecuencias y correcciones termodinámicas originales (calculadas al nivel de teoría A/a), y una energía electrónica refinada (calculada al nivel de teoría B/b).

Con base en la experiencia de este grupo de trabajo, se puede señalar que el uso de la estrategia B//A, a un nivel de teoría CCSD(T)//BHandHLYP, describe correctamente las características energéticas y cinéticas de las reacciones de COVs y el radical OH, especialmente las abstracciones de hidrógeno.<sup>91</sup> Además, para este tipo de reacciones, se ha demostrado que las diferencias en las geometrías optimizadas mediante varios métodos

DFT, comparadas con aquellas obtenidas a partir de CCSD y QCISD, son mínimas para BHandHLYP;<sup>93</sup> es decir, para optimizaciones de geometría y cálculos de frecuencias, el método DFT que da los mejores resultados parece ser el funcional BHandHLYP. Es importante resaltar, que el problema de esta metodología para estudiar los canales de adición del radical OH a un enlace doble C=C, es la gran contaminación de espín en los estados de transición al nivel de teoría UCCSD(T) o UQCISD(T).<sup>94,\*</sup>

Otra estrategia, ésta sí costosa computacionalmente, es el uso de un método compuesto, como CBS-QB3,<sup>95</sup> el cual proporciona energías precisas y corrige la contaminación de espín. Recientemente se utilizó, con buenos resultados, en el estudio de la adición de radicales OH a sistemas aromáticos.<sup>96</sup> Sin embargo, este método, en su implementación original, utiliza optimización de geometrías y cálculos de frecuencias a nivel B3LYP, las cuales suelen ser imprecisas para modelar los canales de reacción que constituyen mecanismos complejos como los que se pretende estudiar. •

En general, a partir del funcional B3LYP, se calculan estados de transición que son muy tempranos y energías de activación que son demasiado pequeñas para este tipo de reacciones. Además, estados de transición adiabáticos que se encuentran fácilmente con otros métodos DFT o de funciones de onda, algunas veces no se pueden localizar utilizando el método B3LYP (o es posible identificar el estado de transición variacional, pero el estado de transición adiabático no existe en la superficie de energía potencial),<sup>97</sup> y se ha reportado que éste describe mal la superficie de energía potencial en las reacciones de abstracción de hidrógeno por radicales.<sup>93,98</sup> Como es el método DFT más utilizado, al funcional B3LYP se le considera responsable de afirmaciones tan contundentes como, “In general, activation

---

\* Para estudiar satisfactoriamente las reacciones de adición de radicales sobre sistemas insaturados, muchos autores utilizan ROCCSD(T) o ROQCISD(T); estos métodos resuelven el problema parcialmente, pues no hay contaminación de espín, sin embargo, en muchos casos, se deben hacer correcciones a la energía para ajustar los resultados a los valores de referencia experimentales. Además, estos métodos no se pueden implementar en la mayoría de los programas comerciales.

• Los modelos de conjunto de base completa (CBS, por sus siglas en inglés), han propiciado el desarrollo de métodos compuestos que extrapolan al límite CBS, utilizando una convergencia asintótica  $N - 1$  de pares de energías MP2 calculadas a partir de las expansiones de pares de orbitales naturales. Fueron desarrollados para reducir el efecto del truncamiento del conjunto de base, una de las principales fuentes de error en los cálculos mecánico cuánticos, aunque también corrigen la contaminación de espín. CBS-QB3 es un método de cinco pasos que empieza con optimización de geometría y cálculo de frecuencias a nivel B3LYP, seguido de cálculos de punto simple a los niveles de teoría CCSD(T), MP4SDQ, y MP2, y finalmente una extrapolación a base completa (o extrapolación CBS).

energies obtained using DFT are rather unreliable".<sup>99</sup>

Para evitar utilizar el método B3LYP, la energía electrónica de cada estructura y las correcciones termodinámicas se pueden refinar mediante el método de extrapolación a base completa CBS-QB3, utilizando como punto de partida geometrías optimizadas y frecuencias calculadas mediante otros métodos, de mayor precisión química y/o nivel de teoría.

### 5.3. Detalles computacionales.

Con objeto de garantizar la mayor precisión de los resultados y la viabilidad de este trabajo de modelación teórica, se decidió estudiar primero la reacción, en fase gas, del  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ , o alcohol alílico (el alcohol  $\alpha,\beta$ -insaturado más simple) con el radical OH, mediante las metodologías descritas anteriormente, a partir de las cuales, en los años recientes, se han obtenido buenos resultados en estudios mecánico-cuánticos de la cinética, el mecanismo y la proporción de productos de reacciones químicas, tanto en fase gas como en disolución, y especialmente de COVs insaturados con el radical OH.

El paquete de programas Gaussian 03<sup>100</sup> instalado en Kam-Balam (DGSCA, UNAM) se empleó en todos los cálculos químico-cuánticos (cálculos de estructura electrónica). Se utilizaron dos conjuntos de funciones de base de valencia dividida, ambos triple- $\zeta$  y de calidad y tamaño adecuados: de los conjuntos de base de Pople, el 6-311++G(d,p), con funciones de polarización y de difusión sobre todos los átomos; y de los polarizados y consistentes con la correlación, desarrollados por Dunning y colaboradores, la versión con funciones difusas añadidas, aug-cc-pVTZ.<sup>97</sup> Se utilizaron métodos *ab initio* no restringidos para los sistemas de capa abierta. Todas las entalpías y energías libres de Gibbs suponen las correspondientes correcciones térmicas de la energía a 298 K.

Considerando que la teoría cinética química establece que el valor de la constante de velocidad total de una reacción corresponde a la suma de la constante de velocidad parcial de cada uno de los canales de reacción que constituyen su mecanismo, se estableció, como el parámetro de discernimiento y elección del método óptimo, la precisión de la constante de velocidad total calculada mediante cada método, respecto de los valores medidos experimentalmente y reportados en la literatura para la reacción del alcohol alílico con el radical OH en fase gas. Evidentemente, este cálculo precisa la previa proposición de un

mecanismo y el estudio detallado de sus canales de reacción, los cuales se proponen a partir de las observaciones experimentales y el análisis conformacional de los correspondiente puntos estacionarios, es decir, tanto de los reactivos y productos como de todos los complejos de reacción y estados de transición involucrados, en los cuales se deben de tomar en cuenta las interacciones inter- y/o intramoleculares que puedan establecerse.

Para la reacción del alcohol alílico con el radical OH como reacción de prueba, las optimizaciones de geometría y los cálculos de frecuencias se llevaron a cabo mediante metodologías de diferente nivel de teoría, pero con un costo computacional apropiado para la magnitud de los sistemas en estudio. Específicamente, utilizando los conjuntos de base aug-cc-pVTZ y 6-311++G(d,p), se implementó el método perturbativo Moller-Plesset de segundo orden (MP2) y se probaron tres diferentes funcionales corregidos por el gradiente: el funcional híbrido BHandHLYP, y los funcionales meta-híbridos MPW1B95 y M05-2X.

La energía electrónica de todos los puntos estacionarios se refinó aplicando la estrategia UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, lo cual implica utilizar las geometrías y frecuencias BHandHLYP/aug-cc-pVTZ para llevar a cabo cálculos de punto simple a partir del método no restringido de cúmulos acoplados (del inglés Coupled Cluster), incluyendo determinantes con excitaciones simples, dobles y triples, UCCSD(T), con el conjunto de base 6-311++G(d,p).

Además, para evitar el problema del error de superposición de base y minimizar el error por truncamiento de la base, los perfiles de energía se re-calcularon utilizando el método CBS-QB3 de extrapolación a base completa. De esta manera, las geometrías y frecuencias BHandHLYP y MP2, optimizadas y calculadas al nivel de teoría 6-311++G(d,p), se utilizaron como puntos de partida para cálculos CBS-QB3//BHandHLYP y CBS-QB3//MP2.

Con base en la comparación de los resultados obtenidos a partir de los diferentes métodos cuánticos implementados con los resultados experimentales descritos en la literatura, se eligió la estrategia UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ como la adecuada para llevar a cabo la optimización de geometrías, con sus correspondientes frecuencias, y los cálculos de energía, de todos los puntos estacionarios (reactivos, complejos pre-reactivos, estados de transición y productos) que definen los canales del mecanismo de reacción, en fase gas y con el radical hidroxilo, del alcohol alílico, del 3-buten-2-ol y del 2-metil-3-buten-2-ol.

Los cálculos de frecuencias que se llevan a cabo en todos los puntos estacionarios definidos a los niveles de teoría DFT y MP2, se utilizan para confirmar su carácter o naturaleza; los mínimos locales y los estados de transición se identificaron mediante el número de frecuencias imaginarias (0 ó 1, respectivamente). Así, todos los estados de transición reportados presentan una, y sólo una frecuencia imaginaria correspondiente al vector de transición esperado. Además, se realizaron cálculos de la coordenada de reacción intrínseca (IRC, por sus siglas en inglés)<sup>101</sup> a los niveles de teoría DFT y MP2, para confirmar que todos los estados de transición conectan con los complejos pre-reactivos (reactivos) y productos correctos.

Las correcciones termodinámicas a la energía a 298.15 K y la degeneración de la trayectoria de reacción (para la energía libre de Gibbs), se incluyeron en la determinación de las barreras energéticas y de los calores de reacción, los cuales se reportan en términos de entalpía y energías libre de Gibbs.

Para definir el mecanismo de oxidación con el radical OH de los alcoholes insaturados propuestos en este trabajo, en los diferentes canales de adición al enlace doble C=C y de abstracción de hidrógeno alílico se decidió utilizar la teoría convencional del estado de transición (CTST) al no observarse efectos de entrecruzamiento significativos. Entonces, la constante de velocidad –de formación del aducto– de cada uno de los canales de reacción, se calculó utilizando la CTST, tal y como está implementada en el programa, gratuito y online, Computational Science and Engineering (CSE, [www.cse.net](http://www.cse.net)).<sup>102</sup> El análisis de frecuencias se lleva a cabo introduciendo un factor de escala, específicamente, 0.9339,<sup>103</sup> el cual se recomienda para el método de doble nivel CCSD(T)//BHandHLYP. Para los canales de abstracción de hidrógeno, las correcciones por el efecto túnel se determinaron utilizando la función de barrera, unidimensional y asimétrica, de Eckart, tal y como está implementada en el programa online CSE.

En general, se asume que las reacciones del radical OH con otras moléculas ocurren *vía* un mecanismo complejo, propuesto por primera vez por Singleton y Cvetanovic,<sup>81</sup> en el cual el primer paso corresponde a la formación de un complejo pre-reactivo (ver Figura 5.1). Utilizando la aproximación del estado estacionario, la ecuación clásica de la constante de velocidad aparente es la misma que la correspondiente ecuación ignorando el complejo pre-reactivo; sin embargo, la corrección por el efecto túnel –que sólo aplica en el caso de las

abstracciones de hidrógeno– depende de la altura real de la barrera energética de reacción, y ésta puede ser significativamente más grande si se incluye al complejo pre-reactivo en el mecanismo.

En este trabajo, se considera que todos los canales de reacción, tanto de adición como de abstracción, proceden mediante un mecanismo complejo, aunque, para las reacciones de abstracción de hidrógeno, se analizó la diferencia que resulta de calcular el túnel desde el complejo pre-reactivo y desde los reactivos aislados; las constantes de velocidad así calculadas son constantes de velocidad en el límite de alta presión.

La contribución de cada canal de reacción a la proporción de productos de su respectivo mecanismo se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\Gamma_i = \frac{k_i}{k_{Total}} \cdot 100$$

Finalmente, a partir de la ecuación de Arrhenius, se determinó la energía de activación y el factor pre-exponencial para cada reacción global, graficando el logaritmo natural de la constante de velocidad en función del inverso de la temperatura:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

de manera que la pendiente de la recta nos indica el valor de  $-E_a/R$  y la ordenada al origen el de  $\ln A$ , ecuaciones a partir de las cuales se puede calcular fácilmente la energía de activación y el factor pre-exponencial. Para las reacciones en las cuales estas gráficas representen una curva, se recomienda tomar los valores de la parte lineal, sobre todo en el intervalo de temperatura de importancia atmosférica, dentro del cual se reportan la mayor parte de las constantes experimentales, pero considerando el mismo intervalo de temperatura para todas las reacciones.

#### 5.4. Datos experimentales.

En general, las olefinas inician su proceso de degradación troposférica mediante reacciones cuyo paso limitante es, típicamente, la adición electrofílica del radical OH al enlace  $\pi$ , de tal manera que la velocidad de reacción con estos radicales determina el tiempo de vida atmosférico de todas las especies insaturadas. Estas reacciones de adición, como muchas otras reacciones radical-molécula, son muy rápidas y muestran energías de



activación negativas, *i.e.* la velocidad a la cual se consumen los radicales OH disminuye conforme aumenta la temperatura.<sup>1,13,14,32,28</sup>

Para los alquenos pequeños, por ejemplo, se ha observado que la velocidad de esta reacción es, aproximadamente, una décima parte de su límite por difusión, el cual casi se alcanza con alquenos mayores y otros compuestos insaturados.<sup>1,32</sup> De hecho, a partir de diferentes estudios experimentales y teóricos, se ha sugerido una dependencia entre la velocidad de reacción con el radical OH y los efectos electrónicos y polares debidos a los sustituyentes presentes en los carbonos insaturados del enlace doble, observándose además que los factores estéricos no tienen mucha importancia.<sup>74</sup>

Si las reacciones de adición del radical OH a enlaces dobles siguieran un mecanismo simple, una energía de activación negativa implicaría que la reacción ocurre sin ninguna barrera energética, en obvia contradicción con el hecho de que diferentes alquenos y compuestos insaturados tienen diferentes velocidades de reacción y, más aún, con el hecho de que grandes sustituyentes aumentan la velocidad de reacción en lugar de disminuirla, tal y como se esperaría si se considera que cuanto más grande sea una molécula más lenta será su difusión.

En realidad, los valores negativos de las energías de activación de estas reacciones se han explicado en términos de un mecanismo complejo, que inicia con la formación, reversible y sin energía de activación, de un complejo pre-reactivo débilmente ligado (el cual puede estabilizarse por colisiones o descomponerse en los reactivos), y continúa a través de un segunda reacción irreversible, cuyo estado de transición tiene una energía, en entalpía, menor que la de los reactivos infinitamente separados.<sup>81</sup>

Los complejos pre-reactivos, o asociaciones moleculares, son, de hecho, comunes en los canales de entrada de muchas reacciones químicas (especialmente en aquellas en las que el rompimiento y formación de enlaces ocurre concertadamente), y se deben a interacciones de largo alcance entre las moléculas reactantes. Se pueden observar en muchas de las representaciones mecánico-cuánticas de los perfiles de reacción, pero normalmente son ignorados debido a que no son relevantes en los perfiles de energía libre de Gibbs; sin embargo, cuando la suma de las entalpías de los reactivos es muy cercana o mayor a la del estado de transición, los complejos pre-reactivos tienen un papel muy importante, sobretodo si la reacción ocurre a presiones lo suficientemente altas como para que estos

complejos se establezcan colisionalmente. Por el contrario, las reacciones en fase gas que transcurren inequívocamente hacia la formación de enlaces, como la recombinación de radicales, tienen un perfil de energía de reacción que decrece monótonamente y que no tiene puntos estacionarios intermediarios entre reactivos y productos.<sup>74</sup>

Utilizando métodos químico-cuánticos, es posible calcular energías de estructuras intermediarias y estados de transición con un grado de precisión razonable, y, por lo tanto, se puede modelar la trayectoria de una reacción. Así, la adición de radicales a enlaces dobles C=C se ha estudiado extensamente, pues estas reacciones representan una poderosa herramienta sintética para la formación de enlaces intermoleculares y sirven como sistemas modelo para probar diferentes estrategias y/o enfoques teóricos, sin olvidar su importancia en la cinética de los procesos de combustión y en la química atmosférica de los compuestos orgánicos. Además, es posible calcular constantes de velocidad de reacciones utilizando la teoría convencional del estado de transición<sup>104,105</sup> o la teoría variacional del estado de transición de Truhlar *et al.*,<sup>80</sup> de manera que a partir de estudios químico-cuánticos es posible, en principio, calcular los coeficientes de velocidad de cada una de las reacciones elementales de un mecanismo complejo y, por lo tanto, la constante de velocidad global. Sin embargo, se ha encontrado que tales reacciones son difíciles de describir teóricamente, debido principalmente a que la magnitud de las barreras energéticas de los canales de reacción involucrados es muy sensible al nivel de teoría empleado.<sup>75,89,93,106</sup>

La situación es aún más complicada para olefinas sustituidas y compuestos insaturados, en los cuales, además de los canales de adición a los carbonos insaturados (que llevan a la formación de radicales hidroxi-alkilo sustituidos), las reacciones de abstracción de átomos de hidrógeno pueden tener un papel relevante en el mecanismo y en la proporción de productos. Asimismo, se debe de considerar el efecto de los sustituyentes en la reactividad del enlace doble y, sobre todo, en la regioselectividad de la adición del radical hidroxilo a un enlace doble asimétrico, si es el caso. En general, la regioselectividad de estas reacciones todavía no se entiende adecuadamente; aparentemente, muchos efectos compiten, y el resultado final es difícil de predecir.<sup>106</sup>

En la primera parte de este trabajo, se caracterizará la reacción del 2-propen-1-ol con el radical OH, utilizando diferentes métodos y dos conjuntos de base grandes, para obtener los perfiles de reacción precisos, y utilizar las correspondientes funciones de partición dentro

de la teoría convencional del estado de transición para calcular una constante de velocidad efectiva, *i.e.* una constante de velocidad a partir de la cual se pueda reproducir la constante de reacción global, la proporción de productos y el valor negativo de la energía de activación observadas experimentalmente, siempre asumiendo el mecanismo de reacción global que imponga el análisis conformacional de los puntos estacionarios relevantes en cada trayectoria o canal de reacción.

#### 5.4.1. *El alcohol alílico como molécula de prueba.*

En la tropósfera, el 2-propen-1-ol (o alcohol alílico,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ) participa en una secuencia de reacciones que provocan su degradación en aldehídos altamente tóxicos, los cuales alteran las concentraciones de óxidos de nitrógeno, produciendo, indirectamente, ozono.<sup>1,13,14</sup>

Recientemente, Le Person *et al.*<sup>63</sup> investigaron la reacción en fase gas del alcohol alílico con el radical OH, mediante un método absoluto y otros dos relativos. Utilizando la técnica analítica PLP-LIF (siglas de Pulsed Laser Photolysis-Laser Induced Fluorescence) determinaron la constante de velocidad de esta reacción a diferentes temperaturas, reportando una constante de velocidad absoluta (*i.e.* expresión de Arrhenius) en el intervalo de temperatura 231-373 K,  $k_{\text{OH}^{\text{AA}}} = (5.7 \pm 0.2) \times 10^{-12} \exp[(650 \pm 52)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Además, utilizando también mediciones relativas, observaron que, a 298 K, la constante de velocidad no depende de la presión entre 33 y 760 Torr, y tiene un valor de  $k_{\text{OH}^{\text{AA}}}(298 \text{ K}) = (5.0 \pm 0.1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Las mediciones, reportadas hasta este momento, de la constante de velocidad de la reacción del radical OH con el alcohol alílico, se resumen en la Tabla 5.1. El trabajo de Le Person *et al.*<sup>63</sup> es el único estudio de la dependencia de la velocidad de esta reacción respecto de la temperatura.

Se observa que esta reacción tiene una energía de activación negativa, lo cual sugiere que la adición del radical OH al enlace doble del alcohol es el principal canal de reacción. Esto coincide con lo reportado por Orlando *et al.*<sup>51</sup> en su estudio del rendimiento de productos de la reacción del radical OH con el alcohol alílico, a 298 K y bajo condiciones atmosféricas, en el cual la identificación y cuantificación de productos se llevó a cabo, *in situ* de la cámara de reacción, mediante espectroscopía FT-IR. Los productos observados fueron

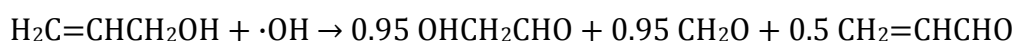
formaldehído (CH<sub>2</sub>O) y glicolaldehído (OHCH<sub>2</sub>CHO), con rendimientos molares de 98 ± 12% y 90 ± 12%, respectivamente. También identificaron acroleína (CH<sub>2</sub>=CHCHO) en los espectros de productos pero, debido al pequeño rendimiento, sólo lo cuantificaron en experimentos con reactivos en altas concentraciones, estimando un rendimiento de 5 ± 2%.

**Tabla 5.1.** Constantes de velocidad ( $k$  y  $A$  en cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) de la reacción del OH con el alcohol alílico determinadas experimentalmente.

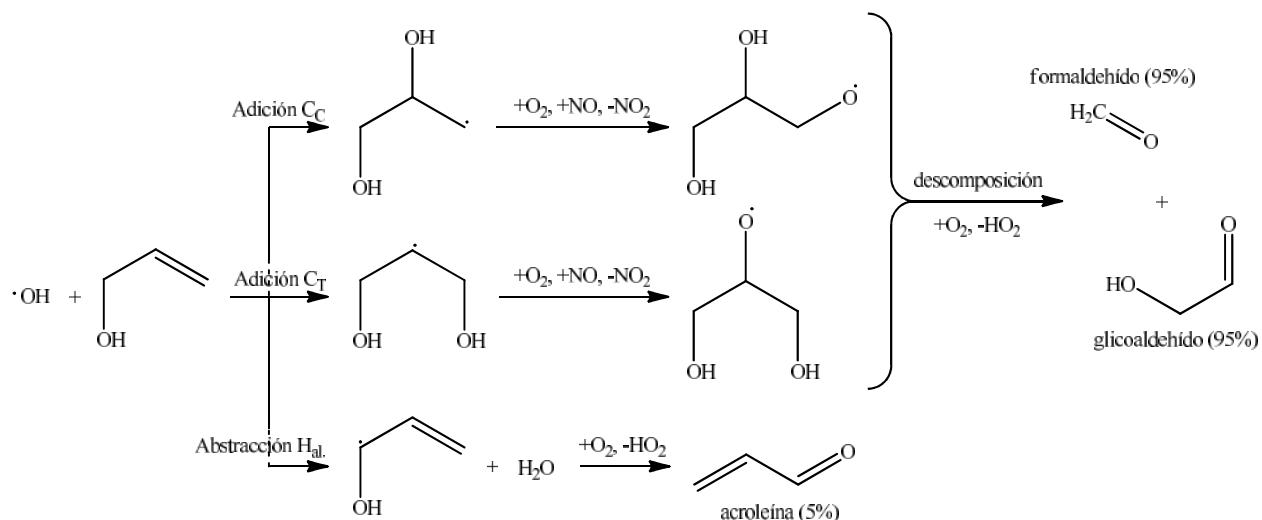
| $k \times 10^{11}$ | $T/K$   | Método <sup>a</sup> /Técnica            | Presión            | Referencia                         |
|--------------------|---------|---|--------------------|------------------------------------|
| 5.5 ± 0.2          | 296 ± 2 | MR <sup>b</sup> (1,3,5-trimetilbenceno) | 1 atm              | Papagni <i>et al.</i> (2001): 42   |
| 5.0 ± 0.7          | 298     | MR <sup>c</sup> (propeno)               | 1 atm              | Orlando <i>et al.</i> (2001): 51   |
| 3.7 ± 0.5          | 298     | MA/PLP-LIF                              | 10-20 Torr         | Upadhyaya <i>et al.</i> (2001): 61 |
| 4.60 ± 0.19        | 298 ± 2 | MA/PLP-LIF                              | 1 atm              | Holloway <i>et al.</i> (2005): 62  |
| 4.8 ± 0.1          | 298 ± 3 | MR <sup>d</sup> (butil vinil éter)      | 1 atm              | Le Person <i>et al.</i> (2009): 63 |
| 5.4 ± 0.1          | 298 ± 3 | MR <sup>e</sup> (isopropenil acetato)   | 1 atm              | Le Person <i>et al.</i> (2009): 63 |
| 5.0 ± 0.1          | 298     | MA/PLP-LIF                              | 33 – 300 Torr      | Le Person <i>et al.</i> (2009): 63 |
| 8.9 ± 0.4          | 235     | MA/PLP-LIF                              | 33 – 300 Torr      | Le Person <i>et al.</i> (2009): 63 |
| 8.2 ± 0.4          | 241     |   |                    |                                    |
| 6.9 ± 0.4          | 253     |   | $A \times 10^{12}$ | $(E_a/R)/K$                        |
| 6.3 ± 0.2          | 273     |   | 5.69 ± 0.18        | -650 ± 52                          |
| 5.3 ± 0.1          | 295     |   |                    |                                    |
| 5.3 ± 0.1          | 296     |   |                    |                                    |
| 5.0 ± 0.1          | 298     |   |                    |                                    |
| 5.1 ± 0.8          | 300     |   |                    |                                    |
| 5.0 ± 0.1          | 300     |   |                    |                                    |
| 4.5 ± 0.4          | 325     |   |                    |                                    |
| 4.0 ± 0.6          | 349     |   |                    |                                    |
| 3.3 ± 0.1          | 363     |   |                    |                                    |
| 3.3 ± 0.1          | 364     |   |                    |                                    |
| 2.9 ± 0.2          | 373     |   |                    |                                    |

<sup>a</sup> MR es Método Relativo, MA es Método Absoluto. <sup>b</sup>  $k(\text{OH} + 1,3,5\text{-trimetilbenceno}) = 5.7 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. <sup>c</sup>  $k(\text{OH} + \text{propeno}) = 2.9 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. <sup>d</sup>  $k(\text{OH} + \text{butil vinil éter}) = 1.0 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. <sup>e</sup>  $k(\text{OH} + \text{isopropenil acetato}) = 6.96 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

En el estudio de Orlando *et al.*<sup>51</sup> el balance de carbono es de  $98 \pm 12\%$ , especialmente alto, y de incertidumbre con límites ciertamente perturbadores, sobre todo si se le compara con otros estudios de sistemas similares; además, los mismos autores reconocen la dificultad de cuantificar con precisión las diferentes especies carbonílicas debido a la superposición de las señales FT-IR. Lo que parece quedar claro es que formaldehído y glicolaldehído son, efectivamente, los co-productos que se espera obtener, en presencia de oxígeno y óxido nitroso, después de la adición del radical OH a cualquiera de los carbonos del doble enlace en el alcohol alílico (*i.e.* el proceso de degradación secundaria de los dos radicales dihidroxi-alquilo producto de las reacciones de adición, lleva a la formación de los mismos compuestos carbonílicos), mientras que la presencia de acroleína es evidencia de un canal de abstracción de hidrógeno. Papagni *et al.*,<sup>42</sup> también identificaron estos compuestos carbonílicos en su estudio de productos de esta reacción, reportando para la acroleína un rendimiento molar de  $5.5 \pm 0.7\%$ , lo cual confirma que una fracción poco importante de la reacción procede vía la abstracción inicial de un átomo de hidrógeno de los enlaces C-H alílicos. De esta manera, se ha sugerido el siguiente esquema de degradación simplificado del alcohol alílico, para utilizarlo en los modelos de química troposférica:



Debido a que, en la oxidación iniciada por radicales OH del alcohol alílico, los productos observados se pueden formar a partir de diferentes canales de reacción, los rendimientos de productos reportados por Orlando *et al.*<sup>51</sup> no permiten hacer conclusiones firmes con relación a la principal posición de ataque, por parte del radical OH, al enlace doble C=C. Actualmente, en los estudios cinéticos en fase gas experimentales, se puede detectar el decaimiento de, por ejemplo, el radical OH a bajas temperaturas, mediante la espectroscopía de fluorescencia inducida por laser (LIF, por sus siglas en inglés), tal y como lo hacen Le Person *et al.*<sup>63</sup> para la reacción del alcohol alílico; sin embargo, los pasos elementales y los productos intermediarios que gobiernan estos procesos concatenados, no se pueden distinguir mediante una técnica directa, especialmente si sólo es posible detectar una sola especie, como es el caso en las técnicas analíticas actuales.



**Figura 5.2.** Química de la oxidación del alcohol alílico iniciada por el radical hidroxilo.

Por lo tanto, consideramos que la reacción del radical OH con el alcohol alílico, y con los otros alcoholes insaturados propuestos en éste trabajo, son sistemas químicos suficientemente pequeños como para utilizar cálculos *ab initio* y producir una superficie de energía potencial precisa, que permita describir la reactividad de estos sistemas a partir de las teorías vigentes de la velocidad de reacciones químicas.

#### 5.4.2. *Ámbito experimental y metodológico.*

Tomando en cuenta que el alcohol alílico supone un enlace doble  $\text{C}=\text{C}$  terminal (asimétrico, pues está mono-sustituido por el grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), en este trabajo se identifican sendos átomos de carbono insaturados (también denominados vinílicos) aprovechando su posición en dicho enlace; así, se hace referencia del átomo de carbono del extremo sustituido del doble enlace como carbono central ( $\text{C}_\text{C}$ ), y del átomo de carbono del extremo terminal como carbono terminal ( $\text{C}_\text{T}$ ).

Tal y como proponen previos estudios experimentales de productos, para el alcohol alílico, las tres trayectorias de reacción posibles con el radical OH son: adición del radical OH al  $\text{C}_\text{C}$  y/o al  $\text{C}_\text{T}$  y, en menor medida, abstracción de hidrógeno alílico (ver Figura 5.2.);<sup>42,51</sup> observándose que la proporción de productos correspondiente a la adición equivale al 95%, con formaldehído y glicolaldehído como los co-productos de la degradación secundaria, bajo condiciones atmosféricas, de los aductos que se forman por la adición del radical OH a

cualquiera de los dos carbonos del enlace doble. El 5% restante corresponde a la abstracción de un hidrógeno alílico por parte del radical OH, obteniéndose acroleína.

Si se consideran las determinaciones, absolutas y relativas, más recientes, la constante de velocidad global experimental es, a 298 K,  $(5.0 \pm 0.1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , la cual, utilizando la relación entre la constante de velocidad y  $\Delta G^\ddagger$  en la ecuación de la teoría del estado de transición, corresponde a una energía libre de Gibbs de activación de 5.05 kcal mol<sup>-1</sup>. Por lo tanto, considerando una reacción de múltiple canales, la energía libre de Gibbs de activación de cada canal de reacción debe ser mayor que dicho valor. Específicamente, la  $\Delta G^\ddagger$  de la adición global (*i.e.* la correspondiente a los canales de adición al C<sub>C</sub> y al C<sub>T</sub> en conjunto) debe tener un valor mayor, pero muy cercano, a 5.05 kcal mol<sup>-1</sup>, mientras que la de la abstracción de hidrógeno alílico debe ser mucho mayor. Entonces, para describir apropiadamente el mecanismo de reacción, los cálculos químico-cuánticos, primero, deben reproducir estas energías libres de Gibbs de activación con gran precisión, y ese será nuestro criterio para determinar el método idóneo. En este caso, los datos ideales para una correlación perfecta con los experimentos serían 5.08 kcal mol<sup>-1</sup> para la adición global y 6.82 kcal mol<sup>-1</sup> para la abstracción de hidrógeno alílico ignorando el efecto túnel, el cual debe ser pequeño según resultados previos.<sup>107</sup>

Dado que a lo largo de cada trayectoria de reacción puede haber varios puntos estacionarios correspondientes a los reactivos, intermediarios de reacción y productos, para estudiar las geometrías y energías de los máximos y mínimos dispuestos a lo largo de los canales de reacción del sistema  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH} + \cdot\text{OH}$ , se debe llevar a cabo el análisis conformacional de cada uno de ellos, pues para un mismo canal de reacción, por ejemplo, una conformación puede provocar la degeneración de trayectorias, o bien, conformaciones diferentes de cualquiera de dichos puntos pueden participar a la par y activamente en el mecanismo de reacción global. Es importante resaltar que las trayectorias de adición del radical OH al enlace doble pueden ser, si no completamente, parcialmente diferentes que las de abstracción de hidrógenos alílicos.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. Alcohol alílico.

#### 6.1.1. Conformaciones estables y su repercusión en el mecanismo de reacción.

Para todos los métodos utilizados, el estudio conformacional del alcohol alílico reveló que su conformación más estable corresponde a aquella en la cual el grupo OH queda por encima del plano de la unidad alílica ( $C_{al}-C_C=C_T$ , *i.e.* el impuesto por el enlace doble), sobre el cual queda uno de los hidrógenos alílicos. Ésta es, considerando todos los métodos, 0.05–0.70 kcal mol<sup>-1</sup> más estable, en energía libre de Gibbs a 298 K, que la conformación en la que el grupo OH yace en dicho plano molecular, la otra conformación relevante (conformación **(1)** y **(2)**, respectivamente, en la Tabla 6.1). En ambos casos, se observa la trascendencia del puente de hidrógeno intramolecular OH·π en la estabilidad del alcohol alílico, sugerida por Kowski *et al.*<sup>108</sup> a partir de estudios de espectroscopía fotoelectrónica UV (para el cual reportan una energía de 6 kJ mol<sup>-1</sup> y clasifican como débil).

Debido a que no hay disponibles datos experimentales respecto a la geometría del alcohol alílico, no se pueden hacer observaciones en relación de la precisión de las geometrías calculadas a los diferentes niveles de teoría; sin embargo, si se pueden hacer algunos comentarios generales.

Para cada método, si se comparan los parámetros geométricos de las dos conformaciones, puede apreciarse que las diferencias son mínimas, con excepción, evidentemente, del ángulo diedro que establece la posición del grupo OH en relación al plano de la unidad alílica. Debe advertirse que el enlace doble  $C_C-C_T$  prácticamente tiene la misma longitud en las dos conformaciones, con diferencias apenas notables en las milésimas de Angström, y con magnitudes que se encuentran dentro del intervalo característico de los enlaces  $C=C$ ; el mismo comportamiento se observa para el enlace sencillo  $C_C-C_{alílico}$ , el cual, a todo los niveles de teoría, es mayor para la conformación **(2)** pero por apenas 0.002–0.005 Å.

La diferencia más importante en lo que se refiere a longitudes de enlace para las dos conformaciones se observa en el enlace  $C_{alílico}-O_{gpo. OH}$ , el cual, con cualquiera de los métodos utilizados para la optimización de geometrías, siempre es mayor en la conformación **(1)** por 0.01 Å.



**Tabla 6.1.** Parámetros geométricos y diferencia de energía libre de Gibbs para las conformaciones estables del alcohol alílico.

| Conformación                                   | (1)   | (2)   |
|--|---|---|
| Método   |   |   |
| MPWB1K <sup>a</sup>                            | $\Delta G_{conf.}(298\text{ K}) = G_{(2)}(298\text{ K}) - G_{(1)}(298\text{ K}) = 0.05\text{ kcal mol}^{-1}$<br>$r_{(C_C-C_T)}(\text{Å}) = 1.320$<br>$r_{(C_C-C_{alilico})}(\text{Å}) = 1.488$<br>$r_{(C_{alilico}-O_{gp.o.OH})}(\text{Å}) = 1.405$<br>$\theta_{(C_T-C_C-C_{alilico})} = 123.9^\circ$<br>$\phi_{(C_T-C_C-C_{alilico}-O_{gp.o.OH})} = 123.6^\circ$ | $\Delta G_{conf.}(298\text{ K}) = G_{(2)}(298\text{ K}) - G_{(1)}(298\text{ K}) = 0.05\text{ kcal mol}^{-1}$<br>$r_{(C_C-C_T)}(\text{Å}) = 1.320$<br>$r_{(C_C-C_{alilico})}(\text{Å}) = 1.490$<br>$r_{(C_{alilico}-O_{gp.o.OH})}(\text{Å}) = 1.396$<br>$\theta_{(C_T-C_C-C_{alilico})} = 124.8^\circ$<br>$\phi_{(C_T-C_C-C_{alilico}-O_{gp.o.OH})} = 5.6^\circ$ |
| M05-2X <sup>a</sup>                            | $\Delta G_{conf.}(298\text{ K}) = G_{(2)}(298\text{ K}) - G_{(1)}(298\text{ K}) = 0.15\text{ kcal mol}^{-1}$<br>$r_{(C_C-C_T)}(\text{Å}) = 1.327$<br>$r_{(C_C-C_{alilico})}(\text{Å}) = 1.498$<br>$r_{(C_{alilico}-O_{gp.o.OH})}(\text{Å}) = 1.424$<br>$\theta_{(C_T-C_C-C_{alilico})} = 123.5^\circ$<br>$\phi_{(C_T-C_C-C_{alilico}-O_{gp.o.OH})} = 122.5^\circ$ | $\Delta G_{conf.}(298\text{ K}) = G_{(2)}(298\text{ K}) - G_{(1)}(298\text{ K}) = 0.15\text{ kcal mol}^{-1}$<br>$r_{(C_C-C_T)}(\text{Å}) = 1.326$<br>$r_{(C_C-C_{alilico})}(\text{Å}) = 1.501$<br>$r_{(C_{alilico}-O_{gp.o.OH})}(\text{Å}) = 1.414$<br>$\theta_{(C_T-C_C-C_{alilico})} = 124.6^\circ$<br>$\phi_{(C_T-C_C-C_{alilico}-O_{gp.o.OH})} = 6.6^\circ$ |
| CBS-QB3//MP2 <sup>a</sup>                      | $\Delta G_{conf.}(298\text{ K}) = G_{(2)}(298\text{ K}) - G_{(1)}(298\text{ K}) = 0.26\text{ kcal mol}^{-1}$<br>$r_{(C_C-C_T)}(\text{Å}) = 1.342$<br>$r_{(C_C-C_{alilico})}(\text{Å}) = 1.500$<br>$r_{(C_{alilico}-O_{gp.o.OH})}(\text{Å}) = 1.429$<br>$\theta_{(C_T-C_C-C_{alilico})} = 123.2^\circ$<br>$\phi_{(C_T-C_C-C_{alilico}-O_{gp.o.OH})} = 120.2^\circ$ | $\Delta G_{conf.}(298\text{ K}) = G_{(2)}(298\text{ K}) - G_{(1)}(298\text{ K}) = 0.26\text{ kcal mol}^{-1}$<br>$r_{(C_C-C_T)}(\text{Å}) = 1.340$<br>$r_{(C_C-C_{alilico})}(\text{Å}) = 1.505$<br>$r_{(C_{alilico}-O_{gp.o.OH})}(\text{Å}) = 1.418$<br>$\theta_{(C_T-C_C-C_{alilico})} = 124.7^\circ$<br>$\phi_{(C_T-C_C-C_{alilico}-O_{gp.o.OH})} = 6.3^\circ$ |
| UCCSD(T) <sup>a</sup> //BHandHLYP <sup>b</sup> | $\Delta G_{conf.}(298\text{ K}) = G_{(2)}(298\text{ K}) - G_{(1)}(298\text{ K}) = 0.63\text{ kcal mol}^{-1}$<br>$r_{(C_C-C_T)}(\text{Å}) = 1.317$<br>$r_{(C_C-C_{alilico})}(\text{Å}) = 1.491$<br>$r_{(C_{alilico}-O_{gp.o.OH})}(\text{Å}) = 1.411$<br>$\theta_{(C_T-C_C-C_{alilico})} = 124.2^\circ$<br>$\phi_{(C_T-C_C-C_{alilico}-O_{gp.o.OH})} = 123.5^\circ$ | $\Delta G_{conf.}(298\text{ K}) = G_{(2)}(298\text{ K}) - G_{(1)}(298\text{ K}) = 0.63\text{ kcal mol}^{-1}$<br>$r_{(C_C-C_T)}(\text{Å}) = 1.316$<br>$r_{(C_C-C_{alilico})}(\text{Å}) = 1.493$<br>$r_{(C_{alilico}-O_{gp.o.OH})}(\text{Å}) = 1.401$<br>$\theta_{(C_T-C_C-C_{alilico})} = 125.5^\circ$<br>$\phi_{(C_T-C_C-C_{alilico}-O_{gp.o.OH})} = 4.6^\circ$ |

<sup>a</sup> 6-311++G(d,p); <sup>b</sup> aug-cc-pVTZ

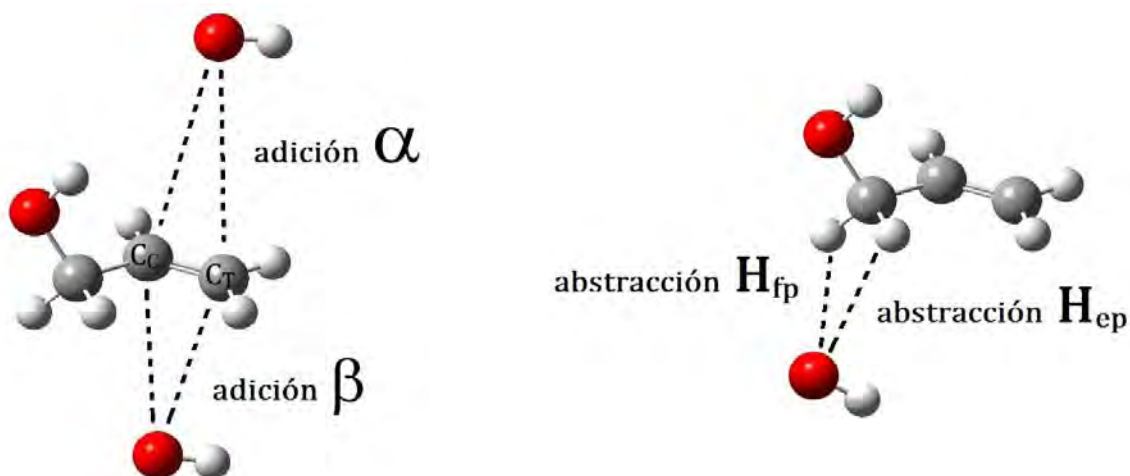
En cuanto al ángulo de enlace de la cadena de carbonos (denominado  $\theta$  en este trabajo y que incluye al doble enlace), las diferencias entre las dos conformaciones oscilan entre 0.9 y 1.5°, siempre siendo más grande para la conformación (2), y las magnitudes de dicho ángulo concuerdan con las observadas para otros compuestos insaturados y alquenos estructuralmente análogos.<sup>93</sup>

Finalmente, la longitud del enlace O—H en el radical hidroxilo, calculada a partir de los diferentes niveles de teoría es de 0.970 Å, la cual es prácticamente igual a la determinada experimentalmente: 0.971 Å.<sup>109</sup>

La repercusión de las dos diferentes conformaciones estables del alcohol alílico en el mecanismo de su reacción con el radical OH es significativa.

Por un lado, la conformación más estable, (1), supone la existencia, con respecto al plano de la unidad alílica, de dos caras de la molécula con diferente entorno químico y, por lo tanto, con diferente reactividad; inmediatamente, para esta conformación, se puede anticipar la necesidad de estudiar, además de la regioselectividad, la estereoselectividad de las trayectorias de adición, en la cual, así como se espera para la regioselectividad, pueden tener un papel fundamental las interacciones intermoleculares del tipo puente de hidrógeno, que podrían formarse, en este caso sólo a través de una de las caras, entre el grupo OH del alcohol alílico y el radical OH, y actuar, tanto en los complejos pre-reactivos como en los estados de transición correspondientes, como factores dinámicos estabilizantes, tal y como ha sido sugerido en diferentes estudios.<sup>82</sup>

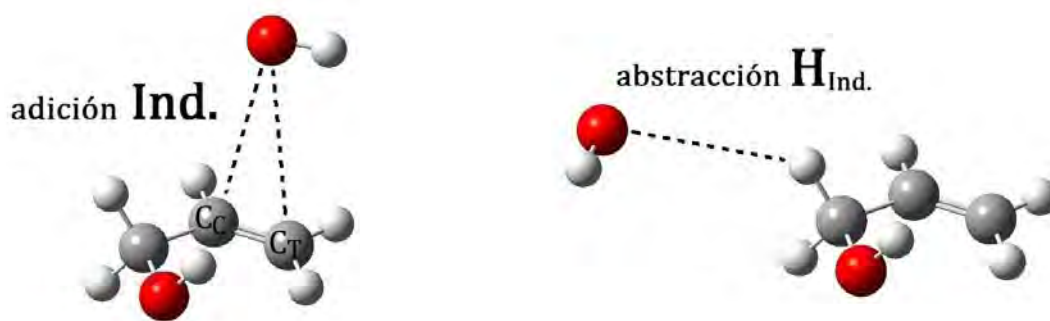
Consecuentemente, para la adición, por parte del radical hidroxilo, sobre cada uno de los dos carbonos del enlace doble, C<sub>C</sub> y C<sub>T</sub>, se deben de considerar dos trayectorias totalmente diferentes (*i.e.* no hay degeneración y cada una es un canal de reacción definido por un estado de transición particular); en este trabajo, llamaremos adición  $\alpha$  a la trayectoria de ataque por la cara en la cual se dispone el grupo OH del alcohol, y adición  $\beta$  por la cara en la cual dicho grupo no está presente, sino un hidrógeno alílico. Además, esta conformación también provoca que los dos átomos de hidrógeno alílicos no sean cinéticamente equivalentes (uno se encuentra en el plano de la unidad alílica y el otro fuera de dicho plano), es decir, su abstracción también ocurre por dos canales de reacción diferentes (ver Figura 6.1).



**Figura 6.1.** Esquemas de las trayectorias de reacción del alcohol alílico con el radical OH (adición a los carbonos del enlace doble y abstracción de hidrógeno alílico), propuestas a partir de la conformación (1) de la especie insaturada (mecanismo I).

Por otro lado, la conformación con el grupo OH en el plano de la unidad alílica, (2), menos estable, supone, considerando que el hidrógeno siempre apunta hacia la nube  $\pi$ , un cierto plano de simetría respecto del enlace doble, de tal manera que el entorno químico para las trayectorias de adición es idéntico, independientemente hacia cual de las dos “caras” de dicho enlace rígido se aproxime el radical OH (*i.e.* son cinéticamente equivalentes y, por lo tanto, no hay estereoselectividad); entonces, para esta conformación, las adiciones al C<sub>c</sub> y al C<sub>t</sub> son, respectivamente, canales de reacción con estados de transición doblemente degenerados. Lo mismo ocurre para la abstracción de hidrógeno, con los dos hidrógenos alílicos cinéticamente equivalentes y, por lo tanto, con un estado de transición también doblemente degenerado (ver Figura 6.2).

En este caso, y en particular para las adiciones al C<sub>c</sub> y al C<sub>t</sub>, la estabilidad que pudiera conferir el puente de hidrógeno  $\text{OH}_{\text{alcohol}} \cdots \text{OH}_{\text{radical}}$  a los intermediarios reactivos, y en concreto, a los correspondientes estados de transición, no sólo podría repercutir en la regioselectividad de la adición con base en esta conformación (2) del alcohol alílico, también podría ser trascendente para el mecanismo de reacción global, si y sólo si dichos estados de transición (denominados Ind. por *indirectos*) compiten efectivamente con los estados de transición definidos a partir de la conformación (1) más estable.



**Figura 6.2.** Esquemas de las trayectorias de reacción del alcohol alílico con el radical OH (adición a los carbonos del enlace doble y abstracción de hidrógeno alílico), propuestas a partir de la conformación (2) de la especie insaturada (mecanismo II, denominadas Ind. por *indirectas*).

Entonces, considerando las pequeñas diferencias de energía libre de Gibbs (a 298 K) entre las dos conformaciones estables del alcohol alílico, y con objeto de no subestimar ningún intermediario reactivo, se decidió estudiar, a partir de cada uno de los cuatro métodos propuestos, los puntos estacionarios correspondientes a los complejos pre-reactivos y estados de transición involucrados en las diferentes trayectorias de adición y de abstracción que se sugieren a partir del análisis geométrico de las dos conformaciones estables. Mas aún, se decidió utilizar dos mecanismos de reacción particulares –o bien, fundamentados en trayectorias de reacción con diferente entorno químico– para comprobar la fiabilidad de cada método computacional para reproducir, con la precisión y relación adecuadas, las energías libres de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) de las trayectorias de adición y abstracción globales, de tal manera que se puedan comparar los resultados con los experimentos cinéticos y de rendimiento de productos reportados en la literatura, y definir el método óptimo.

En este punto, es importante señalar que todas las diferencias de entalpía y de energía libre de Gibbs (*i.e.*  $\Delta H$  y  $\Delta G$ ) que se dan en este trabajo para los complejos pre-reactivos, para los estados de transición y para los productos, presuponen una temperatura de 298 K, y son relativas, respectivamente, a la suma de la entalpía y de la energía libre de Gibbs de los reactivos en su conformación más estable a 298 K e infinitamente separados, con el método químico-cuántico correspondiente.

En el mecanismo particular a la conformación **(1)**, tal y como se describió anteriormente, la posición del grupo OH del alcohol fuera del plano de la unidad alílica impone una estereoselectividad tanto a las trayectorias de adición al C<sub>C</sub> y C<sub>T</sub> como a las de abstracción de cualquiera de los dos hidrógenos alílicos; por eso, con relación a la adición del radical OH a cualquiera de los carbonos insaturados, se hace referencia a la adición  $\alpha$  y a la adición  $\beta$ , para dejar claro que representen canales de reacción específicos, es decir, que siguen diferentes trayectorias sobre la superficie de energía potencial y deben de estudiarse individualmente. En cuanto a los dos hidrógenos alílicos, su abstracción se distingue en términos de su posición relativa al plano de la unidad alílica, *i.e.* hidrógeno en el plano (H<sub>ep</sub>) y fuera del plano (H<sub>fp</sub>); ver Figura 6.1.

Si bien las adiciones  $\alpha$  al C<sub>C</sub> y al C<sub>T</sub> representan, evidentemente, diferentes estados de transición, sí deben compartir un mismo complejo pre-reactivo, caracterizado por la presencia del grupo OH del alcohol y las ya referidas interacciones intermoleculares que en consecuencia puedan formarse. Éste debe ser diferente al complejo pre-reactivo de las adiciones  $\beta$  al C<sub>C</sub> y al C<sub>T</sub>, donde la ausencia del grupo OH del alcohol debe ayudar, si se utiliza como referencia, a dar luz al impacto real, en la estabilidad de estos intermediarios reactivos, por parte de interacciones débiles como los puentes de hidrógeno o tipo van der Waals.

La observación anterior, cabe señalar, también concierne a los estados de transición  $\alpha$  y  $\beta$  para la adición del radical OH sobre cualquiera de los dos carbonos insaturados del alcohol alílico en su conformación **(1)**, pues si se pretende estudiar la influencia directa del grupo OH del alcohol en la reactividad del enlace doble hacia el radical OH, se debe de considerar que la estereoselectividad de estas trayectorias impone si el grupo OH del alcohol tiene o no tiene posibilidades de intervenir en la estabilización, mediante puentes de hidrógeno, de dichos estados de transición.

Se puede esperar que los complejos pre-reactivos para las adiciones  $\alpha$  y/o  $\beta$  conecten con los canales de reacción correspondientes a la abstracción de los dos hidrógenos alílicos cinéticamente diferentes, sin embargo, la posibilidad de que exista un complejo pre-reactivo específico para estos canales de reacción no puede descartarse. De esta manera, para el mecanismo particular a la conformación **(1)** del alcohol alílico en su reacción, en fase gas, con el radical hidroxilo, se deben modelar seis canales de reacción diferentes.

Finalmente, en el mecanismo particular a la conformación **(2)** del alcohol alílico, debido a la similitud del entorno químico respecto al plano de la unidad alílica, las tres trayectorias integrales de reacción con el radical OH (*i.e.* adición al C<sub>C</sub>, adición al C<sub>T</sub>, y abstracción de hidrógeno alílico) son descritas, cada una, por estados de transición doblemente degenerados, es decir, para cada trayectoria hay dos canales de reacción cinéticamente equivalentes (ver Figura 6.2). En este caso, se espera que la reacción se trifurque, a partir de un solo complejo pre-reactivo, en los tres diferentes canales de reacción que se deben modelar, sin embargo, no se debe descartar la posibilidad de encontrar complejos pre-reactivos específicos para la adición al enlace doble C=C y para la abstracción de hidrógeno alílico.

#### 6.1.2. Definición del método óptimo.

Debido a que en la reacción del alcohol alílico con el radical OH, la adición al doble enlace equivale al 95% de la reacción global,<sup>51</sup> no se espera que el efecto túnel, que puede presentarse en los canales de reacción de abstracción de hidrógeno alílico, incida en el valor de la constante de velocidad global calculada teóricamente (aunque sí podría hacerlo en la proporción de productos), y, por lo tanto, la energía y funciones de partición del complejo pre-reactivo no son importantes al momento de definir el método químico-cuántico idóneo para estudiar esta reacción, sólo lo son las energías y funciones de partición del alcohol alílico (en su conformación más estable, *i.e.* **(1)**), del radical OH, y de los estados de transición de los canales de adición a los carbonos del enlace doble, o bien, las energías libres de Gibbs de activación para dichos canales.

De lo anterior no ha de concluirse que no deben estudiarse a detalle los complejos pre-reactivos que puedan definirse, pues son necesarios para describir apropiadamente el mecanismo, específicamente, para describir la aparente energía de activación negativa, en entalpía, de los estados de transición.

Consecuentemente, se estudiaron directamente los estados de transición considerados en los dos mecanismos propuestos para la reacción del alcohol alílico con el radical OH, en función de las dos conformaciones estables y muy próximas en energía libre de Gibbs que se describieron anteriormente para el alcohol alílico, poniendo especial atención en los puentes de hidrógeno que, en algunos de dichos puntos estacionarios de primer orden,

pueden formar, por encontrarse próximos uno de otro, el grupo OH del alcohol y el radical OH.

El análisis geométrico de los estados de transición se llevará a cabo posteriormente, pues, por el momento, la discusión se concentrará exclusivamente en las energías libres de Gibbs de activación a 298 K, obtenidas a los cuatro niveles de teoría implementados, para los seis canales de reacción definidos para la conformación (1), denominado de ahora en adelante mecanismo I, y para los tres canales de reacción específicos de la conformación (2), o mecanismo II (al momento de calcular la energía libres de Gibbs de activación correspondiente, se tomó en cuenta que los estados de transición de esta última conformación están doblemente degenerados, es decir, para cada trayectoria reactiva hay dos canales de reacción equivalente).

En las Tablas 6.2 y 6.3, se muestran, para los mecanismos I y II, respectivamente, los resultados obtenidos para cada canal de reacción en específico y para cada trayectoria integral; para todos los métodos, los valores de  $\Delta G^\ddagger$  a 298 K de las reacciones globales de adición y de abstracción se comparan con los datos experimentales,<sup>63</sup> señalándose los respectivos “errores” o desviaciones (*i.e.* la diferencia de la calculada y la experimental). Se debe recordar que los resultados para una perfecta conformidad a los datos experimentales son 5.08 kcal mol<sup>-1</sup> para la adición global y 6.82 kcal mol<sup>-1</sup> para la abstracción de hidrógeno alílico.

En la última columna de las Tablas 6.2 y 6.3, se muestra la diferencia calculada de  $\Delta G^\ddagger$  a 298 K, entre las trayectoria globales de abstracción de hidrógeno alílico y de adición por parte del radical OH ( $\Delta G^\ddagger_{\text{Abs.}} - \Delta G^\ddagger_{\text{Ad.}}$ ), el cual es un buen parámetro respecto a la calidad de la proporción de productos calculada en cada caso, siendo el resultado ideal (o experimental) igual a 1.74 kcal mol<sup>-1</sup>.

La primera conclusión que debe formularse a partir de los datos de las Tablas 6.2 y 6.3 concierne a la regioselectividad de esta reacción. Así, independientemente de cuál sea la conformación de la fracción del alcohol alílico en los estados de transición, y qué nivel de teoría o método se implemente, la adición del radical OH al carbono central (C<sub>C</sub>) está más favorecida que la adición al carbono terminal (C<sub>T</sub>), pues la diferencia entre la energía libre de Gibbs de activación para la adición al C<sub>T</sub> y para la adición al C<sub>C</sub> ( $\Delta G^\ddagger_{\text{C}_T} - \Delta G^\ddagger_{\text{C}_C}$ ) siempre es positiva, es decir,  $\Delta G^\ddagger$  siempre es menor para la trayectoria de adición al C<sub>C</sub>.

**Tabla 6.2.** Energías libres de activación (Kcal mol<sup>-1</sup>) a 298 K y a diferentes niveles de teoría, para los diferentes canales de reacción y trayectorias globales del mecanismo I propuesto para el alcohol alílico.

|  | $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN Cc}}$ |         | $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN C}_T}$ |         | $\Delta G^\ddagger_{\text{C}_T} - \Delta G^\ddagger_{\text{C}_C}$ | $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN}}$<br>("error") | $\Delta G^\ddagger_{\text{ABSTRACCIÓN}}$ |                 | $\Delta G^\ddagger_{\text{ABSTRACCIÓN}}$<br>("error") | $\Delta G^\ddagger_{\text{ABS.}} - \Delta G^\ddagger_{\text{AD.}}$ |
|--|---|---------|--|---------|---|---|--|-----------------|---|--|
|  | $\alpha$                                | $\beta$ | $\alpha$                                 | $\beta$ |   |   | H <sub>ep</sub>                          | H <sub>fp</sub> |   |  |
| MPWB1K <sup>a</sup>                            | 4.02                                    | 6.88    | 4.86                                     | 6.53    | 0.84  | 3.89 (-1.19)                                      | 7.27                                     | 7.33            | 6.89 (0.07)   | 3.00   |
| M05-2X <sup>a</sup>                            | 3.20                                    | 6.05    | 3.75                                     | 5.98    | 0.55  | 3.00 (-2.08)                                      | 6.99                                     | 7.70            | 6.83 (0.01)   | 3.83   |
| CBS-QB3//MP2 <sup>a</sup>                      | 4.57                                    | 6.29    | 4.87                                     | 6.43    | 0.30  | 4.29 (-0.79)                                      | 7.67                                     | 8.32            | 7.50 (0.68)   | 3.21   |
| UCCSD(T) <sup>a</sup> //BHandHLYP <sup>b</sup> | 5.96                                    | 8.34    | 6.95                                     | 8.67    | 0.99  | 5.86 (0.78)                                       | 7.38                                     | 8.08            | 7.22 (0.40)   | 1.36   |
| <sup>c</sup> Datos experimentales              |   |         |  |         |   | 5.08  |  |                 | 6.82  | 1.74   |

<sup>a</sup> 6-311++G(d,p); <sup>b</sup> aug-cc-pVTZ. <sup>c</sup> Obtenidos a partir de los resultados experimentales para la constante de velocidad global<sup>63</sup> y la proporción de productos.<sup>51</sup>

**Tabla 6.3.** Energías libres de activación (Kcal mol<sup>-1</sup>) a 298 K y a diferentes niveles de teoría, para las diferentes canales de reacción y trayectorias integrales del mecanismo II propuesto para el alcohol alílico.

|  | $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN Cc}}$ | $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN C}_T}$ | $\Delta G^\ddagger_{\text{C}_T} - \Delta G^\ddagger_{\text{C}_C}$ | $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN}}$<br>("error") | $\Delta G^\ddagger_{\text{ABSTRACCIÓN}}$<br>("error") | $\Delta G^\ddagger_{\text{ABS.}} - \Delta G^\ddagger_{\text{AD.}}$ |
|--|---|--|---|---|---|--|
|  | MPWB1K <sup>a</sup>                     | 3.22                                     | 4.12  | 0.90  | 3.10 (-1.98)  | 6.76 (-0.06)   |
| M05-2X <sup>a</sup>                            | 3.07                                    | 3.19                                     | 0.12  | 2.72 (-2.36)                                      | 6.77 (-0.05)  | 4.05   |
| CBS-QB3//MP2 <sup>a</sup>                      | 3.88                                    | 4.17                                     | 0.29  | 3.60 (-1.48)                                      | 6.23 (-0.59)  | 2.63   |
| UCCSD(T) <sup>a</sup> //BHandHLYP <sup>b</sup> | 5.81                                    | 6.49                                     | 0.68  | 5.65 (0.57)                                       | 7.23 (0.41)   | 1.58   |
| <sup>c</sup> Datos experimentales              |   |  |   | 5.08  | 6.82  | 1.74   |

<sup>a</sup> 6-311++G(d,p); <sup>b</sup> aug-cc-pVTZ. <sup>c</sup> Obtenidos a partir de los resultados experimentales para la constante de velocidad global<sup>63</sup> y la proporción de productos.<sup>51</sup>



Considerando que cuanto menor es  $\Delta G^\ddagger$ , mayor es la constante de velocidad de la correspondiente trayectoria de reacción y, por lo tanto, mayor es su impacto en el mecanismo global, lo anterior implica que a todos los niveles de teoría, la adición al  $C_C$  es más rápida que la adición al  $C_T$  o, lo que es lo mismo, energéticamente la adición al carbono central está más favorecida.

En relación con la estereoselectividad de las trayectorias de reacción en el mecanismo I, se puede puntualizar, a partir de los datos presentados en la Tabla 6.2, que las adiciones  $\alpha$ , aquellas que ocurren por la cara del enlace doble hacia la cual se dispone el grupo OH del alcohol, están favorecidas energéticamente respecto de las adiciones  $\beta$ : a todos los niveles de teoría implementados, tanto para el  $C_C$  como para el  $C_T$ , las energías libres de Gibbs de activación (*i.e.* las barreras energéticas) son menores para los canales de reacción que describen los estados de transición de las adiciones  $\alpha$ , que para los delineados por las adiciones  $\beta$  y, por lo tanto, las constantes de velocidad asociadas con las primeras son mayores, al igual que su impacto en el mecanismo global.

Estos resultados, además de dar cuenta de la estereoselectividad de esta reacción bajo este mecanismo en particular, también son muy significativos en cuanto al estudio de las interacciones intermoleculares que actúan como factores de estabilización dinámicos en este tipo de sistemas reactivos.

Tal y como se mostrará más adelante, se observa que interacciones del tipo puente de hidrógeno que se establecen, con una configuración en específico, entre el grupo OH del alcohol y el radical OH, se presentan únicamente en los estados de transición correspondientes a las adiciones  $\alpha$ , representando la principal diferencia respecto de los estados de transición de las adiciones  $\beta$ , es decir, a partir de la cual se puede explicar la dispar estabilidad de dichos intermediarios reactivos y, por lo tanto, la estereoselectividad definida para las trayectorias de adición bajo el mecanismo I. Antes ya se conjeturó que estas interacciones tipo puente de hidrógeno también se presentarían en los estados de transición correspondientes a las adiciones al  $C_C$  y al  $C_T$  por parte del radical OH en el mecanismo II, sólo que en este caso, dada la simetría del entorno químico respecto del enlace doble (inducida por la propia conformación de la fracción reactiva correspondiente al alcohol alílico en dichos puntos de silla de primer orden), la estabilidad conferida por parte de dichas interacciones es común a los dos canales de reacción equivalentes que se

deben considerar para las trayectorias de adición a los carbonos insaturados por las dos caras del enlace doble.

Para que un método describa apropiadamente los resultados experimentales, ya se estableció que es necesario que las  $\Delta G^\ddagger$  calculadas para la abstracción de hidrógeno alílico y para la adición al enlace doble, estén cerca de los correspondiente datos experimentales; además, la diferencia entre dichos valores debe ser lo más cercana posible a  $1.74 \text{ kcal mol}^{-1}$ , pues dicho valor condiciona que sea adecuada la correlación con la proporción de productos observada experimentalmente. Sin embargo, asumiendo que la contribución del efecto túnel mecánico-cuántico en los canales de abstracción sea pequeño, pero no despreciable, la energía libre de Gibbs de activación global para la abstracción de hidrógeno alílico ( $\Delta G^\ddagger_{\text{ABSTRACCIÓN}}$ ), en las Tablas 6.2 y 6.3, debe estar ligeramente sobrestimada, y, entonces, los valores de dicho parámetro de proporción de productos, los cuales se presentan en la última columna de senda tablas ( $\Delta G^\ddagger_{\text{ABS.}} - \Delta G^\ddagger_{\text{AD.}}$ ), deben de estar levemente subestimados.

De acuerdo a los resultados en las Tablas 6.2 y 6.3, sin importar que mecanismo se considere, los dos funcionales híbridos meta-GGA desarrollados por el grupo del Profesor Truhlar (MPWB1K y M05-2X, al nivel de teoría 6-311++G(d,p)), fallan en la descripción de este mecanismo de reacción, pues dan lugar a  $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN}}$  muy pequeñas, aunque se debe resaltar la precisión en la abstracción de hidrógeno de los dos métodos en los dos mecanismos, con desviaciones, en magnitud, menores a  $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  (la desviación—que puede considerarse como un error absoluto— es la diferencia  $\Delta G^\ddagger_{\text{CALCULADA}} - \Delta G^\ddagger_{\text{EXPERIMENTAL}}$ ).

La desviación en  $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN}}$  al nivel de teoría MPWB1K//6-311++G(d,p) para el mecanismo I es de  $-1.19 \text{ kcal mol}^{-1}$ , y para el II es de  $-1.98 \text{ kcal mol}^{-1}$ , dónde el signo negativo, al ser mayor la  $\Delta G^\ddagger$  experimental que la  $\Delta G^\ddagger$  calculada, denota que se sobrestima la velocidad de la trayectoria de adición global, pues una menor  $\Delta G^\ddagger$  se traduce en una mayor constante de velocidad. Al nivel de teoría M05-2X, se observa el mismo comportamiento en los resultados para la adición, pero con desviaciones todavía mayores:  $-2.08 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $-2.36 \text{ kcal mol}^{-1}$  para los mecanismos I y II, respectivamente.

Debido a que estos dos métodos describen muy bien la abstracción del hidrógeno alílico, pero fallan significativamente en las trayectorias de adición, los resultados para la proporción de productos ( $\Delta G^\ddagger_{\text{ABS.}} - \Delta G^\ddagger_{\text{AD.}}$ ) presentan errores relativos al dato ideal (*i.e.*  $1.74$

kcal mol<sup>-1</sup>) mayores, en general, al 100%. Así, según estos resultados, la abstracción de hidrógeno alílico por parte del radical OH es una trayectoria de reacción prácticamente irrelevante en el mecanismo y, por lo tanto, en la proporción de productos, pues la constante de velocidad global de la trayectoria de adición del radical OH al enlace doble, calculada con los dos métodos a partir de los dos mecanismos (que se puede obtener a partir de la relación entre  $\Delta G^\ddagger$  y la constante de velocidad,  $k$ , establecida en la teoría del estado de transición, utilizando, en este caso,  $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN}}$ ), es entre dos y tres órdenes de magnitud mayor que la constante de velocidad de la abstracción de hidrógeno alílico, lo que inmediatamente se traduce, en el mejor de los casos, en una proporción de productos para la abstracción apenas cercana al 1%. Evidentemente, lo anterior no coincide con lo reportado experimentalmente, pues se ha observado que dicha trayectoria equivale, aproximadamente, al 5% de la proporción de productos.<sup>42,51</sup>

En los dos mecanismos, el método CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p) da para la  $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN}}$  desviaciones menores que los dos métodos DFT implementados. Para el mecanismo I, éste parámetro a dicho nivel de teoría, es menor, en magnitud, a 1 kcal mol<sup>-1</sup>; específicamente, se obtiene un valor igual a -0.79 kcal mol<sup>-1</sup>. Para el mecanismo II la desviación es mayor, -1.48 kcal mol<sup>-1</sup>. Una vez más, el signo negativo de la desviación indica que al nivel de teoría CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p) se sobrestima la velocidad de los canales de adición. Por otra parte, se observa una diferencia entre los dos mecanismos en cuanto al canal de abstracción de hidrógeno alílico: para el I la desviación es positiva, *i.e.* la  $\Delta G^\ddagger$  calculada es mayor que la experimental y la constante de velocidad correspondiente es menor al valor determinado a partir de datos experimentales; mientras que para el II es negativa y entonces, como la  $\Delta G^\ddagger$  calculada es menor que la experimental, la velocidad está sobrestimada (los valores son 0.68 y -0.59 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente).

Si bien para el mecanismo I las desviaciones en las  $\Delta G^\ddagger$  de adición y de abstracción son menores a 1 kcal mol<sup>-1</sup> (lo cual tiene un valioso significado metodológico), su impacto en relación con la capacidad del método CBS-QB3//MP2 para reproducir la proporción de productos es contrario, pues se sobrestima la adición global, la trayectoria dominante, y se subestima la abstracción, la trayectoria minoritaria, de tal manera que el valor del parámetro  $\Delta G_{\text{ABS.}} - \Delta G_{\text{AD.}}$  es muy alto. A partir del mecanismo II, aunque el valor del parámetro  $\Delta G^\ddagger_{\text{ABS.}} - \Delta G^\ddagger_{\text{AD.}}$  no es tan alto (2.63 kcal mol<sup>-1</sup>) como para la otra conformación o

como para los obtenidos mediante los métodos DFT (su error relativo es del 50%), con base en la alta desviación calculada para la  $\Delta G^{\ddagger}_{\text{ADICIÓN}}$  se concluye también que este método no es el apropiado para estudiar la reacción en fase gas del alcohol alílico con el radical OH.

El método CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p) implica la optimización de geometrías y el cálculo de frecuencias al nivel de teoría MP2/6-311++G(d,p), y posteriormente, a partir de dichos resultados, el refinamiento de la energía y de las correcciones termodinámicas mediante la estrategia del método compuesto y de extrapolación a base completa, CBS-QB3. Considerando que con el método MP2 la contaminación de espín es alta para sistemas de capa abierta (mucho más, por ejemplo, que para los métodos altamente correlacionados UCCSD(T) ó UQCISD(T)),<sup>89</sup> la explicación directa para justificar la desviación, respecto del experimento, de los resultados a este nivel de teoría, puede ser que la contaminación de espín afecta las geometrías y/o las frecuencias y, entonces, los cálculos CBS-QB3 subsecuentes fallan.

Se debe recordar que no se considera apropiado utilizar la metodología CBS-QB3 original, la cual corrige la contaminación de espín, ya que lleva a cabo la optimización de geometrías y el cálculo de frecuencias a partir del funcional B3LYP, el cual ha demostrado que da lugar a estados de transición muy tempranos y energías de activación que son muy bajas para este tipo de reacciones. En este sentido, resulta importante comparar este método (CBS-QB3//MP2) con metodologías CBS-QB3 diferentes, en las cuales se calculen las energías de la misma manera pero las geometrías y frecuencias de partida a partir de distintos métodos, pues consideramos que de los resultados así obtenidos se pueden sacar conclusiones importantes con respecto a la fuente o fuentes de error en esta metodología.

Así, los reactivos y estados de transición de los mecanismos I y II, se estudiaron al nivel de teoría CBS-QB3//BHandHLYP/6-311++G(d,p); para este ejercicio comparativo, se decidió utilizar dicho funcional mixto (con el mismo conjunto de funciones de base de tal manera que el tamaño de la base no representara otra variable) tomando en cuenta que la contaminación de espín en los cálculos de sistemas de capa abierta con este método DFT, y con los métodos DFT en general, no es importante y, por lo tanto, puede servir como referencia para evaluar el impacto real de la contaminación de espín en los resultados al nivel de teoría CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p). Para facilitar su comparación, los resultados de las dos metodologías CBS-QB3 se resumen en la Tabla 6.4.

**Tabla 6.4.** Energías libres de activación (Kcal mol<sup>-1</sup>) a 298 K obtenidas con las metodologías CBS-QB3 implementadas, para las trayectorias integrales de los mecanismos **I** y **II** propuestos para el alcohol alílico.

|                                   | $\Delta G^\ddagger_{Cc}$ | $\Delta G^\ddagger_{CT}$ | $\Delta G^\ddagger_{CT} - \Delta G^\ddagger_{Cc}$ | $\Delta G^\ddagger_{ADICIÓN}$<br>("error") | $\Delta G^\ddagger_{ABSTRACCIÓN}$<br>("error") | $\Delta G^\ddagger_{ABS.} - \Delta G^\ddagger_{AD.}$ |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|---|--|--|--|
| <b>I</b>                          |                          |                          |   |  |  |  |
| CBS-QB3//MP2 <sup>a</sup>         | 4.53                     | 4.83                     | 0.30  | 4.29 (-0.79)                               | 7.50 (0.68)                                    | 3.21   |
| CBS-QB3//BHandHLYP <sup>a</sup>   | 3.69                     | 4.08                     | 0.39  | 3.44 (-1.64)                               | 7.38 (0.56)                                    | 3.94   |
| <b>II</b>                         |                          |                          |   |  |  |  |
| CBS-QB3//MP2 <sup>a</sup>         | 3.88                     | 4.17                     | 0.29  | 3.60 (-1.48)                               | 6.23 (-0.59)                                   | 2.63   |
| CBS-QB3//BHandHLYP <sup>a</sup>   | 3.65                     | 4.01                     | 0.36  | 3.39 (-1.69)                               | 6.27 (-0.55)                                   | 2.88   |
| <sup>b</sup> Datos experimentales |                          |                          |   | 5.08                                       | 6.82   | 1.74   |

<sup>a</sup> 6-311++G(d,p); <sup>b</sup> Obtenidos a partir de los resultados experimentales para la constante de velocidad global<sup>63</sup> y la proporción de productos.<sup>51</sup>

**Tabla 6.5.** Energías libres de activación (Kcal mol<sup>-1</sup>) a 298 K al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, para las trayectorias integrales de los mecanismos **I** y **II** propuestos para el alcohol alílico.

|  | $\Delta G^\ddagger_{Cc}$ | $\Delta G^\ddagger_{CT}$ | $\Delta G^\ddagger_{CT} - \Delta G^\ddagger_{Cc}$ | $\Delta G^\ddagger_{ADICIÓN}$<br>("error") | $\Delta G^\ddagger_{ABSTRACCIÓN}$<br>("error") | $\Delta G^\ddagger_{ABS.} - \Delta G^\ddagger_{AD.}$ |
|--|--------------------------|--------------------------|---|--|--|--|
| <b>I</b>                                       |                          |                          |   |  |  |  |
| UCCSD(T) <sup>a</sup> //BHandHLYP <sup>b</sup> | 5.96                     | 6.95                     | 0.99  | 5.86 (0.78)                                | 7.22 (0.40)                                    | 1.36   |
| <b>II</b>                                      |                          |                          |   |  |  |  |
| UCCSD(T) <sup>a</sup> //BHandHLYP <sup>b</sup> | 5.81                     | 6.49                     | 0.68  | 5.65 (0.57)                                | 7.23 (0.41)                                    | 1.58   |
| <sup>c</sup> Datos experimentales              |                          |                          |   | 5.08                                       | 6.82   | 1.74   |

<sup>a</sup> 6-311++G(d,p); <sup>b</sup> aug-cc-pVTZ. <sup>c</sup> Obtenidos a partir de los resultados experimentales para la constante de velocidad global<sup>63</sup> y la proporción de productos.<sup>51</sup>

Como puede observarse, ambas dan lugar a conclusiones muy parecidas para los dos mecanismos. Inicialmente, se debe destacar que CBS-QB3//BHandHLYP falla porque da  $\Delta G^\ddagger$  para la adición al C<sub>C</sub> y al C<sub>T</sub> muy bajas y, tanto en I como en II, son casi 1 kcal mol<sup>-1</sup> más bajas que las calculadas con el método CBS-QB3//MP2; para la abstracción de H, en cambio, las  $\Delta G^\ddagger$  a los dos niveles de teoría son prácticamente iguales, lo que a fin de cuentas se traduce, evidentemente, en que la calidad de la proporción de productos correspondiente a la metodología CBS-QB3//BHandHLYP/6-311++G(d,p) para I y II, es peor que la estimada para CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p), aunque la concordancia de las desviaciones en  $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN}}$  y en  $\Delta G^\ddagger_{\text{ABSTRACCIÓN}}$  obtenidas para los dos métodos, señala que, cuantitativamente, dichas proporciones serían muy similares, aunque en ambos casos imprecisas.

Por otro lado, se observa que, en I y II, la diferencia entre la  $\Delta G^\ddagger$  del canal de adición global ( $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN}}$ ) de los dos métodos, es menor a 1 kcal mol<sup>-1</sup>, y las respectivas desviaciones son negativas. Es decir, la causa por la cual no se describen apropiadamente los datos experimentales al nivel de teoría CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p), no se le puede atribuir a la alta contaminación de espín característica de los cálculos MP2 para sistemas de capa abierta, sino que debería atribuírsele a la metodología CBS-QB3, pues el cálculo de energías a partir de geometrías y frecuencias optimizadas y calculadas, respectivamente, al nivel de teoría BHandHLYP/6-311++G(d,p) –que no adolece de una alta contaminación de espín– da lugar a resultados todavía con mayor desviación respecto de los datos experimentales, que la CBS-QB3//MP2 con el mismo conjunto de base. La similitud de los resultados obtenidos con los dos métodos para la abstracción de hidrógeno, confirma la observación anterior.

El método de doble nivel UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, es el que proporciona los mejores resultados, para los dos mecanismos propuestos (cuyos resultados se conjuntan en la Tabla 6.5), respecto a los datos experimentales, a un costo computacional apropiado y a pesar de la contaminación de espín que traen consigo los cálculos Coupled Cluster en sistemas de capa abierta. A partir de esta metodología, en los dos mecanismos propuestos para el alcohol alílico, las desviaciones para  $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN}}$  y  $\Delta G^\ddagger_{\text{ABSTRACCIÓN}}$  respecto a los valores experimentales, son, en general, menores a 0.7 kcal mol<sup>-1</sup> (sólo la desviación para la adición en I es ligeramente mayor, 0.78 kcal mol<sup>-1</sup>), y la diferencia entre dichos canales es 1.36 kcal mol<sup>-1</sup> para I, y 1.58 kcal mol<sup>-1</sup> para II.

Entonces, considerando que la desviación observada para las energías libre de Gibbs de activación supone una buena precisión química, y que para una perfecta proporción de productos el valor de  $\Delta G_{\text{ABS.}} - \Delta G_{\text{AD.}}$  debe ser 1.74 kcal mol<sup>-1</sup>, estos resultados sugieren que el estudio de la reacción del alcohol alílico con el radical OH, y de los otros alcoholes insaturados con diferente número de sustituyentes metilo en el carbono alílico (*i.e.* el 3-buten-2-ol y el 2-metil-3-buten-2-ol) con dicha especie atmosférica, es viable al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ (ejemplo de una estrategia B//A); métodos menos costosos computacionalmente, no lo son. Por esta razón, a menos que se señale lo contrario, el resto de los resultados se reportan como obtenidos con esta metodología.

En la Tabla 6.5, en los resultados correspondientes al mecanismo I para las dos trayectorias de adición (C<sub>C</sub> y C<sub>T</sub>) y para la abstracción de hidrógeno, se incluye la contribución de los dos canales de reacción cinéticamente diferentes que las constituyen, *i.e.*  $\alpha$  y  $\beta$  para la adición al C<sub>C</sub> y al C<sub>T</sub>, H<sub>ep</sub> y H<sub>fp</sub> para las abstracciones de hidrógeno alílico.

En este punto, nos parece importante hacer hincapié, una vez más, en la marcada estereoselectividad de las trayectorias de adición sobre los carbonos del enlace doble bajo el mecanismo I. Para ello, es necesario volver a los datos presentados en la Tabla 6.2; en ésta, se puede observar que la diferencia en la  $\Delta G^\ddagger$  de la adición  $\alpha$  y la adición  $\beta$  al C<sub>C</sub> es de 2.38 kcal mol<sup>-1</sup>, lo cual indica que la adición  $\alpha$  es 55.6 veces más rápida que la  $\beta$ ; en otras palabras, la adición  $\alpha$  constituye el 98% de la adición total al C<sub>C</sub> en el mecanismo I. Resultados similares se obtienen para la adición al C<sub>T</sub>, con la adición  $\alpha$  18.2 veces más rápida que la  $\beta$  y representando el 95% de la adición total a dicho carbono. Esto significa que las constantes de velocidad correspondientes a las adiciones  $\beta$  ( $\approx 110^{-13}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), son un orden de magnitud más pequeñas que el error experimental reportado, a 298 K, para la constante de velocidad global de ésta reacción,  $5 (\pm 0.1) \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (en la cual la adición total al enlace doble, *i.e.* al C<sub>C</sub> y al C<sub>T</sub>, equivale al 95% de la proporción de productos).<sup>51,64</sup>

Por lo tanto, por simplicidad, en el análisis de la cinética de esta reacción, se pueden ignorar las adiciones  $\beta$ . Se debe observar también que la diferencia en la  $\Delta G^\ddagger$  de la adición  $\alpha$  y la adición  $\beta$  al C<sub>C</sub> y al C<sub>T</sub>, oscila, para todos los niveles de teoría señalados en la Tabla 6.2, entre 1.5 y 3.0 kcal mol<sup>-1</sup>, de manera que esta correspondencia cualitativa de los resultados

con los diferentes métodos de cálculo fortalece la observación con relación a la poca relevancia de las adiciones  $\beta$  en el mecanismo de reacción.

En cuanto al mecanismo II, se debe recordar que en los resultados para las  $\Delta G^\ddagger$  de las tres trayectorias de reacción con el radical OH (*i.e.* adición al C<sub>c</sub>, adición al C<sub>T</sub> y abstracción de H<sub>alílico</sub>), se considera la contribución de los dos canales de reacción equivalentes que da lugar la conformación (2) de la fracción del alcohol alílico en los estados de transición involucrados, de tal manera que esta barrera energética implica, en la correspondiente expresión para  $k$  en la teoría del estado de transición, un valor del factor de simetría,  $\sigma$ , igual 2. Dada la relación entre  $\Delta G^\ddagger$  y  $k$ , el hecho de que un estado de transición esté doblemente degenerado en la superficie de energía potencial de un sistema reactivo bimolecular, equivale, para calcular la  $\Delta G^\ddagger$  global de la trayectoria de reacción a 298.15 K, a restarle 0.41 kcal mol<sup>-1</sup> a la  $\Delta G$  calculada para el estado de transición correspondiente.

El buen desempeño de esta metodología para estudiar la reacción del alcohol alílico no debe de sorprender, pues la fiabilidad de éste método de doble nivel para estudiar este tipo de reacciones, en las cuales el radical OH puede adicionarse a cualquiera de los carbonos de un enlace doble o formar agua a partir de la abstracción de un hidrógeno presente en la molécula, y que siguen un mecanismo que transcurre inicialmente mediante la formación de un complejo pre-reactivo, ha sido señalada anteriormente por Szori *et al.*<sup>93</sup> e Izsák *et al.*<sup>75</sup> (ambos del grupo de Viskolcz y colaboradores), en sus estudios de la reacción del radical OH con el propeno (el alqueno estructuralmente análogo al 2-propen-1-ol o alcohol alílico).

Szori *et al.*<sup>93</sup>, quienes contaban con datos estructurales experimentales de los reactivos y productos, al estudiar la superficie de energía potencial de dicha reacción, observaron que la superficie BHandHLYP es un paso, muy importante, hacia una superficie de energía potencial CCSD, destacando la capacidad de BHandHLYP para reproducir, con gran detalle, los parámetros geométricos en los puntos máximos y mínimos de dicha superficie.

Además, Szori *et al.*<sup>93</sup> examinaron, para muchos niveles de teoría, la correlación respecto a las energías relativas a nivel CCSD(T) (para todos los métodos utilizaron un conjunto base de valencia dividida pequeño, el 6-31G(d) de la familia de bases de Pople, una base doble  $\zeta$  con un conjunto de funciones d, para la polarización, sobre los átomos pesados y sin funciones difusas), observando que el ajuste de los valores de energía BHandHLYP a los CCSD(T) era bueno, con un coeficiente de correlación de hasta 0.98 para QCISD(T), QCISD,



CCSD, y BHandHLYP, lo cual indica una aproximación relativamente cercana a la superficie de energía potencial calculada al nivel CCSD(T), considerada como estándar primario (como simple referencia, al nivel HF se obtiene mejor correlación que con B3LYP).

De esta manera, Szori *et al.*<sup>93</sup> concluyeron que el método BHandHLYP es un muy útil para estudiar este tipo de reacciones, pues aun utilizando grandes conjuntos de base, permite calcular, a un costo computacional pequeño, geometrías confiables para los puntos estacionarios que, en el caso del propeno, también son cercanas a las determinadas experimentalmente.

Izsák *et al.*<sup>75</sup>, tomando como primicia que la inclusión de excitaciones mayores es importante en cálculos de estados de transición radicales (de capa abierta, por lo cual los cálculos no restringidos a niveles altos de teoría comprometen una alta contaminación de espín),<sup>110</sup> utilizaron cálculos *ab initio* de gran precisión y extrapolaciones del conjunto de base para estudiar la energética de las reacciones de adición y de abstracción del propeno con el radical OH (cuyos resultados proponen como parámetro para los 1-alquenos homólogos y que bien pueden abarcar a los compuestos insaturados terminales).

Izsák *et al.*<sup>75</sup> observaron que las diferentes metodologías CCSD presentan disparidades considerables en sus resultados con y sin las correcciones o excitaciones triples, tanto con el método restringido como con el no restringido, por lo cual dichas contribuciones se consideran de gran importancia; en este sentido, de las diferentes maneras en que se tratan las excitaciones triples en el modelo CCSD (*i.e.* (T), la estándar; [T], la simple, en la que no se incluyen las normalmente importantes excitaciones simples; y -T, que considera algunos términos de perturbaciones de mayor orden en comparación de la estándar), la buena concordancia entre los resultados CCSDT y CCSD(T) sugiere que se puede confiar en el método CCSD(T) como una buena aproximación para la contribución de dichas excitaciones.

Finalmente, para homólogos mayores del 1-alqueno, con los cuales la optimización de geometrías y el cálculo de frecuencias con el método UCCSD(T) por lo general resultan, computacionalmente, demasiado costosos o demandantes, Izsák *et al.*<sup>75</sup> propusieron la implementación de métodos de doble nivel, en los que las geometrías y frecuencias se optimicen y calculen, respectivamente, mediante el método BHandHLYP, con un conjunto de funciones de base de tamaño importante, para posteriormente refinar las energías a

partir de cálculos de punto simple al nivel CCSD(T), con una base de mediano tamaño y buena calidad.

Evidentemente, las entalpías y energías libres de Gibbs de reacción y de activación calculadas con el método BHandHLYP, son más precisas, tanto en reacciones de adición como de abstracción en fase gas (donde interacciones intermoleculares débiles participan en la estabilización de los puntos estacionarios dispuestos a lo largo de las trayectorias de reacción correspondientes), conforme el tamaño del conjunto de funciones de base aumenta. Los resultados mejoran aún más si se utilizan conjuntos de base aumentados con funciones difusas. Así, con el método BHandHLYP, se requieren conjuntos de base grandes para alcanzar una precisión química adecuada.

Lo anterior justifica, dentro de la metodología CCSD(T)//BHandHLYP implementada en este trabajo, el uso, para llevar a cabo la optimización de geometrías y el cálculo de frecuencias, de un conjunto de funciones de base de valencia dividida, triple  $\zeta$ , y polarizada, consistente con la correlación y aumentado con funciones difusas, *i.e.* de las bases de Dunning, aug-cc-pVTZ; mientras que para realizar los cálculos de punto simple a partir de la metodología UCCSD(T), el conjunto de base 6-311++G(d,p) –triple  $\zeta$  y con polarización y funciones difusas sobre todos los átomos ofrece una buena relación precisión/costo computacional (conjuntos de base más grandes resultan poco adecuados dado el alto costo computacional de los cálculos, incluso para sistemas de tamaño relativamente menor, como el del alcohol alílico con el radical OH).

Para estudiar el efecto, en la precisión del método de doble nivel UCCSD(T)//BHandHLYP, del tamaño y naturaleza del conjunto de funciones de base utilizado para llevar a cabo la optimización de geometrías y el cálculo de frecuencias BHandHLYP, y para poder determinar si su buen desempeño en este sistema reactivo es sistemático, se calcularon adicionalmente las  $\Delta G^\ddagger$ , a 298 K, de los canales de reacción en los dos mecanismos, utilizando, en este caso, la base 6-311++G(d,p) con el método BHandHLYP, y manteniendo los cálculos de punto simple al mismo nivel de teoría, *i.e.* UCCSD(T)/6-311++G(d,p).

Los resultados obtenidos para los dos niveles de teoría se presentan conjuntamente en la Tabla 6.6 para facilitar su análisis.

**Tabla 6.6.** Energías libres de activación (Kcal mol<sup>-1</sup>) a 298 K obtenidas con los métodos de doble nivel CCSD(T)//BHandHLYP implementados, para los canales de reacción de los mecanismos I y II propuestos para el alcohol alílico.

|  | $\Delta G^\ddagger_{C_C}$ | $\Delta G^\ddagger_{C_T}$ | $\Delta G^\ddagger_{\text{ADICIÓN}}$<br>("error") | $\Delta G^\ddagger_{\text{ABSTRACCIÓN}}$<br>("error") | $\Delta G^\ddagger_{\text{ABS.}} - \Delta G^\ddagger_{\text{AD.}}$ |
|--|---------------------------|---------------------------|---|---|--|
| <b>I</b>                                       |                           |                           |   |   |  |
| UCCSD(T) <sup>a</sup> //BHandHLYP <sup>a</sup> | 6.10                      | 6.99                      | 5.98 (0.90)                                       | 7.27 (0.45)   | 1.29   |
| UCCSD(T) <sup>a</sup> //BHandHLYP <sup>b</sup> | 5.96                      | 6.95                      | 5.86 (0.78)                                       | 7.22 (0.40)   | 1.36   |
| <b>II</b>                                      |                           |                           |   |   |  |
| UCCSD(T) <sup>a</sup> //BHandHLYP <sup>a</sup> | 5.89                      | 6.53                      | 5.72 (0.64)                                       | 7.39 (0.57)   | 1.67   |
| UCCSD(T) <sup>a</sup> //BHandHLYP <sup>b</sup> | 5.81                      | 6.49                      | 5.65 (0.57)                                       | 7.23 (0.41)   | 1.58   |
| <sup>c</sup> Datos experimentales              |                           |                           | 5.08  | 6.82  | 1.74   |

<sup>a</sup> 6-311++G(d,p); <sup>b</sup> aug-cc-pVTZ. <sup>c</sup> Obtenidos a partir de los resultados experimentales para la constante de velocidad global<sup>63</sup> y la proporción de productos.<sup>51</sup>

Al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/6-311++G(d,p), las diferencias con respecto a los datos experimentales son menores a 0.9 kcal mol<sup>-1</sup>. Como puede observarse, los resultados de las dos metodologías CCSD(T)//BHandHLYP, tanto para I como para II, son sumamente parecidos, siendo ligeramente mejores (*i.e.* la desviación respecto a los datos experimentales es un poco menor y la proporción de productos es apenas de mayor calidad) cuando se utiliza el conjunto de base aug-cc-pVTZ para la optimización de geometrías y el cálculo de frecuencias mediante el método BHandHLYP.

La mayor diferencia observada entre los valores de  $\Delta G^\ddagger$  de los tres canales de reacción (adición al C<sub>C</sub>, adición al C<sub>T</sub> y abstracción de hidrógeno alílico, siempre comparando resultados para el mismo mecanismo) es 0.14 kcal mol<sup>-1</sup> (adición al C<sub>C</sub>, mecanismo I) y en la mayoría de los casos es menor a 0.1 kcal mol<sup>-1</sup>.

Siendo ambos conjuntos de base ejemplos de funciones de valencia dividida triple  $\zeta$ , con funciones de polarización y funciones difusas sobre todos los átomos, sus diferencias radican, fundamentalmente, en los esquemas matemáticos a través de los cuales estos últimos conjuntos de funciones se introducen en las funciones de valencia, y en el número

de funciones que se añaden, de tal manera que aug-cc-pVTZ representa un conjunto de base más grande que 6-311++G(d,p), debido principalmente a que en las bases de Dunning se utiliza un número mayor de funciones para la polarización (implícita en la valencia en este caso) y de funciones difusas, que las establecidas, con el mismo objetivo, en el ejemplo de las bases de Pople.

Entonces, los resultados confirman que la metodología CCSD(T)//BHandHLYP es apropiada para estudiar, con precisión química, la reactividad del alcohol alílico hacia el radical OH, siempre que se utilicen conjuntos de funciones de base de buen tamaño, con funciones de polarización y funciones difusas sobre todos los átomos.

Además, se observa que, en este caso en particular, los resultados son ligeramente sensibles a la naturaleza del conjunto de base que se utilice para la optimización de geometrías y el cálculo de frecuencias, con la esperada dependencia respecto al tamaño del conjunto de base para dichos cálculos, es decir, cuanto más grande es el conjunto de base, mayor es la precisión de los resultados.

Es decir, si bien el correcto desempeño de la metodología CCSD(T)//BHandHLYP para esta reacción es sistemático, el aumento del tamaño del conjunto de funciones de base en el nivel BHandHLYP (A en la estrategia B//A), y en particular, la adición de un mayor número de funciones de polarización y funciones difusas, disminuye la magnitud de la desviación respecto de los datos experimentales.

Por lo tanto, considerando que la diferencia en cuanto al costo computacional no es significativa y que los resultados son, si bien ligeramente, más precisos, de las dos variantes implementadas del método CCSD(T)//BHandHLYP, se prefiere aquella correspondiente al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.

### 6.1.3. *Definición del mecanismo.*

#### 6.1.3.1. *Geometrías y energías de los estados de transición.*

Tal y como se señaló anteriormente (Tabla 6.1, método UCCSD(T)//BHandHLYP), el alcohol alílico tiene dos conformaciones estables, cuya diferencia, en energía libre de Gibbs y a 298.15 K, es apenas 0.63 kcal mol<sup>-1</sup> a favor de la conformación **(1)**, la más estable; es decir, al equilibrio, cada una de estas conformaciones equivale a un porcentaje prácticamente idéntico de las moléculas del alcohol alílico.

En cinética, el equilibrio entre conformeros puede tener consecuencias en el mecanismo de reacción, siempre y cuando sea pequeña la diferencia de estabilidad, en términos de la energía libre de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ), de los estados de transición calculados a partir de las distintas conformaciones de los reactivos.

Si esto ocurre para esta reacción en concreto, la constante de velocidad relacionada con el estado de transición en el que la fracción del alcohol alílico presenta su conformación menos estable, (2), puede ser calculada, tomando como punto de partida la conformación más estable, (1), a partir de la aproximación del estado estacionario para dos pasos consecutivos: un primer paso rápido, reversible y unimolecular (equilibrio entre conformeros), seguido de la propia reacción con el radical OH, ya sea de adición al enlace doble o de abstracción de hidrógeno; y entonces, la  $\Delta G^\ddagger$  sería la diferencia entre la energía libre de Gibbs del estado de transición con la fracción del alcohol alílico en su conformación menos estable, y la suma de la energía libre de Gibbs de los reactivos, con el alcohol alílico en su conformación más estable. En este trabajo, para indicar que en un canal de reacción el equilibrio entre conformeros es un paso intermedio del mecanismo, se hará referencia al estado de transición involucrado como *indirecto* (Ind.).

Lo anterior significa, evidentemente, que la reacción del alcohol alílico con el radical OH no tiene que seguir, específicamente, uno de los dos mecanismos (I y II) que se propusieron con el objetivo de analizar la fiabilidad de cada método computacional para reproducir, con la precisión y relación adecuadas, las energías libres de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) de las trayectorias de adición y abstracción globales, parámetros estos últimos que se establecieron a partir de los resultados cinéticos y de proporción de productos experimentales.

Es decir, mediante esta estrategia, se buscaba determinar, de forma eficiente, la metodología químico-cuántica óptima para estudiar la cinética de esta reacción, sin dejar de lado ninguno de los estados de transición que, de acuerdo a la geometría y estabilidad de las conformaciones calculadas para el alcohol alílico, pudieran participar en el mecanismo; de esta manera, se definieron tres diferentes estados de transición para cada canal de reacción. Específicamente, tanto para la adición al C central ( $C_C$ ) como para la adición al C terminal ( $C_T$ ):  $\alpha$ ,  $\beta$ , e Ind.; y para la abstracción de hidrógeno alílico: ep ( $H_{\text{alílico}}$  en el plano de la unidad alílica), fp ( $H_{\text{alílico}}$  fuera del plano de la unidad alílica), e Ind.

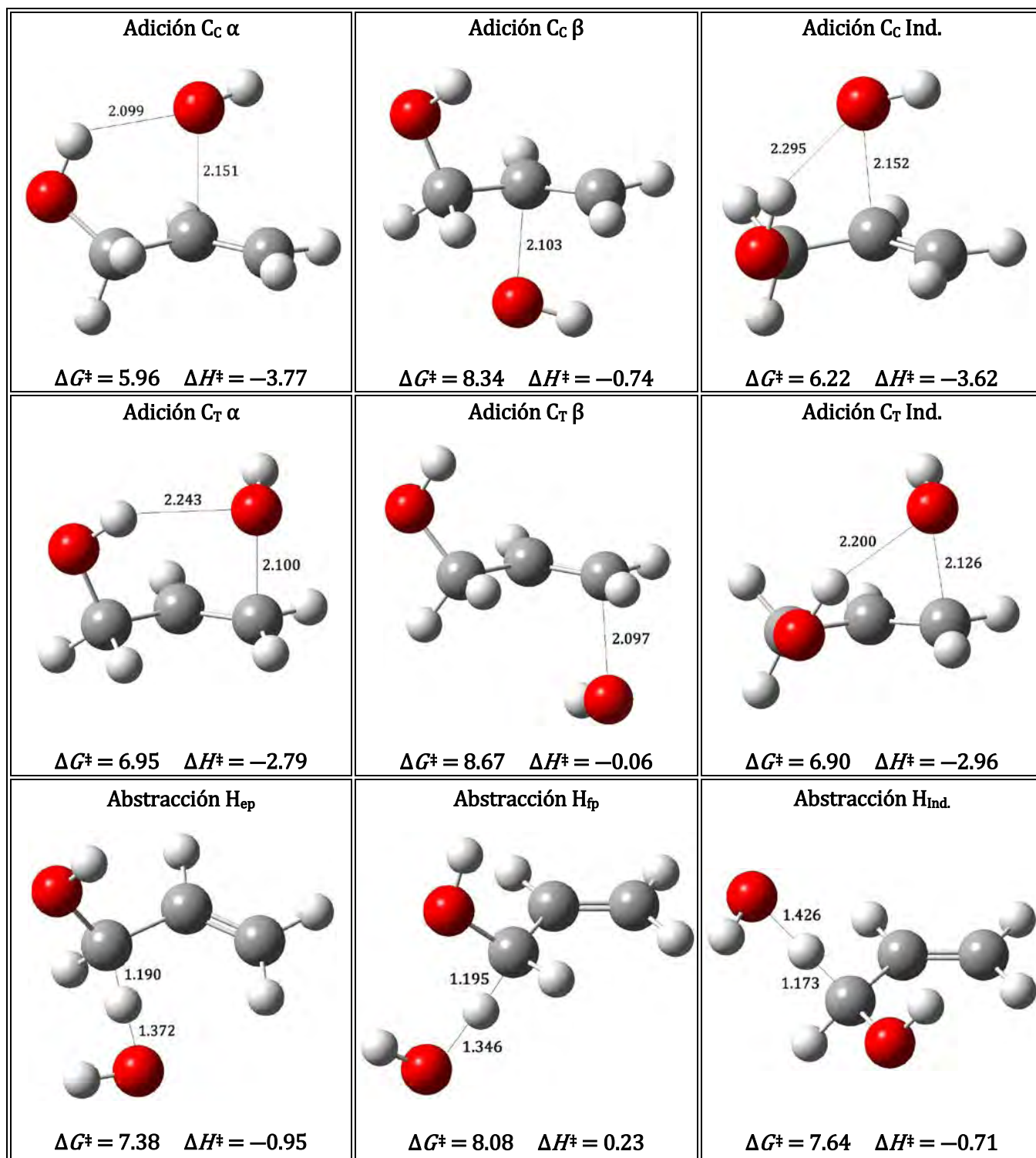
En la Figura 6.3, se muestran, mediante gráficos moleculares, las estructuras de estos estados de transición junto con las principales distancias de enlace, en Å, de sus geometrías completamente optimizadas; además se reportan, en kcal mol<sup>-1</sup>, sus energías, relativas a los reactivos infinitamente separados y en su conformación más estable, en términos de energía libre de Gibbs y entalpía. En la Tabla 6.7, se presentan otros parámetros geométricos relevantes de estas estructuras, así como la frecuencia imaginaria asociada al respectivo vector de transición.

En cuanto a los parámetros geométricos de la fracción del alcohol alílico en los estados de transición (Tabla 6.7), a partir de cualquiera de las dos conformaciones estudiadas y tanto para las adiciones a los carbonos insaturados como para la abstracción de H alílico, los resultados indican que éstos varían muy poco respecto de los calculados para las conformaciones estables de dicha especie aislada.

Lo anterior significa que todas las estructuras de los estados de transición son semejantes a los reactivos (*tempranos*, según el postulado de Hammond-Leffler), conservando, en la fracción correspondiente al alcohol alílico, tanto el carácter del enlace doble entre los átomos de carbono insaturados como la naturaleza plana del sistema, manteniéndose constante la longitud del enlace O–H en la fracción del radical hidroxilo.

Por ejemplo, en los estados de transición definidos para las adiciones, en general, la elongación del enlace doble,  $r_{(C_C-C_T)}$ , es de 0.03Å (su longitud en los puntos de silla de primer orden oscila entre 1.343 y 1.346 Å) del valor calculado para dicho parámetro en las conformaciones estables del alcohol alílico (1.317 y 1.316 Å para las conformaciones (1) y (2), respectivamente),

Más aún, tanto las longitudes de enlace  $r_{(C_C-C_{alílico})}$  y  $r_{(C_{alílico}-O_{gpo.OH})}$  como el ángulo de enlace  $\theta_{(C_T-C_C-C_{alílico})}$ , tienen variaciones todavía de menor magnitud (de milésimas de angstrom y de uno a dos grados, para los parámetros longitudinales y el angular, respectivamente); por el contrario, el parámetro geométrico que sí cambia drásticamente es el ángulo diedro  $\phi_{(C_T-C_C-C_{alílico}-O_{gpo.OH})}$ , especialmente en los estados de transición e Ind., en los cuales la disposición espacial y orientación del grupo OH del alcohol alílico respecto del plano impuesto por el enlace doble quedan supeditadas a la formación de un puente de hidrógeno efectivo con el radical hidroxilo.



**Figura 6.3.** Gráficos moleculares y principales distancias de enlace (en Å) de los estados de transición calculados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, con energías de activación relativas a los reactivos infinitamente separados en su conformación más estable, en términos de energía libre de Gibbs y entalpía (en kcal mol<sup>-1</sup>) a 298.15 K.

**Tabla 6.7.** Parámetros geométricos de los estados de transición, calculados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, para la reacción del alcohol alílico con el radical OH en fase gas.

| Estado de transición                |          | $r_{(C_C-C_T)}$<br>(Å) | $r_{(C_C-C_{al.})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-O_{g.OH})}$<br>(Å) | $\theta_{(C_T-C_C-C_{al.})}$ | $\phi_{(C_T-C_C-C_{al.}-O_{g.OH})}$ | $\theta_{(C=C-O_{r.OH})}$ | $\phi_{(C_{al.}-C_C-C_T-O_{r.OH})}$ | $\nu_i$<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------|----------|------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| Adición C <sub>C</sub>              | $\alpha$ | 1.343                  | 1.494                      | 1.397                           | 124.1°                       | 149.9°                              | 91.9° <sub>(TCR)</sub>    | 95.0°                               | -271.8                         |
|                                     | $\beta$  | 1.345                  | 1.496                      | 1.411                           | 123.0°                       | 100.5°                              | 96.7° <sub>(TCR)</sub>    | -99.3°                              | -298.4                         |
|                                     | Ind.     | 1.343                  | 1.497                      | 1.397                           | 124.0°                       | 29.3°                               | 93.7° <sub>(TCR)</sub>    | 94.0°                               | -260.3                         |
| Adición C <sub>T</sub>              | $\alpha$ | 1.346                  | 1.491                      | 1.407                           | 122.5°                       | 102.6°                              | 92.9° <sub>(CTR)</sub>    | 75.6°                               | -329.2                         |
|                                     | $\beta$  | 1.344                  | 1.489                      | 1.410                           | 123.9°                       | 130.6°                              | 98.9° <sub>(CTR)</sub>    | -83.1°                              | -321.6                         |
|                                     | Ind.     | 1.344                  | 1.491                      | 1.394                           | 123.5°                       | 9.7°                                | 94.6° <sub>(CTR)</sub>    | 72.4°                               | -286.4                         |
| Abstracción de H <sub>alílico</sub> | ep       | 1.317                  | 1.487                      | 1.383                           | 124.4°                       | 124.9°                              |                           |                                     | -1097.5                        |
|                                     | fp       | 1.321                  | 1.470                      | 1.394                           | 123.8°                       | 139.2°                              |                           |                                     | -1394.8                        |
|                                     | Ind.     | 1.319                  | 1.479                      | 1.380                           | 125.2°                       | 3.6°                                |                           |                                     | -746.3                         |

C<sub>C</sub>: carbono central; C<sub>T</sub>: carbono terminal; C<sub>al.</sub>: carbono alílico; O<sub>g.OH</sub>: oxígeno grupo OH (alcohol); O<sub>r.OH</sub>: oxígeno radical OH;  
TCR: Terminal – Central – Radical; CTR: Central – Terminal – Radical.

En relación a esta especie radical, se puede establecer que la orientación del enlace O–H respecto a la molécula del alcohol alílico es impuesta por la densidad electrónica del enlace C<sub>C</sub>–C<sub>T</sub> y la posición del grupo OH del alcohol insaturado, de manera que el radical OH, en los puntos de silla de primer orden definidos para las adiciones, se encuentra en un plano aproximadamente paralelo al plano de la cadena de carbonos, con el átomo de oxígeno directamente por encima del átomo de carbono al cual atacará, y con el átomo de hidrógeno del radical OH dispuesto en la dirección del enlace doble, lo que puede explicarse a partir de la capacidad del radical OH para formar puentes de hidrógeno poco convencionales que involucran electrones  $\pi$ .

Por otra parte, en los estados de transición presentados para la abstracción de H alílico, se observa la esperada elongación del enlace C<sub>alílico</sub>–H<sub>alílico</sub> que se está rompiendo debido a la interacción del H alílico con el radical OH: su valor en las conformaciones estables (1) y (2) del alcohol alílico es 1.087 y 1.090 Å, respectivamente, mientras que en los estados de



transición aumenta aproximadamente una décima de angstrom; específicamente, la distancia entre el hidrógeno alílico y el átomo de carbono alílico es de 1.190 Å para H<sub>ep</sub>, 1.195 Å para H<sub>fp</sub>, y 1.173 Å para H<sub>Ind.</sub>, siendo éste último el más temprano de los tres (*i.e.* la elongación del enlace C<sub>alílico</sub>—H<sub>alílico</sub> equivale, para H<sub>ep</sub>, H<sub>fp</sub> y H<sub>Ind.</sub>, a 0.103, 0.108 y 0.083 Å, respectivamente).

La observación anterior se verifica si se considera la longitud del parámetro geométrico H<sub>alílico</sub>⋯O<sub>radical OH</sub>, el cual corresponde al enlace en formación en esta trayectoria de reacción, que es de 1.426 Å para H<sub>ind.</sub>, 1.372 Å para H<sub>ep</sub> y 1.346 Å para H<sub>fp</sub>; es decir, conforme más temprano es un estado de transición para la abstracción de hidrógeno alílico, menor es la elongación del enlace C<sub>alílico</sub>—H<sub>alílico</sub> respecto de su valor calculado en la conformación estable del reactivo que pierde homolíticamente al átomo de hidrógeno, y mayor es la longitud de la interacción H<sub>alílico</sub>⋯O<sub>radical OH</sub>.

Además, se puede apreciar que en las diferentes trayectorias de abstracción estudiadas, el resto de parámetros geométricos de la fracción del alcohol alílico apenas experimentan variaciones respecto de los valores calculados para las correspondientes conformaciones estables, y la variación más importante supone una contracción en la longitud del enlace C<sub>alílico</sub>—C<sub>C</sub>, comportamiento que coincide con el hecho de que en los puntos de silla de primer orden de estas trayectorias de abstracción de hidrógeno alílico, se empieza a formar un radical secundario en posición α a un sistema π, lo cual marca el punto de partida para la formación de un sistema conjugado de orbitales *p*, el cual deberá estabilizar el producto radical, y confiere cierto carácter de enlace doble a dicho enlace.

En la Tabla 6.7 puede observarse que las estructuras de todos los estados de transición definidos sólo tienen un valor propio negativo del Hessiano, es decir, una y sólo una frecuencia imaginaria.

En los estados de transición para la adición sobre el C central y el C terminal, el vector propio que corresponde a dicha frecuencia imaginaria es, primordialmente, una translación del átomo de oxígeno del radical OH hacia el pertinente carbono insaturado del alcohol alílico, la cual, eventualmente, debe convertirse en la frecuencia de estiramiento C=O en el producto radical o, lo que es lo mismo, el vector de transición coincide claramente con el movimiento esperado para el átomo de oxígeno de un radical hidroxilo que se acerca o aproxima, para adicionarse, a uno de los átomos de carbono de un enlace doble.

Comparando los resultados obtenidos para las diferentes trayectorias de adición estudiadas, las frecuencias imaginarias más altas corresponden siempre a la adición al átomo de carbono externo, *i.e.* el C terminal, lo cual indica que estos estados de transición están más ligados.

En los estados de transición para la abstracción del hidrógeno alílico, el vector propio de la frecuencia imaginaria corresponde a la traslación de dicho H alílico hacia el radical OH para formar agua y un radical hidroxil-alílico. Además, dado que la magnitud de las frecuencias depende tanto de la constante de fuerza como de la masa reducida de la vibración: cuanto mayor es la constante de fuerza mayor es la magnitud de la frecuencia, y cuanto mayor es la masa reducida menor es la magnitud de la frecuencia; entonces, considerando que los átomos de hidrógeno tienen una masa mucho menor que la del radical hidroxilo y, por lo tanto, la masa reducida de su vibración es también mucho menor, no debe sorprender que la magnitud del valor propio negativo del Hessiano en los estados de transición de abstracción de hidrógeno alílico por parte del radical hidroxilo sea mucho mayor que la magnitud de la frecuencia imaginaria calculada para los estados de transición de la adición del radical hidroxilo a cualquiera de los carbonos del enlace doble.

En resumen, para la reacción en fase gas del alcohol alílico con el radical OH, estudiada al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, se observa, tanto para las trayectorias de adición al carbono central y al carbono terminal como para las de abstracción de hidrógeno alílico, que los estados de transición son tempranos, y una prueba de ello es que, en la fracción del alcohol insaturado en dichos puntos de silla de primer orden, el enlace  $C_C-C_T$  retiene la mayor parte de su carácter de enlace doble y la geometría de los enlaces alrededor del sistema  $\pi$  es casi plana.

Estados de transición tempranos son consistentes con reacciones que, como ésta, representan globalmente barreras energéticas de reacción muy bajas. Cabe recordar que a la constante de velocidad global determinada experimentalmente para la reacción en fase gas del alcohol alílico con el radical hidroxilo, le corresponde, en la ecuación de la teoría del estado de transición, una energía libre de Gibbs de activación de apenas 5.05 kcal mol<sup>-1</sup>. Más en específico, a partir de la proporción general de productos determinada experimentalmente, se estableció que la constante de velocidad asociada a la adición global supone, en la misma ecuación, 5.08 kcal mol<sup>-1</sup>, de manera tal que en el estudio teórico de

este sistema reactivo, los canales de adición de la especie radical a los carbonos insaturados son los de mayor importancia mecanística, aunque su relación con los resultados para la abstracción de hidrógeno alílico tiene impacto en la correlación precisa con los datos experimentales.

Recientemente, y en relación con la dinámica de las reacciones atmosféricas de COVs oxigenados y polifuncionales, se ha señalado que la sinergia de interacciones intermoleculares que dan lugar a estructuras tipo anillo en los puntos estacionarios clave de los canales de reacción de un sistema radical-molécula (*i.e.* estados de transición y complejos pre-reactivos), tiene un impacto fundamental en la cinética de estos procesos, y deben ser ostensibles en sus correspondientes geometrías estables –totalmente optimizadas a partir de la metodología computacional adecuada– para describir, con precisión química, las pequeñas barreras energéticas asociadas a las constantes de velocidad determinadas experimentalmente, así como el mecanismo que detalla la regioselectividad y su consecuente proporción de productos.

En este trabajo, a pesar de que los diversos estados de transición presentan importantes diferencias en sus geometrías completamente optimizadas en función de la trayectoria de reacción que definen (*e.g.*  $\alpha$ ,  $\beta$  o Ind. para las adiciones del radical OH a los carbonos del enlace doble; y ep, fp o Ind. para la abstracción de hidrógeno alílico por parte de dicha especie radical), las tendencias, en cuanto a los factores que rigen su estabilidad termodinámica y la dinámica de sus mecanismos particulares, son las mismas dentro de los tres canales de reacción generales que constituyen el mecanismo global del sistema reactivo alcohol alílico + radical hidroxilo (*i.e.* adición al carbono central, adición al carbono terminal y abstracción de hidrógeno alílico).

Por ejemplo, los estados de transición  $\alpha$  e Ind., tanto de la adición al  $C_C$  como al  $C_T$ , son siempre más tempranos que los  $\beta$ , y por eso la distancia  $C_{insaturado} \cdots O_{radical\ OH}$  en estos últimos es siempre menor (en los estados de transición  $\beta$ , 2.103 Å para la adición al  $C_C$  y 2.097 Å para la adición al  $C_T$ ; en los  $\alpha$ , 2.15 Å y 2.100 Å para la adición al  $C_C$  y al  $C_T$  respectivamente; y en los Ind., para la adición al  $C_C$  y al  $C_T$ , 2.152 Å y 2.126 Å, respectivamente).

En ausencia de otros factores, la magnitud de dicho parámetro geométrico puede relacionarse con la estabilidad de los puntos de silla de primer orden de las trayectorias de

adición, en el sentido de que cuanto más temprano es el estado de transición de una adición (en este caso, cuanto mayor es la distancia  $C_{\text{insaturado}} \cdots O_{\text{radical OH}}$  y menores son las variaciones de los parámetros geométricos de las fracciones de los reactivos en dichos puntos estacionarios respecto de los valores calculados para las conformaciones estables aisladas), menores son su correspondiente entalpía y energía libre de Gibbs de activación y, por lo tanto, es más estable y es cinéticamente más favorecido. Sin embargo, aunque dicha relación se cumpla cabalmente para este sistema reactivo, otro factor es sumamente importante, si no es que esencial, a la hora de analizar la estabilidad de los diferentes estados de transición definidos para los tres canales generales de reacción del alcohol alílico con el radical OH.

Como puede observarse en la Figura 6.3, para la adición del radical OH al carbono central y al carbono terminal del enlace doble del alcohol alílico, los estados de transición  $\alpha$  e Ind. son más estables, tanto en energía libre de Gibbs como en entalpía, que los estados de transición  $\beta$ .

Específicamente, para la adición al  $C_C$  la menor energía libre de Gibbs de activación corresponde al estado de transición  $\alpha$ ,  $\Delta G^\ddagger = 5.96 \text{ kcal mol}^{-1}$ , la cual es una barrera energética de reacción exactamente  $0.26 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $2.38 \text{ kcal mol}^{-1}$  menor que la del Ind. ( $\Delta G^\ddagger = 6.22 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) y que la del  $\beta$  ( $\Delta G^\ddagger = 8.34 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), respectivamente. Para la adición al  $C_T$ , el estado de transición Ind.,  $\Delta G^\ddagger = 6.90 \text{ kcal mol}^{-1}$ , es apenas  $0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$  más estable que el  $\alpha$  ( $\Delta G^\ddagger = 6.95 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), mientras que el  $\beta$  ( $\Delta G^\ddagger = 8.67 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) da lugar a una barrera energética de reacción, en energía libre de Gibbs,  $1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  más alta. Este comportamiento se puede atribuir al factor dinámico de estabilización que implica el puente de hidrógeno que se establece, en las trayectorias  $\alpha$  e Ind., entre el O del radical hidroxilo y el H del grupo alcohol, cuya ausencia es evidente en las trayectorias  $\beta$ .

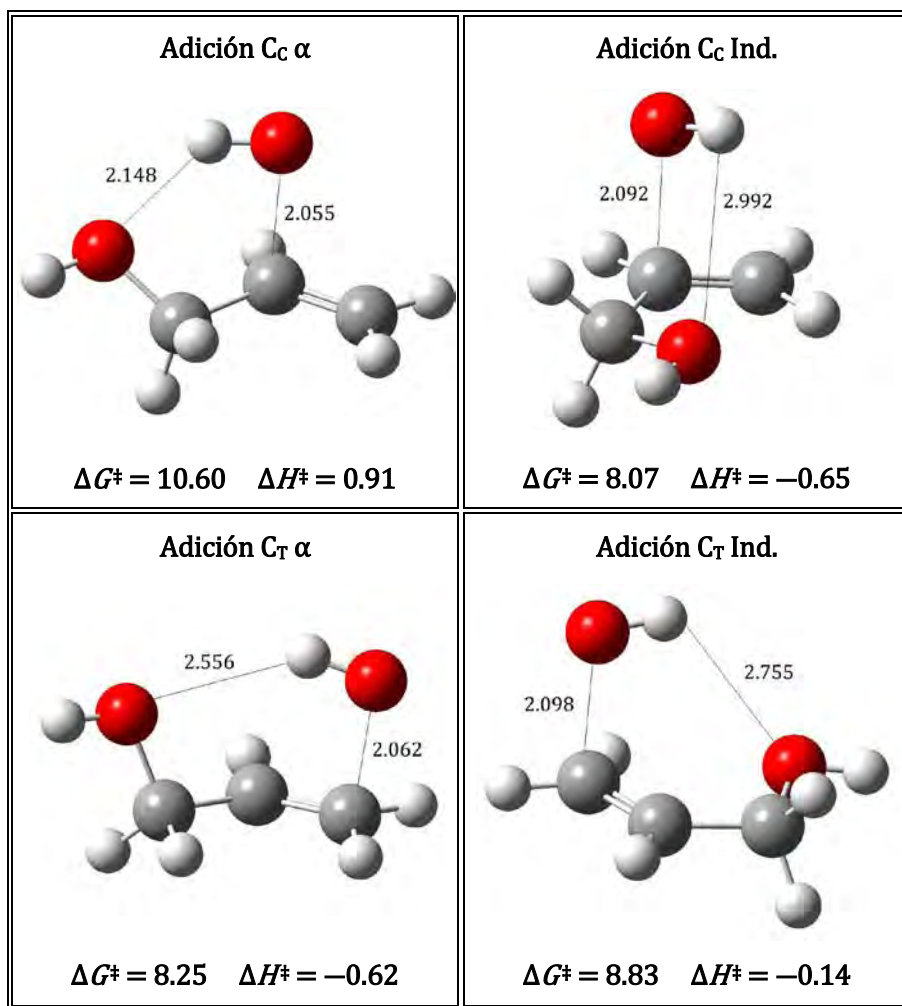
Así, en los estados de transición correspondientes a las trayectorias de adición  $\alpha$ , la distancia del puente de hidrógeno  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gp. OH(alcohol)}}$  es de  $2.099 \text{ \AA}$  para la adición al  $C_C$  y de  $2.243 \text{ \AA}$  para la adición al  $C_T$ , mientras que en los Ind., es de  $2.295 \text{ \AA}$  y  $2.200 \text{ \AA}$  para la adición al  $C_C$  y al  $C_T$ , respectivamente. Es decir, las interacciones intermoleculares del tipo puente de hidrógeno, en las trayectorias de adición del radical hidroxilo a los átomos de carbono del enlace doble del alcohol alílico, estabilizan los estados de transición en los que se presentan y, consecuentemente, su correspondiente barrera energética de reacción es,

considerablemente, de menor magnitud que la definida para los estados de transición en los que la propia estereoquímica de la fracción del alcohol alílico, respecto de la trayectoria de adición del radical OH, supone el obstáculo para que éste pueda interactuar y formar un puente de hidrógeno con el grupo OH del alcohol insaturado.

El papel trascendental de los puentes de hidrógeno en la estabilidad de los puntos de silla de primer orden definidos para las trayectorias de adición  $\alpha$  e Ind. del radical OH a los carbonos del enlace doble del alcohol alílico, se puede corroborar observando la relación entre la  $\Delta G^\ddagger$  y la fuerza de tales interacciones intermoleculares, donde éste último parámetro se evalúa geoméricamente. Es decir, está relacionado de forma inversamente proporcional a la distancia entre el heteroátomo electrodonador –el oxígeno del radical hidroxilo– y el hidrógeno electroceptor –el hidrógeno del grupo OH del alcohol alílico–, de manera que cuanto menor es la distancia de interacción  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gp. OH}}^{\text{(alcohol)}}$ , mayor es la fuerza del puente de hidrógeno y mayor es su efecto dinámico estabilizante.

Para la adición al carbono central, el puente de hidrógeno más fuerte se encuentra en el estado de transición  $\alpha$ , con 2.099 Å de longitud, prácticamente 0.2 Å más corto que el que se forma en el estado de transición Ind. (2.295 Å) considerando que la distancia de la interacción de adición  $C_C \cdots O_{\text{radical OH}}$  en estos dos puntos de silla de primer orden es la misma (2.151 Å en el  $\alpha$  y 2.152 Å en el Ind. ) y que los parámetros geométricos son prácticamente idénticos (con excepción del ángulo diedro  $\phi$  que da cuenta, en la fracción del alcohol alílico, de la posición del grupo hidroxilo respecto al plano de la unidad alílica), se puede señalar al puente de hidrógeno  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gp. OH}}^{\text{(alcohol)}}$  como la causa de que, para la adición al  $C_C$ , el estado de transición  $\alpha$  ( $\Delta G^\ddagger = 5.96 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) sea ligeramente más estable, en términos de una menor  $\Delta G^\ddagger$ , que el Ind. ( $\Delta G^\ddagger = 6.22 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), pues al ser más corto en el primero, mayor es su efecto de estabilización dinámico, y, por lo tanto, menor es la correspondiente barrera energética de reacción.

Para los estados de transición de las adiciones  $\alpha$  e Ind. al carbono terminal, tanto la longitud del puente de hidrógeno (2.243 y 2.200 Å, respectivamente) como la distancia  $C_T \cdots O_{\text{radical OH}}$  (respectivamente, 2.100 y 2.126 Å) son muy similares, dando lugar a canales de reacción con puntos de silla de primer orden equivalentemente tempranos, en los cuales el efecto de estabilización dinámico debido a la interacción intermolecular es prácticamente el mismo, de ahí su casi idéntica  $\Delta G^\ddagger$ : para el  $\alpha$  6.95 kcal mol<sup>-1</sup> y para el Ind. 6.90 kcal mol<sup>-1</sup>.



**Figura 6.4.** Gráficos moleculares y principales distancias de enlace  $\text{\AA}$  entre los estados de transición  $\alpha$  e Ind. (adición al C<sub>c</sub> y al C<sub>T</sub>) con una configuración  $\text{O}_{\text{gpo. OH}^{(\text{alcohol})}} \cdots \text{H}_{\text{radical OH}}$  para el puente de hidrógeno; resultados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, con energías de activación, relativas a los reactivos infinitamente separados en su conformación más estable, en términos de energía libre de Gibbs y entalpía (en kcal mol<sup>-1</sup>) a 298.15 K.

En este punto, es importante señalar que la otra configuración posible para el puente de hidrógeno intermolecular, aquella en la que intervienen el H del radical hidroxilo y el O del grupo alcohol, da lugar, tanto para la adición al C<sub>c</sub> como al C<sub>T</sub>, a estados de transición  $\alpha$  e Ind. (Figura 6.4) que representan barreras energéticas de reacción, en energía libre de Gibbs, de 1.5 a 3 kcal mol<sup>-1</sup> más altas que las calculadas para los estados de transición equivalentes en cuanto a la posición y trayectoria de adición, pero con diferente configuración del puente de hidrógeno (específicamente,  $\text{O}_{\text{radical OH}} \cdots \text{H}_{\text{gpo. OH}^{(\text{alcohol})}}$ ).

Comparando estas estructuras de transición, se puede explicar la mayor estabilidad –o menor energía libre de Gibbs de activación– del conjunto de puntos de silla de primer orden en los que se forma un puente de hidrógeno de configuración  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gpo. OH}^{(\text{alcohol})}}$ , a partir de la tendencia observada para dos parámetros estructurales directamente relacionados: 1) la distancia  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gpo. OH}^{(\text{alcohol})}}$  siempre es mucho más corta que la distancia  $O_{\text{gpo. OH}^{(\text{alcohol})}} \cdots H_{\text{radical OH}}$ , de tal manera que el puente de hidrógeno intermolecular asociado a la primera configuración es bastante más fuerte que el asociado a la segunda; y 2) la distancia  $C_{\text{insaturado}} \cdots O_{\text{radical OH}}$ , que marca el eje del vector de transición en las trayectorias de adición al sistema del enlace doble y, por lo tanto, el punto de partida del enlace naciente, siempre es mayor en el estado de transición que conlleva el puente de hidrógeno de configuración  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gpo. OH}^{(\text{alcohol})}}$ , por lo cual dicho punto de silla de primer orden se localiza más temprano sobre su correspondiente canal de reacción que lo que lo hace, sobre su pertinente canal de reacción, el estado de transición equivalente en cuanto a la trayectoria de adición pero con una configuración  $O_{\text{gpo. OH}^{(\text{alcohol})}} \cdots H_{\text{radical OH}}$  para el puente de hidrógeno.

Considerando que las dos interacciones intermoleculares a las que se hace referencia rigen los parámetros geométricos que ejemplifican las diferencias estructurales relevantes en la dinámica de estos procesos reactivos prácticamente equivalentes, se puede establecer que para el puente de hidrógeno intermolecular que acontece en los estados de transición de las trayectorias de adición  $\alpha$  e Ind. al  $C_C$  y al  $C_T$ , la configuración  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gpo. OH}^{(\text{alcohol})}}$  produce un mayor efecto de estabilización dinámico que el que provoca la configuración  $O_{\text{gpo. OH}^{(\text{alcohol})}} \cdots H_{\text{radical OH}}$ , debido a que la primera es una interacción más fuerte (su longitud es menor) y da lugar a interacciones de adición  $C_{\text{insaturado}} \cdots O_{\text{radical OH}}$  más tempranas (que se presentan a mayor distancia), lo cual se traduce en un canal de reacción de menor  $\Delta G^\ddagger$  y, por lo tanto, favorecido cinéticamente.

Consecuentemente, a pesar de que se encuentran definidos sobre la superficie de energía potencial de este sistema reactivo, los estados de transición Ind. con un puente de hidrógeno  $O_{\text{gpo. OH}^{(\text{alcohol})}} \cdots H_{\text{radical OH}}$  son marcadamente menos estables que sus contrapartes presentadas en la Figura 6.3 y, por lo tanto, tienen un impacto insignificante en el mecanismo de reacción global, de tal manera que no se consideran en el análisis cinético.

En el caso de los estados de transición definidos para la abstracción de hidrogeno alílico, los puentes de hidrógeno no tienen ninguna relevancia (ver Figura 6.3), de manera que la dinámica que define a dichos puntos de silla de primer orden no conlleva el efecto estabilizante que depende de los parámetros y características de tales interacciones intermoleculares, y, por lo tanto, sus barreras energéticas (abstracción  $H_{ep}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 7.38 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $H_{fp}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 8.08 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $H_{Ind.}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 7.64 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) son de mayor magnitud que las definidas para los canales de adición en los que los puentes de hidrógeno sí influyen en el correspondiente perfil energético; *e.g.* dan lugar a  $\Delta G^\ddagger$ 's entre 1.2 y 1.7  $\text{kcal mol}^{-1}$  más grandes que las calculadas para las adiciones  $\alpha$  e Ind. al carbono central, las trayectorias de adición favorecidas energéticamente.

Se debe notar, sin embargo, que las energías de activación de las tres trayectorias de abstracción de hidrógeno alílico son de 0.5 a 1  $\text{kcal mol}^{-1}$  más bajas que las calculadas para las trayectorias de adición $\beta$ , en las cuales tampoco se forman puentes de hidrógeno intermoleculares.

Si se tiene en cuenta que la abstracción de hidrógeno alílico por parte del radical hidroxilo representa escasamente el 5% de la proporción de productos experimental, el hecho de que la barrera energética de reacción, en energía libre de Gibbs, sea menor para los estados de transición de abstracción de hidrógeno alílico que para los de las adiciones $\beta$  al carbono central y al carbono terminal ( $\Delta G^\ddagger = 8.34$  y  $8.67 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente), confirma la importancia del efecto estabilizante que implican los puentes de hidrógeno intermoleculares en la energía relativa de los estados de transición definidos para las adiciones a los carbonos insaturados del enlace doble.

Lo anterior se formula con base en que la condición fundamental para que el mecanismo de la reacción del alcohol alílico con el radical hidroxilo, propuesto a partir de cualquier metodología químico-computacional, se ajuste a los resultados cinéticos, es que las diferentes trayectorias de adición del radical hidroxilo al carbono central y al carbono terminal del enlace doble, deben ser descritas por canales de reacción cuyos estados de transición signifiquen energías libres de Gibbs de activación de  $6 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , y de 1 a 2  $\text{kcal mol}^{-1}$  más pequeñas que las correspondientes los puntos de silla de primer orden de los canales de abstracción de hidrógeno alílico (de esa manera el proceso de adición global puede dar lugar, en la teoría del estado de transición, a una constante de velocidad precisa

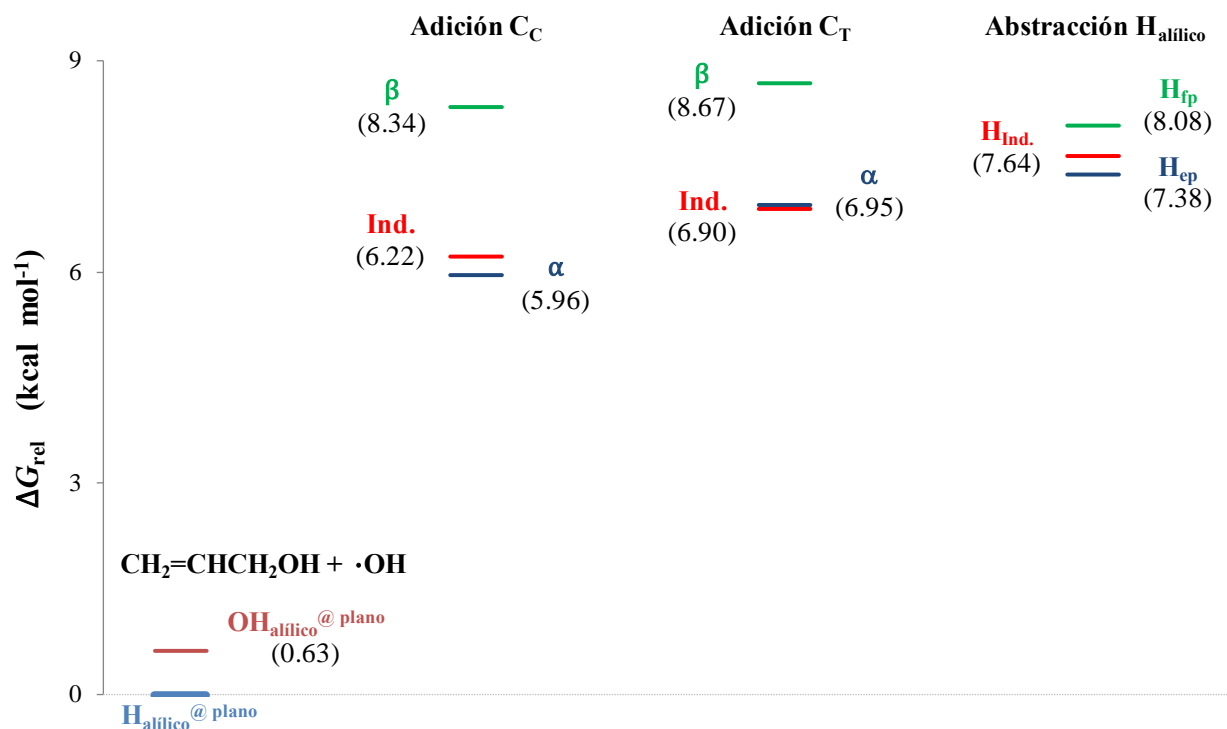


respecto al dato experimental, *i.e.* de un orden de magnitud de aproximadamente  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , y contribuir con más del 90% de la proporción de productos).

Los resultados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ confirman que lo anterior ocurre siempre y cuando la dinámica de las trayectorias de adición conlleve la formación de un puente de hidrógeno entre el grupo OH del alcohol y el radical hidroxilo, específicamente de configuración  $O_{\text{radical}} \text{OH} \cdots H_{\text{gpo. OH}}^{\text{(alcohol)}}$ , tal y como sucede en los estados de transición  $\alpha$  e Ind., tanto para el carbono central como para el carbono terminal. De esta manera, el efecto estabilizante que ejerce tal interacción intermolecular disminuye las barreras de reacción, pues de lo contrario, y como se puede apreciar en las adiciones  $\beta$ , las energías de activación calculadas son demasiado altas y las trayectorias de adición así descritas no tienen relevancia mecanística.

A partir de los resultados presentados hasta el momento, se puede empezar a delinear el mecanismo que describe la cinética de la reacción en fase gas del alcohol alílico con el radical hidroxilo. Para este alcohol insaturado como reactivo aislado (Tabla 6.1, método UCCSD(T)//BHandHLYP), el punto estacionario de mínima energía corresponde a la conformación (1), aquella en la que un hidrógeno alílico se localiza en el plano de la unidad alílica, y que es  $0.63 \text{ kcal mol}^{-1}$  más estable que la conformación (2), cuya diferencia estructural radica en que ahora el grupo OH del alcohol yace en dicho plano molecular; como esta diferencia no es de gran magnitud, se decidió estudiar si el equilibrio entre conformeros del alcohol alílico incidía en el mecanismo de reacción.

En la Figura 6.5 se grafica la estabilidad relativa de los estados de transición calculados a partir de las dos conformaciones. En la adición tanto al  $C_C$  como al  $C_T$ , se puede apreciar que la  $\Delta G^\ddagger$  (valor entre paréntesis) de los estados de transición  $\alpha$  e Ind. son muy similares, aun cuando la correspondiente fracción reactiva del alcohol alílico en dichos puntos críticos presenta una conformación diferente ((1) en el  $\alpha$  y (2) en el Ind.). Para la adición al  $C_C$ , la  $\Delta G^\ddagger$  del  $\alpha$  es apenas  $0.26 \text{ kcal mol}^{-1}$  menor que la  $\Delta G^\ddagger$  del Ind., diferencia menor a las  $0.63 \text{ kcal mol}^{-1}$  por las que es más estable la conformación (1) que la (2); y en la adición al  $C_T$  sus  $\Delta G^\ddagger$  son prácticamente iguales, con la  $\Delta G^\ddagger$  del Ind.  $0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$  más pequeña que la del  $\alpha$ , indicando que para este canal de reacción la conformación (2) del alcohol alílico como fracción reactiva da lugar a un estado de transición energéticamente equivalente al que da la conformación (1), e incluso ligeramente más estable.



**Figura 6.5.** Diagrama de la energía libre de Gibbs de activación (resultados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ y a 298.15 K) de las estructuras de los estados de transición descritos para las diferentes trayectorias de los tres canales de reacción del alcohol alílico con el radical hidroxilo, relativas a la sumatoria de la energía libre de Gibbs de los reactivos infinitamente separados, con el alcohol alílico en su conformación más estable, la **(1)** (*i.e.* con uno de los dos hidrógenos alílicos en el plano de la unidad alílica). También se muestra la estabilidad relativa de los reactivos considerado la conformación **(2)** del alcohol alílico (con el grupo OH en el plano de la unidad alílica).

Con base en el análisis de los parámetros geométricos de sus estructuras totalmente optimizadas, ya se plantearon anteriormente los factores dinámicos a los cuales está sujeta la estabilidad de estos puntos de silla de primer orden y su repercusión en la magnitud de las diferencias para las barreras energéticas de reacción involucradas, pudiéndose afirmar que, independientemente de cuál sea la conformación del alcohol alílico como fracción reactiva, la correcta descripción energética de la adición del radical hidroxilo a cualquiera de los carbonos insaturados depende sensiblemente de la formación de un puente de hidrógeno  $O_{radical} OH \cdots H_{gp.} OH^{(alcohol)}$ . Es decir, esta interacción intermolecular es responsable

de que ambas conformaciones, la (1) y la (2), den lugar a estados de transición (e Ind. respectivamente) que ciertamente representan perfiles de reacción energéticamente favorables tanto para la adición al C<sub>C</sub> como al C<sub>T</sub>, pues su efecto de estabilización en las estructuras de primer orden es tan importante que compensa la de por sí pequeña diferencia de energía libre de Gibbs entre sendas conformaciones del alcohol alílico.

Entonces, debido a que, en términos de su energía libre de Gibbs de activación, no se puede hacer referencia al claro predominio de una de ellas (*i.e.* compiten efectivamente), las trayectorias definidas por los estados de transición  $\alpha$  e Ind. para la adición al carbono central y al carbono terminal, deben considerarse canales de reacción concomitantes dentro del mecanismo de la oxidación primaria del alcohol alílico en la atmósfera.

Si bien la observación anterior se puede justificar a partir de que, a temperaturas troposféricamente relevantes, la proporción al equilibrio de las dos conformaciones estables del alcohol alílico es casi igual (lo cual, *per se*, ya hace posible el que puedan presentarse sendas trayectorias de adición sobre los carbonos insaturados), también es viable, dados los resultados, proponer el siguiente esquema dinámico para la adición del radical hidroxilo a los átomos de carbono del enlace doble de este alcohol insaturado: partiendo de la conformación (1) del alcohol alílico, la más estable, si la trayectoria de adición del radical hidroxilo sobre cualquiera de los dos carbonos del enlace doble da lugar a la formación expedita de un puente de hidrógeno entre el O del radical hidroxilo y el H del grupo OH del alcohol, entonces el canal de reacción efectivo corresponde al definido por los estados de transición  $\alpha$ .

En caso contrario, es decir, si la trayectoria de adición del radical hidroxilo procede por la cara opuesta del enlace doble hacia la cual se dispone el grupo OH del alcohol en esta conformación y, por lo tanto, no se puede formar rápidamente dicha interacción intermolecular, antes de que la adición siga el canal de reacción definido por los estados de transición  $\beta$  (en los cuales no intervienen puentes de hidrógeno y son hasta 2.3 kcal mol<sup>-1</sup> más inestables en términos de  $\Delta G^\ddagger$ ), energéticamente es más favorable que la fracción reactiva del alcohol alílico, aprovechando el libre giro alrededor del enlace C—C alílico, adquiera la conformación menos estable, la (2), dando pie a que la adición al C<sub>C</sub> ó al C<sub>T</sub> ocurra a través del correspondiente estado de transición Ind., en los cuales también se forma el puente de hidrógeno O<sub>radical</sub> OH $\cdots$ H<sub>gpo.</sub> OH<sup>(alcohol)</sup> y que representan barreras

energéticas de reacción muy similares a las calculadas para los estados de transición  $\alpha$ , e incluso ligeramente menores como acontece en la adición al  $C_T$ .

De esta manera, queda de manifiesto que el equilibrio entre conformeros incide directamente en el mecanismo que se propone para esta reacción en fase gas, y la constante de velocidad relacionada con los estados de transición Ind. puede ser calculada a partir de la aproximación del estado estacionario para dos pasos consecutivos: un primer paso rápido, reversible y unimolecular (equilibrio entre conformeros), seguido de la propia adición del radical OH; además, se subraya al efecto dinámico del puente de hidrógeno intermolecular como la *fuerza motriz* del proceso de adición del radical OH al enlace doble del alcohol alílico a una gran velocidad (constante de velocidad grande).

Una consecuencia de este esquema dinámico de reactividad en el análisis cinético de los resultados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, es que, en el marco de la teoría del estado de transición, la adición del radical hidroxilo a los dos carbonos insaturados representa, en cada caso, dos canales de reacción totalmente diferentes, con estados de transición no degenerados sobre la superficie de energía potencial.

Lo anterior es, en realidad, más significativo para los estados de transición Ind., pues la simetría de la conformación **(2)** del alcohol alílico respecto del plano impuesto por el enlace doble establece, tal y como ya se indicó anteriormente, el que la adición por una u otra cara de dicho enlace sea cinéticamente equivalente ( $\sigma = 2$  en la correspondiente expresión para  $k$ ). Sin embargo, no se les considera doblemente degenerados puesto que se ha establecido que las trayectorias de adición así definidas ocurren, específicamente, en lugar de las descartadas adiciones  $\beta$ , y, por lo tanto, su contribución al mecanismo de reacción global queda restringida a la adición por una sola de las caras del enlace doble ( $\sigma = 1$ ), aquella hacia la cual, en la conformación **(1)** inicial (asimétrica respecto al plano del enlace rígido), no se dispone el grupo OH del alcohol alílico.

En los estados de transición  $H_{ep}$ ,  $H_{fp}$  y  $H_{Ind.}$  -calculados para la abstracción de hidrógeno alílico- no se forman puentes de hidrógeno intermoleculares; sin embargo, igual que en la adición a los carbonos insaturados, dos de ellos, el  $H_{ep}$  y el  $H_{Ind.}$ , aunque parten de una conformación diferente del alcohol alílico como fracción reactiva (la **(1)** para el  $H_{ep}$  y la **(2)** para el  $H_{Ind.}$ ), conllevan una energía libre de Gibbs de activación muy similar (una diferencia

de apenas 0.26 kcal mol<sup>-1</sup>, siendo menor la del H<sub>ep</sub>:  $\Delta G^\ddagger = 7.38$  kcal mol<sup>-1</sup>). Estos resultados apuntan hacia dos trayectorias de abstracción de hidrógeno alílico que pueden actuar como canales de reacción efectivos. En este caso, también se propone que el equilibrio entre conformeros representa un paso intermedio en el mecanismo asociado al estado de transición H<sub>Ind</sub>, el cual, consecuentemente, no se contempla como doblemente degenerado.

En cuanto al estado de transición H<sub>fp</sub>, si bien la barrera energética de reacción que representa ( $\Delta G^\ddagger = 8.08$  kcal mol<sup>-1</sup>) no es mucho mayor que las que implican el H<sub>ep</sub> y el H<sub>Ind</sub> (0.70 y 0.44 kcal mol<sup>-1</sup> más alta, respectivamente), considerando que la abstracción de hidrógeno alílico es, experimentalmente, poco relevante en la cinética y mecanismo de reacción global (5% de la proporción de productos y, por lo tanto, de la constante de velocidad total, a la cual se le asocia una  $\Delta G^\ddagger = 5.05$  kcal mol<sup>-1</sup>), tal magnitud de energía libre de Gibbs de activación supone una contribución muy pequeña a la constante de velocidad total calculada (como parámetro, para la adición  $\alpha$  al carbono central se calcula una  $\Delta G^\ddagger = 5.96$  kcal mol<sup>-1</sup>), y esa diferencia es entonces suficientemente significativa como para no incluirlo en el mecanismo.

En relación a la regioselectividad de la adición del radical hidroxilo al enlace doble del alcohol alílico, al definir la metodología computacional adecuada para estudiar con precisión química esta reacción, ya se estableció que, a todos los niveles de teoría implementados, la diferencia en la energía libre de Gibbs de activación entre los dos canales de adición, al carbono central y al carbono terminal, apuntaba a que la adición al carbono central está más favorecida energéticamente que la adición al carbono terminal.

A partir de los resultados UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ (Figura 6.3), considerando únicamente las trayectorias de adición a los dos carbonos insaturados descritas por los correspondientes estados de transición  $\alpha$  e Ind. (aquellas cuya trascendencia mecanística ya se ha argumentado), se puede puntualizar que la barrera energética de reacción de la adición total al carbono central, en energía libre de Gibbs, es al menos 1 kcal mol<sup>-1</sup> más baja que la equivalente para la adición al carbono terminal, lo que se traduce en una constante de velocidad aproximadamente un orden de magnitud más grande para la adición del radical hidroxilo al carbono insaturado más sustituido del alcohol alílico, el carbono central, que al menos sustituido, el carbono terminal.

La contribución exacta de cada una de estas trayectorias a la constante de velocidad, así como un parámetro cuantitativo de su significado en la proporción de productos (y, por lo tanto, en la regioselectividad de la adición), se detalla más adelante en los resultados cinéticos; por el momento, basta con advertir que la adición del radical hidroxilo es parcialmente selectiva hacia el carbono central, con dos trayectorias de reacción, sus respectivas adiciones  $\alpha$  e Ind., energéticamente favorecidas en comparación con la adición  $\alpha$  y la adición Ind. al carbono terminal, de acuerdo con su menor  $\Delta G^\ddagger$ .

En este sentido, y apuntando ya hacia el estudio de los otros dos alcoholes insaturados planteados en este trabajo, no debe perderse de vista el papel de los puentes de hidrógeno en la estabilidad de las estructuras de estos cuatro estados de transición, con un efecto más importante conforme más fuerte es la interacción intermolecular, pero también se debe analizar la longitud de la interacción de adición, que caracteriza la distancia a la cual se calcula que acontece el vector de transición y, consecuentemente, a la cual se empieza a formar el enlace C–O.

Si se considera la distancia  $C_{\text{insaturado}} \cdots O_{\text{radical OH}}$  como un parámetro geométrico adecuado para comparar el proceso de la adición del radical OH a los dos carbonos del enlace doble, se puede plantear una coordenada general para el avance de la reacción hacia el pertinente producto de adición, en la que cuanto más largo es dicho parámetro estructural en un estado de transición, más se parece éste a los reactivos separados y se dice que es temprano, y, por el contrario, cuanto más corto es, más próxima se encuentra la geometría del punto de silla de primer orden a la particular del producto consecuente en su conformación estable y se dice que es tardío. Estos dos conceptos son útiles en el marco de la teoría del estado de transición pues, en general, se observa que cuanto más temprano es un punto de silla de primer orden, menor es la barrera energética de reacción involucrada, tanto en energía libre de Gibbs como en entalpía.

Para el alcohol alílico, utilizando como referencia esta coordenada de reacción, dado que la distancia de adición es ligeramente mayor para los estados de transición  $\alpha$  e Ind. al carbono central (por 0.03–0.05 Å), se puede establecer que éstos ocurren primero (*i.e.* antes que los  $\alpha$  e Ind. al carbono terminal) y, por lo tanto, son más tempranos, lo cual coincide con su menor barrera energética de reacción.

### 6.1.3.2. Conformaciones estables de complejos pre-reactivos y productos radicales.

Como puede observarse en la Figura 6.3, la entalpía de activación de los estados de transición calculados (con excepción del de la abstracción  $H_{fp}$ ) es negativa, siendo menor cuanto más pequeña es la energía libre de Gibbs de activación relacionada, es decir, cuanto mayor es la contribución del correspondiente canal de reacción al mecanismo y velocidad del proceso global.

En este punto se debe insistir en la naturaleza de las trayectorias de reacción: las adiciones y abstracciones directas se refieren a reacciones elementales en las cuales los reactivos se transforman en los productos correspondientes sin ningún paso intermedio, mientras que en las trayectorias complejas, tanto de adición como de abstracción, se forma un complejo débilmente enlazado en la entrada al respectivo canal de reacción. En diferentes estudios de las reacciones troposféricas de COVs, se ha observado que un valor negativo de la entalpía de activación experimental es característico de un canal de reacción que procede a través de un complejo pre-reactivo (estabilizado por interacciones intermoleculares de largo alcance entre la especie radical y la molécula orgánica) y no mediante colisión lineal directa.

Consecuentemente, el primer punto estacionario en las trayectorias de reacción del sistema radical hidroxilo-alcohol alílico corresponde a un complejo pre-reactivo particular a cada una de ellas. Ya se ha señalado que para las reacciones de adición, estos puntos críticos no se tienen que considerar en el análisis energético de su cinética, y que en las reacciones de abstracción, para calcular correctamente la constante de velocidad en el límite de alta presión, a veces es necesario evaluar el coeficiente del efecto túnel del segundo paso elemental que constituye el mecanismo, *i.e.* desde el complejo pre-reactivo y no desde los reactivos infinitamente separados. Sin embargo, independientemente de si son o no son relevantes a la cinética, los complejos pre-reactivos se deben estudiar para explicar la aparente energía de activación negativa, en entalpía, de estas trayectorias; además, es necesario verificar si es posible ir desde cada estado de transición hacia el pertinente producto o productos de reacción, así como de regreso a los reactivos separados.

Las coordenadas de reacción de las adiciones  $\alpha$ ,  $\beta$ , e Ind. (tanto al  $C_{cc}$  como al  $C_T$ ), así como de las abstracciones de hidrógeno alílico  $H_{ep}$  y  $H_{ind.}$ , se exploraron utilizando cálculos IRC al nivel de teoría BHandHLYP/aug-cc-pVTZ. Debido al tiempo de cómputo, algunos de

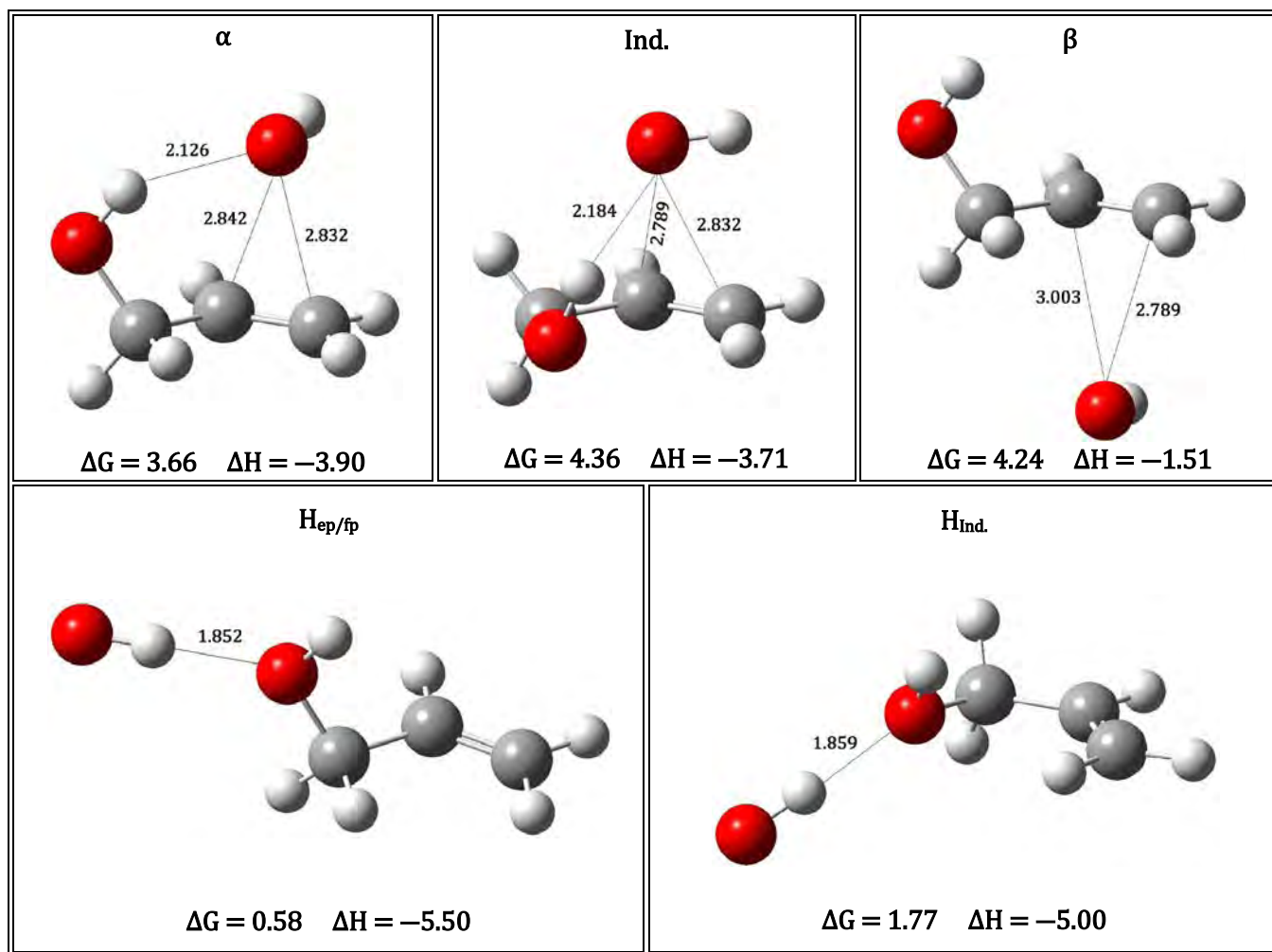
estos cálculos se detuvieron después de cierto número de pasos, pero en todos se confirmó que los estados de transición realmente conectaban con los productos y con los reactivos. Los últimos pasos en dirección hacia los reactivos se utilizaron para optimizar la geometría (con el mismo nivel de teoría) hasta caracterizar los complejos pre-reactivos, y a partir de estas geometrías totalmente optimizadas se realizaron cálculos de punto simple al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p) para refinar la energía electrónica.

De la coordenada de reacción hacia reactivos de la adición  $\alpha$  tanto al  $C_C$  como al  $C_T$ , se define el mismo complejo pre-reactivo; lo mismo ocurre para las adiciones Ind. y para las adiciones  $\beta$ . En cuanto a la abstracción de hidrógeno alílico, para los canales de reacción  $H_{ep}$  y  $H_{fp}$ , que corresponden a la conformación asimétrica del alcohol alílico (aquella con uno de los hidrógenos alílico en el plano de la unidad alílica), se determina el mismo complejo pre-reactivo.

En la Figura 6.6 se muestran los complejos pre-reactivos de los canales de reacción del sistema alcohol alílico + radical OH, en fase gas. También se reportan las principales distancias, en Å, y la entalpía y la energía libre de Gibbs, en kcal mol<sup>-1</sup>, relativa a los reactivos infinitamente separados y en su conformación más estable, siempre considerando una temperatura de 298.15 K. Todos los resultados corresponden a la estrategia UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.

Una característica importante de todos los complejos pre-reactivos estudiados es que son estables, o representan un mínimo, en términos de entalpía pero no en términos de energía libre de Gibbs. Por lo tanto, en cada caso, la constante de equilibrio correspondiente al paso reversible de formación del complejo pre-reactivo favorece a los reactivos: la reacción *reversa*, *i.e.* del complejo pre-reactivo a los reactivos separados, es mucho más rápida que la reacción *hacia adelante*, *i.e.* de los reactivos separados al complejo pre-reactivo. Si además se considera el efecto del paso irreversible que supone la transformación, a través del correspondiente estado de transición, del complejo pre-reactivo en los productos, se puede concluir que el complejo pre-reactivo desaparece rápidamente, lo cual valida aplicar la hipótesis del estado estacionario a dicho complejo y confirma que, para estos canales de reacción, el mecanismo propuesto por Singleton y Cvetanovic<sup>81</sup> explica la entalpía de activación negativa de los estados de transición involucrados.





**Figura 6.6.** Gráficos moleculares de los complejos pre-reactivos calculados al nivel de teoría UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-311++G(d,p) con su energía libre de Gibbs y entalpía relativas a los reactivos en su conformación más estable, en kcal/mol a 298.15 K, y las distancias, relevantes en cada caso, entre el radical OH y el alcohol alílico, en Å.

Es oportuno señalar que en los complejos pre-reactivos descritos a continuación, todas las frecuencias vibracionales son positivas, y aquellas de menor magnitud (menores en general a  $100 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponden a los vectores de desplazamiento asociados con las trayectorias o coordenadas de reacción oportunas en cada caso.

Como puede observarse en la Figura 6.6, todos los complejos pre-reactivos, con excepción del  $\beta$ , se forman a través de un puente de hidrógeno intermolecular entre el radical hidroxilo y el grupo hidroxilo del alcohol alílico. Esta interacción estabilizante es más fuerte en los complejos pre-reactivos de las abstracciones de hidrógeno ( $H_{ep/fp}$  y  $H_{Ind.}$ )

que en los de las adiciones ( $\alpha$  e Ind.), con distancias de interacción aproximadamente 0.3 Å más pequeñas en los primeros, de ahí su menor energía libre de Gibbs y entalpía.

Considerando únicamente los complejos pre-reactivos  $\alpha$  e Ind., la magnitud ligeramente menor de los datos termodinámicos del  $\alpha$  está relacionada con una distancia para el puente de hidrógeno  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gpo. OH}}^{\text{(alcohol)}}$  apenas 0.06 Å más pequeña en el  $\alpha$ , y con distancias  $C_{\text{insaturado}} \cdots O_{\text{radical OH}}$  más largas para el carbono central (*i.e.* para la posición de adición dominante) en el  $\alpha$ .

En cuanto a los dos complejos pre-reactivos determinados para las abstracciones de hidrógeno alílico ( $H_{\text{ep/fp}}$  y  $H_{\text{Ind.}}$ ), la distancia del puente de hidrógeno que se forma, de configuración  $O_{\text{gpo. OH}}^{\text{(alcohol)}} \cdots H_{\text{radical OH}}$ , es prácticamente la misma, y como no se observa ninguna diferencia importante entre sus geometrías, sus diferencias de energía libre de Gibbs y entalpía deben estar relacionadas con la propia conformación del alcohol alílico como fracción reactiva en estos puntos críticos (aunque en el complejo pre-reactivo  $H_{\text{ep/fp}}$  las distancias del átomo de O del radical hidroxilo a los átomos de H alílicos son un poco más grandes que en el  $H_{\text{Ind.}}$ , sus magnitudes, mayores a 3.5 Å, apuntan hacia que éste es, en general, un parámetro geométrico poco significativo).

En la Tabla 6.8 se presentan otros parámetros geométricos relevantes de las estructuras totalmente optimizadas de los complejos pre-reactivos alcohol alílico + radical OH. Comparando estos resultados con los calculados para la conformación estable del alcohol alílico (Tabla 6.1) y para los estados de transición (Figura 6.3 y Tabla 6.7) con los que conectan respectivamente, se puede advertir que la geometría de la fracción del alcohol alílico en estos complejos es casi igual a la del alcohol alílico como molécula aislada, con diferencias mucho menores a una décima de angstrom para todas las distancias de enlace y a un grado para todos los ángulos de enlace y diedros (con excepción del diedro para el complejo pre-reactivo Ind., que aumenta apenas seis grados).

Evidentemente, las diferencias de los complejos pre-reactivos respecto a los correspondientes estados de transición son prácticamente las mismas que las descritas y analizadas anteriormente para los estados de transición en relación con los reactivos aislados, aunque deben destacarse las diferencias en los parámetros geométricos inherentes a estos puntos críticos (*i.e.* en los definidos por los enlaces que se forman y que se rompen) debido a la presencia en ellos de la especie radical.

**Tabla 6.8.** Parámetros geométricos de los complejos pre-reactivos calculados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ (reacción alcohol alílico con el radical OH).

| Complejo pre-reactivo    | $r_{(C_C-C_T)}$<br>(Å) | $r_{(C_C-C_{al.})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-O_{g.OH})}$<br>(Å) | $\theta_{(C_T-C_C-C_{al.})}$ | $\phi_{(C_T-C_C-C_{al.}-O_{g.OH})}$ | $\theta_{(C=C-O_{r.OH})}$                        | $\phi_{(C_{al.}-C_C-C_T-O_{r.OH})}$ |
|--------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| $\alpha$                 | 1.321                  | 1.493                      | 1.405                           | 124.4°                       | 123.6°                              | 76.1° <sup>(TCR)</sup><br>77.0° <sup>(CTR)</sup> | 75.8°                               |
| <b>Ind.</b>              | 1.322                  | 1.494                      | 1.397                           | 125.3°                       | 10.2°                               | 78.2° <sup>(TCR)</sup><br>74.6° <sup>(CTR)</sup> | 72.4°                               |
| $\beta$                  | 1.320                  | 1.492                      | 1.411                           | 124.4°                       | 123.5°                              | 71.3° <sup>(TCR)</sup><br>82.9° <sup>(CTR)</sup> | 70.6°                               |
| <b>H<sub>ep</sub>/fp</b> | 1.317                  | 1.489                      | 1.418                           | 123.9°                       | 122.6°                              |  |                                     |
| <b>H<sub>ind.</sub></b>  | 1.316                  | 1.491                      | 1.408                           | 125.7°                       | 5.5°                                |  |                                     |

$C_C$ : carbono central;  $C_T$ : carbono terminal;  $C_{al.}$ : carbono alílico;  $O_{g.OH}$ : oxígeno grupo OH (alcohol);  $O_{r.OH}$ : oxígeno radical OH; TCR: Terminal – Central – Radical; CTR: Central – Terminal – Radical.

Para los canales de adición, si bien la distancia del puente de hidrógeno intermolecular  $O_{radical\ OH} \cdots H_{gpo.\ OH}^{(alcohol)}$  es menor en los complejos pre-reactivos que en los consiguientes estados de transición (con excepción del estado de transición para la adición al  $C_C$ , por cierto, el estado de transición favorecido energéticamente o de menor  $\Delta G^\ddagger$ ), las diferencias más relevantes involucran a las distancias de los carbonos insaturados al O del radical hidroxilo –lo cual era de esperarse tratándose de trayectorias de adición– y al ángulo diedro  $\phi_{(C_{al.}-C_C-C_T-O_{r.OH})}$ .

Las distancias  $C_{insaturado} \cdots O_{radical\ OH}$  son de 2.79–2.85 Å en los complejos pre-reactivos, mientras que en los estados de transición la distancia trascendente en cada caso es de 2.10–2.15 Å (diferencia de aproximadamente 0.7 Å).

Por otro lado, en los complejos pre-reactivos, el ángulo diedro al que se hace mención presenta un valor de 75° o menor, mientras que en los estados de transición es ligeramente mayor a 90° para las adiciones al  $C_C$  y de aproximadamente 75° para las adiciones al  $C_T$ .

Con base en la observación anterior, se debe precisar que en los complejos pre-reactivos, considerando un plano molecular aproximado en la fracción del alcohol alílico que abarque la unidad alílica y el sustituyente alílico (H u OH) correspondiente, el átomo de O del radical hidroxilo no yace, formando el puente de hidrógeno con el grupo OH del alcohol, justo encima del eje marcado por el enlace doble, y mucho menos sobre alguno de los carbonos

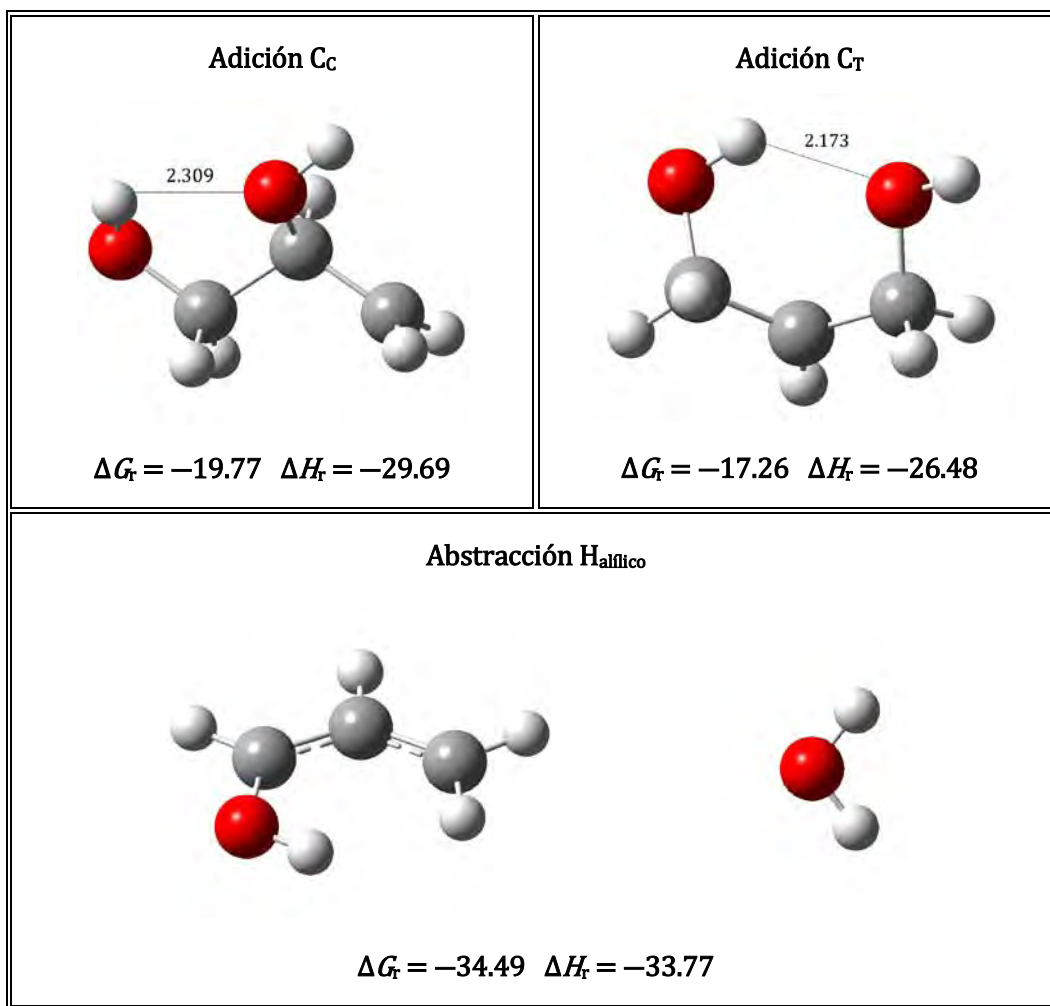
insaturados, como sí lo hace (casi en ángulo recto) en los estados de transición definidos para la adición al carbono central. En realidad, se localiza en una posición prácticamente equidistante a los dos carbonos insaturados, pero claramente desplazado, debido a la acción del puente de hidrógeno intermolecular, hacia un punto perpendicular al espacio comprendido entre los átomos de carbono de la unidad alílica y el específico del sustituyente alílico, utilizados todos ellos como referencia para definir el plano molecular aproximado. Esto es muy similar a lo observado en los estados de transición calculados para la adición al carbono terminal.

Debido a estas geometrías, en los complejos pre-reactivos de las adiciones el enlace O–H del radical hidroxilo queda apuntando en dirección al enlace doble, de tal manera que el átomo de H del radical hidroxilo se ubica en una posición exactamente por encima del eje del grupo vinílico, es decir, sobre el orbital del enlace doble, formando un puente de hidrógeno no convencional pero ciertamente común en las reacciones del radical hidroxilo con alquenos, dienos y compuestos aromáticos,<sup>96</sup> y que supone la donación parcial de densidad electrónica  $\pi$  al átomo de H (deficiente en electrones) del radical hidroxilo.

Para los canales de abstracción de hidrógeno alílico, la formación del puente de hidrógeno intermolecular  $O_{\text{gpo. OH}(\text{alcohol})} \cdots H_{\text{radical OH}}$  en los complejos pre-reactivos es, evidentemente, la diferencia más importante en relación con los consiguientes estados de transición, en los que estas interacciones estabilizantes no intervienen (de ahí su poca importancia mecanística).

En la Figura 6.7 y Tabla 6.9, se muestran las energías relativas ( $\text{kcal mol}^{-1}$ , a 298.15 K) y los parámetros geométricos ( $\text{\AA}$  para las distancias) de las conformaciones más estables de los productos radicales del sistema alcohol alílico + radical hidroxilo, calculados, en fase gas, al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ. Para facilitar la descripción de los resultados, se mantienen las etiquetas de los átomos utilizadas hasta el momento, aunque en este punto hayan perdido su significado.

Es importante subrayar que la geometría totalmente optimizada de los aductos de adición, no depende de cual sea la conformación del alcohol alílico en los puntos críticos involucrados en los canales de reacción (complejo pre-reactivo y estado de transición), y sólo es consecuencia de la posición de adición del radical hidroxilo al enlace doble ( $C_C$  ó  $C_T$ , es decir, no importa si se trata de una trayectoria  $\alpha$ ,  $\beta$  ó Ind.).



**Figura 6.7.** Gráficos moleculares de los productos radicales de la reacción, en fase gas, del alcohol alílico y el radical hidroxilo, con su energía libre de Gibbs y entalpía de reacción, en kcal/mol y a 298.15 K, calculados al nivel de teoría UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-311++G(d,p). La distancia de los puentes de hidrógeno intramoleculares en los productos de adición se reporta en Å. La energía libre de Gibbs y la entalpía de reacción de la abstracción de H alílico corresponden a los productos infinitamente separados.

Asimismo, un puente de hidrógeno, en este caso intramolecular, entre los dos grupos OH, es importante en la estabilización de estos radicales di-hidroxi-propilo.

También para la abstracción de hidrogeno alílico, en cuyo caso se obtienen, específicamente, el radical hidroxi-alílico y agua, la conformación del alcohol insaturado en los puntos críticos no repercute en la geometría totalmente optimizada del producto radical.

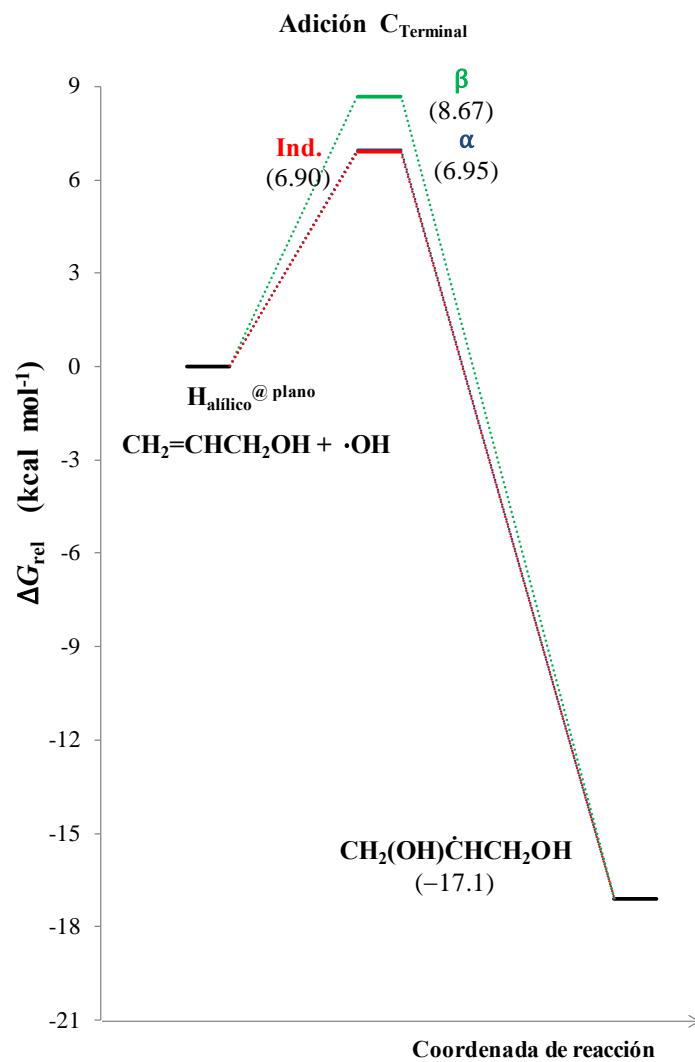
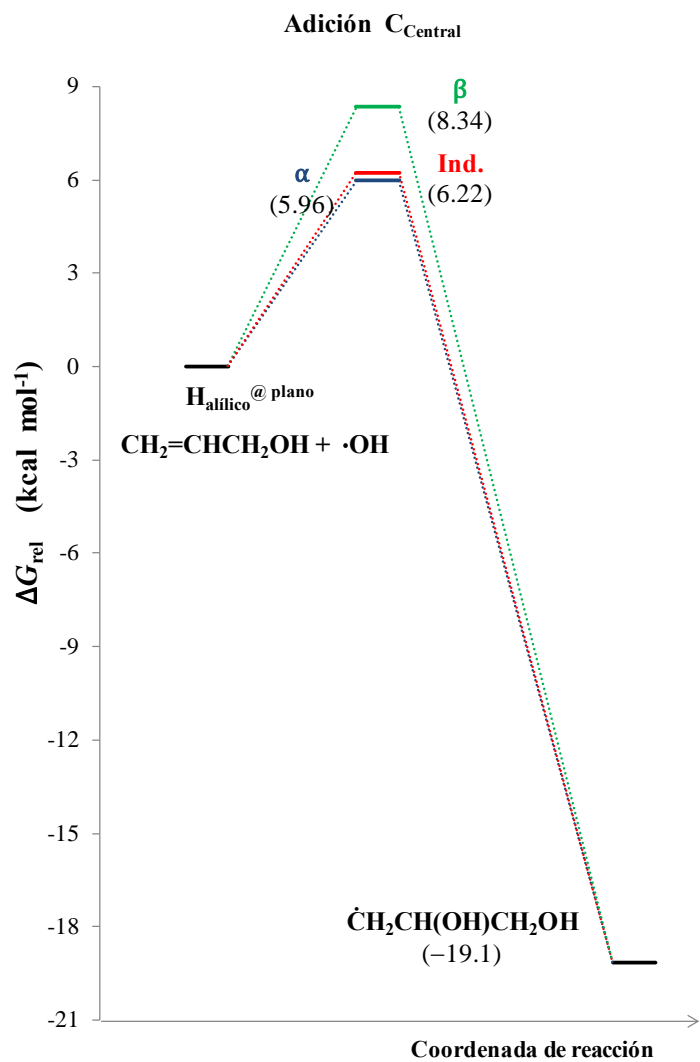
**Tabla 6.9.** Parámetros geométricos de los productos radicales de la reacción del alcohol alílico con el radical OH, calculados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.

| Producto                               | $r_{(C_C-C_T)}$<br>(Å) | $r_{(C_C-C_{al.})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-O_{g.OH})}$<br>(Å) | Enlace formado<br>(Å)         |
|--|------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| <b>Adición C<sub>C</sub></b>           | 1.478                  | 1.522                      | 1.399                           | $r_{(C_C-O_{r.OH})}$<br>1.419 |
| <b>Adición C<sub>T</sub></b>           | 1.479                  | 1.485                      | 1.416                           | $r_{(C_T-O_{r.OH})}$<br>1.421 |
| <b>Abstracción H<sub>alílico</sub></b> | 1.371                  | 1.374                      | 1.341                           | Agua: $r_{(O-H)}$<br>0.951    |

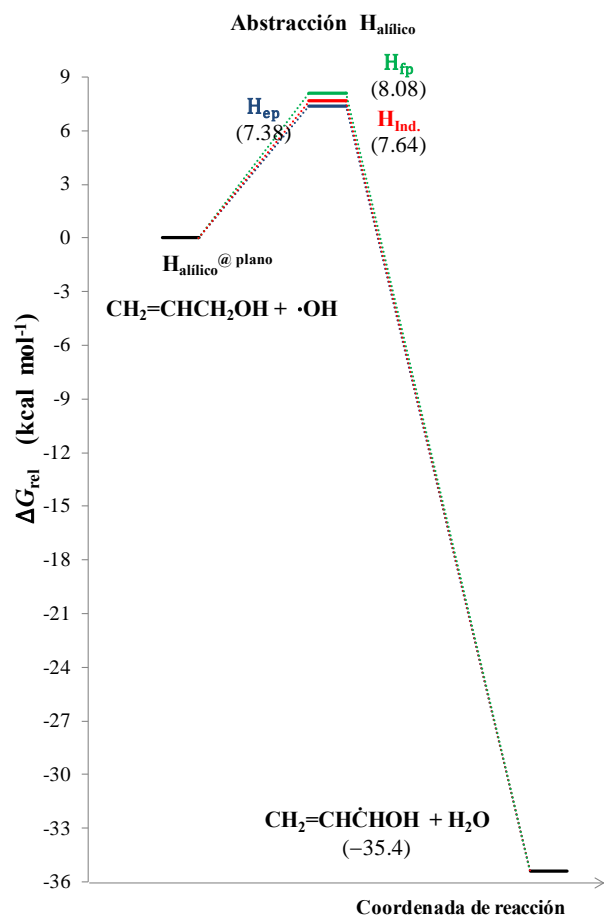
Como puede observarse, todos los canales de reacción globales son exergónicos y exotérmicos, con la abstracción de hidrógeno alílico como el canal termodinámicamente más favorecido, y con el canal menos exergónico (el de la adición al C<sub>T</sub>) presentando una  $\Delta G_r$  menor a  $-17$  kcal mol<sup>-1</sup>.

En la Figura 6.8 (para las adiciones tanto al carbono central como al carbono terminal) y 6.9 (para las abstracciones de hidrógeno alílico) se presentan los correspondientes perfiles de reacción en función de la energía libre de Gibbs a 298.15 K. Adicionalmente, y sólo para los canales de reacción  $\alpha$  e Ind. que constituyen la adición al carbono central (por ser los de menor  $\Delta G^\ddagger$  y  $\Delta H^\ddagger$ ), en la Figura 6.10 se presentan los perfiles de reacción en función de la entalpía a 298.15 K de los puntos estacionarios involucrados, entre los cuales se incluye, en este caso, el del correspondiente complejo pre-reactivo.

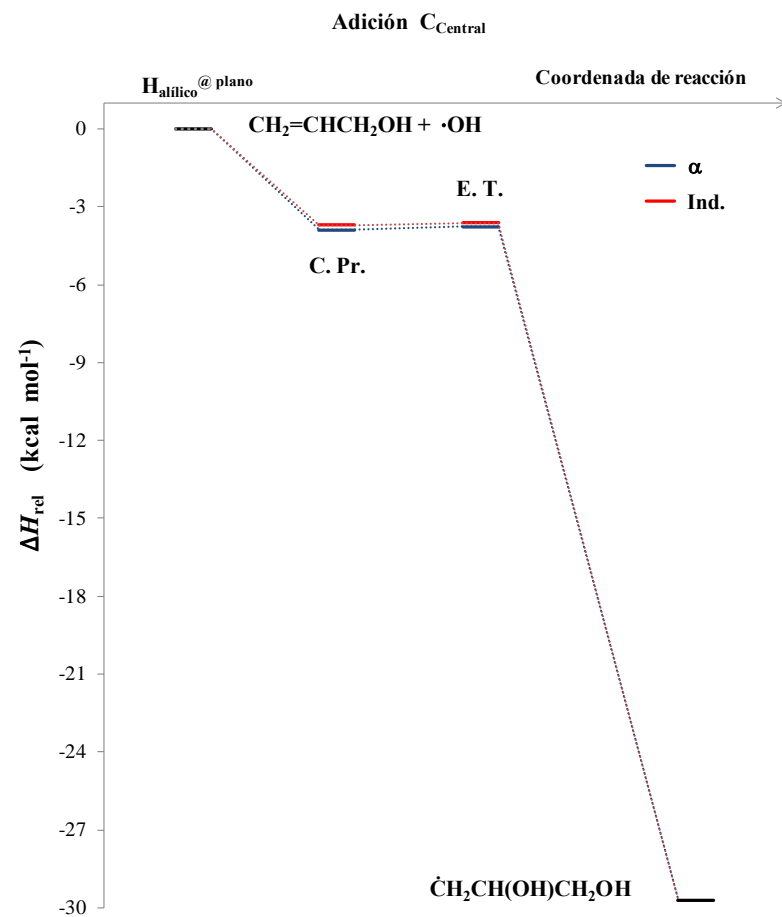
Aunque no puede olvidarse que el análisis de la influencia de los datos termodinámicos en el mecanismo de reacción debe basarse exclusivamente en los valores de la energía libre de Gibbs de activación calculada para las diferentes trayectorias de reacción, experimentalmente se ha observado que la constante de velocidad de la reacción opuesta a la adición tiene un papel importante en la adición a compuestos aromáticos a temperaturas mayores a los 380 K.<sup>111</sup> Los valores calculados para las  $\Delta G_r$  de tales reacciones son, a 298 K, aproximadamente de  $-10$  kcal mol<sup>-1</sup>;<sup>96</sup> por lo tanto, en este estudio, todas las reacciones pueden considerarse como irreversibles, aun a temperaturas mayores que las comunes a la tropósfera, y las reacciones inversas no tienen influencia en el mecanismo de reacción.



**Figura 6.8.** Perfiles de reacción en energía libre de Gibbs (298.15K) de las trayectorias de adición definidas para el alcohol alílico con el radical hidroxilo en fase gas. Resultados UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.



**Figura 6.9.** Perfiles de reacción en energía libre de Gibbs (298.15K) de las trayectorias de abstracción de hidrógeno definidas para el alcohol alílico con el radical hidroxilo en fase gas. UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.



**Figura 6.10.** Perfiles de reacción en entalpía (298.15 K) de las trayectorias  $\alpha$  e Ind. de la adición del radical hidroxilo al carbono central del enlace doble C=C del alcohol alílico. Resultados UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVT.



Considerando los radicales di-hidroxi-propilo que se obtienen como consecuencia de la adición del radical hidroxilo al enlace doble, cabe resaltar que el correspondiente a la adición al  $C_C$  representa un radical primario más estable, tanto en energía libre de Gibbs como en entalpía, que el radical secundario que da lugar a la adición al  $C_T$ .

Este resultado teórico, que representa una prueba del poco carácter electrodonador del grupo sustituyente  $-CH_2OH$  (estabilidad de radicales), puede explicarse si se observa que en el radical di-hidroxi-propilo primario (producto de la adición al carbono central), la propia disposición de los grupos OH en los carbonos de esta especie radical, si bien da lugar a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular más largo que el que se forma en el radical di-hidroxi-propilo secundario (producto de la adición al carbono terminal), éste no se encuentra en las inmediaciones del átomo de carbono radical (permitiendo de esta manera que el enlace O-H del grupo hidroxilo unido al carbono central, quede apuntando hacia dicho carbono radical). Lo anterior no puede ocurrir en el radical di-hidroxi-propilo secundario, donde, debido a que los grupos OH se encuentran enlazados a los carbonos terminales, el puente de hidrógeno intramolecular se forma muy próximo al carbono radical. En cuanto al enlace C-O recién formado, éste tiene una longitud similar a la calculada para el otro enlace C-O presente en estos productos de reacción, y a la calculada para el enlace  $C_{al}-O_{g.OH}$  en el alcohol alílico como molécula aislada.

Evidentemente, el radical hidroxil-alílico, producto de la abstracción de hidrógeno alílico, está estabilizado por deslocalización electrónica, *i.e.* se establece un sistema conjugado, u orbital  $\pi$  extendido, debido al traslape del orbital  $\pi$  del enlace doble con el orbital  $2p$  del carbono radical, lo cual da lugar a dos enlaces carbono-carbono de  $1.37\text{\AA}$  de longitud, distancia muy corta para tratarse de enlaces sencillos pero más larga que el valor promedio de un enlace doble (*e.g.* en las dos conformaciones estables del alcohol alílico, la longitud del enlace  $C_C-C_{al\acute{i}lico}$  es de  $1.49\text{\AA}$ , y la del enlace  $C_C=C_T$  es de  $1.32\text{\AA}$ ). La contribución de densidad electrónica por parte de los pares electrónicos solitarios del átomo de O del grupo hidroxilo al sistema conjugado del radical, se verifica observando la disminución de la distancia del enlace  $C_{al}-O_{g.OH}$  en el producto ( $1.34\text{\AA}$ ), respecto a su valor en el alcohol alílico (aproximadamente  $1.41\text{\AA}$ ).

Por otra parte, en los IRCs de la abstracción de hidrógeno alílico, se puede apreciar, al final de la coordenada de reacción hacia productos, la formación de un complejo  $\pi$

débilmente enlazado mediante un puente de hidrógeno no convencional, en el que el hidrógeno cuya abstracción origina la molécula de agua, interacciona con el sistema  $\pi$  extendido del radical hidroxi-álíco, que se establece debido a la conjugación del orbital  $p$  semi-ocupado del carbono radical recién generado y el orbital  $\pi$  del doble enlace C=C adyacente, y en el que también pueden intervenir los pares electrónicos no compartidos del O del grupo hidroxilo, el cual yace (tanto el O como el H) en el mismo plano que los tres carbonos del sistema conjugado.

En este complejo de productos, la molécula de agua no se localiza sobre el plano de simetría del radical y se encuentra mucho más próxima al extremo hidroxílico que al insaturado, de manera que esta especie reactiva no tiene una estructura simétrica. En cualquier caso, la descripción precisa de este tipo de complejos no tiene consecuencias directas en el mecanismo ni en el análisis de los factores dinámicos que rigen su cinética, y, por lo tanto, tampoco en las conclusiones de este trabajo. De esta manera, la energía libre de Gibbs y la entalpía de reacción que se presentan para la abstracción de hidrógeno alílico, corresponden a los productos infinitamente separados.

#### 6.1.4. *Estudio cinético y proporción de productos.*

En general, las reacciones de COVs con las especies radicales atmosféricamente importantes implican varias trayectorias, con varias estructuras de transición conectando con distintos productos.

Para simplificar el análisis, y esto aplica para los tres alcoholes insaturados, se asume que, una vez el sistema queda comprometido con una trayectoria en específico, procede independientemente de las otras trayectorias y no ocurren combinaciones ni entrecruzamientos entre ellas. De este modo, la constante de velocidad global, que mide la velocidad de desaparición del radical OH, se calcula como la suma de las constantes de velocidad calculadas para las diferentes trayectorias individuales.

De acuerdo con los resultados al nivel de teoría UCCSD(T)//BHandHLYP para la  $\Delta G^\ddagger$  de los estados de transición descritos anteriormente, las trayectorias de reacción relevantes del alcohol alílico con el radical OH, en fase gas, son las adiciones  $\alpha$  en Ind., tanto al carbono central como al carbono terminal, y las abstracción alílicas  $H_{ep}$  y  $H_{Ind}$  (cuyos resultados se presentan en conjunto).

En cuanto a la proporción de productos, hasta este momento se puede concluir que la adición al carbono central representa, ampliamente, el canal de reacción principal, y que la abstracción de hidrogeno contribuye levemente a la constante de velocidad global. La constante de velocidad de las adiciones  $\beta$  y la abstracción alílica  $H_{fp}$  representa, en cada caso, mucho menos del 1% de la constante de velocidad global, incluyéndolas o no en el cálculo total, por lo cual su contribución se considera insignificante.

En la Tabla 6.10 se muestra el valor de la constante de velocidad global calculada en el intervalo de temperatura de 270 a 330 K. En la misma tabla, y para el mismo intervalo de temperatura, también se presenta la proporción de productos ( $I$ ) calculada para las diferentes trayectorias de reacción estudiadas, las cuales representan el porcentaje de su contribución a la reacción global del alcohol alílico con el radical hidroxilo.

**Tabla 6.10.** Constantes de velocidad global ( $k/\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  $\times 10^{-11}$  y proporción de productos ( $I$ ) calculados para la reacción del alcohol alílico con el radical OH, dentro del intervalo de temperatura de 270–330 K, y comparación con datos experimentales a 298 K.

| T / K       | $k$           | $I_{C_C \alpha}$                   | $I_{C_C \text{ Ind.}}$  | $I_{C_T \alpha}$ | $I_{C_T \text{ Ind.}}$ | $I_{\text{Abs. Alílica}}$ |
|-------------|---------------|------------------------------------|---|------------------|------------------------|---------------------------|
| 270         | 4.9           | 49                                 | 31  | 8                | 9                      | 3                         |
| 280         | 4.2           | 48                                 | 31  | 9                | 9                      | 4                         |
| 290         | 3.6           | 47                                 | 30  | 9                | 9                      | 4                         |
| 296         | 3.3           | 46                                 | 30  | 9                | 10                     | 5                         |
| <b>298</b>  | <b>3.2</b>    | <b>46</b>                          | <b>30</b>   | <b>9</b>         | <b>10</b>              | <b>5</b>                  |
| 300         | 3.1           | 46                                 | 30  | 9                | 10                     | 5                         |
| 310         | 2.8           | 45                                 | 30  | 9                | 10                     | 6                         |
| 320         | 2.5           | 44                                 | 29  | 10               | 10                     | 7                         |
| 330         | 2.3           | 43                                 | 29  | 10               | 10                     | 8                         |
|             | Exp.          | $k_{\text{Exp.}}/k_{\text{Calc.}}$ |   |                  |                        |                           |
| 298         | $5.0 \pm 0.7$ | 1.6                                | Orlando <i>et al.</i> (2001): 51                              |                  |                        |                           |
| 298         | $3.7 \pm 0.5$ | 1.1                                | Upadhyaya <i>et al.</i> (2001): 61                            |                  |                        |                           |
| $298 \pm 2$ | $4.6 \pm 0.2$ | 1.4                                | Holloway <i>et al.</i> (2005): 62                             |                  |                        |                           |
| $298 \pm 3$ | $5.4 \pm 0.1$ | 1,7                                | Le Person <i>et al.</i> (2009): 63                            |                  |                        |                           |
| 298         | $5.0 \pm 0.5$ | 1.6                                | Le Person <i>et al.</i> (2009): 63 (promedio valores a 298 K) |                  |                        |                           |

Adicionalmente, y como comparación, se incluyen en la gráfica algunos valores experimentales de la constante de velocidad global a 298 K y su relación con el valor calculado a dicha temperatura.

Teniendo en cuenta la complejidad del mecanismo de la reacción estudiada, la concordancia entre la constante de velocidad calculada y la experimental es muy buena, obteniéndose un promedio de 1.6 para la relación de los datos experimentales respecto del valor calculado a 298 K, por lo que la constante de velocidad experimental es 1.6 veces más grande que la calculada, y significa que la constante de velocidad, a este nivel de teoría y bajo el mecanismo propuesto, se subestima con un error menor a  $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  en la  $\Delta G^\ddagger$  aparente.

Además, en la Tabla 6.10 puede observarse claramente que el valor de la constante de velocidad global calculada disminuye conforme aumenta la temperatura, lo que apunta a una energía de activación de Arrhenius ( $E_a$ ) negativa y concuerda con las entalpías de activación negativas calculadas para los estados de transición de las trayectorias de reacción consideradas en este estudio cinético.

Para la reacción en fase gas del alcohol alílico con el radical hidroxilo, diferentes estudios a temperatura ambiente establecen que a la adición total le corresponde el 95% de la proporción de productos, aunque en ninguno los resultados experimentales han permitido a los diferentes grupos de investigación involucrados pronunciarse con relación a la regioselectividad del proceso; el 5% restante corresponde a la abstracción de hidrógeno alílico. A 298 K, los resultados presentados en la Tabla 6.10 para el cálculo de la proporción de productos señalan que la abstracción alílica equivale al 5% y, por lo tanto, la adición total (*i.e.* la sumatoria de la  $I$  de todas las trayectorias de adición) equivale al 95%. Así, una conclusión inmediata es que hay una excelente correspondencia cuantitativa entre la proporción de productos calculada específicamente para cada canal de reacción y la determinada experimentalmente de manera general.

Por otra parte, debe destacarse que el mecanismo a partir del cual la contribución total de la adición total a la constante de velocidad global calculada, es adecuado para detallar, con gran precisión, la proporción de productos, conlleva incluir al equilibrio entre conformeros del alcohol insaturado como un paso significativo en la cinética de la reacción. Esto se debe a que, con base en las dos conformaciones estables del alcohol alílico, se

pueden caracterizar estados de transición (los  $\alpha$  y los Ind.), tanto para el carbono central como para el carbono  $\beta$ , en los cuales un puente de hidrógeno intermolecular, específicamente de configuración  $O_{\text{radical}} \cdots H_{\text{gpo.}} \cdots O_{\text{H}}^{\text{(alcohol)}}$ , actúa como factor de estabilización dinámico, propiciando barreras energéticas de reacción, para la adición, de valor similar considerando cada carbono insaturado por separado, y de magnitud suficientemente pequeña como para ser relevantes ante los datos experimentales de la constante de velocidad y su  $\Delta G^\ddagger$  aparente.

En relación con la regioselectividad de la adición del radical hidroxilo al enlace doble, a partir de la proporción de productos calculada queda de manifiesto que las trayectorias sobre el carbono central son más rápidas (*i.e.* su constante de velocidad parcial es mayor, igual que su contribución al resultado total, *e.g.* 76% a 298 K). Por lo tanto, nuestros resultados permiten concluir que este átomo de carbono es la posición principal de adición del radical hidroxilo al enlace doble del alcohol alílico, representando el 80% de la adición total. Se debe notar también que la proporción de productos de las trayectorias de adición no depende fuertemente de la temperatura, con cambios de 5% en el intervalo de temperatura de 270–330 K, indicando que las constantes de velocidad parciales de los diferentes canales de adición tienen, aproximadamente, la misma pendiente, positiva, en su gráfica de Arrhenius (*i.e.* involucran una  $E_a$  negativa). Esto es importante desde un punto de vista práctico, dado que la proporción de productos sólo se ha determinado experimentalmente a temperatura ambiente.

Para las trayectorias de abstracción de hidrógeno alílico se encontró que las correcciones por el efecto túnel son insignificantes, con coeficientes de transmisión ( $\kappa$ ) iguales a uno o más pequeños, aún a temperaturas menores de 260 K, lo cual cabía esperar pues sus barreras energéticas calculadas son negativas. Además, las trayectorias de abstracción alílica son las únicas cuya constante de velocidad parcial no disminuye al aumentar la temperatura, lo que representa un ligero incremento en su proporción de productos a temperaturas elevadas para la tropósfera (mayores a los 320 K), y que debe reflejarse en una pendiente negativa en su gráfica de Arrhenius (*i.e.* una  $E_a$  positiva).

En la Figura 6.11 se muestran las gráficas de Arrhenius, en el intervalo de temperatura de 270–330 K, de la constante de velocidad global calculada, así como de la constante de velocidad parcial de dos trayectorias de adición, al  $C_c$  e Ind. al  $C_T$  (sólo como ejemplos

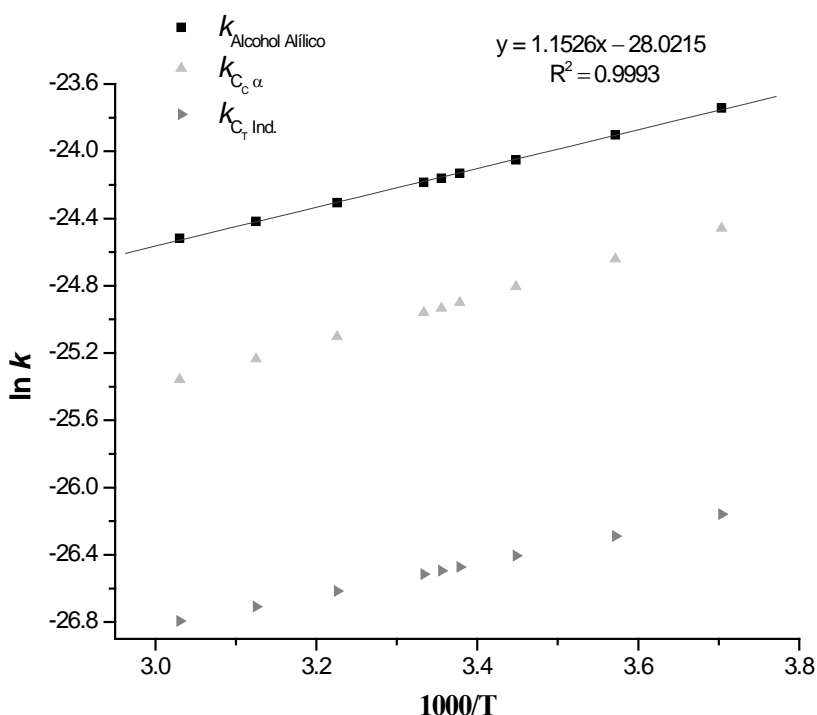
representativos). Éstas, igual que la constante de velocidad de las otras trayectorias de adición, exhiben una débil y similar dependencia respecto de la temperatura, así como energías de activación negativas, características de muchas reacciones de adición de radicales a enlaces dobles. La ecuación general de Arrhenius para la constante de velocidad global calculada puede expresarse como:

$$k_{\text{CCSD(T)//BHandHLYP}}^{\text{Alcohol Alílico}} = 6.77 \times 10^{-13} e^{1152/T} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

donde  $A = 6.77 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , y  $E_a/R = -1152 \text{ K}$ .

Según esta ecuación, para la reacción del alcohol alílico con el radical OH en fase gas, al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, la energía de activación de Arrhenius es  $-2.29 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

El único valor experimental disponible para la  $E_a$  de esta reacción es el de Le Person *et al.*<sup>63</sup>, de  $-1.29 \text{ kcal mol}^{-1}$ , determinado en el intervalo de temperatura de 240–370 K, y a una presión total de aproximadamente 100 Torr (He como gas acarreador).



**Figura 6.11.** Gráficas de Arrhenius de la reacción global del alcohol alílico con el radical OH, en fase gas, y de dos de las trayectorias de adición que constituyen su mecanismo, calculadas al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ en el intervalo de 270–330 K.

Considerando que en el estudio de Le Person *et al.*<sup>63</sup> se verifica que la reacción no depende de la presión a presiones totales menores a una atmósfera (de 300 Torr de He), debe anotarse que la metodología computacional implementada reproduce el valor negativo de la energía de activación observada experimentalmente, pero sobreestima este parámetro por 1 kcal mol<sup>-1</sup>.

Para el factor pre-exponencial, Le Person *et al.*<sup>63</sup> reportan un valor de  $5.69 \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, de tal manera que el valor calculado se subestima por menos de un orden de magnitud.

Finalmente, no existen, en la literatura científica, otros estudios teóricos con los cuales comparar estos resultados, sólo Upadhyaya *et al.*<sup>61</sup> complementan su estudio experimental de la velocidad de esta reacción (técnica LP-LIF: fotólisis combinada con fluorescencia inducidas, ambas, por laser) con un análisis de orbitales moleculares frontera, al nivel de teoría PM3, para correlacionar la diferencia entre el potencial de ionización de la molécula donadora del electrón (el alcohol alílico) y la afinidad electrónica del radical OH (especie a la que se asocian propiedades electroattractoras), con una tendencia en la velocidad de las reacciones de adición al enlace doble de alquenos y compuestos insaturados.

## 6.2. 3-buten-2-ol y 2-metil-3-buten-2-ol.

A continuación se presentan los resultados del estudio del mecanismo de reacción en fase gas del 3-buten-2-ol y el 2-metil-3-buten-2-ol con el radical OH, utilizando la metodología UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, que es la que demostró, en este trabajo, una mayor precisión para reproducir los datos experimentales de la velocidad y proporción de productos de la reacción del alcohol alílico con el radical hidroxilo en fase gas, además de describir detalladamente su complejo mecanismo. En éste, influye el equilibrio entre las dos conformaciones estables del alcohol insaturado, puesto que ambas dan lugar, para los distintos canales de reacción, a estados de transición con  $\Delta G^\ddagger$  equivalentes, estabilizados primordialmente a través de un puente de hidrógeno intermolecular, con una configuración específica, formado por el radical hidroxilo y el grupo OH del alcohol.

Indudablemente, estos aspectos deben verificarse para el 3-buten-2-ol (3B2O) y el 2-metil-3-buten-2-ol (MBO232), alcoholes insaturados que se diferencian del alcohol alílico

por el número de sustituyentes metilo enlazados al carbono alílico: uno en el 3B2O y dos en el MBO232 (éste último ya no tiene átomos de hidrógeno enlazados al carbono alílico, así que su mecanismo de reacción sólo involucra la adición del radical hidroxilo al carbono central y al carbono terminal del enlace doble, ya no la abstracción alílica).

### 6.2.1. Geometrías y energías.

En la Figura 6.12 y Figura 6.13 se muestran, junto a su correspondiente gráfico molecular, los parámetros geométricos y diferencia de energía libre de Gibbs y de entalpía, calculadas a 298.15 K, para las conformaciones estables del 3B2O y del MBO232, respectivamente.

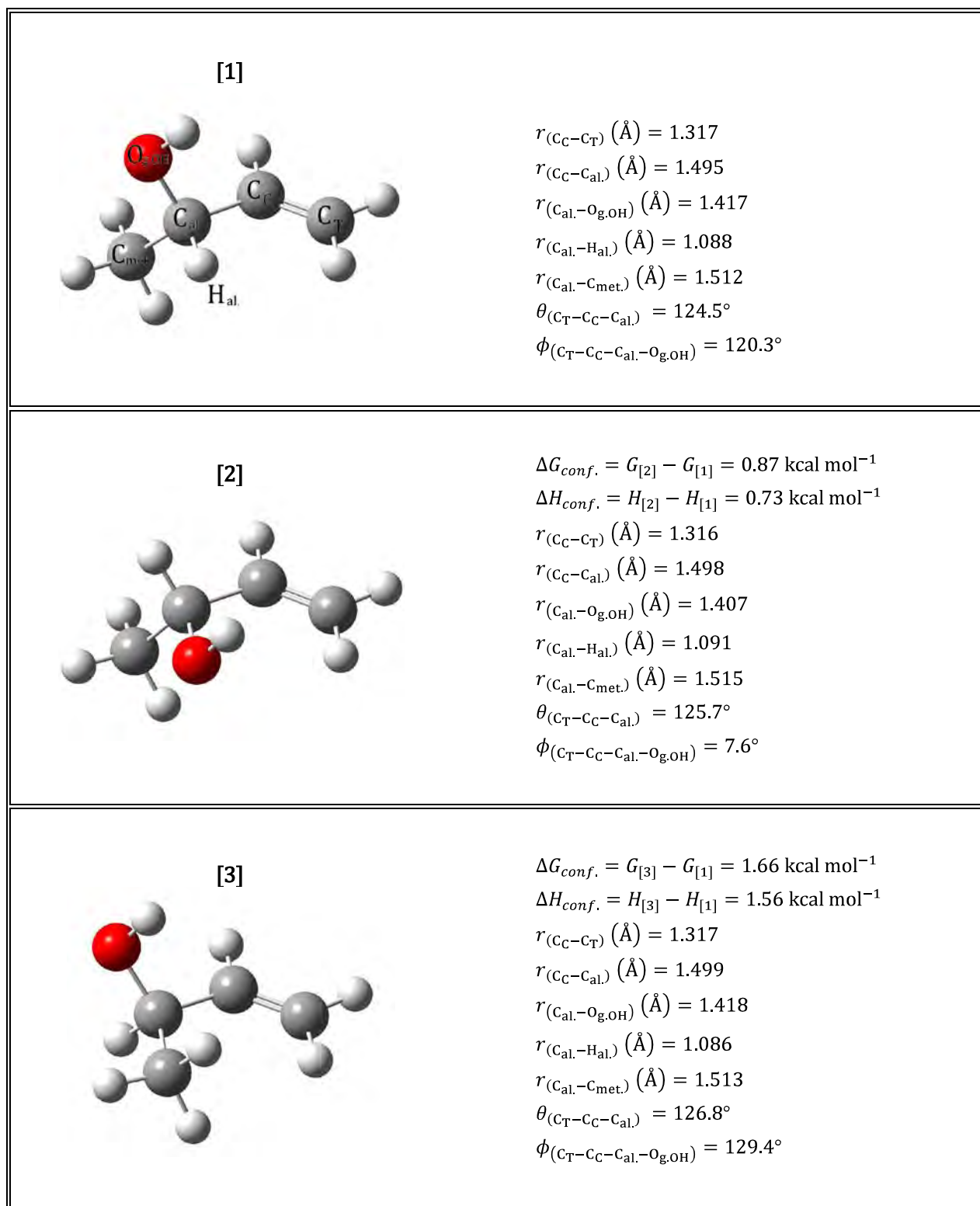
Para el 3B2O, igual que para el alcohol alílico, la conformación más estable corresponde a la [1], aquella en la que el átomo de hidrógeno alílico se localiza en el plano descrito por los carbonos de la unidad alílica (*i.e.*  $C_T=C_C-C_{al}$ ), impuesto a su vez por el enlace doble carbono-carbono; en energía libre de Gibbs, ésta representa 0.87 kcal mol<sup>-1</sup> menos que la [2] y 1.66 kcal mol<sup>-1</sup> menos que la [3], en las cuales el sustituyente alílico que se coloca sobre tal plano es, respectivamente, el grupo OH y el grupo metilo.

Para el MBO232, al no contar ya con ningún átomo de hidrógeno como sustituyente del carbono alílico, y coincidiendo con la tendencia observada para el 3B2O, la conformación más estable, la {1}, presenta al grupo OH dispuesto en el plano generado por el enlace doble de la unidad alílica (que, para este compuesto y con esta conformación en específico, representa también un plano de simetría de la molécula y de la adición al doble enlace), mientras que la {2} es 0.48 kcal mol<sup>-1</sup> menos estable en energía libre de Gibbs, y conlleva a cualquiera de los dos grupos metilo unidos al carbono alílico colocado en el plano molecular descrito anteriormente.

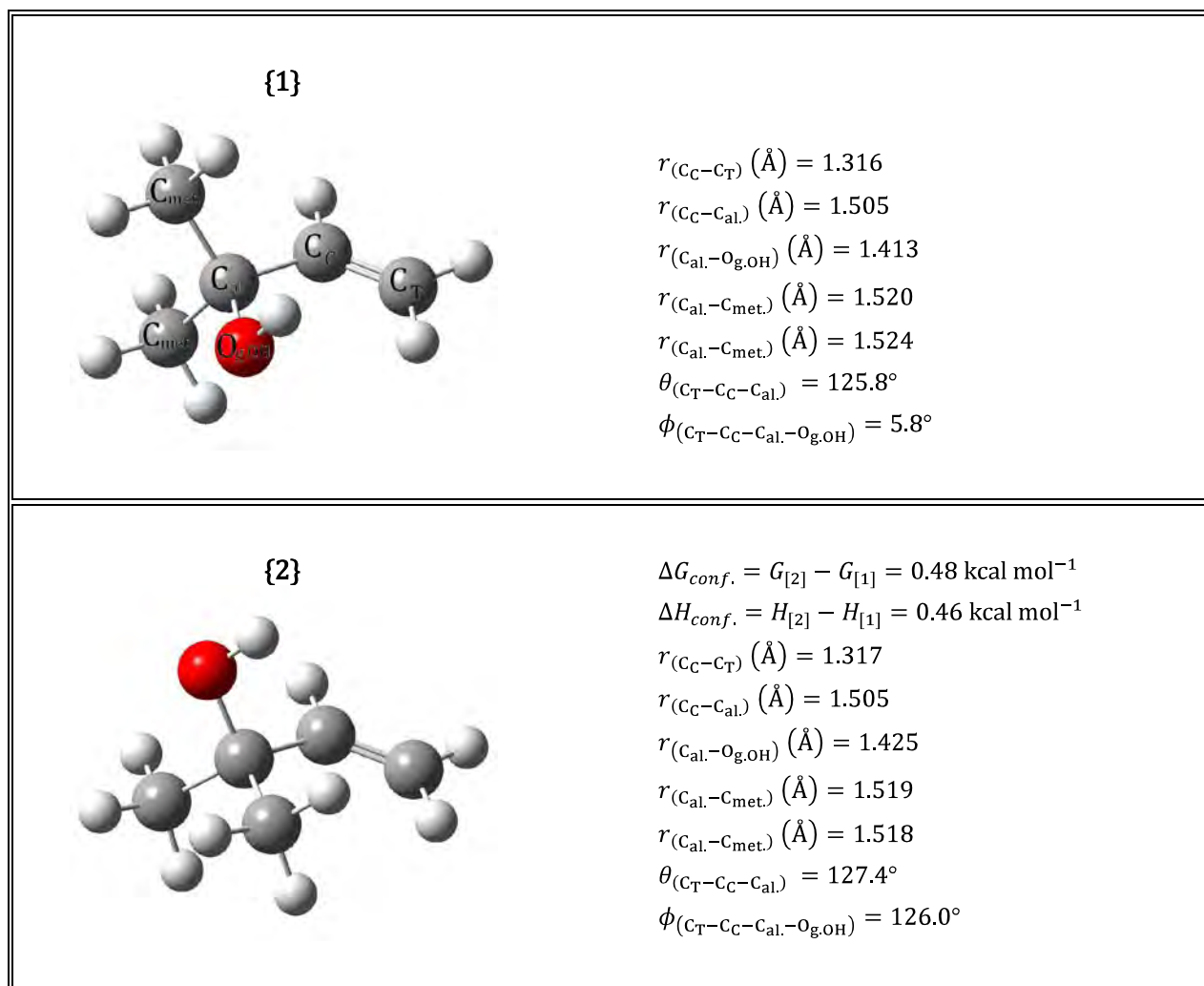
Posiblemente, la repulsión estérica debida al grupo metilo es la causa de que, para ambos alcoholes insaturados (3B2O y MBO232), su conformación con un grupo metilo en el plano de la unidad alílica sea la menos estable.

Adicionalmente, se debe reconocer, tanto para el 3B2O como para el MBO232, la trascendencia del puente de hidrógeno intramolecular  $OH \cdots \pi$  en la estabilidad de todas sus conformaciones.





**Figura 6.12.** Gráficos moleculares, parámetros geométricos y diferencia de energía libre de Gibbs y de entalpía, a 298.15 K, para las conformaciones estables del 3-buten-2-ol (3B2O), al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.



**Figura 6.13.** Gráficos moleculares, parámetros geométricos y diferencia de energía libre de Gibbs y de entalpía, a 298.15 K, para las conformaciones estables del 2-metil-3-buten-2-ol, al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.

A partir de los parámetros geométricos calculados para las diferentes conformaciones estables del 3B2O y del MBO232, se puede destacar que el enlace doble  $C_C-C_T$  tiene la misma longitud (1.32 Å) que en los calculados para las conformaciones estables del alcohol alílico (Tabla 6.1, resultados UCCSD(T)//BHandHLYP), lo que implica que la sustitución de grupos metilo en el carbono alílico no repercute en la naturaleza del enlace doble, terminal y monosustituido, de estos alcoholes insaturados; asimismo, el enlace  $C_C-C_{al.}$ , en los tres alcoholes insaturados, varía apenas 0.02 Å, incrementando casi imperceptiblemente su longitud conforme aumenta el grado de sustitución en el carbono alílico.

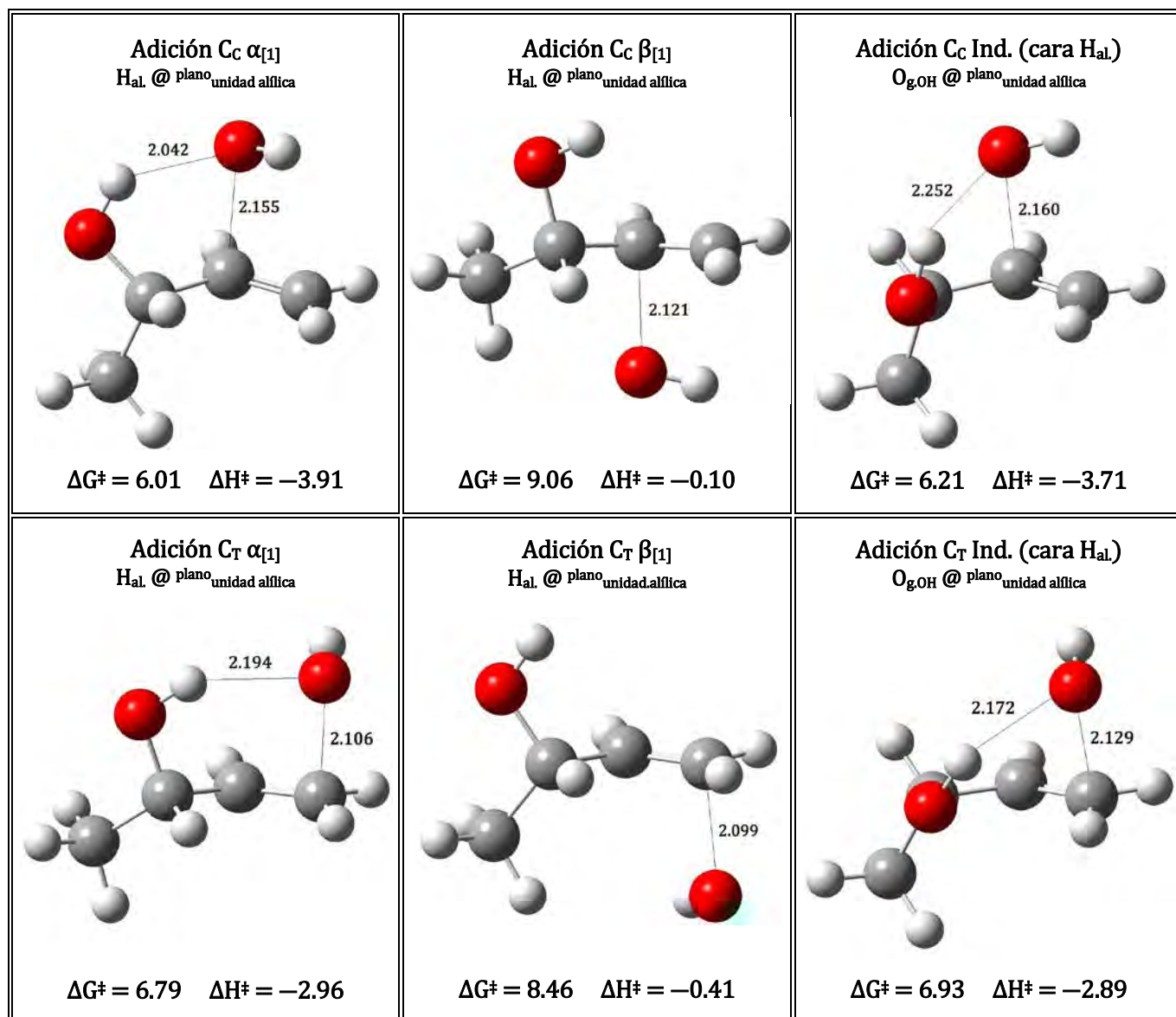
También puede verificarse que la longitud del enlace  $C_{al.}-O_{g.OH}$  depende, fundamentalmente, de la posición del grupo OH relativa al plano determinado por el enlace doble (varía de 1.40-1.43 Å), siendo menor, para los tres alcoholes insaturados, cuando dicho grupo (sustituyente del carbono alílico) se sitúa en el plano de la unidad alílica, y mayor cuando se ubica fuera del mismo, especialmente si el sustituyente alílico que se localiza sobre el plano molecular al que se hace referencia es un grupo metilo, tal y como puede ocurrir en el 3B20 y el MBO232.

En relación con el enlace de los otros posibles sustituyente del carbono alílico, el  $C_{al.}-H_{al.}$  tiene la misma longitud en el alcohol alílico y en el 3B20, y el  $C_{al.}-C_{met}$  es apenas 0.01 Å más largo para los dos metilos del MBO232 que para el metilo del 3B20. Por otra parte, el ángulo de enlace  $C_T-C_C-C_{al.}$  tampoco varía ostensiblemente en los tres compuestos insaturados estudiados, siendo mayor en las conformaciones en las que un grupo metilo se halla en el plano de dicha cadena de carbonos, debido, una vez más, a la repulsión estérica del sustituyente del carbono alílico.

Todos estos resultados confirman que la energía libre de Gibbs relativa de las conformaciones estables de los alcoholes insaturados estudiados, depende de la posición del grupo OH respecto del plano de la unidad alílica y de la repulsión estérica del sustituyente del carbono alílico que se ubica en dicho plano molecular.

Para determinar si las diferentes conformaciones del 3B20 y del MBO232, a pesar de sus diferencias relativas de energía libre de Gibbs a 298.15 K, inciden en el mecanismo de su respectiva reacción con el radical hidroxilo, a partir de cada una de ellas se calcularon los estados de transición correspondientes a las trayectorias de reacción concernientes en cada caso, prestando especial atención, en cada conformación, ya sea a la simetría o bien a las diferencias en el entorno químico de las trayectorias de adición del radical hidroxilo a los carbonos insaturados por una u otra cara del enlace doble.

Para el 3B20, en la Figura 6.14 se muestran, mediante gráficos moleculares, las estructuras de los estados de transición relevantes junto con las principales distancias de interacción molécula-radical, en Å, de sus geometrías completamente optimizadas; además se reportan, a 298.15 K y en kcal mol<sup>-1</sup>, sus energías, relativas a los reactivos infinitamente separados y en su conformación más estable, en términos de energía libre de Gibbs y entalpía.



**Figura 6.14.** Gráficos moleculares, principales distancias de interacción molécula-radical (en Å) y energías de activación relativas a los reactivos infinitamente separados y en su conformación más estable, en términos de energía libre de Gibbs y entalpía (en kcal mol<sup>-1</sup>, a 298.15 K), de los estados de transición significativos para el mecanismo de reacción del 3-buten-2-ol con el radical OH; resultados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 6.11 se presentan otros parámetros geométricos destacados de los estados de transición definidos para el mecanismo de reacción del 3-buten-2-ol con el radical hidroxilo en fase gas, así como la única frecuencia imaginaria asociada al respectivo vector de transición.

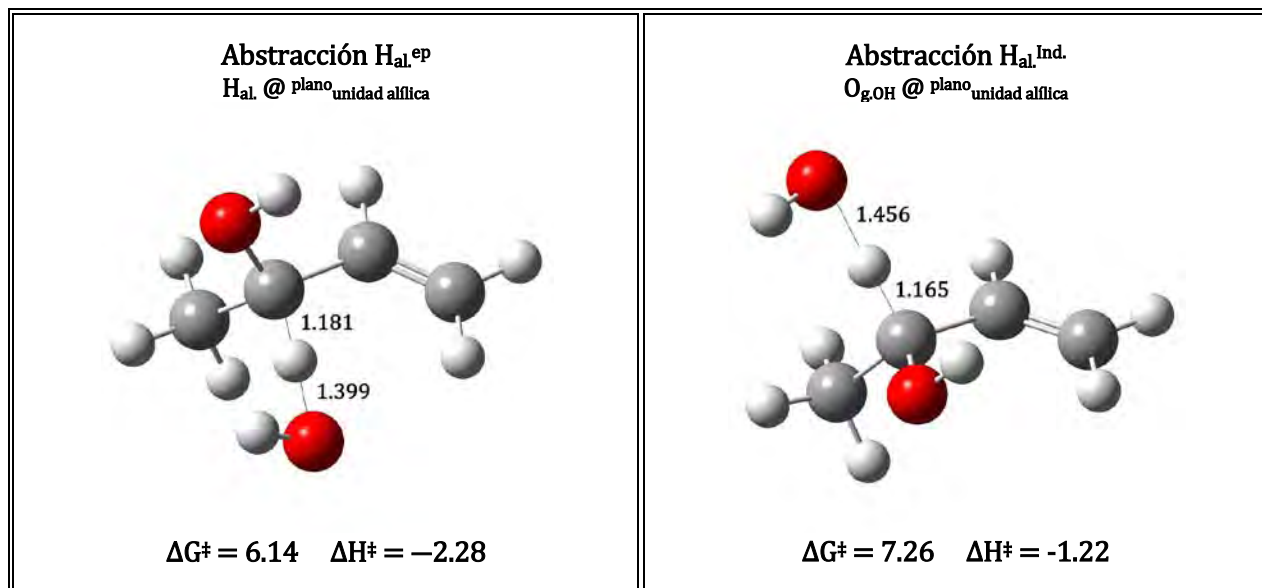


Figura 6.14. Continuación.

Tabla 6.11. Parámetros geométricos de los estados de transición, calculados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, relevantes para la reacción, en fase gas, del 3-buten-2-ol con el radical OH.

| Estado de transición               |                                 | $r_{(C_C-C_T)}$<br>(Å) | $r_{(C_C-C_{al.})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-O_{g.OH})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-C_{met})}$<br>(Å) | $\theta_{(C_T-C_C-C_{al.})}$ | $\phi_{(C_T-C_C-C_{al.}-O_{g.OH})}$ | $\phi_{(C_{al.}-C=C-O_{r.OH})}$ | $\nu_i$<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------|---------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Adición C <sub>c</sub>             | $\alpha_{[1]}$                  | 1.343                  | 1.500                      | 1.401                           | 1.515                          | 123.8°                       | 145.9°                              | 103.4° <sub>(TCR)</sub>         | -236.0                         |
|                                    | $\beta_{[1]}$                   | 1.345                  | 1.504                      | 1.420                           | 1.507                          | 122.5°                       | 87.0°                               | -102.0° <sub>(TCR)</sub>        | -280.4                         |
|                                    | Ind.<br>(cara H <sub>al</sub> ) | 1.343                  | 1.502                      | 1.402                           | 1.514                          | 124.1°                       | 31.3°                               | 94.7° <sub>(TCR)</sub>          | -236.0                         |
| Adición C <sub>T</sub>             | $\alpha_{[1]}$                  | 1.345                  | 1.495                      | 1.412                           | 1.510                          | 122.9°                       | 100.6°                              | 76.0° <sub>(CTR)</sub>          | -318.6                         |
|                                    | $\beta_{[1]}$                   | 1.344                  | 1.493                      | 1.417                           | 1.512                          | 124.2°                       | 125.3°                              | -84,5° <sub>(CTR)</sub>         | -319.2                         |
|                                    | Ind.<br>(cara H <sub>al</sub> ) | 1.343                  | 1.497                      | 1.400                           | 1.516                          | 123.9°                       | 12.1°                               | 73.5° <sub>(CTR)</sub>          | -278.3                         |
| Abstracción de H <sub>alifco</sub> | ep                              | 1.316                  | 1.492                      | 1.394                           | 1.505                          | 124.7°                       | 117.0°                              |                                 | -821.2                         |
|                                    | Ind.                            | 1.318                  | 1.487                      | 1.389                           | 1.509                          | 125.4°                       | 7.2°                                |                                 | -488.9                         |

C<sub>C</sub>: carbono central; C<sub>T</sub>: carbono terminal; C<sub>al.</sub>: carbono alifco; O<sub>g.OH</sub>: oxígeno grupo OH (alcohol); O<sub>r.OH</sub>: oxígeno radical OH; C<sub>met</sub>: carbono metilo alifco; TCR: Terminal – Central – Radical; CTR: Central – Teminal – Radical.

Antes de continuar (y esto aplica también al estudio con el alcohol alílico), es conveniente dejar claro que la interpretación cuantitativa de los resultados es más sencilla utilizando resultados cinético, y estos se presentan más adelante; sin embargo, para evitar un mala interpretación, es importante mencionar que los cálculos cinéticos incluyen datos casi termodinámicos respecto a las energías libres de Gibbs de activación, a través de la relación entre la constante de velocidad  $k$  y  $G^\ddagger$  en la ecuación de la teoría del estados de transición, y con base en esto es que se efectúa el siguiente análisis.

Primero, se debe señalar que las  $\Delta G^\ddagger$  de los estados de transición en los que la fracción reactiva del 3B2O presenta al metilo en el plano de la unidad alílica (conformación [3]) son mayores por más de 1 kcal mol<sup>-1</sup> que las  $\Delta G^\ddagger$  de los estados de transición de las trayectorias de reacción correspondientes a la conformación [1] (con el hidrógeno alílico en el plano molecular impuesto por el enlace doble; debe considerarse que ambas conformaciones conllevan, dada la orientación del grupo OH respecto al plano de la unidad alílica, dos trayectorias de adición con diferente entorno químico sobre los carbonos insaturados del enlace doble: descritas en este trabajo como  $\alpha_{[i]}$  y  $\beta_{[i]}$ ).

La conformación [1] da lugar, para los tres canales generales de reacción del 3B2O con el radical hidroxilo (*i.e.* adición C<sub>c</sub>, adición C<sub>T</sub> y abstracción H<sub>al.</sub>), a los estados de transición de menor energía libre de Gibbs de activación (Figura 6.x), de manera que tal diferencia indica que las trayectorias de reacción descritas a partir de la conformación [3] repercuten muy poco en el mecanismo de reacción y, por lo tanto, como simplificación no se contemplan en este análisis.

En el caso de la conformación [2] (en la cual el grupo OH se localiza en el plano de la unidad alílica), los diferentes sustituyentes del átomo de carbono alílico provocan que las trayectorias de adición al carbono central y al carbono terminal, supongan un entorno químico diferente en función de si es el hidrógeno alílico (H<sub>al.</sub>) o el grupo metilo el sustituyente que se orienta hacia la cara del enlace doble por la cual ocurre la reacción. Así, para esta conformación, las  $G^\ddagger$  de los estados de transición relacionados con las trayectorias de adición por la cara de la unidad alílica hacia la cual se dispone el H<sub>al.</sub>, son hasta 1 kcal mol<sup>-1</sup> menores que las  $\Delta G^\ddagger$  de las trayectorias de adición por la cara contraria (hacia la cual se dispone el metilo), debido probablemente a los importantes cambios en los parámetros geométricos de la fracción reactiva del 3B2O (respecto a los calculados para la

misma conformación pero aislada) que ocurren como consecuencia del impedimento estérico que representa el grupo metilo en estas estructuras de transición, las cuales, por lo tanto, tampoco se tienen en cuenta dentro del mecanismo.

En la Figura 6.14, estos puntos de silla de primer orden se denominan Ind (cara  $H_{al}$ ) para señalar además que no corresponden a la conformación de mínima energía del 3B2O, sino a la [2], y que su participación en el mecanismo depende de un equilibrio previo entre conformémeros, tal y como se planteó para el alcohol alílico.

En cuanto a los parámetros geométricos de la fracción reactiva del 3B2O en los estados de transición (Tabla 6.11), a partir de cualquiera de las conformaciones estudiadas y tanto para las adiciones a los carbonos insaturados como para la abstracción del hidrógeno alílico, los resultados indican que éstos varían muy poco respecto de los calculados para las conformaciones estables de dicha especie aislada.

En los estados de transición definidos para las adiciones, los principales cambios corresponden a cierta elongación del enlace doble: menor a  $0.03 \text{ \AA}$ , por lo cual pierde muy poco de su naturaleza y/o fuerza, pero que es consecuente con el hecho de que estas trayectorias implican su conversión en un enlace sencillo C-C ; y a cambios considerables en el ángulo diedro  $\phi_{(C_T-C_C-C_{alilico}-O_{gp.OH})}$ , pues la disposición espacial y orientación del grupo OH del 3B2O, respecto al plano de la unidad alílica, dependen de la formación de un puente de hidrógeno efectivo con el radical hidroxilo que se adiciona al carbono insaturado pertinente.

Por otro lado, en los estados de transición de la abstracción de  $H_{al}$ , sólo se observa la elongación del enlace  $C_{al}-H_{al}$  y la interacción  $H_{al}\cdots O_{r.OH}$  que corresponde al enlace en formación –relacionados ambos con el vector de transición– como las variaciones más importantes de los parámetros geométricos del 3B2O, pues ni siquiera la longitud del enlace  $\sigma_{C_{al}-C_C}$  sufre una contracción apreciable, aun cuando cabía esperar cierto carácter de enlace doble a dicho enlace, pues, estas trayectorias de reacción, suponen la formación de un carbono-radical terciario adyacente a un grupo vinilo y, por lo tanto, de un sistema conjugado de electrones  $\pi$ .

Por lo anterior, se puede apuntar que los estados de transición de las adiciones a los carbonos del enlace doble y de las abstracciones de  $H_{al}$ , definidos para la reacción en fase gas del 3B2O con el radical OH, son tempranos, y éstos son consistentes con reacciones de

barreras energéticas bajas.

Como ya se comentó atrás, los estados de transición de menor  $\Delta G^\ddagger$  para las reacciones del 3B2O con el radical hidroxilo involucran, como fracción reactiva, al alcohol insaturado en su conformación más estable, la [1]. Éstos corresponden, para los canales de adición, específicamente a las trayectorias  $\alpha_{[1]}$  (*i.e.* por la cara del enlace doble hacia la que se orienta el grupo OH), pues las  $\Delta G^\ddagger$  de las adiciones  $\beta_{[1]}$  son entre 1.5 y 3 kcal mol<sup>-1</sup> más grandes, lo cual, independientemente del impedimento estérico que pueda representar el grupo metilo (principalmente en la adición al C<sub>C</sub>, el carbono insaturado más próximo), es una prueba de la importancia, como factor de estabilización dinámico, del puente de hidrógeno O<sub>radical OH</sub>...H<sub>gpo. OH<sup>(alcohol)</sup></sub>, cuya formación distingue a las trayectorias  $\alpha$  de las  $\beta$ .

Más aún, en la Figura 6.14 debe observarse que la  $\Delta G^\ddagger$  de los estados de transición Ind. (cara H<sub>al.</sub>), tanto para la adición al C<sub>C</sub> como al C<sub>T</sub>, es apenas 0.2 kcal mol<sup>-1</sup> mayor que la  $\Delta G^\ddagger$  de la trayectoria  $\alpha_{[1]}$  al mismo carbono insaturado, y, por lo tanto, también es mucho menor que la  $\Delta G^\ddagger$  de la correspondiente trayectoria  $\beta_{[1]}$ . Como en el caso del alcohol alílico, se considera que la formación de un puente de hidrógeno O<sub>radical OH</sub>...H<sub>gpo. OH<sup>(alcohol)</sup></sub> en las trayectorias de adición Ind (cara H<sub>al.</sub>), de longitud similar e incluso menor al que se forma en las trayectorias  $\alpha$ , estabiliza las estructuras de transición involucradas hasta hacerlas casi energéticamente equivalentes a estas últimas trayectorias.

De esta manera, tomando como punto de partida la conformación más estable del 3B2O (con el H<sub>al.</sub> en el plano de la unidad alílica), se propone que si la trayectoria de adición del radical hidroxilo a cualquiera de los carbonos insaturados ocurre por la cara del enlace doble en la cual no se puede formar inicialmente un puente de hidrógeno de configuración O<sub>radical OH</sub>...H<sub>gpo. OH<sup>(alcohol)</sup></sub> (de hacerlo, correspondería a la trayectoria de adición  $\alpha_{[1]}$ ), antes de que la adición proceda a través de los estados de transición  $\beta_{[1]}$ , energéticamente es más favorable que el equilibrio entre conformeros incida en el mecanismo, causando que la adición siga el canal de reacción definido por los estados de transición Ind. (cara H<sub>al.</sub>).

Anotándolo otra vez, la constante de velocidad relacionada con los estados de transición Ind. (cara H<sub>al.</sub>), puede ser calculada a partir de la aproximación del estado estacionario para dos pasos consecutivos: un primer paso rápido, reversible y unimolecular (equilibrio entre conformeros), seguido de la adición, irreversible, del radical OH, de manera que sólo es trascendente su energía libre de Gibbs relativa a la suma de los reactivos infinitamente



separados y en su conformación más estable, *i.e.* la  $\Delta G^\ddagger$  presentada en la Figura 6.14 para estos puntos de silla de primer orden.

Se debe señalar que en los estados de transición eliminados del análisis cinético, en los cuales también se forma un puente de hidrógeno  $O_{\text{radical}} \cdots H_{\text{gpo. OH}} \cdots O_{\text{H}}^{\text{(alcohol)}}$  (tanto para la adición al  $C_C$  como al  $C_T$ : el  $\alpha_{[3]}$  correspondiente al 3B2O con el grupo metilo en el plano de la unidad alílica, y el Ind. (cara metilo), con el grupo OH en dicho plano molecular), el efecto estabilizante de esta interacción intermolecular no es tan fuerte como en los considerados relevantes, debido a que, en general, su longitud es mayor que en estos últimos, y, consecuentemente, no compensa la diferencia de estabilidad, como fracción reactiva del 3B2O, entre su respectiva conformación y la más estable.

En cuanto a los estados de transición definidos para la abstracción del hidrógeno alílico con base en la conformación del 3B2O como fracción reactiva, en ninguno se observa la formación de un puente de hidrógeno entre el grupo OH y el radical hidroxilo (ni de ninguna otra interacción intermolecular además de la descrita por el propio vector de transición), de manera que entre sus  $\Delta G^\ddagger$  se mantiene la tendencia de estabilidad observada para las conformaciones de mínima energía de este alcohol insaturado, casi con la misma magnitud en lo que se refiere a sus diferencias y favoreciendo indudablemente a la abstracción  $H_{\text{al.}^{\text{ep}}}$  (donde el superíndice “ep” se refiere a que el átomo de H alílico se encuentra en el plano molecular impuesto por la unidad alílica, y por tanto corresponde a la conformación [1] como fracción reactiva).

En este caso, la carencia del efecto de estabilización dinámico que representa un puente de hidrógeno, no significa, para la abstracción del átomo de hidrógeno alílico del 3B2O, barreras energéticas de reacción de gran magnitud, o bien, mucho más altas que las calculadas para las trayectorias de adición relevantes del mismo alcohol insaturado (en las cuales dicho efecto es trascendental).

Como puede observarse en la Figura 6.14, la  $\Delta G^\ddagger$  de la abstracción  $H_{\text{al.}^{\text{ep}}}$  –que claramente impone la velocidad del proceso de abstracción de hidrógeno alílico en esta reacción– es apenas  $0.10 \text{ kcal mol}^{-1}$  más grande que la  $\Delta G^\ddagger$  de la adición  $\alpha$  al  $C_C$  del 3B2O con la misma conformación [1] como fracción reactiva (*i.e.* la trayectoria de adición que representa el canal de reacción más rápido). Esto, además de dar una idea cualitativa del impacto en la proporción de productos que tiene la abstracción del hidrógeno alílico en el mecanismo

perfilado para la reacción del 3B2O con el radical hidroxilo, implica un aspecto dispar respecto a lo presentado en este trabajo, al mismo nivel de teoría, para el alcohol alílico y su reacción con dicha especie radical. En esta última, la abstracción de hidrógeno alílico equivale a menos del 5% de la proporción de productos, con barreras energéticas de reacción –de las estructuras de transición calculadas– por lo menos 1.0 kcal mol<sup>-1</sup> más altas que las correspondientes a las trayectorias de adición más rápidas.

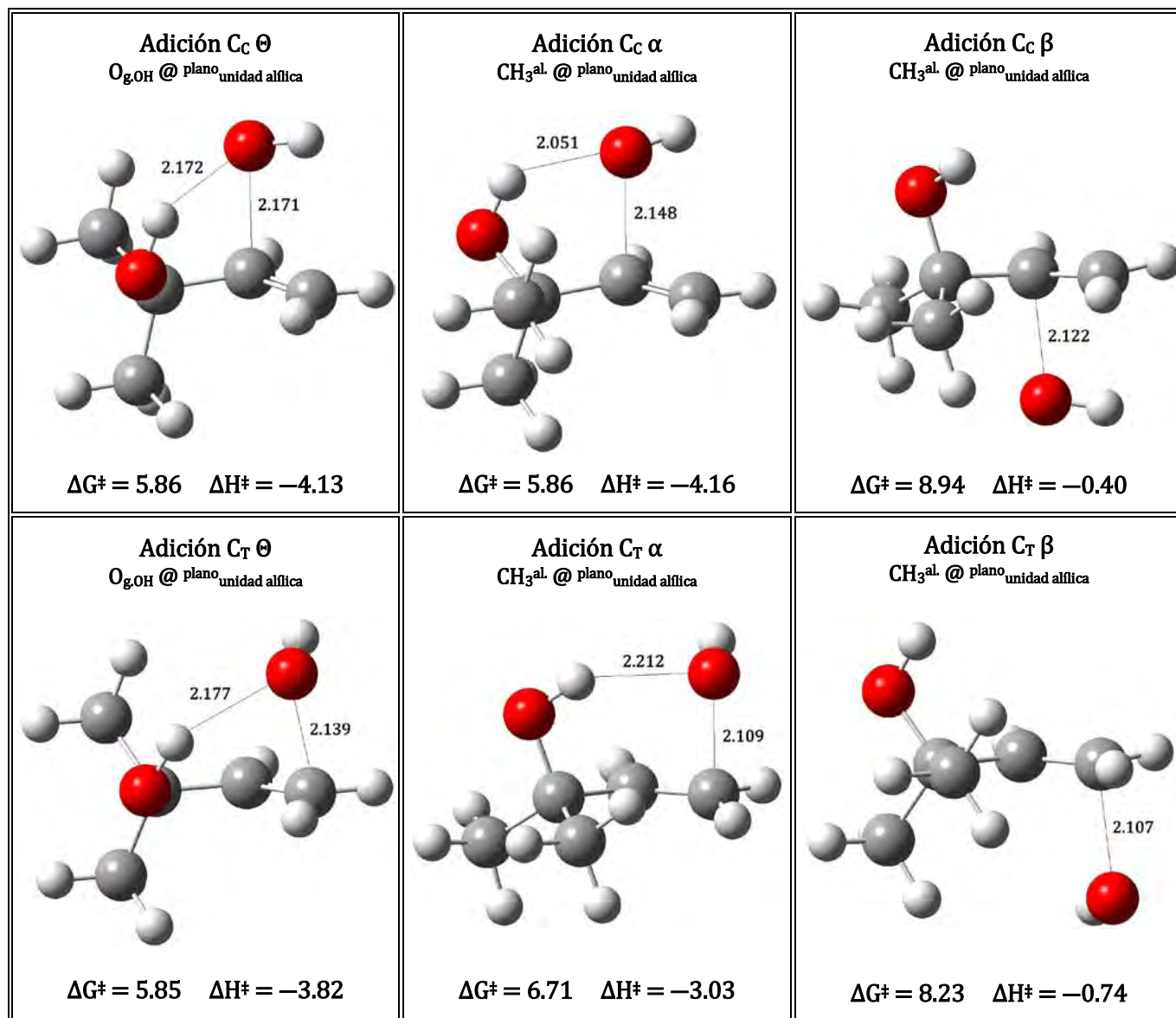
De la comparación de las geometrías totalmente optimizadas de estos estados de transición, destaca el hecho de que, para las trayectorias de abstracción semejantes (o con el mismo sustituyente del carbono alílico en el plano de la unidad alílica), los correspondientes al 3B2O son más tempranos que los determinados para el alcohol alílico, con longitudes de enlace C<sub>alílico</sub>–H<sub>alílico</sub> más cortas –menor elongación del enlace que se rompe homolíticamente– e interacciones H<sub>alílico</sub>⋯O<sub>r.OH</sub> –enlace que se forma– de mayor longitud.

En relación con la regioselectividad de la adición del radical hidroxilo al enlace doble del 3B2O, se puede comentar que la barrera energética de reacción de las adición total al carbono central, en energía libre de Gibbs, es aproximadamente 0.7 kcal mol<sup>-1</sup> más baja que la correspondiente a la adición total al carbono terminal, lo que significa una constante de velocidad aproximadamente tres veces más grande para la adición al carbono insaturado sustituido que al no sustituido (*i.e.* de acuerdo a su menor  $\Delta G^\ddagger$ , las trayectorias de adición  $\alpha_{[1]}$  e Ind. (cara H<sub>al</sub>) al C<sub>C</sub> están favorecidas cinéticamente respecto de las mismas trayectorias de adición pero al C<sub>T</sub>).

Comparando estas estructura de transición, además de no perder de vista el papel del puente de hidrógeno O<sub>radical OH</sub>⋯H<sub>gpo. OH</sub><sup>(alcohol)</sup> en su estabilidad, debe observarse que la distancia C<sub>ins.</sub>⋯O<sub>r.OH</sub> (interacción de adición cuya magnitud impone el vector de transición y representa al enlace C–O en formación) es mayor para las adiciones al carbono central, de manera que los estados de transición de estas trayectorias son más tempranos, lo cual coincide con su menor barrera energética de reacción.

En la Figura 6.15, se muestran, mediante gráficos moleculares, las geometrías completamente optimizadas de los estados de transición definidos para el sistema reactivo MBO232 + radical OH, junto con las principales distancias de interacción molécula-radical, en Å; además se reportan, a 298.15 K y en kcal mol<sup>-1</sup>, sus energías, relativas a los reactivos

infinitamente separados y en su conformación más estable, en términos de energía libre de Gibbs y entalpía. En la Tabla 6.12 se presentan otros parámetros geométricos destacados de estas estructuras, así como la única frecuencia imaginaria asociada al respectivo vector de transición.



**Figura 6.15.** Gráficos moleculares, principales distancias de interacción molécula-radical (en Å) y energías de activación relativas a los reactivos infinitamente separados y en su conformación más estable, en términos de energía libre de Gibbs y entalpía (en kcal mol<sup>-1</sup>, a 298.15 K), de los estados de transición involucrados en el mecanismo de reacción del 2-metil-3-buten-2-ol con el radical OH; resultados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.

**Tabla 6.12.** Parámetros geométricos de los estados de transición, calculados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, relevantes para la reacción, en fase gas, del 2-metil-3-buten-2-ol con el radical OH.

| Estado de transición   |          | $r_{(C_C-C_T)}$<br>(Å) | $r_{(C_C-C_{al.})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-O_{g.OH})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-C_{met})}^*$<br>(Å) | $\theta_{(C_T-C_C-C_{al.})}$ | $\phi_{(C_T-C_C-C_{al.}-O_{g.OH})}$ | $\phi_{(C_{al.}-C=C-O_{r.OH})}$ | $\nu_i$<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|----------|------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Adición C <sub>c</sub> | $\Theta$ | 1.343                  | 1.513                      | 1.409                           | 1.522                            | 123.7°                       | 38.5°                               | 97.5° <sub>(TCR)</sub>          | -226.8                         |
|                        | $\alpha$ | 1.344                  | 1.509                      | 1.412                           | 1.522                            | 126.8°                       | 148.8°                              | 98.5° <sub>(TCR)</sub>          | -258.2                         |
|                        | $\beta$  | 1.346                  | 1.515                      | 1.427                           | 1.515                            | 125.4°                       | 91.3°                               | -104.0° <sub>(TCR)</sub>        | -280.3                         |
| Adición C <sub>t</sub> | $\Theta$ | 1.342                  | 1.504                      | 1.407                           | 1.524                            | 124.0°                       | 13.6°                               | 75.0° <sub>(CTR)</sub>          | -260.3                         |
|                        | $\alpha$ | 1.345                  | 1.505                      | 1.421                           | 1.519                            | 125.7°                       | 102.4°                              | 75.5° <sub>(CTR)</sub>          | -315.0                         |
|                        | $\beta$  | 1.346                  | 1.503                      | 1.425                           | 1.518                            | 126.9°                       | 129.6°                              | -83.7° <sub>(CTR)</sub>         | -305.9                         |

C<sub>c</sub>: carbono central; C<sub>T</sub>: carbono terminal; C<sub>al.</sub>: carbono alílico; O<sub>g.OH</sub>: oxígeno grupo OH (alcohol); O<sub>r.OH</sub>: oxígeno radical OH; C<sub>met</sub>: carbono metilo alílico; TCR: Terminal – Central – Radical; CTR: Central – Terminal – Radical; \*valor promedio

En este caso, debido a que el MBO232 ya no cuenta con átomos de hidrógeno unidos al carbono alílico y en su lugar hay grupos metilo, las reacciones que constituyen el mecanismo de su reacción, en fase gas, con el radical hidroxilo, corresponden exclusivamente a trayectorias de adición por parte de la especie radical a los carbonos del enlace doble en este alcohol insaturado; se ha reportado que la abstracción de átomos de hidrógeno de grupos alquilo en COVs insaturados no tiene importancia alguna).<sup>2,32</sup>

Para la adición al carbono central, se puede observar que el estado de transición  $\Theta$ , calculado a partir de la conformación **{1}** –la más estable– del MBO232 como fracción reactiva (con el O del grupo OH en el plano de la unidad alílica), conlleva la misma  $\Delta G^\ddagger$  que el estado de transición  $\alpha$ , correspondiente a la conformación **{2}** (con un C<sub>met</sub> en el plano molecular referido). En éste último, el puente de hidrógeno O<sub>radical</sub> OH...H<sub>gpo. OH(alcohol)</sub> tiene una menor longitud que en el  $\Theta$ , y, al ser más fuerte, su efecto de estabilización dinámico es mayor, lo que compensa la diferencia de estabilidad entre las conformaciones del MBO232 que caracterizan, respectivamente, a sendas estructuras transicionales.

En relación con la longitud de la interacción de adición C<sub>ins.</sub>...O<sub>r.OH</sub>, puede constatare que en ambos puntos de silla de primer orden ésta es muy similar, siendo el  $\Theta$  ligeramente más temprano –mayor C<sub>ins.</sub>...O<sub>r.OH</sub>– que el  $\alpha$ .

Por otra parte, para la adición al carbono terminal, la trayectoria  $\Theta$  supone una  $\Delta G^\ddagger$  aproximadamente 1 kcal mol<sup>-1</sup> más pequeña que la que representa la trayectoria  $\alpha$ , claramente imponiendo la primera la velocidad de este canal de reacción. Como argumentos dinámicos de esta diferencia, debe apuntarse que: 1) la longitud del puente de hidrógeno de configuración  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gpo. OH}}^{\text{(alcohol)}}$  es menor en el estado de transición  $\Theta$  que en el  $\alpha$ , por lo cual su efecto de estabilización es mayor en el primero; y 2) la longitud de la interacción de adición  $C_{\text{ins.}} \cdots O_{\text{r.OH}}$  es mayor en el  $\Theta$  que en el  $\alpha$ , lo que implica que el primero es más temprano.

Tal y como ocurre para la adición del radical hidroxilo al enlace doble en los otros alcoholes insaturados estudiados, los estados de transición que se determinan para el MBO232, presentan  $\Delta G^\ddagger$  más grandes –en este caso, aproximadamente por 2 kcal mol<sup>-1</sup>, comparando trayectorias de adición al mismo carbono insaturado– que los estados de transición en los que se forma un puente de hidrógeno  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gpo. OH}}^{\text{(alcohol)}}$ .

Observando el resto de parámetros geométricos de estos puntos de silla de primer orden (Tabla 6.12), debe destacarse el ligero aumento (de aproximadamente 0,03 Å) en la longitud del enlace doble con respecto de su valor en las conformaciones estables, lo que representa una elongación de la misma magnitud que la observada en los estados de transición de las trayectorias de adición descritas para el alcohol alílico y el 3B2O (se debe recordar que en las conformaciones estables de los tres alcoholes insaturados, el enlace doble también tiene la misma longitud).

La longitud del resto de los enlaces en el MBO232 como fracción reactiva en las estructuras de transición varía muy poco respecto de su valor en las conformaciones estables, y si acaso cabe mencionar cierta contracción en el enlace  $C_{\text{al.}}-O_{\text{g.OH}}$ , particularmente en los estados de transición  $\Theta$ .

En cuanto a los ángulos de enlace, el ángulo diedro  $\phi_{(C_T-C_C-C_{\text{al.}}-O_{\text{g.OH}})}$  es el único que cambia de forma considerable, especialmente en los estados de transición  $\Theta$  y  $\alpha$ , en los cuales el puente de hidrógeno  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gpo. OH}}^{\text{(alcohol)}}$  termina imponiendo la disposición espacial y orientación del grupo alcohol respecto al referido plano molecular.

Todos estos resultados coinciden con estados de transición tempranos y de baja  $\Delta G^\ddagger$ .

Debido a que la conformación más estable del MBO232, la {1}, supone al grupo OH en el plano de la unidad alílica, el entorno químico para la trayectoria de adición del radical

hidroxilo, tanto al  $C_C$  como al  $C_T$ , por una u otra cara del enlace doble es idéntico, y en cada caso representan canales de reacción cinéticamente equivalentes, definidos por un estado de transición doblemente degenerado: el correspondiente  $\Theta$ .

Si se considera que el equilibrio entre confórmeros influye en el mecanismo global de esta reacción, una de dichas trayectorias de adición equivalentes –a las cuales le corresponde la misma  $\Delta G^\ddagger$ – debe sustituirse por una de las trayectorias definidas para la conformación **{2}** (estados de transición  $\alpha$  y  $\beta$ , de diferente entorno químico y, por lo tanto, reactividad, dependiendo de si participa o no el grupo OH), respetando la condición de que la  $\Delta G^\ddagger$  del estado de transición que se alcance a través del equilibrio entre confórmeros, tiene que ser menor que la  $\Delta G^\ddagger$  del estado de transición que se reemplaza y cuya trayectoria atañe a la conformación más estable, y además no tiene que ser mucho mayor que la  $\Delta G^\ddagger$  del estado de transición más estable.

Lo anterior es lo que ocurre para la adición a los dos carbonos insaturados en el alcohol alílico y el 3B2O, en los cuales la  $\Delta G^\ddagger$  de los estados de transición  $\beta$  asociados a su conformación más estable (en ambos casos, aquella con un hidrógeno alílico en el plano impuesto por el enlace doble), es mucho mayor que la calculada para los estados de transición Ind., definidos a partir de su correspondiente conformación con el grupo OH en el plano de la unidad alílica; por lo tanto, al involucrar el equilibrio entre confórmeros en su respectivo mecanismo de reacción, se favorecen canales globales de adición a los carbonos del enlace doble con una constante de velocidad más grande, es decir, cinéticamente más importantes.

Para el MBO232, descartadas las trayectorias  $\beta$ , debe observarse que para la adición al carbono central, el equilibrio entre confórmeros no modifica la constante de velocidad global de este canal de reacción (ni la aumenta ni la disminuye), pues se sustituye una de las dos trayectorias equivalentes asociadas al estado de transición  $\Theta$  por la relacionada al estado de transición  $\alpha$ , el cual conlleva la misma  $\Delta G^\ddagger$  que el  $\Theta$ . Para la adición al carbono terminal, si se toma en cuenta el equilibrio entre confórmeros se debe reemplazar una trayectoria  $\Theta$  por una  $\alpha$ , a cuyo estado de transición se le calcula una  $\Delta G^\ddagger$  aproximadamente 1 kcal mol<sup>-1</sup> mayor que la calculada para el  $\Theta$ , lo cual significa una constante de velocidad más pequeña para este canal de reacción que la que corresponde a considerar el estado de transición  $\Theta$  doblemente degenerado.

Entonces, a causa de que, para la adición del radical hidroxilo tanto al carbono central como al carbono terminal del MBO232, el equilibrio entre conformeros no da lugar a trayectorias de reacción de menor barrera energética que las determinadas a partir de la conformación más estable de este alcohol alílico, se puede establecer que en el mecanismo de esta reacción, los canales que contribuyen significativamente a la constante de velocidad global son los definidos por los estados de transición  $\Theta$ , doblemente degenerados dada la similitud del entorno químico respecto al plano impuesto por el enlace doble. Es decir, cada uno de ellos está asociado a dos canales de reacción cinéticamente equivalentes, y en la expresión de la teoría del estado de transición para la constante de velocidad de las adiciones a los dos carbonos insaturados, el factor de simetría,  $\sigma$ , es igual a dos.

En cuanto a la regioselectividad de la adición del radical hidroxilo al enlace doble del MBO232, y a diferencia de lo observado para el alcohol alílico y el 3B2O (ambos con un proceso global de adición parcialmente selectivo hacia el carbono central, el átomo sustituido del enlace doble C=C), se puede apuntar que, bajo el mecanismo propuesto con base en los estados de transición  $\Theta$ , la adición al carbono central implica prácticamente la misma  $\Delta G^\ddagger$  que la adición al carbono terminal y, por lo tanto, contribuyen en la misma proporción a la constante de velocidad global.

En la Figura 6.15 y Tabla 6.12 puede observarse que los parámetros geométricos de los estados de transición  $\Theta$  son casi idénticos, con la interacción  $C_{ins} \cdots O_{r.OH}$  ligeramente más larga para la adición al carbono central y un puente de hidrógeno  $O_{radical} OH \cdots H_{gpo. OH}^{(alcohol)}$  de longitud muy similar. Se debe señalar, como diferencia relevante entre las estructuras de transición  $\Theta$ , al ángulo diedro  $\phi_{(C_T-C_C-C_{al.}-O_{g.OH})}$  (posición del átomo de O del grupo alcohol respecto al plano de la unidad alílica), el cual es mayor para la adición al carbono central. Otra diferencia es que en la adición al carbono central, el vector de transición ocurre con el átomo de O del radical hidroxilo en una posición casi perpendicular al plano de la unidad alílica, mientras que en la adición al carbono terminal lo hace con un ángulo más agudo respecto de dicho plano (ángulo diedro  $\phi_{(C_{al.}-C=C-O_{r.OH})}$ , donde el vértice de referencia es el carbono insaturado sobre el cual ocurre la adición).

Las observaciones anteriores indican que el estado de transición de la adición al carbono central, representa, con respecto de la geometría de la conformación más estable

del MBO232, una variación mucho más importante que de la adición al carbono terminal.

En las Figuras 6.14 y 6.15 (para el 3B2O y MBO232, respectivamente), se puede advertir que la entalpía de activación de los estados de transición calculados es negativa, siendo, en cada caso, menor cuanto más pequeña es la energía libre de Gibbs de activación relacionada, es decir, cuanto mayor es la contribución del correspondiente canal de reacción al mecanismo global y su velocidad. Así, para explicar la aparente energía de activación negativa, en entalpía, de estos puntos de silla de primer orden, se calcularon los complejos pre-reactivos que los preceden como puntos críticos en sus respectivas trayectorias de reacción.

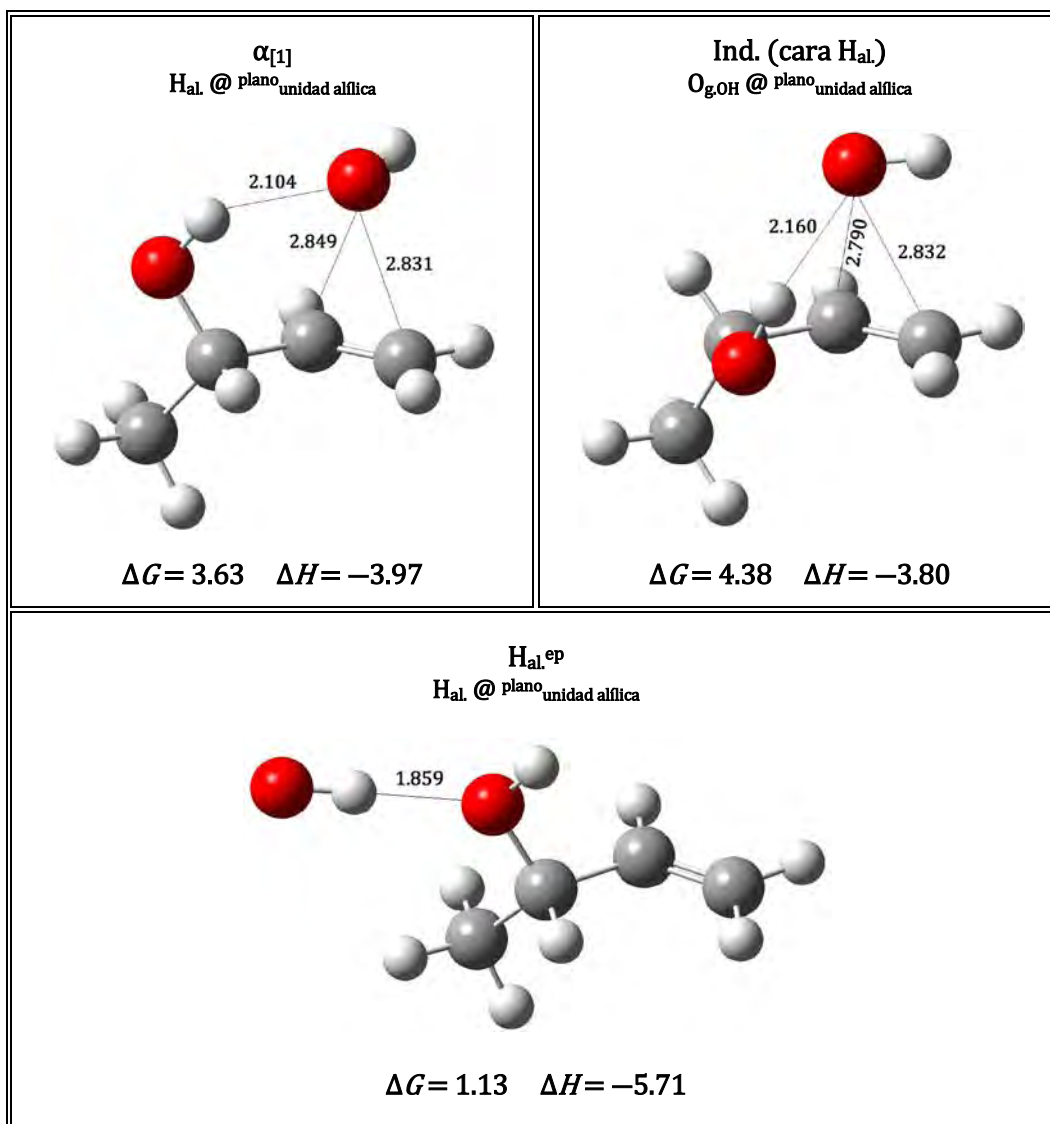
Para ello, mediante cálculos IRC al nivel de teoría BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, primero se exploraron las coordenadas de reacción asociadas a los estados de transición relevantes en el mecanismo del 3B2O y MBO232; en todos los casos, se confirmó que los estados de transición conectan con los reactivos separados y con el producto pertinente (o productos, tomando en cuenta la abstracción del átomo de hidrógeno alílico en el 3B2O).

Posteriormente, los últimos puntos definidos en las coordenadas de reacción con dirección hacia los reactivos, se utilizaron para caracterizar los complejos pre-reactivos por medio de la estrategia UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ (*i.e.* optimización de geometrías y cálculo de frecuencias al nivel de teoría BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, seguida de cálculos de puntos simple UCCSD(T)/6-311++G(d,p) para refinar la energía electrónica).

En el 3B2O y MBO232, tal y como se observó en el alcohol alílico, de la coordenada de reacción hacia reactivos para las adiciones –al carbono central y al carbono terminal– equivalentes en cuanto al ambiente químico de la trayectoria, se define el mismo complejo pre-reactivo. Para la abstracción del hidrógeno alílico del 3B2O, se determina un complejo pre-reactivo en específico.

Los complejos pre-reactivos de los canales relevantes en el mecanismo de la reacción, en fase gas, del 3B2O y del MBO232 con el radical hidroxilo, se muestran, respectivamente, en las Figuras 6.16 y 6.17. También se reportan las principales distancias, en Å, y la entalpía y la energía libre de Gibbs, en kcal mol<sup>-1</sup>, relativa a los reactivos infinitamente separados y en su conformación más estable, siempre considerando una temperatura de 298.15 K.



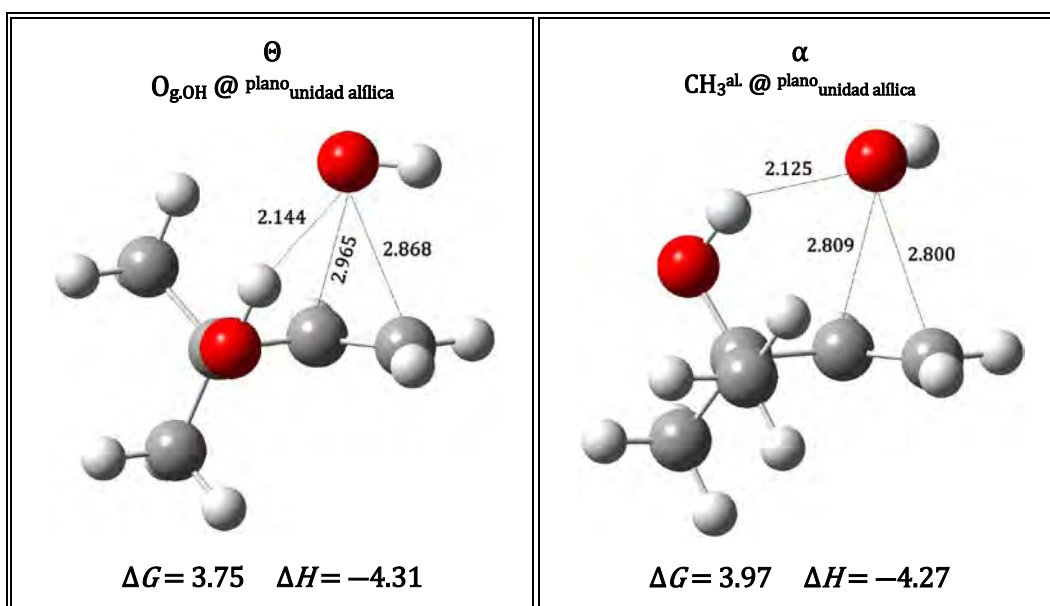


**Figura 6.16.** Gráficos moleculares de los complejos pre-reactivos importantes en el mecanismo de reacción del 3-buten-2-ol con el radical OH en fase gas, con su energía libre de Gibbs y entalpía, en kcal mol<sup>-1</sup> a 298.15 K, relativas a los reactivos infinitamente separados y en su conformación más estable, y las distancias entre la especie radical y el alcohol insaturado en Å. Cálculos al nivel de teoría UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-311++G(d,p).

Con base en estos resultados, lo primero que debe señalarse es que el mecanismo propuesto por Singleton y Cvetanovic<sup>81</sup> explica la entalpía de activación negativa de los estados de transición fundamentales en la reacción del 3B2O y del MBO232 con el radical hidroxilo, puesto que todos los complejos pre-reactivos presentados en las Figuras 6.16 y 6.17 representan un mínimo en términos de entalpía pero no en términos de energía libre

de Gibbs, por lo cual, en cada caso, la constante de equilibrio correspondiente al paso reversible de formación de estos complejos favorece a los reactivos. Si además la transformación de los complejos pre-reactivos en los productos, a través del correspondiente estado de transición, implica un paso irreversible, entonces los complejos pre-reactivos desaparecen rápidamente y es válido aplicar la hipótesis del estado estacionario.

Si bien corresponden a estructuras débilmente enlazadas, localizadas en la entrada al respectivo canal de reacción, todos los complejos pre-reactivos están estabilizados por interacciones intermoleculares de largo alcance entre la especie radical y la molécula orgánica; concretamente, a través de un puente de hidrógeno entre el radical OH y el grupo OH del alcohol insaturado: de configuración  $O_{\text{radical}} \cdots H_{\text{gpo. OH}} \cdots O_{\text{H}}^{(\text{alcohol})}$  en los complejos pre-reactivo de las adiciones relevantes en el 3B2O y MBO232, y  $O_{\text{gpo. OH}}^{(\text{alcohol})} \cdots H_{\text{radical OH}}$  en el complejo pre-reactivo de la trayectoria dominante de abstracción del hidrógeno alílico en el 3B2O.



**Figura 6.17.** Gráficos moleculares de los complejos pre-reactivos importantes en el mecanismo de reacción del 2-metil-3-buten-2-ol con el radical OH en fase gas, con su energía libre de Gibbs y entalpía, en kcal mol<sup>-1</sup> a 298.15 K, relativas a los reactivos infinitamente separados y en su conformación más estable, y las distancias entre la especie radical y el alcohol insaturado en Å. en Cálculos al nivel de teoría UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-311++G(d,p).

Además, se debe mencionar que todas las frecuencias vibracionales de sus geometrías totalmente optimizadas son positivas, y aquellas de menor magnitud (menores en general a  $100 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponden a los vectores de desplazamiento asociados con las trayectorias de reacción consecuentes en cada caso.

Particularmente para el 3B2O (Figura 6.16), la longitud de la interacción intermolecular es menor, por aproximadamente  $0.3 \text{ \AA}$ , en el complejo pre-reactivo de la abstracción del hidrógeno alílico,  $H_{al}^{ep}$ , que en los de las adiciones a los carbonos insaturados,  $\alpha_{[1]}$  e Ind. (cara  $H_{al}$ ), de tal manera que es más fuerte y su efecto estabilizante es mayor en el primero, presentando éste una menor  $\Delta G$  y  $\Delta H$ .

Comparando los complejos pre-reactivos relativos a las trayectorias de adición  $\alpha_{[1]}$  e Ind. (cara  $H_{al}$ ), si bien en el primero el puente de hidrógeno  $O_{radical\ OH} \cdots H_{gp. \ OH}^{(alcohol)}$  es más corto que en el segundo, la diferencia, de aproximadamente  $0.06 \text{ \AA}$ , es muy pequeña como para considerarla una interacción más fuerte y asociarle un mayor efecto de estabilización dinámico; entonces, la mayor estabilidad de  $\alpha_{[1]}$  (menor  $\Delta G$  y  $\Delta H$ ) debe estar relacionada con el hecho de que en éste la distancia  $C_{insaturado} \cdots O_{radical\ OH}$  para el carbono central, es decir, para la posición de adición dominante, es más larga (para el carbono terminal dicha distancia es igual en los dos complejos pre-reactivos).

Con respecto a los dos complejos pre-reactivos trascendentes para el análisis de la adición del radical hidroxilo al enlace doble del MB0232 (Figura 6.17), tomando en cuenta que en ellos el puente de hidrógeno  $O_{radical\ OH} \cdots H_{gp. \ OH}^{(alcohol)}$  tiene prácticamente la misma distancia (más corto en  $\alpha$  que en el  $\Theta$  pero solamente por  $0.02 \text{ \AA}$ ) para explicar su diferente estabilidad (menor  $\Delta G$  y  $\Delta H$  para el  $\Theta$ ), además de la relativa a la propia conformación del MB0232 como fracción reactiva, debe hacerse referencia a las distancias  $C_{insaturado} \cdots O_{radical\ OH}$ , mayores, tanto para el carbono central ( $0.16 \text{ \AA}$ ) como para el carbono terminal ( $0.06 \text{ \AA}$ ), en el complejo pre-reactivo  $\Theta$ .

La observación anterior corrobora la mayor importancia mecánica de las trayectorias de adición que son definidas a partir de los estados de transición  $\Theta$ , los cuales se consideran doblemente degenerados en detrimento de las trayectorias de adición descritas por los estados de transición  $\alpha$ , cuyas  $\Delta G^\ddagger$  hacen que no sea adecuado considerar que el equilibrio entre conformeros incide positivamente en la velocidad global de la reacción (*i.e.* no dan lugar a una constante de velocidad más grande).

**Tabla 6.13.** Parámetros geométricos de los complejos pre-reactivos calculados, al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, para los canales relevantes en el mecanismo de la reacción, en fase gas, del 3-buten-2-ol con el radical OH.

| Complejo pre-reactivo                   | $r_{(C_C-C_T)}$<br>(Å) | $r_{(C_C-C_{al.})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-O_{g.OH})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-C_{met})}$<br>(Å) | $\theta_{(C_T-C_C-C_{al.})}$ | $\phi_{(C_T-C_C-C_{al.}-O_{g.OH})}$ | $\phi_{(C_{al.}-C_C-C_T-O_{r.OH})}$ |
|---|------------------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $\alpha_{[1]}$                          | 1.321                  | 1.497                      | 1.410                           | 1.512                          | 124.7°                       | 120.4°                              | 76.5°                               |
| <b>Ind.</b><br>(cara H <sub>al.</sub> ) | 1.322                  | 1.499                      | 1.403                           | 1.516                          | 124.4°                       | 13.2°                               | 74.1°                               |
| <b>H<sub>al.</sub><sup>ep</sup></b>     | 1.317                  | 1.493                      | 1.427                           | 1.511                          | 124.2°                       | 119.0°                              |                                     |

C<sub>C</sub>: carbono central; C<sub>T</sub>: carbono terminal; C<sub>al.</sub>: carbono alílico; O<sub>g.OH</sub>: oxígeno grupo OH (alcohol); O<sub>r.OH</sub>: oxígeno radical OH; C<sub>met</sub>: carbono metilo alílico

**Tabla 6.14.** Parámetros geométricos de los complejos pre-reactivos calculados, al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, para los canales relevantes en el mecanismo de la reacción, en fase gas, del 2-metil-3-buten-2-ol con el radical OH.

| Complejo pre-reactivo | $r_{(C_C-C_T)}$<br>(Å) | $r_{(C_C-C_{al.})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-O_{g.OH})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-C_{met})}^*$<br>(Å) | $\theta_{(C_T-C_C-C_{al.})}$ | $\phi_{(C_T-C_C-C_{al.}-O_{g.OH})}$ | $\phi_{(C_{al.}-C_C-C_T-O_{r.OH})}$ |
|-----------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $\Theta$              | 1.320                  | 1.506                      | 1.409                           | 1.524                            | 125.4°                       | 15.0°                               | 72.4°                               |
| $\alpha$              | 1.322                  | 1.506                      | 1.419                           | 1.519                            | 127.5°                       | 123.3°                              | 80.1°                               |

C<sub>C</sub>: carbono central; C<sub>T</sub>: carbono terminal; C<sub>al.</sub>: carbono alílico; O<sub>g.OH</sub>: oxígeno grupo OH (alcohol); O<sub>r.OH</sub>: oxígeno radical OH; C<sub>met</sub>: carbono metilo alílico; \* valor promedio

En la Tabla 6.13 y 6.14, para el 3B2O y el MBO232, respectivamente, se presentan otros parámetros geométricos de las estructuras totalmente optimizadas de sus correspondientes complejos pre-reactivos.

Comparando estos resultados con los calculados para las conformaciones estables de estos alcoholes insaturados, se puede advertir que la geometría de la fracción reactiva de dichos compuestos en los complejos pre-reactivos es idéntica a la que presentan como molécula aislada en su correspondiente conformación estable. Si acaso, puede considerarse significativa la diferencia en el ángulo diedro  $\phi_{(C_T-C_C-C_{al.}-O_{g.OH})}$  que establece la posición

del grupo OH respecto del plano de la unidad alílica, y cuya variación se debe a que en los complejos pre-reactivos tal parámetro depende directamente de la formación de un puente de hidrógeno efectivo con el radical hidroxilo

Evidentemente, las diferencias en los parámetros geométricos de los complejos pre-reactivos con respecto a los calculados para los estados de transición con los que conectan, son prácticamente las mismas que las descritas y analizadas anteriormente para tales estructuras de transición en relación a la conformación estable a partir de la cual se calculan, aunque deben examinarse las diferencias inherentes a estos puntos críticos debido a la presencia en ellos del radical OH.

En las trayectorias de adición fundamentales para el mecanismo del 3B2O con el radical hidroxilo, aunque el puente de hidrógeno  $O_{\text{radical OH}} \cdots H_{\text{gpo. OH}(\text{alcohol})}$  es de menor longitud en los complejos pre-reactivos que en los consecuentes estados de transición (con la salvedad del  $\alpha_{[1]}$  para la adición al carbono central, el de menor  $\Delta G^\ddagger$ ), la distancias  $C_{\text{insaturado}} \cdots O_{\text{radical OH}}$  conllevan las diferencias más importantes entre dichos puntos críticos: de 2.79–2.85 Å en los complejos pre-reactivos, y en los estados de transición de 2.10–2.16 Å, lo cual supone una diferencia de aproximadamente 0.7 Å, normal, considerando que se trata de reacciones de adición.

Lo mismo aplica para el MBO232, aunque en este caso el intervalo para la distancia  $C_{\text{insaturado}} \cdots O_{\text{radical OH}}$  en los complejos pre-reactivos se extiende hasta 2.97 Å (carbono central, complejo pre-reactivo  $\Theta$ ).

Para el canal de abstracción del hidrógeno alílico en el 3B2O, la formación del puente de hidrógeno  $O_{\text{gpo. OH}(\text{alcohol})} \cdots H_{\text{radical OH}}$  en el complejo pre-reactivo es, evidentemente, la diferencia más importante en relación con el consiguiente estado de transición, en el que esta interacción intermolecular no interviene.

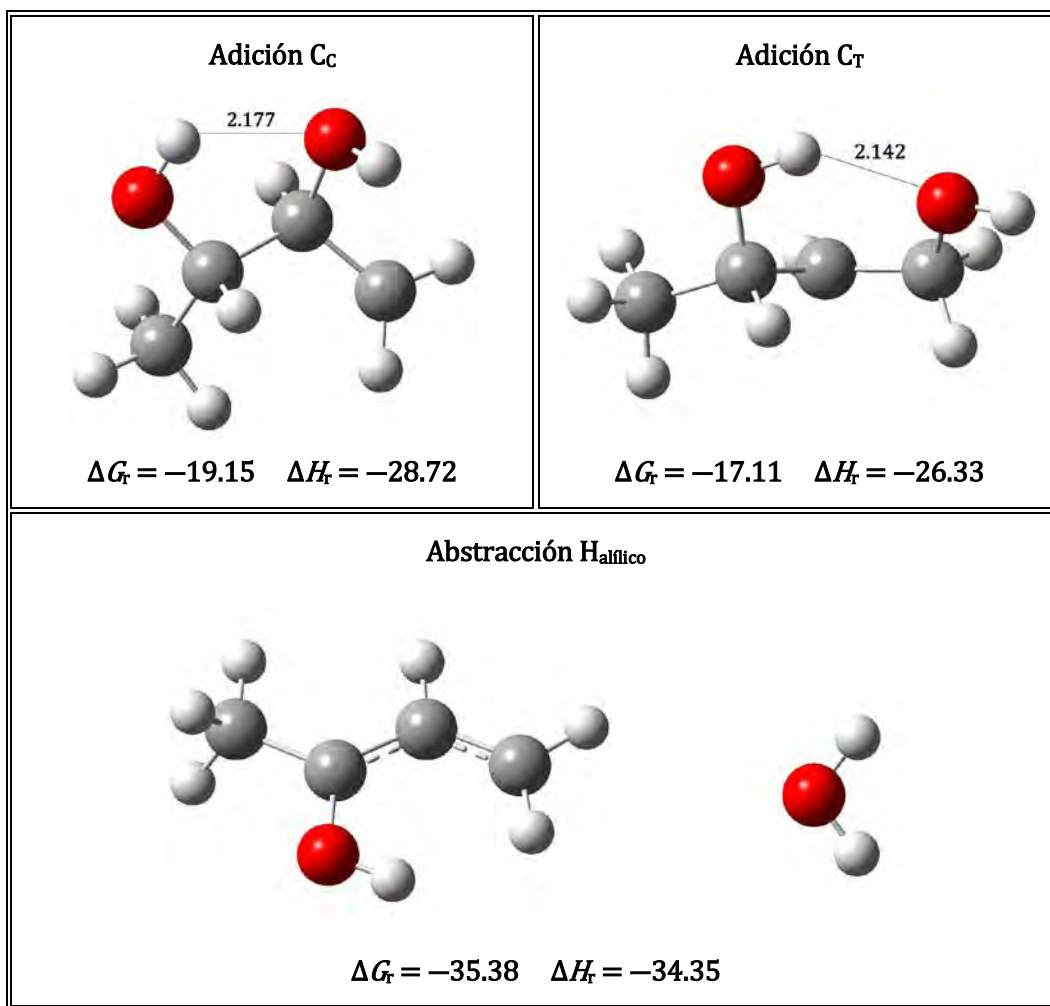
Asimismo, como observación general a los tres alcoholes insaturados, se debe precisar que en los complejos pre-reactivos de adición, considerando un plano molecular aproximado para la fracción del alcohol alílico que abarque la unidad  $C=C$  alílica y el sustituyente alílico correspondiente (H, OH ó  $CH_3$  según sea el caso), el átomo de O del radical hidroxilo no se encuentra, formando el puente de hidrógeno con el grupo OH del alcohol, justo por encima del eje marcado por el enlace doble, mucho menos sobre alguno de los carbono insaturados, como sí lo hace, casi en ángulo recto, en los estados de

transición de adición al carbono central. Por el contrario, el átomo de O del radical hidroxilo se localiza en una posición prácticamente equidistante a los dos carbonos insaturados, pero desplazado, tal y como ocurre en los estados de transición al carbono terminal también debido a la acción del puente de hidrógeno intermolecular, hacia un punto perpendicular al espacio comprendido entre los átomos de carbono de la unidad alílica y el del sustituyente alílico utilizados como referencia para definir el plano molecular aproximado (ver valores del ángulo diedro  $\phi_{(C_{al}-C_C-C_T-O_{r.OH})}$  en Tablas 6.13 y 6.14).

Así, el enlace O—H del radical hidroxilo apunta en dirección al enlace doble, de tal manera que el átomo de H de esta especie radical se ubica en una posición superior al eje del grupo vinílico, es decir, sobre el orbital  $\pi$  del enlace doble, formando aparentemente un puente de hidrógeno no convencional, pero común en las reacciones del radical hidroxilo con compuestos insaturados.

En la Figura 6.18 y Tabla 6.15, se muestran las energías relativas ( $\text{kcal mol}^{-1}$ , a 298.15 K) y los parámetros geométricos ( $\text{\AA}$  para las distancias) de la conformación más estable de los productos del sistema 3B20 + radical hidroxilo, calculados, en fase gas, al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ. La energía libre de Gibbs y la entalpía de reacción que se presentan para la abstracción del hidrógeno alílico corresponden a los productos infinitamente separados. Los mismos resultados pero para los productos del sistema MBO232 + radical hidroxilo, se presentan en la Figura 6.19 y Tabla 6.16. En ambos casos, para facilitar la descripción de los resultados, se mantienen las etiquetas de los átomos utilizadas hasta el momento, aunque en este punto hayan perdido su significado.

Tanto para el 3B20 como para el MBO232, la geometría totalmente optimizada de los aductos de adición no depende de cuál sea la conformación del alcohol insaturado en los puntos críticos (complejo pre-reactivo y estado de transición) involucrados en los canales de reacción, y sólo es consecuencia del átomo de carbono del enlace doble al cual se adiciona el radical hidroxilo. En la estabilización de estos radicales (dihidroxi-butilos para el 3B20 y dihidroxi-metil-butilos para el MBO232) es importante un puente de hidrógeno intramolecular entre los dos grupos OH. Para la abstracción del hidrogeno alílico en el 3B20, cuyos productos son el radical metil-hidroxi-alílico y agua, la conformación del 3B20 en los puntos críticos tampoco repercute en la geometría optimizada del producto radical.



**Figura 6.18.** Gráficos moleculares de los productos radicales de la reacción del 3-buten-2-ol y el radical hidroxilo, con su energía libre de Gibbs y entalpía de reacción, en kcal/mol y a 298.15 K, calculados en fase gas al nivel de teoría UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-311++G(d,p). La distancia de los puentes de hidrógeno intramoleculares en los productos de adición se reporta en Å.

Para el 3B2O y el MBO232, tal y como ocurre para el alcohol alílico, todos los canales de reacción globales con el radical hidroxilo son exergónicos y exotérmicos, obteniéndose energías libre de Gibbs y entalpías de reacción muy similares –con diferencias menores a 0.5 kcal mol<sup>-1</sup>– para los canales de reacción comunes entre los tres alcoholes insaturados.

El producto termodinámicamente favorecido para el 3B2O es la abstracción del hidrógeno alílico (con una  $\Delta G_r$  y  $\Delta H_r$  aproximadamente 1 kcal mol<sup>-1</sup> menores que las calculadas para el mismo producto de reacción en el alcohol alílico); mientras que para el MBO232 –carente de hidrógeno alílico– lo es el producto de la adición al C<sub>C</sub>.

**Tabla 6.15.** Parámetros geométricos de los productos radicales de la reacción del 3-buten-2-ol con el radical OH, calculados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ en fase gas.

| Producto                               | $r_{(C_C-C_T)}$<br>(Å) | $r_{(C_C-C_{al})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al}-O_{g.OH})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al}-C_{met})}$<br>(Å) | Enlace formado<br>(Å)         |
|--|------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <b>Adición C<sub>C</sub></b>           | 1.479                  | 1.523                     | 1.404                          | 1.509                         | $r_{(C_C-O_{r.OH})}$<br>1.428 |
| <b>Adición C<sub>T</sub></b>           | 1.479                  | 1.489                     | 1.421                          | 1.509                         | $r_{(C_T-O_{r.OH})}$<br>1.424 |
| <b>Abstracción H<sub>alílico</sub></b> | 1.373                  | 1.377                     | 1.348                          | 1.479                         | Agua: $r_{(O-H)}$<br>0.951    |

No puede olvidarse que el análisis de la influencia de los datos termodinámicos en el mecanismo de reacción debe basarse exclusivamente en los valores de la  $\Delta G^\ddagger$  calculada para las diferentes trayectorias de reacción; sin embargo, el hecho de que, para los tres alcoholes insaturados, el canal general de reacción menos exergónico (y también menos exotérmico), correspondiente a la adición al C<sub>T</sub>, implique  $\Delta G_r < -17$  kcal mol<sup>-1</sup>, es significativo debido a que, tal y como ya se expuso en el estudio del alcohol alílico en relación a la adición del radical hidroxilo a sistemas aromáticos, con esos valores de energía libre de Gibbs de reacción, todas las reacciones pueden considerarse como irreversibles, aun a temperaturas mayores que las comunes a la tropósfera, de tal manera que las reacciones contrarias no tienen influencia en el mecanismo de reacción.

Considerando la adición del radical hidroxilo a los carbonos del enlace doble de los tres alcoholes insaturados, se puede observar que en todos estos la adición al C<sub>C</sub> es más exergónica y exotérmica que la adición al C<sub>T</sub> por aproximadamente 2.5 y 3 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

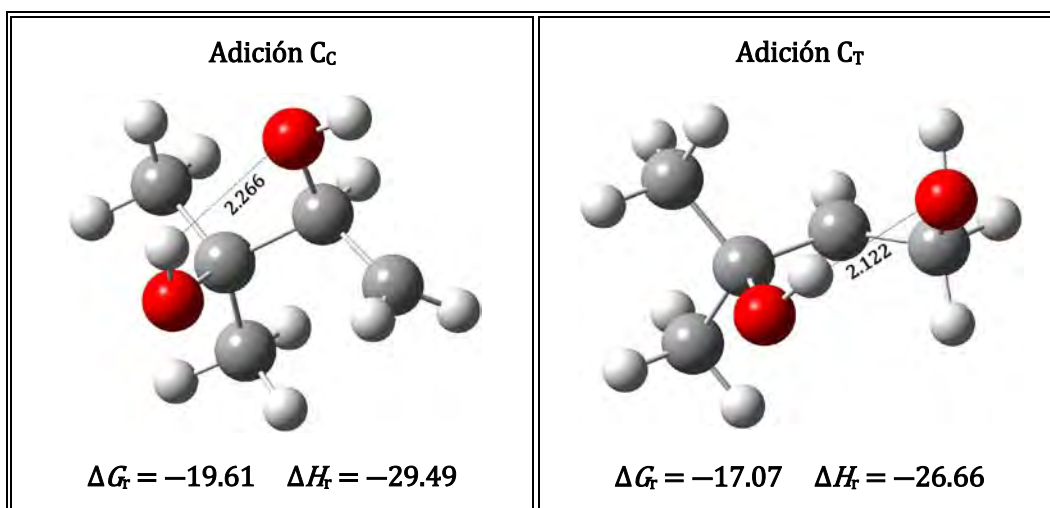
Es decir, para los tres alcoholes insaturados, el producto radical correspondiente a la adición al C<sub>C</sub>, es un radical primario más estable, en energía libre de Gibbs y entalpía, que el radical secundario producto de la adición al C<sub>T</sub>.

Lo anterior se considera que es consecuencia de que en el radical primario producto de la adición al C<sub>C</sub>, si bien el puente de hidrógeno intramolecular que se forma es más largo, éste no se encuentra en las inmediaciones del átomo de carbono radical (permitiendo



además que el enlace O–H del grupo hidroxilo unido al carbono central quede apuntando hacia dicho carbono radical), lo cual sí ocurre en el radical secundario producto de la adición al C<sub>T</sub>.

En cuanto al enlace C–O formado en los productos de adición, tiene una longitud ligeramente mayor al del otro enlace C–O (definido inicialmente como el enlace C<sub>al.</sub>–O<sub>g.OH</sub>), debido probablemente a que el átomo de O en el primero actúa como el heteroátomo electrodonador en el puente de hidrógeno al que se ha hecho referencia.



**Figura 6.19.** Gráficos moleculares de los productos radicales de la reacción del 2-metil-3-buten-2-ol y el radical hidroxilo, con su energía libre de Gibbs y entalpía de reacción, en kcal/mol y a 298.15 K, calculados en fase gas al nivel de teoría UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-311++G(d,p). La distancia de los puentes de hidrógeno intramoleculares en los productos de adición se reporta en Å.

**Tabla 6.16.** Parámetros geométricos de los productos radicales (en este caso, sólo aductos de adición) de la reacción del 2-metil-3-buten-2-ol con el radical OH en fase gas, calculados al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.

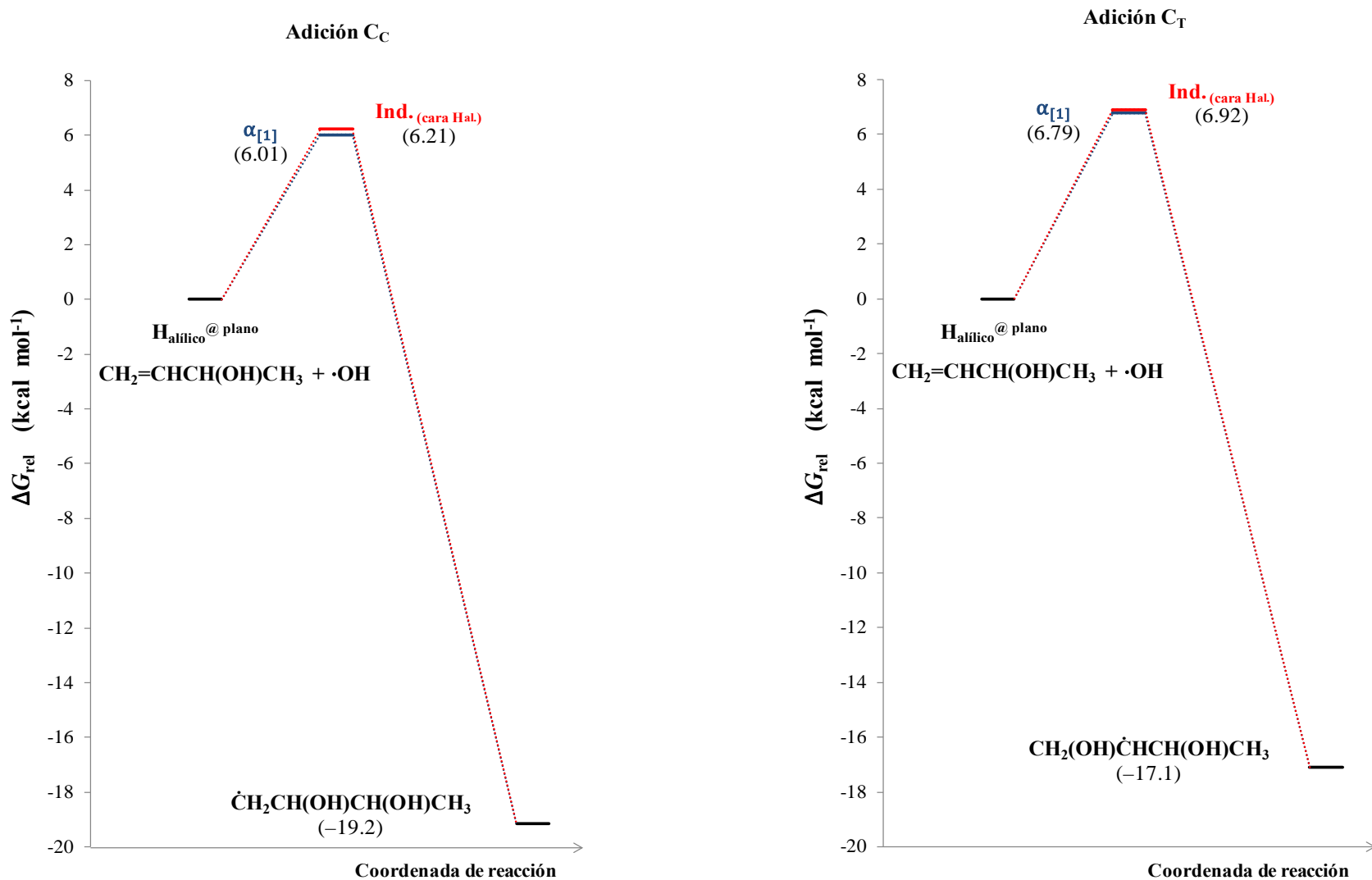
| Producto                     | $r_{(C_C-C_T)}$<br>(Å) | $r_{(C_C-C_{al.})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-O_{g.OH})}$<br>(Å) | $r_{(C_{al.}-C_{met})}$<br>(Å) | Enlace formado<br>(Å)         |
|------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| <b>Adición C<sub>C</sub></b> | 1.479                  | 1.544                      | 1.412                           | 1.523<br>1.528                 | $r_{(C_C-O_{r.OH})}$<br>1.424 |
| <b>Adición C<sub>T</sub></b> | 1.479                  | 1.499                      | 1.414                           | 1.523<br>1.528                 | $r_{(C_T-O_{r.OH})}$<br>1.431 |

Del resto de los parámetros geométricos de los productos radicales, se debe destacar que la longitud del enlace  $C_C-C_T$  en los aductos de adición de los tres alcoholes insaturados es la misma (1.48 Å), siendo aproximadamente 0.16 Å más larga que la relativa a sus respectivas conformaciones estables, lo cual refleja un mayor carácter  $\sigma$  para el enlace  $C_C-C_T$  conforme la densidad electrónica en el enlace es transferida al enlace  $C-O$  recién formado. Los otros enlaces en estos aductos tienen una longitud similar a los correspondientes en las conformaciones estables, lo cual sugiere que, en cada caso, el electrón desapareado se localiza en el carbono -del doble enlace inicial- al que no se adiciona el radical hidroxilo (*i.e.* en el carbono terminal si el aducto concierne a la adición al carbono central, y en el central si el aducto atañe a la adición al carbono terminal)

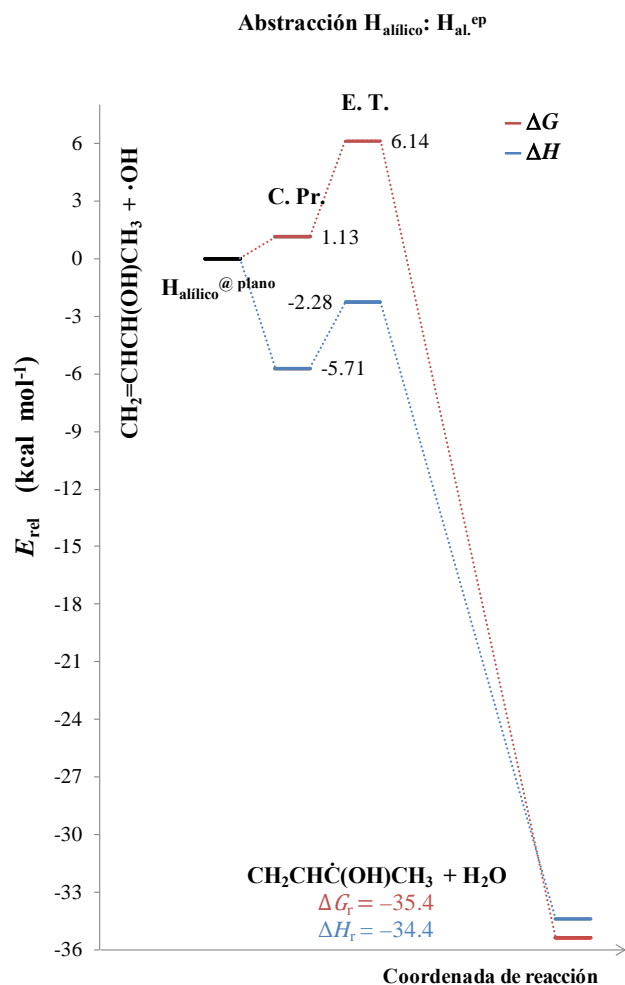
Por otra parte, el radical metil-hidroxi-álíco, producto de la abstracción del hidrógeno álíco del 3B2O por parte del radical hidroxilo, está estabilizado por deslocalización electrónica, estableciéndose un sistema conjugado, u orbital  $\pi$  extendido, debido al traslape del orbital  $\pi$  del enlace doble (grupo vinilo) con el orbital  $2p$  del carbono radical, lo cual da lugar a dos enlaces carbono-carbono de aproximadamente 1.38 Å de longitud, distancia muy corta para tratarse de enlaces  $\sigma$  (sencillos) pero más larga que el valor promedio de un enlace doble (*e.g.* en las tres conformaciones estables del 3B2O, la longitud del enlace  $C_C-C_{alíco}$  es de 1.50 Å, y la del enlace  $C_C=C_T$  es de 1.32 Å).

La contribución de densidad electrónica por parte de los pares electrónicos solitarios del átomo de O del grupo hidroxilo al sistema conjugado del radical, se verifica observando la disminución de la distancia del enlace  $C_{al}-O_{g.OH}$  en el producto (1.35 Å), respecto de su valor en el 3B2O (aproximadamente 1.42 Å). Estas observaciones son idénticas a las enunciadas para el radical hidroxi-álíco, producto de la abstracción de hidrógeno álíco en el alcohol álíco.

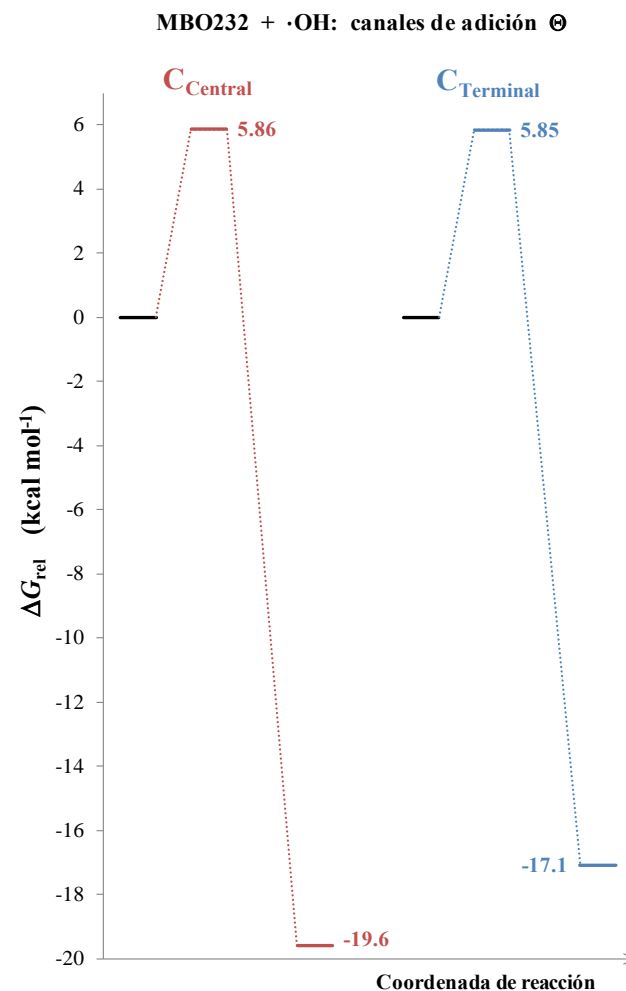
En la Figura 6.20 se presentan los perfiles de reacción en energía libre de Gibbs (298.15 K) de los canales de adición del radical hidroxilo al enlace doble que intervienen en el mecanismo propuesto para el 3B2O. En la Figura 6.21 se presentan los resultados para el canal de abstracción de hidrógeno álíco, aunque en este caso se grafica la entalpía además de la energía libre de Gibbs. Finalmente, en la Figura 6.22 se muestran los perfiles de reacción en energía libre de Gibbs y entalpía de los canales de adición  $\ominus$  al carbono central y al carbono terminal del enlace doble del MB0232.



**Figura 6.20.** Perfiles de reacción en energía libre de Gibbs (298.15K) de las trayectorias de adición dominantes en el mecanismo de reacción en fase gas del 3-buten-2-ol con el radical hidroxilo. Resultados UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.



**Figura 6.21.** Perfiles de energía del canal de abstracción de hidrógeno  $H_{\text{al.}}^{\text{ep}}$  definido para la reacción del 3-buten-2-ol con el radical hidroxilo en fase gas. Resultados a 298.15 K y al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.



**Figura 6.22.** Perfiles de reacción en energía libre de Gibbs y entalpía (298.15K) de la adición  $\ominus$  del radical hidroxilo a los carbonos insaturados del 2-metil-3-buten-2-ol. Resultados UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.

### 6.2.2. Estudio cinético y proporción de productos.

Con base en la  $\Delta G^\ddagger$  de los estados de transición calculados a partir de la estrategia UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, se puede establecer que en el mecanismo de reacción, en fase gas, del 3B2O con el radical hidroxilo, las trayectorias de reacción relevantes son las adiciones  $\alpha_{[1]}$  e Ind. (cara  $H_{al}$ ), tanto al carbono central como al carbono terminal, y la abstracción del hidrógeno alílico  $H_{al}^{ep}$ .

En lo que respecta a la reacción del MBO232 con el radical hidroxilo en fase gas, estudiada al mismo nivel de teoría, la  $\Delta G^\ddagger$  de los estados de transición definidos impone un mecanismo circunscripto a las adiciones  $\Theta$ , doblemente degenerados debido a la equivalencia de la trayectoria por una u otra cara del enlace doble.

En la Tabla 6.17 se muestra el valor de la constante de velocidad global calculada para la reacción del 3B2O con el radical hidroxilo en fase gas, en el intervalo de temperatura de 270 a 330 K. Estos resultados, pero para la reacción del MBO232 con el radical hidroxilo en fase gas, se presentan en la Tabla 6.18. Como comparación se incluyen valores experimentales de la constante de velocidad y de la relación de este parámetro cinético con el valor calculado a la misma temperatura. En estas tablas, y para el mismo intervalo de temperatura, también se reporta la proporción de productos ( $I$ ) calculada para las trayectorias de reacción estudiadas, parámetro que representa el porcentaje de su contribución a la constante de velocidad global calculada.

Considerando la complejidad del mecanismo de estas reacciones, la concordancia entre la constante de velocidad calculada y la experimental es muy buena en el caso del 3B2O, y excelente en el caso del MBO232.

Específicamente, para el 3B2O se obtiene un valor de 1.5 para la relación del dato experimental (el único reportado en la literatura especializada y en las bases de datos cinéticos) respecto del valor calculado a 296 K, lo que significa que, al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ y con base en el mecanismo propuesto, la constante de velocidad global se subestima por menos de  $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  en la  $\Delta G^\ddagger$  aparente. En cambio, para el MBO232, la relación de los datos experimentales respecto del valor calculado a la misma temperatura es, en promedio, 0.9, de tal manera que, al nivel de teoría señalado anteriormente y bajo el mecanismo propuesto, la constante de velocidad se sobreestima con un error en la  $\Delta G^\ddagger$  aparente menor a  $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

**Tabla 6.17.** Constantes de velocidad global ( $k/\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  $\times 10^{-11}$  y proporción de productos ( $I$ ) calculados para la reacción del 3-buten-2-ol con el radical OH, dentro del intervalo de temperatura de 270–330 K, y comparación con dato experimental a 296 K.

| T / K      | $k$           | $\Gamma_{\text{CC } \alpha_{[1]}}$ | $\Gamma_{\text{CC Ind.}( \text{cara H}_{\text{al.}} )}$ | $\Gamma_{\text{CT } \alpha_{[1]}}$ | $\Gamma_{\text{CT Ind.}( \text{cara H}_{\text{al.}} )}$ | $\Gamma_{\text{H}_{\text{al.}}^{\text{ep}}}$ |
|------------|---------------|------------------------------------|---|------------------------------------|---|--|
| 270        | 5.8           | 39                                 | 27  | 9                                  | 7   | 17   |
| 280        | 5.0           | 38                                 | 27  | 10                                 | 7   | 18   |
| 290        | 4.3           | 37                                 | 26  | 10                                 | 8   | 20   |
| 296        | 4.0           | 36                                 | 26  | 10                                 | 8   | 20   |
| <b>298</b> | <b>3.9</b>    | <b>36</b>                          | <b>26</b>   | <b>10</b>                          | <b>8</b>  | <b>21</b>                                    |
| 300        | 3.8           | 35                                 | 26  | 10                                 | 8   | 21   |
| 310        | 3.4           | 34                                 | 25  | 10                                 | 8   | 23   |
| 320        | 3.0           | 33                                 | 24  | 10                                 | 8   | 24   |
| 330        | 2.8           | 32                                 | 24  | 10                                 | 8   | 25   |
|            | Exp.          | $k_{\text{Exp.}}/k_{\text{Calc.}}$ |   |                                    |   |  |
| 296        | $5.9 \pm 0.2$ | 1.5                                | Papagni <i>et al.</i> (2001): 42                        |                                    |   |  |

Además, para los dos alcoholes insaturados, puede observarse que el valor de la constante de velocidad calculada disminuye conforme aumenta la temperatura, lo que apunta a una energía de activación de Arrhenius ( $E_a$ ) negativa y concuerda con las entalpías de activación negativas calculadas para los estados de transición de las trayectorias de reacción consideradas en el correspondiente estudio cinético.

Para la reacción en fase gas del 3B2O con el radical hidroxilo, tal y como se advirtió anteriormente, sólo Papagni *et al.*<sup>42</sup> han determinado su constante de velocidad (específicamente, a  $296 \pm 2$  K); también llevaron a cabo el estudio de la proporción de productos, aunque sus resultados no son concluyentes. Hasta el momento, no se cuenta con información de la dependencia de esta constante de velocidad respecto de la temperatura.

Papagni *et al.*<sup>42</sup> reportan, con base en el análisis de mezclas de  $\text{CH}_3\text{ONO} + \text{NO} + 3\text{B2O} +$  aire mediante cromatografía de gases (técnica analítica que, con detector de ionización por flama y en conjunción con espectrometría de masas, utilizan para aplicar tanto el método de velocidad relativa en el que sustentan su estudio cinético como el análisis de productos; los radicales OH se generan mediante la fotólisis del nitrito de metilo en aire a longitudes de

onda mayores a 300 nm), que el  $4.9 \pm 1.4\%$  de rendimiento de formación de la metil vinil cetona a partir del 3B2O, corresponde a la fracción de la reacción con el radical OH que procede vía la abstracción inicial de hidrógeno del único enlace C–H alílico en dicho alcohol insaturado.

En nuestro estudio teórico, la proporción de productos relativa a la abstracción  $H_{al}^{ep}$  es de 20% a temperatura ambiente, de tal manera que debe considerarse que se sobreestima sustancialmente la contribución de éste canal de reacción a la constante de velocidad global calculada; sin embargo, tal y como lo señalan los mismo autores, la presencia del grupo vinilo en dicho compuesto carbonílico hace necesario tener en cuenta el impacto de su reacción con radicales hidroxilo dentro de la cámara de reacción, la cual, evidentemente, disminuye su rendimiento final, sin que hasta el momento existan datos al respecto.

Además, en relación a la adición del radical hidroxilo sobre los átomos de carbono del enlace doble del 3B2O, Papagni *et al.*<sup>42</sup> señalan que los productos que se obtienen en presencia de  $O_2$  (para provocar la degradación secundaria de los radicales de primera generación y la formación de productos carbonílicos neutros) y de NO (para evitar la formación de  $O_3$  y, por consiguiente, de radicales  $NO_3$ ) son: formaldehído, acetaldehído, glicolaldehído y  $\alpha$ -hidroxipropanal. Desafortunadamente, Papagni *et al.*<sup>42</sup> no pudieron cuantificar estos productos, de forma simultánea y eficiente, mediante las técnicas de análisis compatibles con los experimentos en cámaras de simulación atmosférica (*e.g.* FTIR, GC-FID y GC-MS, en las que es necesario registrar una correspondencia de los factores de respuesta, tiempos de retención y espectros de estándares analíticos), y ni siquiera llevando a cabo complejos métodos de aislamiento, purificación y derivatización de la mezcla de reacción pudieron obtener resultados confiables, pues todos estos les supusieron importantes fuentes de errores sistemáticos.

Consecuentemente, los datos experimentales disponibles no permiten evaluar cuantitativamente la precisión de la proporción de productos calculada en este trabajo, aunque la concordancia entre la constante de velocidad calculada y la experimental indica que el mecanismo modelado es el adecuado. En este sentido, se debe subrayar que, al igual que con el alcohol alílico, para describir correctamente la cinética de la oxidación atmosférica primaria del 3B2O se tiene que incluir al equilibrio entre conformeros del alcohol insaturado como un paso fundamental en el mecanismo de reacción.

Lo anterior se fundamenta en dos observaciones directamente relacionadas: 1) las trayectorias de adición  $\beta$  a los carbonos insaturados del 3B2O en su conformación más estable (la [1], con el hidrógeno alílico en el plano de la unidad alílica), conllevan barreras energéticas de reacción  $\Delta G^\ddagger$  hasta 3 kcal mol<sup>-1</sup> más altas que sus contrapartes  $\alpha$ , caracterizadas por la formación de un puente de hidrógeno de configuración  $O_{\text{radical}} \cdots H_{\text{gpo. OH}}^{\text{(alcohol)}}$ , el cual actúa como factor de estabilización dinámico; y 2) a partir de la conformación [2] del 3B2O (con el grupo OH del alcohol en el plano de la unidad alílica) se pueden determinar estados de transición (los Ind. (cara H<sub>al.</sub>)), específicamente) en los cuales también se forma dicho puente de hidrógeno intermolecular, lo que favorece, considerando cada carbono insaturado individualmente, barreras energéticas de reacción de magnitud similar a las de las adiciones  $\alpha$  descritas anteriormente, es decir, mucho menores que las calculadas para las trayectorias  $\beta$  y suficientemente pequeñas como para ser relevantes ante los datos experimentales de la constante de velocidad y su  $\Delta G^\ddagger$  aparente.

Por lo tanto, el mecanismo de los canales Ind. (por “indirectos”) consisten en tres pasos: el equilibrio entre conformeros (del más estable al menos estable), la formación reversible de un complejo pre-reactivo, y, finalmente, la formación irreversible, a temperaturas atmosféricas, del aducto de adición del radical hidroxilo.

Con respecto a la regioselectividad de la adición del radical hidroxilo al enlace doble del 3B2O, a partir de la proporción de productos calculada se puede especificar que las trayectorias de adición  $\alpha_{[1]}$  e Ind. (cara H<sub>al.</sub>) al carbono central son más rápidas que las  $\alpha_{[1]}$  e Ind. (cara H<sub>al.</sub>) al carbono terminal (*i.e.* su constante de velocidad parcial es mayor, igual que su contribución al resultado total; *e.g.* las dos trayectorias de adición al carbono central significan, en conjunto, el 61% de la proporción de productos a 298 K), de tal manera que el átomo de carbono central es la principal posición de adición, y representa entre un 75 y 80% de la adición total en el intervalo de temperatura estudiado.

Se debe notar también que la proporción de productos de todas las trayectorias de adición no depende fuertemente de la temperatura, con cambios de tan solo algunos puntos porcentuales en el intervalo de temperatura de 270–330 K, lo cual sugiere que las constantes de velocidad parciales de los diferentes canales de adición tienen, aproximadamente, la misma pendiente en su correspondiente gráfica de Arrhenius. La observación anterior es muy importante mecanísticamente debido a que la proporción de



productos de la reacción en fase gas del 3B2O con el radical hidroxilo no se ha determinado experimentalmente a ninguna temperatura.

En lo que se refiere al canal de abstracción del hidrógeno alílico en el 3B2O, a diferencia de lo observado en el alcohol alílico, su constante de velocidad parcial también disminuye al aumentar la temperatura, lo que debe reflejarse en una pendiente positiva en su gráfica de Arrhenius (*i.e.* una  $E_a$  negativa). Además, debido a que la entalpía de activación de la abstracción  $H_{al}^{ep}$  es negativa, las correcciones por el efecto túnel son insignificantes.

Cualitativamente, los resultados en cuanto a  $\Delta G^\ddagger$  y  $\Gamma$  para este canal de reacción en el 3B2O y en el alcohol alílico, coinciden con la tendencia esperada con base en las relaciones de estructura-reactividad, es decir, la abstracción de un átomo de hidrógeno (alílico en los dos alcoholes insaturados) de un carbono terciario debe estar más favorecida energéticamente que de un carbono secundario.

Observando ahora los resultados presentados para el MB0232 en la Tabla 6.18, tal y como ya se sugirió a partir de la casi idéntica  $\Delta G^\ddagger$  de los estados de transición  $\Theta$  a 298 K, la contribución a la constante de velocidad global de la adición al carbono central y al carbono terminal es prácticamente la misma en el intervalo de temperatura estudiado, si acaso siendo la proporción de productos ligeramente mayor –de uno a tres puntos porcentuales– para la adición al carbono terminal (*e.g.* a 298 K, la adición al carbono central significa el 51% de la proporción de productos). El resultado anterior representa una diferencia notable respecto a lo calculado para el alcohol alílico y el 3-buten-2-ol, en los cuales el proceso de adición al enlace doble es claramente regioselectivo hacia el átomo de carbono central.

A este respecto, puede advertirse que en los alcoholes insaturados estudiados en este trabajo, conforme aumenta el número de sustituyentes metilo en el carbono alílico, va disminuyendo la contribución al proceso de adición total por parte de la adición al carbono central (que no es necesariamente su  $\Gamma$ , pues en el alcohol alílico y el 3B2O se debe considerar la contribución propia de la abstracción de hidrógeno alílico), no como consecuencia de trayectorias de adición a dicho carbono insaturado de mayor  $\Delta G^\ddagger$  (lo que se traduciría en constantes de velocidad parciales más pequeñas), sino debido a que con el aumento de sustituyentes metilo en el carbono alílico disminuye la  $\Delta G^\ddagger$  de las trayectorias de adición al carbono terminal.

**Tabla 6.18.** Constantes de velocidad global ( $k/\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  $\times 10^{-11}$  y proporción de productos ( $I$ ) calculados para la reacción del 2-metil-3-buten-2-ol con el radical OH, dentro del intervalo de temperatura de 270–330 K, y comparación con datos experimentales a 298 y 296 K.

| T / K       | $k$           | $\Gamma_{\text{C}_\text{C}} \theta$ | $\Gamma_{\text{C}_\text{T}} \theta$ |
|-------------|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 270         | 12.2          | 50                                  | 50                                  |
| 280         | 10.0          | 50                                  | 50                                  |
| 290         | 8.4           | 49                                  | 51                                  |
| 296         | 7.6           | 49                                  | 51                                  |
| <b>298</b>  | <b>7.3</b>    | <b>49</b>                           | <b>51</b>                           |
| 300         | 7.1           | 49                                  | 51                                  |
| 310         | 6.1           | 49                                  | 51                                  |
| 320         | 5.3           | 48                                  | 52                                  |
| 330         | 4.6           | 48                                  | 52                                  |
|             | Exp.          | $k_{\text{Exp.}}/k_{\text{Calc.}}$  |                                     |
| 298 $\pm$ 1 | 6.4 $\pm$ 0.6 | 0.9                                 | Rudich <i>et al.</i> (1995): 64     |
| 298 $\pm$ 1 | 6.4 $\pm$ 0.5 | 0.9                                 | Ferronato <i>et al.</i> (1998): 48  |
|             | 7.4 $\pm$ 0.8 | 1.0                                 |                                     |
| 296 $\pm$ 2 | 5.7 $\pm$ 0.1 | 0.8                                 | Papagni <i>et al.</i> (2001): 42    |
| 298 $\pm$ 2 | 6.6 $\pm$ 0.5 | 0.9                                 | Imamura <i>et al.</i> (2004): 66    |
| 298 $\pm$ 2 | 5.6 $\pm$ 0.6 | 0.8                                 | Carrasco <i>et al.</i> (2007): 53   |

Por otra parte, se debe señalar que la proporción de productos de los canales de adición para el MBO232 prácticamente no varía con la temperatura, modificándose apenas dos puntos porcentuales en el intervalo de temperatura de 270–330 K, indicando que las constantes de velocidad parciales de los diferentes canales de adición tienen, aproximadamente, la misma pendiente en su gráfica de Arrhenius (la cual debe ser positiva, es decir, deben de presentar una  $E_a$  negativa pues ésta es una característica de las reacciones de adición de especies radicales a enlaces dobles). Estos resultados son muy importantes al poderse utilizar como referencias, pues la proporción de productos, como se explica a continuación, no se ha podido detallar experimentalmente a ninguna temperatura.

Desafortunadamente, aunque diferentes grupos de investigación han determinado, bajo una gran gama de condiciones experimentales, la constante de velocidad global de la

reacción, en fase gas, del MBO232 con el radical hidroxilo (observándose una buena concordancia entre sus resultados, los cuales se presentan en la Tabla 6.18), los intentos por determinar la proporción de productos (que en este caso, al no haber otros canales de reacción importantes, equivale a determinar la principal posición de adición del radical hidroxilo al enlace doble del MBO232) han resultado infructuosos.<sup>47-49,51-53,139,140</sup>

En estos estudios, se ha confirmado que, independientemente de la posición del ataque y como consecuencia del mismo, se forman radicales dihidroxi-alquilo, cuya degradación secundaria, en presencia de O<sub>2</sub> y en presencia o ausencia de NO, lleva a la formación, a través de radicales peroxi-dihidroxi-alquilo, de los correspondientes radicales oxidihidroxi-alquilados, que se descomponen rápidamente en compuestos carbonílicos hidroxilados y otros radicales hidroxilados, cuya ulterior reacción con O<sub>2</sub> genera compuestos carbonílicos y radicales HO<sub>2</sub>.<sup>47-49,51-53</sup>

En general, los productos carbonílicos identificados en estos estudios son acetona, glicolaldehído, 2-hidroxi-2-metilpropanal (HMPr) y formaldehído, ordenados, de mayor a menor, según su rendimiento de formación, e inicialmente se consideró que la adición del radical hidroxilo al carbono terminal podría resultar en la formación de acetona + glicolaldehído y/o de HMPr + formaldehído, mientras que la adición del radical OH sobre el carbono central del doble enlace probablemente llevaría a la formación de HMPr + formaldehído exclusivamente,<sup>51,65</sup> y todavía hasta este momento no es posible determinar experimentalmente si el rendimiento de formaldehído corresponde a la adición del radical hidroxilo sobre el carbono terminal, sobre el carbono central, o sobre ambos, ni si el HMPr es realmente su co-producto y si se obtienen con el mismo rendimiento.

No obstante, con base en estos resultados y considerando relaciones de estructura-reactividad, Rudich *et al.*<sup>64</sup> y Fantechi *et al.*<sup>47,65</sup> sugirieron que la adición del radical hidroxilo al enlace doble del MBO232 debería favorecer la formación del radical más sustituido, es decir, el que es consecuencia de la adición al carbono terminal, e incluso señalaron que la adición al carbono central podría estar impedida estéricamente.

Posteriormente, Alvarado, *et al.*<sup>49</sup> señalaron que la adición del radical hidroxilo al carbono terminal representaba más del 60% del proceso de adición global (aunque para obtener este resultado utilizaban valores aproximados para las constante de velocidad de la reacción y de la descomposición de los radicales intermediarios bajo las condiciones de

reacción, obtenidos también a partir de relaciones de estructura-reactividad), y Orlando *et al.*<sup>51</sup> obtuvieron rendimientos casi iguales de acetona y glicolaldehído,  $(52\pm 5)\%$  y  $(50\pm 5)\%$ , respectivamente, por lo cual concluyeron que al menos el 50% de la adición del radical hidroxilo ocurría sobre carbono terminal, pero asumían que el rendimiento de HMP<sub>r</sub> era igual al del formaldehído, sin poder cuantificarlo.

Sin embargo, a partir de estudios recientes<sup>52,53</sup> se ha demostrado que el rendimiento de estos productos depende de las condiciones de reacción (varían con o sin NO) e incluso varían significativamente para condiciones similares,<sup>47,53</sup> lo cual se cree que es consecuencia de que en la cámara de reacción ocurren reacciones secundarias que interfieren con la identificación y cuantificación.

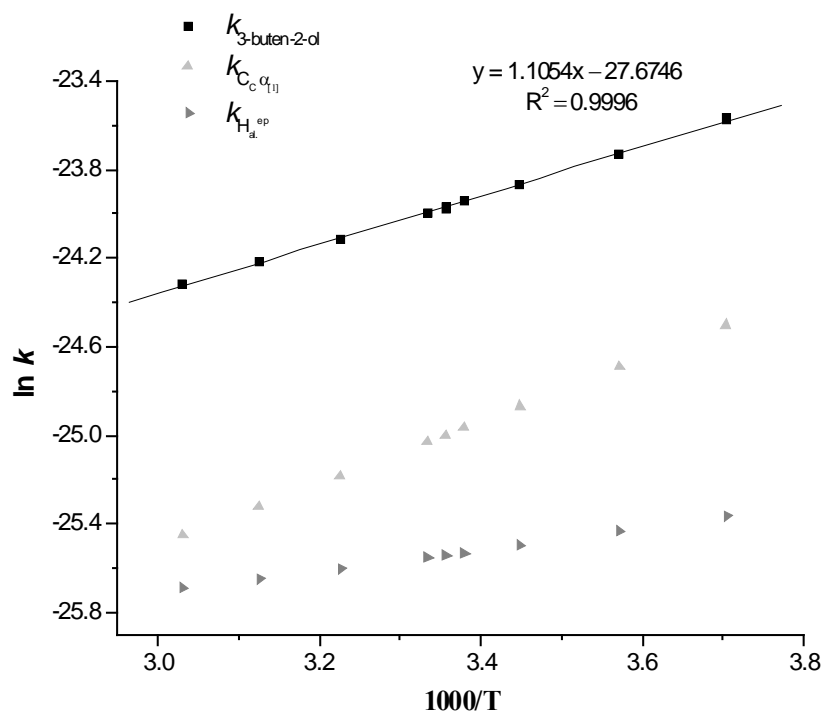
Por ejemplo, Alvarado *et al.*<sup>49</sup>, Spaulding *et al.*<sup>112</sup>, y Reisen *et al.*<sup>113</sup> identificaron el HMP<sub>r</sub> como un producto de esta reacción; este producto es difícil de cuantificar con precisión ya que no está disponible comercialmente, aunque Carrasco *et al.*<sup>53</sup> lo sintetizaron y utilizaron como estándar para identificar dicho producto en diferentes estudios, reportando una producción masiva de aproximadamente 35% de este compuesto y advirtiendo que HMP<sub>r</sub> y acetona eran producidos mediante mecanismos probablemente complementarios. Este mismo grupo de investigación demostró que la degradación posterior del HMP<sub>r</sub> representa una importante fuente de acetona, CO y CO<sub>2</sub>.<sup>52</sup> Esto implica que debido a su química primaria y a la química secundaria de sus productos, el MBO232 en los estudios de su oxidación troposférica iniciada por radicales OH produce acetona con un gran rendimiento. Además, en presencia de NO, se forman nitratos orgánicos debido a la reacción de los radicales peroxi-dihidroxi-alkilo con NO. Estos nitratos orgánicos, particularmente difíciles de identificar y cuantificar, se desconocen para estos sistemas en específico, pero se supone que podrían representar aproximadamente el 10% de los productos de reacción.<sup>48,113</sup>

Es decir, no sólo resulta complicado, técnica y metodológicamente, cuantificar de forma simultánea y eficiente los productos carbonílicos de esta reacción (principalmente mediante técnicas FTIR y GC-MS, además de que se deben llevar a cabo complejos métodos de aislamiento, purificación y derivatización), sino que tampoco se pueden hacer observaciones generales debido a la variabilidad de los resultados.

Así, debido a que ocurren reacciones secundarias cuya relevancia aumenta a la par del avance de reacción, la determinación experimental del rendimiento de productos de esta reacción conlleva correcciones de los datos experimentales –incluso específicas a cada uno de ellos– con base en parámetros empíricos y constantes de velocidad aproximadas para las reacciones secundarias, los cuales involucran un error absoluto que se traduce en un error relativo en los factores de corrección. Evidentemente, estas fuentes de error, suponen una gran incertidumbre y desconfianza en los rendimientos obtenidos y en las observaciones mecanísticas formuladas a partir de ellos. Es por eso que Carrasco, *et al.*<sup>53</sup> concluyen que a partir de los rendimientos de formación de los productos de la oxidación completa del MBO232, no es posible dar detalles con respecto a la proporción de productos de la adición inicial del radical hidroxilo al enlace doble de este alcohol insaturado.

De esta manera, para la reacción del MBO232 con el radical hidroxilo en fase gas, la concordancia entre los valores de la constante de velocidad determinada experimentalmente y la calculada en este estudio teórico, indica que el mecanismo modelado es el adecuado, concluyéndose que la adición de la especie radical es, cuantitativamente, equiparable para los dos carbonos insaturados en el intervalo de temperatura estudiado, i.e. a temperaturas características de la tropósfera, la adición del radical hidroxilo al enlace doble del MBO232 no es regioselectiva.

En la Figura 6.23 se presentan las gráficas de Arrhenius, en el intervalo de temperatura de 270–330 K, de la constante de velocidad global calculada para la reacción del 3B2O con el radical hidroxilo en fase gas, así como de la constante de velocidad parcial de dos canales de reacción: el de la adición  $_{[1]}$  al carbono central (*i.e.* el definido por el estado de transición de menor  $\Delta G^\ddagger$ ) y el de la abstracción del hidrógeno alílico  $H_{al}^{ep}$  (con un impacto sobresaliente dentro del mecanismo de reacción dada su baja  $G^\ddagger$ ). Éstas, igual que la constante de velocidad de los otros canales de adición considerados en el estudio cinético del 3B2O, exhiben una débil y similar dependencia respecto de la temperatura, así como energías de activación negativas, aunque la pendiente de la gráfica de Arrhenius de la constante de velocidad concerniente a la abstracción es mucho menor que la determinada a partir de la constante de velocidad parcial de los canales de adición; es decir, la  $E_a$  relativa a al canal  $H_{al}^{ep}$  es mayor –o menos negativa– que las correspondientes a las adiciones  $\alpha_{[1]}$  e Ind. (cara  $H_{al}$ ) a los carbonos insaturados.



**Figura 6.23.** Gráfica de Arrhenius de la reacción global del 3-buten-2-ol con el radical OH, en fase gas, así como de la trayectoria de adición  $\alpha_{[1]}$  y de abstracción  $H_{al}^{ep}$ , estudiadas al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ en el intervalo de 270–330 K.

La ecuación general de Arrhenius para la constante de velocidad global calculada puede expresarse como:

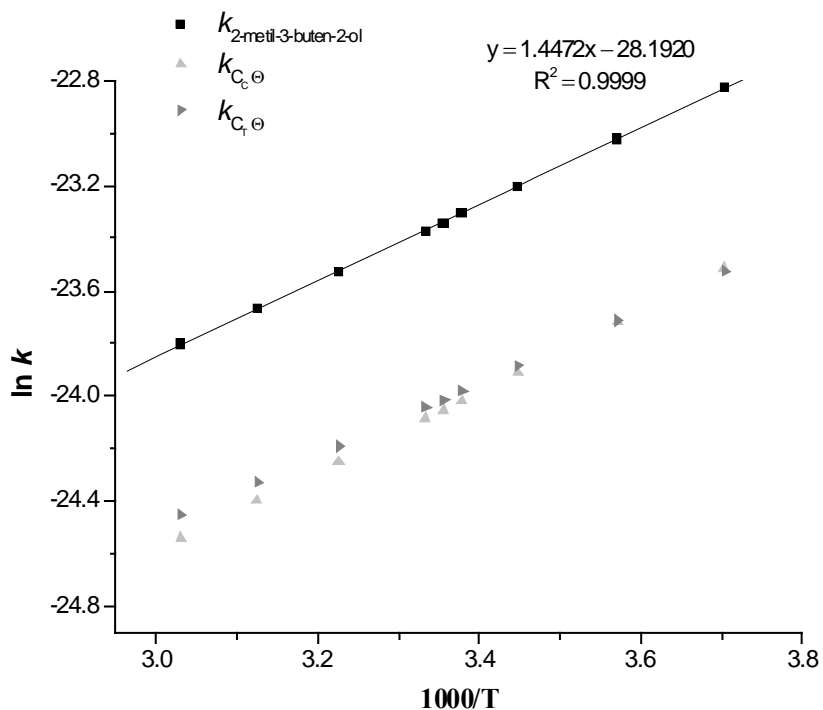
$$k_{CCSD(T)//BHandHLYP}^{3\text{-buten-2-ol}} = 9.57 \times 10^{-13} e^{1105/T} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

donde  $A = 9.57 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , y  $E_a/R = -1105 \text{ K}$

Conforme a esta ecuación, para la reacción del 3B2O con el radical hidroxilo en fase gas, al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, la energía de activación de Arrhenius es  $-2.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Únicamente la determinación experimental de los parámetros de Arrhenius –dependencia respecto de la temperatura– para esta reacción dará luz a la precisión de estos resultados. Sin embargo, con base en los resultados presentados en este estudio para el alcohol alílico, y teniendo en cuenta tanto la semejanza para sendos alcoholes insaturados tanto de la constante de velocidad determinada experimentalmente como del mecanismo bajo el cual este parámetro cinético puede

estudiarse con precisión química, se puede esperar que la metodología computacional implementada reproduzca el valor negativo de la energía de activación esperada para el 3B2O con una sobreestimación de alrededor de 1 kcal mol<sup>-1</sup> (en el mismo sentido, para el factor pre-exponencial se espera que el valor calculado sea, aproximadamente, un orden de magnitud menor que el determinado experimentalmente).

En la Figura 6.24 se muestran las gráficas de Arrhenius, en el intervalo de temperatura de 270–330 K, de la constante de velocidad global calculada para la reacción del MBO232 con el radical hidroxilo en fase gas, y de la constante de velocidad parcial de las dos trayectorias de adición  $\Theta$  que constituyen su mecanismo (una para cada carbono insaturado, y en la que su respectivo estado de transición, dada su geometría, se considera doblemente degenerado para dar cuenta de la adición equivalente por una u otra cara del enlace doble). Las tres exhiben prácticamente la misma dependencia respecto de la temperatura, así como una energía de activación negativa.



**Figura 6.24.** Gráfica de Arrhenius de la reacción global del 2-metil-3-buten-2-ol con el radical OH en fase gas, así como de las dos trayectorias de adición  $\Theta$  que constituyen su mecanismo (para el  $C_c$  y el  $C_T$ ), estudiadas al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ.

La ecuación general de Arrhenius para la constante de velocidad global calculada puede expresarse como:

$$k_{\text{CCSD(T)//BHandHLYP}}^{2\text{-metil-3-buten-2-ol}} = 5.71 \times 10^{-13} e^{1447/T} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

donde  $A = 5.71 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , y  $E_a/R = -1447 \text{ K}$ .

Así, se puede establecer que para la reacción del MBO232 con el radical hidroxilo en fase gas, al nivel de teoría UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ, la energía de activación de Arrhenius es  $-2.88 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Hay dos valores disponibles para este parámetro cinético, aunque uno de ellos, el determinado por Baasandorj *et al.*<sup>67</sup>, corresponde a la constante de velocidad termolecular a muy bajas presiones (menores a 5 Torr) y altas temperaturas (mayores a 340 K); bajo estas condiciones, la constante de velocidad bimolecular de esta reacción (y la de otras moléculas insaturadas con el radical hidroxilo)<sup>114</sup> experimenta una disminución más rápida que la predicha a partir de la extrapolación de los datos a temperaturas menores, debido a la disociación del aducto de adición.

Entonces, para que los aductos de adición se formen realmente, es decir, para conservar tanto la energía como el momentum, después de que la colisión bimolecular inicial del MBO232 y el radical hidroxilo da lugar a un intermediario de reacción energéticamente excitado, es necesario una segunda reacción bimolecular con una molécula de  $\text{O}_2$ , a la cual se transfiere la energía en exceso (mecanismo Lindemann-Hinshelwood). Evidentemente, este resultado no tiene trascendencia en este estudio.

El otro valor corresponde al trabajo de Rudich *et al.*<sup>64</sup>, de  $-1.20 \pm 0.10 \text{ kcal mol}^{-1}$ , determinado en el intervalo de temperatura de 250–320 K, y ~~ánu~~ a presión aproximadamente 100 Torr, aunque algunos resultados se verifican alrededor de 300 Torr. De esta manera, debe anotarse que la metodología computacional implementada reproduce el valor negativo de la energía de activación observada experimentalmente para el MBO232, pero sobreestima este parámetro por  $1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , comportamiento similar al observado con el mismo método para el alcohol alílico en este estudio, y para otros compuestos insaturados estudiados a diferentes niveles de teoría.<sup>74,84,93,106,115</sup> Para el factor pre-exponencial, Rudich *et al.*<sup>64</sup> reportan un valor de  $8.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , de tal manera que el valor calculado es menor por aproximadamente un orden de magnitud.



Finalmente, tanto para el MBO232 como para el alcohol alílico (para los cuales hay disponible información experimental de la velocidad de su reacción con el radical hidroxilo a diferentes temperaturas), las energías de activación negativas observadas experimentalmente son consistentes con las aparentemente negativas entalpías de activación calculadas, y no con una posible dependencia negativa del factor pre-exponencial respecto de la temperatura, lo cual coincide con la propuesta mecanística de Singleton y Cvetanovic.<sup>81</sup>

## 7. CONCLUSIONES

El método UCCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ da una descripción excelente de los perfiles de reacción y cinética de las reacciones, en fase gas, del radical hidroxilo con los alcoholes insaturados considerados en este trabajo: el alcohol alílico, el 3-buten-2-ol y el 2-metil-3-buten-2-ol.

El mecanismo específico de estas reacciones procede principalmente a través de la adición del radical hidroxilo al enlace doble, proceso que es regioselectivo hacia el carbono central en el caso del alcohol alílico y el 3-buten-2-ol (80 y 75% del proceso de adición, respectivamente), pero no para el 2-metil-3-buten-2-ol, cuyos carbonos insaturados presentan una reactividad equivalente.

La eficacia de la estrategia metodológica implementada para elucidar el mecanismo detallado de estos sistemas reactivos, está supeditada a modelar los puentes de hidrógeno que se forman entre el grupo OH del alcohol y el radical hidroxilo, específicamente con una configuración  $O_{\text{radical}} \cdots H_{\text{gpo. OH}} \cdots O_{\text{H}}^{\text{(alcohol)}}$ , los cuales actúan como factor de estabilización dinámico en los estados de transición propios de las trayectorias de adición y, consecuentemente, influyen en la regioselectividad y proporción de productos de estas reacciones. Si estas interacciones intermoleculares no se tienen en cuenta en las estructuras de transición, no hay correspondencia de los resultados de los cálculos químico-cuánticos con los datos experimentales.

Para describir con precisión la cinética de la reacción del alcohol alílico y el 3-buten-2-ol, debe considerarse al equilibrio entre conformeros como un paso efectivo dentro de su mecanismo, en el cual también es importante la abstracción de hidrógeno alílico (5 y 20% de la proporción de productos total, respectivamente).

Los canales de reacción paralelos, definidos específicamente para cada uno de los tres alcoholes insaturados, presentan una dependencia negativa respecto de la temperatura, lo cual significa que la correspondiente constante de velocidad global disminuye conforme aumenta la temperatura, sin que la proporción de productos cambie significativamente en el intervalo de temperatura de 270–330 K. Por otro lado, las ~~íntales~~ <sup>energías</sup> activación aparentemente negativas de los estados de transición involucrados en estos canales de reacción, se pueden explicar a partir de la formación de complejos pre-reactivos débilmente

enlazados a través de puentes de hidrógeno entre el grupo OH del alcohol y el radical hidroxilo, lo cual coincide con el mecanismo propuesto Singleton y Cvetanovic.<sup>81</sup>

Debido a que, durante las horas de sol del día, el principal proceso de degradación troposférica de los alcoholes insaturados es su reacción con radicales hidroxilo,<sup>28</sup> la información mecanística y cinética presentada en este trabajo es relevante para entender detalladamente la química troposférica de estos compuestos y su destino posterior. Así, se espera que este trabajo teórico contribuya a decidir y actuar en la dirección correcta para prevenir un mayor daño a nuestra atmósfera.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. Frederick, J. *Principles of Atmospheric Science*; Jones & Bartlett Publishers: Boston, 2008.
2. Atkinson, R.; Arey, J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4605.
3. Guenther, A.; Geron, C.; Pierce, T.; Lamb, B.; Harley, O.; Fall, R. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2205.
4. Atkinson, R.; Arey, J. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, S197.
5. Brasseur, G. P.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. *Atmospheric Chemistry and Global Change*; Oxford University Press: New York, 1999.
6. Calvert, J. G.; Atkinson, R.; Becker, K. H.; Kamens, R. M.; Seinfeld, J. H.; Wallington, T. J.; Yarwood, G. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*; Oxford University Press: New York, 2002.
7. Atkinson, R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26*, 215.
8. Chameides, W. L.; Lindsay, R. L.; Richardson, J.; Kiang, C. S. *Science* **1988**, *241*, 1473.
9. Pfrang, C.; King, M. D.; Braeckvelt, M.; Canosa-Mas, C. E.; Wayne, R. P. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 3018.
10. Wesley, M. L.; Hicks, B. B. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2261.
11. Atkinson, R. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2063.
12. Atkinson, R. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 8468.
13. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr., J. R. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*; Academic Press: San Diego, CA, 2000.
14. Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres: An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and their Satellites*; Oxford University Press: New York, 2000.
15. Jenkin, M.; Saunders, S. M.; Pilling, M. J.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 81.
16. Mellouki, A.; Le Bras, G.; Sidebottom, H. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 5077.
17. Carter, W. P.; Atkinson R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28*, 497.
18. Singh, H. B.; Chen, Y.; Standt, A.; Jacob, D. J.; Blake, D. R.; Heikes, B.; Snow, J. *Nature* **2001**, *410*, 1078.

19. Atkinson R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2004**, *4*, 1461.
20. Atkinson R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2005**, *5*, 6295.
21. Kirstine, W.; Galbally, I. E.; Hooper, M. A., 2002. In: Conference Proceedings of the 16th International Clean Air and Environment Conference, Christchurch, NZ, pp. 433-438
22. Singh, H. B.; O'Hara, D.; Herlth, D.; Satche, W.; Blake, D. R.; Bradshaw, J. D.; Kanakidou, M.; Crutzen, P. *J. Geophys. Res.* **1994**, *99*, 1805.
23. Singh, H. B.; Kanakidou, M.; Crutzen, P.; Jacon, D. J. *Nature* **1995**, *378*, 50.
24. Jaeglé, L.; Jacob, D. J.; Brune, W. H.; Wennberg, P. O. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 469.
25. Jacob, D. J.; Field, B. D.; Jin, E. M.; Bey, I.; Li, Q.; Logan, J. A.; Yantosca, R. M. *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, 1029.
26. Hobbs, P. B. *Introduction to Atmospheric Chemistry*; Cambridge University Press: Cambridge, 2000.
27. Visconti, G. *Fundamentals of Physics and Chemistry of the Atmosphere*; Springer: London, 2001.
28. Koppmann, R. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*; Wiley-Blackwell: London, 2007.
29. IUPAC; <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
30. NASA Panel for Data Evaluation; <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/index.html>
31. Atkinson, R. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2003**, *3*, 4183.
32. Calvert, J. G.; Atkinson, R.; Kerr, J. A.; Madronich, S.; Moortgat, G. K.; Wallington T. J.; Yarwood, G. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes*; Oxford University Press: New York, 2000.
33. Kwok, E. S. C.; Atkinson, R.; *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1685.
34. Cuevas, G.; Cortés, F. *Introducción a la Química Computacional*; Fondo de Cultura Económica: México, 2003.
35. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons: New York. 1999.
36. Grosjean, D. *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 433.

37. Goldan, P. D.; Kuster, W. C.; Fehsenfeld, F. C.; Montzka, S. A. *Geophys. Res. Lett.* **1993**, *20*, 1039.
38. Harley, P.; Fridd-Stroud, V.; Greenberg, A.; Vasconcellos, P. *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 25479.
39. Guenther, A.; Geron, C.; Pierce, T.; Lamb, B.; Harley, P.; Fall, R. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2205
40. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol. 1, Large Production and Priority Pollutants; Howard, P. H., Ed.; Lewis Publishers: Chelsea, MI, 1989.
41. Grosjean, D.; Grosjean, E.; Williams L. E. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2478.
42. Papagni, C.; Arey, J.; Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, *33*, 142.
43. Noda, J.; Nyman, G.; Langer, S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 945.
44. Rodríguez, A.; Rodríguez, D.; Soto, A.; Notario, A.; Aranda, A.; Díaz-de-Mera, Y.; Bravo, I. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 4693.
45. Cometto, P. M.; Dalmaso, P. R.; Taccone, R. A.; Lane, S. I.; Oussar, F.; Daële, V.; Mellouki, A.; Le Bras, G. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4444.
46. Lee, A.; Goldstein, A. H.; Keywood, M. D.; Gao, S.; Varutbangkul, V.; Bahreini, R.; Ng, N. L.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *J. Geophys. Res.* **2006**, *111*, 7302.
47. Fantechi, G.; Jensen, N. R.; Hjorth, J.; Peeters, J. *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 3547.
48. Ferronato, C.; Orlando, J. J.; Tyndal, G. S.; *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 25579.
49. Alvarado, A.; Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2893.
50. Noda, J.; Hallquist, M.; Langer, S.; Ljungstrom, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2555.
51. Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Ceazan, N. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3564.
52. Carrasco, N.; Doussin, J. F.; Picquet-Varrault, B.; Carlier, P. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 2011.
53. Carrasco, N.; Doussin, J. F.; O'Connor, M.; Wenger, J. C.; Picquet-Varrault, B.; Durand-Jolibois, R.; Carlier, P. *J. Atmos. Chem.* **2007**, *56*, 33.
54. Summers, M. E.; Conway, R. R.; Siskind, D. E.; Stevens, M. H.; Offermann, D.; Riese, M.; Preusse, P.; Strobel D. F.; Russell III, J. M. *Science* **1997**, *277*, 1967.

55. Wennenber, P. O.; Hanisco, T. F.; Jaeglé, L. Jacob, D. J.; Hintsä, E. J.; Lazendorf, E. J.; Anderson, J. G.; Gao, S.; Keim, E. R.; Donnelly, S. G.; Del Negro, L. A.; Fahey, D. W.; Mckeen, S. A.; Salawitch, R. J.; Webster, C. R.; May, R. D.; Herman, R. L.; Porffitt, M. H.; Margitan, J. J.; Atlas, E. L.; Schauffler, S. M.; Flocke, F.; McElroy, C. T.; Bui, T. P. *Science* **1998**, *279*, 49.
56. Montzka, S. A.; Spivakovsky, C. M.; Butler, J. H.; Elkins, J. W.; Lock, L. T.; Mondeel, D. J. *Science* **2000**, *288*, 500.
57. Kanaya, Y.; Sadanaga, Y.; Matsumoto, J.; Sharma, U. K.; Hirokawa, J.; Kajii, Y.; Akimoto, H. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2000**, *105*, 24205.
58. Prinn, R. G.; Huang, J.; Weiss, R. F.; Cunnold, D. M.; Fraser, P. J.; Simmonds, P. G.; McCulloch, A.; Harth, C.; Salameh, P.; O'Doherty, S.; Wang, R. H. J.; Porter, L.; Miller, B. R. *Science* **2001**, *292*, 1882.
59. Tan, D.; Faloon, I.; Simpas, J. B.; Brune, W.; Shepson, P. B.; Couch, T. L.; Sumner, A. L.; Carroll, M. A.; Thornberry, T.; Apel, E.; Riemer, D.; Stockwell, W. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2001**, *106*, 24407.
60. Di Carlo, P.; Brune, W. H.; Martínez, M.; Harder, H.; Leshner, R.; Ren, X.; Thornberry, T.; Carroll, M. A.; Young, V.; Shepson, P. B.; Riemer, D.; Apel, E.; Campbell, C. *Science* **2004**, *304*, 722.
61. Upadhyaya, H. P.; Kumar, A.; Naik, P. D.; Sapre, A. V.; Mittal, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 279.
62. Holloway, A. L.; Treacy, J.; Sidebottom, H.; Mellouki, A.; Daële, V.; Le Bras, G.; Barnes, I. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2005**, *176*, 183.
63. Le Person, A.; Solignac, G.; Oussar, F.; Daële, V.; Mellouki, A.; Winterhalter, R.; Moortgat, G. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7619.
64. Rudich, Y.; Talukdar, R.; Burkholder, J. B.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12188.
65. Fantechi, G.; Jensen, N. R.; Hjorth, J.; Peeters, J. *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 589.
66. Imamura, T.; Iida, Y.; Obi, K.; Nagatani, I.; Nakagawa, K.; Patroescu-Klotz, I.; Hatakeyama, S. *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 379.
67. Baasandorj, M.; Stevens, P. S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 640.
68. Kesselmeier, J.; Staudt, M. J. *Atmos. Chem.* **1999**, *33*, 23.

69. Schade, G.; Goldstein, A. H.; Gray, D. W.; Lerdae, M. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 3535.
70. Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Bracchetti, A.; Frattoni, M. *Environ. Monitor. Assess.* **1994**, *31*, 211.
71. Seakins, P. W. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C: Phys. Chem.* **2007**, *103*, 173.
72. Butkovskaya, N. I.; Kukui, A.; Le Bras, G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1160.
73. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Vivier-Bunge, A. *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 481.
74. Álvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N.; Vivier-Bunge, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3715.
75. Izsák, R.; Szori, M.; Knowles, P. J.; Viskolcz, B. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2313.
76. Martin, J. M. L.; de Oliveira, G. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1843.
77. Friesner, R. A. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102*, 6648.
78. Fernández-Ramos, A.; Miller, J. A.; Klippenstein, S. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4518.
79. Thomas, J. R.; Deeleeuw, B. J.; Vacek, G.; Crawford, T. D.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 403| Guner, V.; Khuong, K. S.; Leach, A. G.; Lee, P. S.; Bartberger, M. D.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11445| Stanton, J. F.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7029| Gauss, J.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2574.
80. Truhlar, D. G.; Hase, W. L.; Hynes, J. T. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2664| Truhlar, D. G.; Garret, B. C.; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12771.
81. Singleton, D. L.; Cvetanovic, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6812.
82. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, R. *Advances in Quantum Chemistry, Vol. 55*, Chapter 12, Goodsite, M. E.; Johnson, M. S.; Editors. Elsevier: Amsterdam, 2008.
83. Francisco-Márquez, M.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Vivier-Bunge, A. *Chem. Phys.* **2008**, *344*, 273| Bravo-Pérez, G.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Cruz-Torres, A. *Chem. Phys.* **2005**, *310*, 213.
84. Francisco-Márquez, M.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Vivier-Bunge, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1392| Francisco-Márquez, M.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Vivier-Bunge, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2237.
85. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908.
86. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.
87. Galano, A.; Ruiz-Suárez, L. G.; Vivier-Bunge, A. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *121*, 219.
88. Alvarez-Idaboy, J. R.; Reyes, L.; Mora-Diez, N. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3682.



89. Vega-Rodríguez, A.; Alvarez-Idaboy, J. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7649.
90. Tokmakov, I. V.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11309.
91. Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Bravo-Pérez, G.; Ruiz-Santoyo, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8387| Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Ruiz-Santoyo, M. E.; Vivier-Bunge, A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 169| Galano, A.; Cruz-Torres, A.; Alvarez-Idaboy, J. R. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1917.
92. Espinosa-García, G.; Corchado, J. C. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8613.
93. Szori, M.; Fittschen, C.; Csizmadia, I. G.; Viskolcz, B. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1575.
94. Greenwald, E. E.; North, S. W.; Georgievskii, Y.; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5582.
95. Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822| Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532.
96. Uc, V. H.; Álvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Vivier-Bunge, A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7608.
97. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Ruiz-Santoyo, M. E. *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 1379| Baeza-Romero, M. T.; Glowacki, D. R.; Blitz, M. A.; Herad, D. E.; Pilling, M. J.; Rickard, A. R.; Seakins, P. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4114.
98. Gruber-Stadler, M.; Mühlhäuser, M.; Sellevåg, S. R.; Nielsen, C. J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9.
99. Zhao, J.; Zhang, R. *Advances in Quantum Chemistry, Vol. 55*, Chapter 10, Goodsite, M. E.; Johnson, M. S.; Editors. Elsevier: Amsterdam, 2008.
100. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A.

D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, (revision E.01)*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

101. González, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
102. Zhang, S.; Truong, T. N. *VKLab versión 1.0*; University of Utah, 2001.
103. Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683.
104. Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.
105. Evans, M. G.; M. Polanyi. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875.
106. Sekušak, S.; Liedl, K. R.; Sabljčić, A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1583.
107. Olivella, S.; Sole, A. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 941.
108. Kowski, K.; Lüttke, W.; Rademacher, P. *J. Mol. Struct.* **2001**, *567-568*, 231.
109. Harmony, M. D. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7522.
110. Peterson, K. A.; Dunning, T. H. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6280| Chuang Y.-Y.; Coitio, E. L.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 446.
111. Perry, R. A.; Atkinson, R.; Pitts, J. N. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 296| Tully, F. P.; Ravishankara, A. R.; Thompson, R. L.; Nocolch, J. M.; Shah, R. C.; Kreutter, N. M.; Wine, P. H. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2262.
112. Spaulding, R.; Charles, M. J.; Tuazon, E. C.; Lashley, M. *J. Am. Soc. Mass Spect.* **2002**, *12*, 530.
113. Reisen, F.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R.; Arey, J. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4664.
114. Chuong, B.; Stevens P. S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5230| Chuong, B.; Davis, M.; Edwards, M.; Stevens P. S. *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, *34*, 300| Chuong, B.; Stevens P. S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2185.
115. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 322.

## APÉNDICE A: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los métodos de cálculo mecánico-cuánticos más empleados en química suelen dividirse en dos grandes grupos, en función a que empleen o no parámetros empíricos en sus algoritmos. Los primeros son los conocidos como métodos semiempíricos y los segundos como *ab initio* o a primeros principios. Esta nomenclatura puede considerarse no muy rigurosa, ya que en todos los métodos se emplean aproximaciones, pues, si bien el desarrollo del poder de cómputo permite obtener en la actualidad soluciones cada vez más precisas de la ecuación de Schrödinger para sistemas multielectrónicos, todavía no es posible obtener soluciones exactas.

La división en semiempíricos y *ab initio*, en el caso concreto de los métodos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), es un asunto que genera polémica, independientemente en qué grupo se les clasifique, y si bien emplean parámetros empíricos para el cálculo de los potenciales de correlación e intercambio, todas las integrales electrónicas se calculan sin emplear parámetros. Es por eso que en este trabajo no se pretende incluirlos ni en un grupo ni en otro.

### A.1. Métodos Hartree–Fock de campo auto-consistente.<sup>A1</sup>

Para el átomo de hidrógeno se conoce la función de onda exacta; sin embargo, para átomos con un mayor número atómico, la mejor aproximación para encontrar una buena función de onda yace en calcular primero una función de onda aproximada usando el método Hartree–Fock, el cual es la base para el uso de orbitales atómicos y moleculares en sistemas multielectrónicos.

Todos los procedimientos de solución de la ecuación de Schrödinger que se utilizan en este trabajo tienen fundamento en el método no relativista de Hartree-Fock para estados estacionarios,<sup>A2</sup> dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer y de la teoría del campo auto-consistente (SCF, por sus siglas en inglés) desarrollada por Hartree y perfeccionada luego por Slater y Gaunt.<sup>A3</sup> Este modelo tiene un formalismo que depende de cómo se considere la ocupación de cada orbital espacial. Se considera un sistema de capa cerrada, cuando el número de ocupación de los orbitales es siempre igual a dos y se emplean funciones espaciales idénticas para cada par de electrones con espines opuestos; a éste se le

denomina modelo de Hartree-Fock Restringido (RHF, por sus siglas en inglés). Cuando cada electrón es descrito por su propio espín-orbital es conocido como modelos Hartree-Fock No Restringido (UHF, por sus siglas en inglés).

El modelo RHF proporciona una función de onda que es función propia de los operadores de espín  $\hat{S}_z$  y  $\hat{S}^2$ . Sin embargo, al no tomar en cuenta la correlación electrónica entre electrones en igual orbital espacial y con diferente espín, puede dar errores en la energía que en muchos casos son del mismo orden de las diferencias energéticas que se busca estudiar o predecir. Por este motivo, no predice correctamente las disociaciones de moléculas en átomos neutros.

El modelo UHF proporciona energías más bajas que las RHF debido a su mayor flexibilidad en la función de onda, ya que los pares electrónicos de espines opuestos, que ocuparían el mismo orbital en el modelo restringido, aquí son descritos por funciones espaciales diferentes, apareciendo automáticamente la interacción con el campo promedio del electrón de espín opuesto en el mismo orbital espacial. Sin embargo, mediante este modelo hay aún componentes importantes de la energía de correlación que no se tienen en cuenta, y tienen el inconveniente de que su función de onda no es función propia de los operadores  $\hat{S}_z$  y  $\hat{S}^2$  cuando el sistema presenta números impares de electrones de uno y otro espín, lo cual provoca la descripción inadecuada de los orbitales moleculares “completos” y se refleja en valores propios de  $\hat{S}^2$  lejanos del conveniente.<sup>A4</sup>

#### A.1.1. Modelo de Hartree-Fock Restringido (RHF).

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

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

donde cada  $r_i$  son las coordenadas del  $i$ -ésimo electrón y la función de onda se representa como un determinante de Slater compuesto por los espín-orbitales de cada electrón.<sup>A3</sup>

Entonces, el operador Hamiltoniano es:

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

donde  $N$  es el número de electrones y  $M$  el número de núcleos. El primer término de la suma contiene los operadores de energía cinética para  $N$  electrones y la energía potencial para la atracción entre los electrones y los núcleos de carga  $Z_{\alpha}e$ ; para un átomo neutro  $Z = N$ . El segundo término de la suma es la energía potencial debida a las repulsiones interelectrónicas. El último término corresponde a la repulsión internuclear y se considera constante dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, sumándose su valor a la energía electrónica para obtener la energía total electrónica. De esta manera, el Hamiltoniano correspondiente a la energía electrónica es:

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

y se conoce como Hamiltoniano electrónico.

Debido al término de repulsiones interelectrónicas, la ecuación de Schrödinger no se puede separar en  $n$  ecuaciones hidrogenoides mono-electrónicas. Sin embargo, si se desprecian estas repulsiones, se puede obtener una función de onda hidrogenoide del tipo:

$$\psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n)$$

Esta se puede usar como función de onda y se asume que en cada uno de estos orbitales hay dos electrones con funciones de espín diferentes (producto Hartree). Estas funciones son mejoradas previamente usando cargas nucleares efectivas.

$$\psi(1,2,3, \dots, n) = \psi_1(1)\psi_1(2)\psi_2(3)\psi_2(4) \cdots \psi_{n/2}(n-1)\psi_{n/2}(n)$$

Sin embargo, los resultados obtenidos por éste método no son lo suficientemente buenos. Por tanto, se puede usar una función de onda variacional de la misma forma pero sin ninguna restricción.

$$\Phi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \phi_1) s_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots s_n(r_n, \theta_n, \phi_n)$$

Se trata ahora, no de variar ciertos parámetros de la función, sino la función en sí, de forma que minimice la integral variacional. La única condición que se mantendrá será que sea el producto de una función radial y una angular. Para resolver, de cierta manera, el problema de la repulsión electrónica, el método Hartree, calcula la repulsión de un electrón con el promedio de otro, lo que es equivalente a considerar el segundo electrón fijo.

Haciendo esto, se tiene un potencial mono-electrónico que en principio depende de las tres coordenadas.

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi}$$

Esto permite plantear una ecuación de Schrödinger mono-electrónica:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_i t_1(1)$$

y conocer la energía aproximada del electrón 1, de tal manera que es posible mejorar su función de onda con respecto a la función de prueba. Esto mismo se hace para el resto de los electrones que forman el sistema. Una vez resueltas las  $n$  ecuaciones de Schrödinger mono-electrónicas se tienen  $n$  funciones de onda mejoradas y, se empieza de nuevo con el electrón 1, se comparan las energías y las funciones de onda con las anteriores y se repite hasta que no haya cambio entre dos iteraciones. Por esto se denomina método de campo auto-consistente.

La energía total se calcula como:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{e'^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j$$

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} J_{ij}$$

Fock y Slater propusieron utilizar el determinante de Slater como función de onda en el método de Hartree, para incluir aspectos como, la indistinguibilidad de las partículas y el principio de antisimetría de Pauli. Esto hace que se tengan diferentes tratamientos para los sistemas de capa cerrada y los de capa abierta.

En esencia, la diferencia entre el método de Hartree y el de Hartree-Fock es que en este último en las ecuaciones mono-electrónicas se usa el operador de Fock, que incluye la integral de intercambio:

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

En todo sistema de capa cerrada, los orbitales restringidos de espín están forzados a presentar idénticas funciones espaciales dentro de las funciones  $\alpha$  y  $\beta$ , por lo que cada par de electrones con diferente espín, en un mismo orbital espacial, tienen la misma energía.

Esto es consecuencia de que el operador Hamiltoniano no depende de las variables de espín, lo cual hace posible el trabajar con orbitales espaciales en lugar de con espín-orbitales. Consecuentemente, las sumatorias empleadas tienen límite superior a  $N/2$  que es el número de diferentes orbitales espaciales ocupados.

Los orbitales que minimizan la energía se obtienen variacionalmente, dentro de las condiciones de normalización, empleando el funcional

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr_1 dr_2 \cdots dr_N$$

de manera que la energía se puede expresar como:

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

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

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

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

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

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

Las condiciones para optimizar la función de onda según el principio variacional, fueron deducidas por J. C. Slater<sup>A5</sup> y V. Fock<sup>A2</sup> independientemente, y a partir de éstas se obtienen  $N$  ecuaciones integro-diferenciales acopladas de la forma:

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

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

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

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

numéricamente. Para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock de manera analítica Roothaan<sup>A6</sup> introdujo un procedimiento que consiste en expresar los orbitales como combinación lineal de un conjunto de funciones  $\varphi$  conocidas:

$$\phi_i = \sum_{v=1}^k C_{vi} \varphi_v$$

de este modo, las ecuaciones integro-diferenciales se convierten en un conjunto de ecuaciones algebraicas:

$$\hat{F}(1) \sum_{v=1}^k C_{vi} \varphi_v = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k C_{vi} \varphi_v$$

que pueden ser escritas matricialmente como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

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

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

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

**E** es la matriz de las energías orbitales  $\varepsilon_i$ .

Si se pudiera emplear un conjunto de funciones infinito o completo, la expansión sería exacta, pero computacionalmente siempre se debe emplear un conjunto incompleto, lo que provoca que la selección de la base condiciona la calidad de los resultados, que en general a nivel Hartree-Fock no son buenos aún con bases grandes. Obviamente, y este comentario aplica a todos los métodos, mientras más amplia es la base uno esperaría que los resultados fuesen mejores, sin embargo, la selección de la base adecuada para cada sistema y con cada método de cálculo, se convierte en sí misma en un problema de investigación particular.

Para resolver la forma matricial de las ecuaciones integro-diferenciales, es necesario llevar a cabo un proceso iterativo, pues  $\hat{F}$  depende de los coeficientes. Para ello, se realiza una ortogonalización de la base que da pie a su solución como un problema de valores y vectores propios:

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\mathbf{E}$$



Para resolver este sistema de ecuaciones, se parte de unos coeficientes de prueba con los que se construye una primera matriz de densidad (**P**), de elementos:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{N/2} C_{\mu i} C_{\nu i}$$

y con ella y las integrales mono y bi-electrónicas se calcula **F'**, la cual se diagonaliza para obtener **C'** y **E**. A partir de **C'** se obtiene **C** y con esta última se calcula una nueva matriz de densidad, se determina si el proceso ha convergido o no, y de ser necesario se repite el proceso hasta al auto-consistencia de los coeficientes o de la matriz de densidad o de la energía, pero como esta converge más rápidamente, en la práctica se emplean preferentemente los dos primeros parámetros. Computacionalmente, este es el llamado procedimiento auto-consistente (SCF) antes mencionado.

#### A.1.2 Modelos de Hartree-Fock Restringido de Capa abierta (ROHF) y de Hartree-Fock No Restringido (UHF).

Como se ha descrito anteriormente, la aproximación RHF no es suficientemente general, ya que no todas las moléculas, y ni siquiera todos los estados de moléculas con número par de electrones, pueden describirse mediante pares de electrones en orbitales restringidos. Para tratar sistemas de capa abierta existen dos aproximaciones dentro del modelo Hartree-Fock: la ROHF y la UHF. En la primera, cada par de electrones se describe por orbitales espaciales idénticos, tratándose como de capa abierta solamente los electrones desapareados. La ventaja de este procedimiento es que los orbitales así obtenidos son funciones propias de los operadores  $\hat{S}_z$  y  $\hat{S}^2$ , la desventaja radica en que la energía aumenta debido a que se fuerza a parte de los electrones a ocupar por pares los orbitales, y además la ecuaciones espaciales que definen los orbitales ROHF son más complejas que las UHF.

En el modelo UHF los electrones con espín  $\alpha$  son descritos por un conjunto de orbitales espaciales  $\{\phi_j^\alpha\}$  con  $j = 1, 2, \dots, k$ , y los electrones con espín  $\beta$  con un conjunto  $\{\phi_j^\beta\}$  con  $j = 1, 2, \dots, k'$ . Como estos dos conjuntos de orbitales siempre son diferentes cuando se trata de un sistema de capa abierta, sus energías también pueden serlo y, consecuentemente, se debe emplear dos conjuntos de ecuaciones:

$$\hat{F}^\alpha \phi_j^\alpha = \varepsilon_j^\alpha \phi_j^\alpha \qquad \hat{F}^\beta \phi_j^\beta = \varepsilon_j^\beta \phi_j^\beta$$

donde  $\hat{F}^\alpha$  y  $\hat{F}^\beta$  incluyen la energía cinética, de atracción nuclear y el potencial efectivo para los electrones de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente. En este caso, los potenciales efectivos incluyen las interacciones de Coulomb con los otros electrones que forman el sistema, y las de intercambio solamente con aquellos de igual espín que el que se considera.

Para resolver estas últimas ecuaciones, Pople, Nesbet y Berthier<sup>A7</sup> propusieron desarrollar los orbitales UHF en términos de un conjunto de funciones base, es decir, se trata de un procedimiento análogo al desarrollado por Roothaan para el modelo RHF.

$$\phi_i^\alpha = \sum_{v=1}^k C_{vi}^\alpha \phi_v$$

$$\phi_i^\beta = \sum_{v=1}^k C_{vi}^\beta \phi_v$$

De esta manera, las ecuaciones integro-diferenciales se convierten en dos conjuntos de ecuaciones algebraicas:

$$\hat{F}^\alpha(1) \sum_{v=1}^k c_{vi}^\alpha \phi_v(1) = \varepsilon_i^\alpha(1) \sum_{v=1}^k c_{vi}^\alpha \phi_v(1)$$

$$\hat{F}^\beta(1) \sum_{v=1}^k c_{vi}^\beta \phi_v(1) = \varepsilon_i^\beta(1) \sum_{v=1}^k c_{vi}^\beta \phi_v(1)$$

que pueden escribirse en forma matricial como:

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \mathbf{E}^\alpha$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \mathbf{E}^\beta$$

donde  $\mathbf{F}^\alpha$  y  $\mathbf{F}^\beta$  son las matrices de Fock, de elementos:

$$F_{\mu\nu}^\alpha = \int \phi_\mu^*(1) \hat{F}^\alpha(1) \phi_\nu(1) dr_1, \text{ y}$$

$$F_{\mu\nu}^\beta = \int \phi_\mu^*(1) \hat{F}^\beta(1) \phi_\nu(1) dr_1, \text{ respectivamente;}$$

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

$\mathbf{C}^\alpha$  y  $\mathbf{C}^\beta$  son las matrices de los coeficiente de expansión de  $\phi_i^\alpha$  y  $\phi_i^\beta$ , respectivamente;

$\mathbf{E}^\alpha$  y  $\mathbf{E}^\beta$  son las matrices diagonales de las energías orbitales  $\varepsilon_i^\alpha$  y  $\varepsilon_i^\beta$ .

El procedimiento para resolver estas ecuaciones matriciales es esencialmente idéntico al empleado para resolver las ecuaciones de Roothaan. Las soluciones SCF de las ecuaciones

correspondientes a electrones con espín  $\alpha$  y las correspondientes a electrones  $\beta$ , tienen que ser resueltas simultáneamente debido al acoplamiento entre ambas, consecuencia del término de interacción coulombica de los operadores de Fock.

Cuando el número de electrones  $\alpha$  coincide con el número de electrones  $\beta$ , una solución restringida de las ecuaciones de Roothaan es también solución de las ecuaciones no restringidas de Pople-Nesbet-Berthier. Esto ocurre siempre que los coeficientes de partida sean iguales para ambos conjuntos de electrones. La solución no restringida, que es siempre posible, aun para sistema con número par de electrones, dará valores más bajos para las energías orbitales, y se obtiene siempre que los coeficientes de partida correspondientes a los orbitales  $\alpha$  sean diferentes de los correspondientes a los orbitales  $\beta$ . Esto significa que cuando existen dos posibles soluciones (una restringida y una no restringida) la selección de los coeficientes de partida determinará la solución que se alcance mediante el proceso SCF.

## A.2. Métodos *ab initio*.<sup>A1</sup>

Para moléculas poliatómicas, la presencia de varios núcleos hace más pesados los cálculos mecánico-cuánticos. La función de onda electrónica para estos sistemas depende de varios parámetros: las distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros de rotación en torno a un enlace simple. Un tratamiento teórico completo de una molécula poliatómica incluye el cálculo de la función de onda electrónica para un intervalo de cada uno de estos parámetros. Las distancias y ángulos de enlace de equilibrio se obtienen como aquellos valores que minimizan la energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear.

Una aproximación para calcular las propiedades de una molécula poliatómica se hace por medio de métodos *ab initio*. Un cálculo *ab initio* usa el Hamiltoniano correcto, y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales. Un cálculo Hartree-Fock de campo auto-consistente busca el producto antisimetrizado  $\phi$ , de funciones de un electrón que minimizan  $\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$ , donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano verdadero y, por tanto, es un cálculo *ab initio*. Un cálculo de orbitales moleculares, OM, de campo auto-consistente *ab initio*, emplea la aproximación de tomar  $\Psi$  como un producto antisimetrizado de espín-orbitales de un electrón y usa una base finita y, por tanto, incompleta.

El método de funcionales de la densidad no intenta calcular la función de onda molecular, sino que calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular,  $\rho$ , y calcula la energía electrónica molecular a partir de  $\rho$ .

#### A.2.1. Método de orbitales moleculares (OM) de campo auto-consistente para moléculas poliatómicas.

El Hamiltoniano no relativista puramente electrónico para una molécula poliatómica es:

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

Si se desprecian las repulsiones interelectrónicas, la función de onda de orden cero es el producto de funciones espaciales de un electrón (orbitales moleculares). Teniendo en cuenta el espín del electrón y el principio de exclusión de Pauli, se obtiene una función de orden cero que es un producto antisimetrizado de espín-orbitales moleculares, siendo cada espín-orbital producto de un orbital molecular espacial y una función de espín.

La mejor función variacional posible que tiene la forma de un producto antisimetrizado de espín-orbitales, es la función Hartree-Fock de campo auto-consistente, sin embargo, las mejoras más allá del escenario Hartree-Fock requieren de algún método que considere la energía de correlación electrónica. Los orbitales moleculares se expresan usualmente, como combinaciones lineales de funciones de base, obteniéndose los coeficientes mediante la resolución de las ecuaciones de Roothaan. Si se usa una base suficientemente amplia, los orbitales moleculares son aproximaciones precisas a los orbitales moleculares de Hartree-Fock. Si se usa una base mínima, los orbitales moleculares son una aproximación tosca a los orbitales moleculares de Hartree-Fock, pero aún así se denominan orbitales moleculares de campo auto-consistente. El método de OM de campo auto-consistente se usa ampliamente en los cálculos de estructuras poliatómicas.

El método Hartree-Fock tiene errores en los cálculos de energías pues no considera la correlación electrónica. La energía asociada a esta se denomina energía de correlación y se define como la diferencia entre la energía real del sistema y la energía resultado de un cálculo HF. Cuando se considera la correlación electrónica dentro de un cálculo *ab-initio* se habla de métodos post Hartree-Fock. Existen varios métodos a partir de los cuales es posible calcular la energía de correlación, entre los que destacan:

- Interacción de configuraciones
- Métodos perturbativos
- Cúmulos acoplados

El segundo y el tercero de ellos, son los que ocuparán nuestra atención para los fines que persigue este proyecto.

### A.2.2. Método perturbativo Møller-Plesset (MPn).

Este método, que incluye la correlación electrónica, fue desarrollado en 1934 y se basa en asumir que las propiedades físicas de un sistema dado pueden obtenerse por perturbaciones a un sistema de referencia suficientemente próximo al de interés.<sup>A8</sup> En el caso de la solución de la ecuación de Schrödinger, el Hamiltoniano se divide en dos partes: una parte llamada de orden cero, correspondiente al sistema de referencia o no perturbado ( $\hat{H}^{(0)}$ ), y otra parte correspondiente a la perturbación ( $\hat{H}'$ ):

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

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

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

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

donde,  $g(i) = [\hat{f}(i) - \hat{K}(i)]$ , siendo  $\hat{f}(i)$  y  $\hat{K}(i)$  los operadores de Coulomb y de intercambio, respectivamente. Es por esto que este método se conoce también como extensión perturbacional de la energía de correlación.

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

$$\begin{aligned}
E_i^{(0)} &= \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \phi_i^{(0)} \rangle \\
E_i^{(1)} &= \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(0)} \rangle \\
E_i^{(2)} &= \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(1)} \rangle \\
E_i^{(3)} &= \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(2)} \rangle \\
&\vdots
\end{aligned}$$

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

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

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

Debido a su eficiencia computacional y a los buenos resultados que da para propiedades moleculares, así como a que converge en la gran mayoría de los casos, los cálculos Møller-Plesset se han convertido en el método de opción para tratar efectos de correlación electrónica en las propiedades moleculares de estado base. Los cálculos MP2 en moléculas de capa cerrada producen del 85% al 95% de la energía de correlación correspondiente al conjunto de base que se haya empleado.<sup>A9</sup>

No obstante, es conveniente señalar que este método no debe emplearse con bases de valencia dividida menores a triple  $\zeta$  ni sin funciones de polarización sobre todos los átomos, y aun con bases grandes, e incluyendo además funciones difusas, el error por truncamiento de la base es mayor que el error por truncar el tratamiento de correlación.<sup>A10</sup> Además para especies de capa abierta, las funciones de onda SCF no restringidas no son funciones propias de  $\hat{S}^2$  por lo que la contaminación de espín puede llevar a errores en los cálculos Møller-Plesset no restringidos, lo que es típico del formalismo UHF.<sup>A11</sup> Otro aspecto a tener en cuenta es que aunque, en general, los cálculos Møller-Plesset funcionan bien en las cercanías de la geometrías de equilibrio, no sucede igual si la geometría de partida es lejana a esta así como que no es aplicable a estados electrónicos excitados.<sup>A12</sup>

### A.2.3. Método de cúmulos acoplados (Coupled Cluster).

El método de cúmulos acoplados (CC) para tratar un sistema de partículas interactuantes fue introducido en torno a 1958 por Coester y Kümmel,<sup>A13</sup> en el contexto del estudio del núcleo atómico. Los cálculos CC para cálculos electrónicos moleculares fueron desarrollados por Čížek, *et al.*, Pople *et al.* y Bartlett *et al.*<sup>A14</sup> Los métodos de CC utilizan una función de onda expandida en términos de las excitaciones de los electrones de los orbitales Hartree-Fock ocupados a los orbitales vacíos o virtuales; de esta manera, la función de onda se puede expresar mediante la siguiente ecuación fundamental:

$$\psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0$$

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

$$\psi_{CC} = \left( 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \right) \Phi_0 = \Phi_0 + \hat{T} \Phi_0 + \frac{\hat{T}^2}{2} \Phi_0 + \frac{\hat{T}^3}{6} \Phi_0 + \dots$$

donde  $\psi$  es la función de onda electrónica molecular exacta no relativista del estado fundamental,  $\Phi_0$  es la función de onda Hartree-Fock normalizada del estado fundamental, el operador  $e^{\hat{T}}$  se define mediante el desarrollo en serie de Taylor y el *operador de cúmulo*  $\hat{T}$  (que no tiene ninguna relación con la energía cinética) es

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n$$

donde  $n$  es el número de electrones de la molécula; el *operador de excitación de una partícula*  $\hat{T}_1$  y el *operador de excitación de dos partículas*  $\hat{T}_2$  se definen como:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 \equiv \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a, \quad \hat{T}_2 \Phi_0 \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

donde  $\Phi_i^a$  es un determinante de Slater mono-excitado con el espín-orbital ocupado  $u_i$  sustituido por el espín-orbital virtual  $u_a$ , y  $t_i^a$  es un coeficiente numérico cuyo valor depende de  $i$  y de  $a$ , y que se determina requiriendo que se satisfaga la ecuación fundamental.  $\Phi_{ij}^{ab}$  es un determinante de Slater con los espín-orbitales  $u_i$  y  $u_j$  reemplazados por los espín-orbitales  $u_a$  y  $u_b$ , respectivamente;  $t_{ij}^{ab}$  es un coeficiente numérico. Definiciones similares son aplicables a  $\hat{T}_3, \dots, \hat{T}_n$ . Ya que no se pueden existir más de  $n$  electrones a partir de una función  $\Phi_0$ , no aparecen operadores más allá de  $\hat{T}_n$ . Los límites en las definiciones de los operadores de excitación se eligen de tal forma que se incluyan todas

las excitaciones simple, dobles, ..., sin duplicar ninguna.  $\hat{T}_1^2\Phi_0 \equiv \hat{T}_1(\hat{T}_1\Phi_0)$  contiene solamente determinantes de Slater doblemente excitados, y  $\hat{T}_2^2\Phi_0 \equiv \hat{T}_2(\hat{T}_2\Phi_0)$  contiene determinantes cuádruplemente excitados.

El efecto del operador  $e^{\hat{T}}$ , es expresar  $\psi$  como una combinación lineal de determinantes de Slater que incluyen  $\Phi_0$  y todas las posibles excitaciones de los electrones de los espines-orbitales ocupados a los vacíos o virtuales. Un cálculo de interacción de configuraciones completo (full CI) también expresa  $\psi$  como una combinación lineal incluyendo todas las posibles excitaciones; si con una case completa full CI da la  $\psi$  exacta, entonces es posible que la ecuación fundamental CC sea válida. La mezcla en la función de onda de determinantes de Slater con electrones excitados de espín-orbitales ocupados a virtuales permite que los electrones vayan de uno a otro y, por tanto, proporciona correlación electrónica. El objetivo de un cálculo CC es obtener los coeficientes  $t_i^a$ ,  $t_{ij}^{ab}$ ,  $t_{ijk}^{abc}$ , ... para todo  $i, j, k, \dots$ , y todo  $a, b, c, \dots$ . Una vez que se obtienen estos coeficientes, también llamados *amplitudes*, se conoce la función de onda  $\psi$ .

Para aplicar el método CC, se hacen dos aproximaciones. En la primera, en lugar de usar una serie completa y, por tanto, infinita de funciones de base, se usa una base finita para expresar los espín-orbitales de la función de onda de campo auto-consistente. De esta forma, solamente se dispone de un número finito de orbitales para usar en la formación de los determinantes excitados. Como es usual tenemos un error de truncamiento de base. En la segunda, en lugar de incluir todos los operadores de excitación se aproxima el operador  $\hat{T}$  incluyendo solamente algunos de dichos operadores.

Cabe señalar que el método CC es consistente con el tamaño.<sup>A15</sup> El inconveniente de este método es que el cálculo resulta muy costoso y no es frecuente verlo aplicado en la optimización de geometrías moleculares, pero sí en estrategias B//A, en las cuales se utiliza para hacer cálculos de punto simple para refinar energías de geometrías y frecuencias previamente optimizadas y calculadas.<sup>A16</sup>

### A.3. Métodos de funcionales de la densidad (DFT).

Tradicionalmente, los métodos mecánico-cuánticos han asumido posiciones nucleares fijas y han descrito los movimientos electrónicos por medio de teorías basadas en orbitales



moleculares. Esta forma de proceder tiene una limitación inherente al tamaño de los sistemas, ya que el costo computacional del problema crece para un sistema de  $N$  electrones proporcionalmente a  $N^4$  a niveles de un determinante simple, y a  $N^6$  ó  $N^7$  cuando se introduce la correlación. Como los métodos de funcionales de la densidad tienen una dependencia con el tamaño mucho menor, se han convertido en una alternativa viable para el estudio de sistemas de gran tamaño.

En muchas investigaciones o estudios los que se necesita saber son valores promedio o esperados de operadores asociados a magnitudes de interés. En principio, la distribución electrónica de un sistema y su expresión en funcionales de la densidad contiene toda la información necesaria para obtener de ellas las principales propiedades moleculares. Por eso se considera útil trabajar con la densidad y no directamente con la función de onda, ya que esta última suele contener más información de la necesaria. La idea de remplazar la función de onda que aparece en la ecuación de Schrödinger por la densidad electrónica correspondiente viene del modelo de Thomas–Fermi para átomos,<sup>A17</sup> que es una aproximación semiclásica en la que la energía del sistema es descrita como funcional de la densidad mono-electrónica, la cual se obtiene a partir de cálculos variacionales de las ecuaciones de Euler–Lagrange. Sin embargo, para sistemas moleculares en los cuales la variación de la densidad no es suficientemente lenta, la aproximación de Thomas–Fermi es inadecuada.

Dos ideas básicas han regido el mejoramiento de esta teoría, transformándola en lo que actualmente se conoce como Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). La primera de ellas fue incorporar correcciones de gradiente al funcional de la energía. La segunda fue expandir la densidad mono-electrónica en términos de funciones de  $N$  partículas simples, para así poder obtener las ecuaciones de Euler–Lagrange de estos orbitales. Como además la correlación electrónica se tiene en cuenta mediante el término de intercambio y correlación, así como por la adición de términos de gradiente, las ecuaciones resultantes son, en principio, capaces de describir de forma adecuada los sistemas de interés.

Los métodos DFT se basan en el teorema de Hohenberg y Kohn,<sup>A18</sup> que puede resumirse en los siguientes puntos:

- Para un sistema multielectrónico estable y aislado, la densidad mono-electrónica exacta del estado base  $[\rho_0(\vec{r})]$  determina unívocamente el potencial externo  $[v(\vec{r})]$ .
- La energía exacta del estado base para un sistema de  $N$  electrones, dentro de un potencial externo  $v(\vec{r})$ , es un funcional de la densidad mono-electrónica asociada:

$$E_0 = E_v[\Psi] = \varepsilon[\rho_0(\vec{r})]$$

donde el subíndice  $v$  enfatiza la dependencia de  $v(\vec{r})$

Lamentablemente, no se conoce la forma matemática de tal funcional.

Por su parte Kohn y Sham,<sup>A19</sup> mostraron cómo puede obtenerse la densidad a partir de la solución variacional de un conjunto de ecuaciones que presentan la relación entre energía y densidad. Estas ecuaciones tienen la forma:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} \right] \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r})$$

donde  $\Phi$  se refiere a los llamados orbitales de Kohn y Sham, ya que no son estrictamente orbitales en el sentido que sí lo son los de Hartree-Fock, y  $E_{xc}$  es la energía de correlación e intercambio. Es precisamente en la expresión asignada a este funcional en lo que se diferencian los diferentes métodos DFT.

En la llamada aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés), la densidad electrónica se modela como la de un gas electrónico homogéneo, o sea de densidad uniforme, de tal manera que el funcional sólo depende de la densidad en la coordenada sobre la cual ésta se evalúa. Esta aproximación funciona bien para sólidos pero no para moléculas, donde la densidad electrónica dista mucho de ser uniforme. En este caso es necesario emplear métodos, también locales, pero que además consideren el gradiente de la densidad en la misma coordenada (*i.e.* son corregidos por el gradiente, y esta aproximación se conoce como la de gradiente generalizado o GGA). Los funcionales más empleados son en general mixtos o híbridos, es decir, incluyen ambos tipos de términos: local (o uniforme) y no local (o de gradiente). Los funcionales meta-GGA son, potencialmente, más precisos que los GGA, pues dentro de su expansión incluyen al Laplaciano de la densidad o de la densidad de energía cinética, además de la densidad y la magnitud del gradiente de la densidad, que están incluidos en los funcionales GGA.<sup>A20,A21</sup>

Los métodos DFT necesitan, en cada ciclo iterativo, de integraciones numéricas de los funcionales y sus derivadas, de manera que, para la mayoría de los sistemas, toman más

tiempo que un cálculo Hartree-Fock, pero menos que uno Møller-Plesset o cualquier otro método que incluya correlación. Además, son aplicables únicamente a sistemas en su estado base, y no son considerados como métodos *ab initio* rigurosos pues, en general, incluyen parámetros empíricos en sus expresiones para  $E_{xc}$ , aunque, en ciertos casos, sus resultados tienen una fiabilidad significativa.

#### A.4. Conjuntos de funciones de base.<sup>A1,A22</sup>

El uso de un conjunto de funciones de base adecuado es un requerimiento esencial para el éxito de los cálculos mecánico-cuántico moleculares y, junto con el método teórico, establecen el nivel de teoría del método químico-computacional. Así, la mayoría de los métodos basados en la función de onda o *ab initio*, los métodos DFT y los métodos semiempíricos, requieren, para su implementación, un conjunto de funciones de base.

El conjunto de base es el conjunto de funciones matemáticas a partir de cual se construye la función de onda: cada orbital molecular en la teoría de Hartree-Fock se expresa como la combinación lineal de funciones de base, cuyos coeficientes son determinados a partir de la solución iterativa de las ecuaciones Hartree-Fock de campo auto-consistente. La función de onda completa Hartree-Fock se expresa como un determinante de Slater a partir de cada uno de los orbitales moleculares ocupados. En teoría, el límite Hartree-Fock se alcanza utilizando un conjunto de base infinito, el cual necesariamente da lugar a una descripción óptima de la densidad de probabilidad electrónica. En la práctica, sin embargo, no se puede utilizar un conjunto de base infinito, de manera que se ha buscado identificar funciones matemáticas que posibiliten a las funciones de onda el aproximarse a dicho límite de la manera más eficiente posible.

La eficiencia, en este caso, implica tres consideraciones. A falta de aproximaciones adicionales que simplifican el problema (como las que se presentan en los métodos semiempíricos), el número de integrales de dos electrones aumenta como  $N^4$  donde  $N$  es el número de funciones de base. Entonces, mantener el número total de funciones de base al mínimo es computacionalmente atractivo; además, puede ser útil el elegir formas de las funciones de base a partir de las cuales se pueda evaluar, de forma eficiente computacionalmente, las diferentes integrales que aparecen en las ecuaciones de Hartree-Fock. Entonces, un conjunto de base grande puede significar una mejora computacional

respecto de un conjunto de base más pequeño, si la evaluación del mayor número de integrales para el conjunto de base grande puede llevarse a cabo más rápido que para el conjunto de base pequeño. Finalmente, las funciones de base deben tener una forma que sea útil en un sentido químico; es decir, las funciones deben tener gran amplitud en regiones del espacio donde la densidad de probabilidad electrónica sea grande, y pequeñas amplitudes donde la densidad de probabilidad sea pequeña. La optimización simultánea de estas tres consideraciones, es el corazón del desarrollo de conjuntos de funciones de base.

#### A.4.1. Formas funcionales.

Los orbitales tipo Slater (*i.e.* las funciones de base utilizadas en la teoría Hückel extendida), tienen varias características muy atractivas, asociadas principalmente al grado en que se parecen a los orbitales atómicos hidrogenoides. Sin embargo, en la teoría Hartree-Fock sufren de una limitación bastante importante: si se utilizan como funciones de base los orbitales tipo Slater (STOs, por sus siglas en inglés) no hay solución analítica disponible para las integrales de cuatro centros; así, el requerimiento de que tales integrales deban resolverse mediante métodos numéricos, limita su uso en sistemas moleculares de cualquier tamaño significativo.

En 1950, Boys propuso una alternativa al uso de STOs. Lo único que se requiere para que exista una solución analítica para las integrales de cuatro centros que se deben de plantear a partir de dichas funciones, es que el decaimiento radial de los STOs se modifique de  $e^{-r}$  a  $e^{-r^2}$ . Es decir, se establece que las funciones a utilizar como orbitales atómicos tengan la forma de una función gaussiana (la razón principal es que el producto de dos funciones gaussianas centradas en diferentes puntos, es otra función gaussiana focalizada en un tercer punto). La forma general de un orbital tipo gaussiano (GTO, por sus siglas en inglés), normalizado y en coordenadas cartesianas centradas en el átomo, es:

$$\phi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)}$$

donde  $\alpha$  es un exponente que regula el ancho del GTO, e  $i, j, y k$  son los enteros no negativos que dictan la naturaleza del orbital en un sentido cartesiano. Cuando los tres índices son cero, el GTO tiene simetría esférica, y se conoce como GTO tipo s; si solamente uno vale uno (los otros dos cero), la función tiene simetría axial respecto un solo eje cartesiano y se

conoce como GTO tipo p: hay tres maneras diferentes de que un índice valga uno, correspondiendo a los orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ ; consecuentemente, cuando la suma de los índices es igual a dos, la función se conocen como GTO tipo d, y así sucesivamente.

Aunque las funciones gaussianas son convenientes desde un punto de vista computacional, tienen características específicas que disminuyen su utilidad como funciones de base. Un factor clave es la forma de la parte radial del orbital. Para las funciones tipo s, los GTOs son suaves y diferenciables en el núcleo, pero los orbitales atómicos hidrogenoides tienen ahí un punto máximo. Además, todos los orbitales atómicos hidrogenoides tienen un decaimiento radial que es exponencial en  $r$ ; mientras que el decaimiento de los GTOs es exponencial en  $r^2$ , lo cual resulta en una excesiva rápida reducción de la amplitud con la distancia para las funciones gaussianas. Para poder combinar la mejor característica de los GTOs (eficiencia computacional) con la de los STOs (comportamiento radial apropiado), la mayor parte de los primeros conjuntos de base desarrollados a partir de GTOs, utilizan estas funciones para construir STOs aproximados. Es decir, las funciones de base  $\varphi$  que se utilizan para cálculos no son GTOs individuales, sino una combinación lineal de GTOs ajustada para reproducir, con la mayor precisión posible, un STO:

$$\varphi(x, y, z; \{\alpha\}, i, j, k) = \sum_{a=1}^M c_a \phi(x, y, z; \alpha, i, j, k)$$

donde  $M$  es el número de funciones gaussianas utilizadas en la combinación lineal, y los coeficientes  $c$  se eligen de manera que se optimice la forma de la suma de funciones de base y se asegure la normalización. Cuando una función de base se define como una combinación lineal de funciones gaussianas, se refiere a ella como una función de base *contraída*, y las funciones gaussianas que la constituyen se conocen como *primitivas*. Entonces, en un conjunto de base de GTOs contraídas, cada función de base se define por los coeficientes  $c$  y exponentes  $\alpha$  de contracción de cada una de sus GTOs primitivas. El *grado de contracción* se refiere al número total de primitivas utilizadas para construir todas las funciones contraídas. Las GTOs contraídas utilizadas como funciones de base también permiten una evaluación analítica de todas las integrales de cuatro centros.

Hehre, Stewart y Pople, en 1969, fueron los primeros en determinar sistemáticamente, para muchos átomos de la tabla periódica, los coeficientes y exponentes de contracción

óptimos para describir los STOs a partir de GTOs contraídos. Construyeron una serie de diferentes conjuntos de base para diferente número de  $M$ . En particular, consideraron  $M = 2$  a 6, y las llamaron conjuntos de base STO- $M$ G por “orbitales tipo Slater aproximados por  $M$  gaussianas”. Obviamente, cuanto más primitivas se empleen, más precisa puede ser una función contraída respecto a un STO dado. Sin embargo, las integrales de cuatro centros se hacen cada vez más complicadas de evaluar conforme aumenta el número de funciones primitivas utilizadas en las funciones de base. Pople, *et al.* establecieron que la combinación óptima de velocidad y precisión (en comparación con cálculos a partir de STOs) se logra con  $M = 3$  (*i.e.* STO-3G).

Las funciones gaussianas tienen otra característica inadecuada si se utilizan para representar individualmente orbitales atómicos: fallan en describir el comportamiento nodal de la parte radial de los orbitales hidrogenoides. Sin embargo, el uso de un esquema de funciones de base contraídas resuelve este problema, pues los coeficientes de contracción se pueden utilizar con signo positivo o negativo.

#### A.4.2. *Simple $\zeta$ , múltiple $\zeta$ , y valencia dividida.*

El conjunto de base STO-3G se conoce como un conjunto de base  $\zeta$ , o conjunto de base mínima. Esta nomenclatura indica que hay una y sólo una función de base definida para cada tipo de orbital, tanto del core como de valencia. Este número es el mínimo absoluto requerido y claramente se encuentra lejos del límite de conjunto de base infinita. Una forma de aumentar la flexibilidad de la base es, en lugar de construir cada función de base como la suma de tres gaussianas, se podrían construir *dos* funciones de base para cada orbital atómico, uno como contracción de las dos primeras gaussianas primitivas, y el otro simplemente sería la tercer primitiva normalizada. Esto no duplica el tamaño del conjunto de base, pues no aumenta el número de integrales a evaluar, pero sí aumenta el tamaño de la ecuación secular. Un conjunto de base con dos funciones para cada orbital atómico se conoce como base *doble*  $\zeta$ ; entonces, uno con tres funciones para cada orbital atómico es una base *triple*  $\zeta$ , y así sucesivamente.

Desde un punto de vista químico, se puede ganar más aplicando flexibilidad en las funciones de base para la valencia que en las del core, de ahí el desarrollo de conjuntos de base de *valencia dividida*. Es éstos, los orbitales del core se representan también con una

solamente una función de base contraída, mientras que los orbitales de valencia se dividen en un número arbitrario de funciones. Entre los conjuntos de base de valencia dividida más usados están los del grupo de Pople. Se describen *K-LMNG*, de manera que la nomenclatura sea una guía del esquema de contracción. El número *K* indica el número de gaussianas primitivas utilizadas para representar los orbitales internos o del core, y los números después del guión indican el número de gaussianas primitivas utilizadas para los orbitales de valencia, si aparecen dos números la base es doble  $\zeta$ , si aparecen tres la base es triple  $\zeta$ . Así, la base de Pople 6-311G, es una de valencia dividida donde los electrones internos se representan como el producto de la contracción de 6 gaussianas primitivas, y los electrones de valencia se representan mediante tres funciones de base-triple  $\zeta$ - construidas a partir de diferente número de gaussianas primitivas: la primera es el producto de la contracción de tres gaussianas primitivas, mientras que la segunda y la tercera se representan mediante la contracción de solamente una.

Una característica de los conjuntos de base de Pople es el uso de una contracción *segmentada*, lo cual indica que las gaussianas primitivas utilizadas para una función de base no se utilizan para otra función de base del mismo momento angular. Una alternativa a esta estrategia es la contracción *general*, en la cual hay un conjunto de gaussianas primitivas que se utilizan en *todas* las funciones de base contraídas, pero apareciendo en cada una con diferentes coeficientes. Ejemplos de este tipo de conjuntos de base de valencia dividida son cc-pVDZ, cc-pVTZ, etc. desarrollados por Dunning y colaboradores, donde el acrónimo se debe a que son conjuntos de base de: Valencia polarizada (Doble, Triple, etc.) Zeta con y consistentes con la correlación (el que sean consistentes con la correlación significa que los exponentes y coeficientes de la contracción se optimizaron variacionalmente, no solo para cálculos HF, sino para cálculos que incluyen la correlación electrónica, además estos conjuntos de base ya incluyen funciones de polarización)

#### A.4.3. Funciones de polarización.

Los orbitales moleculares, que son funciones propias de una ecuación de Schrödinger que describe múltiples núcleos en diferentes posiciones del espacio, requieren, para ser representados, una mayor flexibilidad matemática que los orbitales atómicos. Como las funciones de base están restringidas a estar centradas en los núcleos, esto limita su

capacidad para describir las distribuciones electrónicas internucleares. Los conjuntos de base de valencia dividida dan mayor flexibilidad en el tamaño pero no en su forma. Los conjuntos de base con polarización reducen esta limitación al adicionar orbitales con mayor momento angular respecto al requerido para la descripción del estado basal de cada átomo. Así, funciones d se pueden incorporar al conjunto de base para polarizar las funciones p, y funciones p para polarizar funciones s, y así consecuentemente. Es posible adicionar paralelamente varios conjuntos de funciones de mayor momento angular para polarizar cierto tipo de funciones, e incluso es posible adicionar, para polarizar un mismo tipo de funciones, conjuntos de dos diferentes momentos angulares; sin embargo, el costo de adicionar funciones de polarización a una base de valencia dividida es que el número de funciones totales aumenta notablemente.

#### A.4.4. *Funciones difusas.*

Cuando un conjunto de base no tiene la flexibilidad necesaria para que un electrón débilmente ligado se localice lejos del resto de la densidad electrónica, pueden ocurrir errores importantes en el cálculo de energías y propiedades moleculares. Con objeto de resolver este problema, se aumenta los conjuntos de base con funciones de base difusas. La incorporación de funciones difusas permite a los orbitales ocupar un espacio mayor. Son importantes por que al describir mejor la parte final de la función de onda también describen mejor a los electrones que se encuentran distantes del núcleo. Por ejemplo, estas funciones son básicas para representar apropiadamente aniones, moléculas con pares electrónicos no compartidos, estados excitados, moléculas con elevada carga negativa, sistemas con potenciales de ionización bajos, etc.

En la familia de bases de Pople, la presencia de funciones difusas se indica mediante un '+' en el nombre del conjunto base, y establece que las funciones de base de los átomos pesados (*i.e.* a partir del He) se han aumentado con un conjunto adicional de funciones s y otro de funciones p, lo cuales tienen pequeños exponentes. Un segundo '+' indica la presencia de funciones difusas en los átomos de H. En los conjuntos de base cc-pVnZ de Dunning, las funciones difusas sobre todos los átomos se indican mediante el prefijo 'aug', así un conjunto de funciones difusas se adiciona a *cada* momento angular ya presente.



En este trabajo, se utilizaron dos conjuntos de funciones base para llevar a cabo cálculos químico-cuánticos, mediante diferentes métodos y a diferente nivel de teoría:

- **6-311++G(d,p)**: es un conjunto de funciones de base de valencia dividida, triple  $\zeta$ , con funciones difusas sobre todos los átomos, y funciones de polarización de momento angular adecuado para los sistema en estudio: un conjunto de funciones d para los átomos pesados y uno de funciones p para los hidrógenos.
- **aug-cc-pVTZ**: es un conjunto de funciones de base de valencia dividida, triple  $\zeta$ , consistente con la correlación, que incluye, respecto a la polarización, un conjunto de funciones f y dos conjuntos de funciones d para los átomos pesados, y un conjunto de funciones d y dos conjuntos de funciones p para los hidrógenos; y que se ha aumentado con funciones difusas f, d, p, y s para los átomos pesados, y funciones difusas d, p, y s para el H y el He.

## A.5. Optimización de geometría.<sup>A23</sup>

Dos de las propiedades moleculares que se obtienen directamente de un cálculo mecánico-cuántico son la energía y la geometría. Por lo general, un cálculo se inicia con una geometría de partida, definida a partir de parámetros estructurales disponibles e intuición química. Esta geometría de partida se optimiza de tal manera que se encuentra un punto estacionario en la superficie de energía potencial

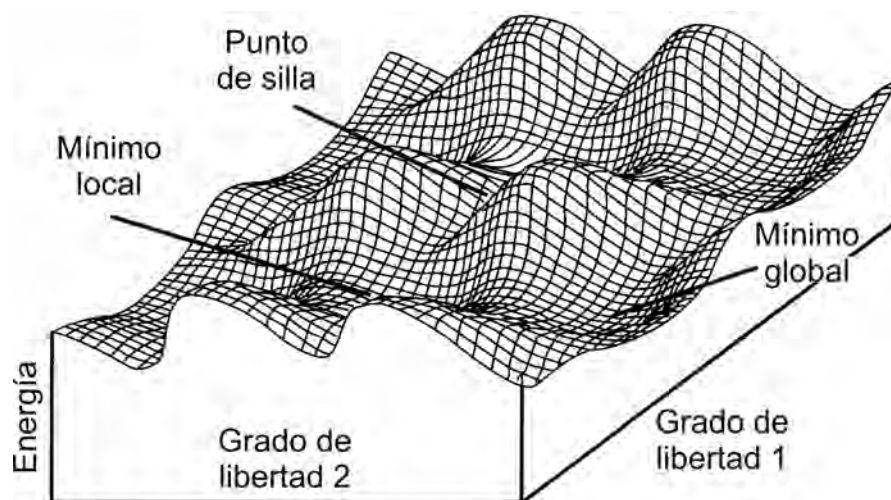
### A.5.1. *Superficie de energía potencial.*

Debido a que los electrones son, por mucho, más ligeros que los núcleos, la parte electrónica de la función de onda puede responder en forma instantánea a cualquier movimiento nuclear. En la aproximación adiabática de Born–Oppenheimer, es posible obtener una superficie de energía potencial calculando la energía electrónica para cada conjunto de posiciones nucleares.

El concepto de superficie de energía potencial es crucial en la discusión de la estructura molecular y en el proceso de optimización de la geometría, que es el proceso básico para encontrar el punto de mínima energía. Esta superficie describe la energía de la molécula en función de su geometría: longitudes de enlace, ángulos de valencia, ángulos torsionales o cualquier otro parámetro útil para definir geometría. Dado que las moléculas por lo general

contienen varios átomos y se requieren muchos grados de libertad para describir la geometría a detalle, es difícil calcular y representar este tipo de superficies; sin embargo, tomando dos grados de libertad y la energía, una superficie de energía potencial puede visualizarse como una sábana con crestas y valles, es decir, se pueden definir máximos y mínimos que son puntos estacionarios. De los puntos mínimos en la superficie, uno es un mínimo global y los otros son mínimos locales. Una característica de los puntos de mínima energía es que cualquier cambio pequeño en las coordenadas de los átomos repercute en un aumento de la energía molecular. Si el valle asociado a una geometría es profundo se tendrá una estructura rígida y, por lo tanto, bien definida; sin embargo, si el valle está aplanado, la molécula será muy flexible y el concepto de estructura molecular resulta cuestionable en términos de su descripción por medio de un solo conjunto de parámetros estructurales.

El estudio de estas superficies complejas (*i.e.* de varias dimensiones) es importante para la química debido a que los puntos estacionarios representan diferentes conformeros e isómeros de los reactivos, intermediarios y productos que constituyen un sistema reactivo. Por ejemplo, en las superficies de energía potencial se presentan puntos que son mínimos en todas las direcciones excepto en una, se les conoce como puntos de silla pues unen dos valles y se asocian con los estados de transición; es decir, en una superficie de energía potencial, la dirección a lo largo de la cual un punto de silla es un máximo, representa un canal de reacción del sistema.



**Figura A.1.** Esquema de una superficie de energía potencial.

### A.5.2. Métodos para la optimización de la geometría molecular.

En la medida que aumenta el número de enlaces, ángulos de enlace y ángulos torsionales en una molécula, se incrementa la dificultad para calcular, con precisión, una superficie de energía potencial. Sólo las moléculas pequeñas pueden ser abordadas en su descripción total y construir la superficie de energía potencial completa. La mayoría de los métodos que permiten localizar estos puntos estacionarios (estructuras en equilibrio y estados de transición) lo hacen directamente, sin requerir construir toda la superficie. Los métodos más frecuentes para efectuar la optimización de geometría, utilizan la primera derivada de la energía potencial respecto a los parámetros geométricos (coordenadas), aunque algunos algoritmos de optimización emplean también las segundas derivadas; en general, las derivadas se obtienen de forma analítica, o numérica.

El vector gradiente de la energía respecto a las coordenadas nucleares, se forma con las primeras derivadas de la superficie de energía potencial:

$$g(q) = \left[ \frac{\partial E(q)}{\partial q_1} \dots \frac{\partial E(q)}{\partial q_{3N-6(5)}} \right]$$

En mecánica clásica, el negativo del gradiente del potencial es la fuerza, de manera que a los puntos en la superficie de energía potencial donde el gradiente o las fuerzas son cero, se denominan puntos estacionarios o puntos críticos.

A la matriz que contiene las segundas derivadas de la energía potencial respecto a los parámetros geométricos, se le conoce como Hessiano, o bien, matriz de constantes de fuerzas. En un punto crítico, la diagonalización del Hessiano genera las frecuencias y los modos normales de vibración. El número de valores propios negativos en el Hessiano (número de segundas derivadas en la diagonal de la matriz que son negativas), o el número de frecuencias imaginarias en un punto estacionario, se denomina índice de punto crítico. Un índice de cero indica que la estructura corresponde a un mínimo, ya que en un mínimo las segundas derivadas son todas positivas; mientras que un índice de uno señala que el punto estacionario analizado en la superficie de energía potencial corresponde a un punto de silla de primer orden o estado de transición. Los puntos de silla de primer orden son máximos en una dirección, por lo que en esta dirección la segunda derivada es negativa; en el resto de las direcciones el punto de silla es un mínimo, por lo que las segundas derivadas son positivas.

Para que un punto en la superficie de energía potencial sea un mínimo, debe satisfacer dos condiciones:

- 1) El gradiente de las fuerzas debe ser cero, si la primera derivada de la energía respecto a las coordenadas moleculares no es cero, entonces existen puntos próximos de menor energía.
- 2) Debe tener un índice de cero o, lo que es lo mismo, todos los valores propios del Hessiano deben ser positivos; esto también connota que todas las frecuencias son reales.

Si uno o más valores propios son negativos, entonces el punto crítico es un máximo en esas direcciones y es también un punto de silla, aunque aquel que tiene sentido químico es el que tiene una sola frecuencia negativa y es llamado estado de transición.

El vector propio del Hessiano corresponde al valor propio de signo negativo, es decir, al modo normal de vibración asociado a la frecuencia imaginaria, el cual describe el movimiento a lo largo de la trayectoria de reacción, por lo que se le conoce como vector de transición.

Encontrar una geometría de equilibrio en la superficie de energía potencial requiere la optimización completa, sin restricciones, a la geometría. Al igual que en cualquier otro proceso de optimización de funciones no lineales de diversas variables, existen varios algoritmos.<sup>A24</sup> Estos algoritmos pueden clasificarse en tres categorías: 1) algoritmos que emplean sólo energía, como el método de iteración axial; 2) algoritmos basados en el gradiente; y 3) algoritmos que emplean segundas derivadas, como el método Newton-Raphson.

El objetivo de un algoritmo de optimización es encontrar un mínimo en la superficie de energía potencial, a partir de la determinación de una serie de puntos que permitan explorarla y continuar progresivamente hasta encontrar el mínimo local. Con frecuencia, la superficie se modela mediante un polinomio cuadrático, del cual, inicialmente, se tiene una estimación burda de sus coeficientes.

$$E(q) = E(q^0) + \sum_i A(q_i - q_i^0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} B_{ij}(q_i + q_i^0)(q_j - q_j^0)$$

El objetivo del algoritmo de optimización es ajustar la superficie calculada a la superficie que se desea modelar (real). Los diferentes procedimientos varían dependiendo de los

datos disponibles y la manera en la que la superficie modelo se ajusta a estos datos. Es difícil determinar, cuantitativamente, la efectividad de un algoritmo de optimización, pero algunos parámetros que se pueden evaluar son la rapidez de convergencia, su estabilidad, la reproducibilidad del método y el costo total de optimización.

En términos de los recursos de cómputo requeridos por un proceso de optimización, se pueden hacer comparaciones con el tiempo necesario para el cálculo de la energía de un sistema empleando un método *ab initio*. El cálculo de las primeras derivadas por métodos analíticos requiere aproximadamente el mismo tiempo que el cálculo de la energía. Las derivadas numéricas de  $N$  dimensiones requieren  $N$  veces el tiempo empleado para calcular la energía. Las segundas derivadas consumen de 5 a  $N$  veces más tiempo que las primeras. Mientras que un método basado en segundas es muy rápido en término del número total de pasos, cada paso requiere mucho más tiempo de cómputo si se le compara con los métodos que emplean sólo la energía, o la energía y el gradiente, por lo que en la elección del método se deben considerar tanto el número de pasos como el costo por paso. La prueba primordial para un algoritmo de optimización es que pueda localizar el mínimo de un problema real.<sup>A25</sup>

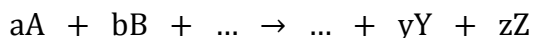
#### **A.6. Cinética Química.**<sup>A26</sup>

La ciencia de la termodinámica trata con sistemas químicos en equilibrio, lo cual, por definición, significa que sus propiedades no cambian con el tiempo. Los sistemas reales no están en equilibrio y sufren cambios buscando aproximarse a dicho estado. La cinética química trata con los cambios en las propiedades químicas respecto del tiempo y, así como la termodinámica, puede ser entendida en términos de un modelo continuo, sin referencia a la naturaleza atómica de la materia.

En principio, el cálculo de las constantes de velocidad para reacciones elementales ha sido considerado como uno de los principales objetivos de la química teórica. Los cálculos representan una herramienta metodológica a partir de la cual es posible construir superficies de energía potencial sumamente precisas de los sistemas de reacción. Mientras que tal superficie esté disponible, uno puede calcular el número de partículas que reaccionan y fluyen, del estado inicial al estado final por unidad de tiempo ( $1 \text{ s}^{-1}$ ), es decir, la velocidad de reacción. La velocidad de una reacción que ocurre en un sistema en el cual

los reactivos están restringidos a una unidad de concentración específica (1 molécula/cm<sup>3</sup>), es la constante de velocidad.

La velocidad  $v$  de una reacción, puede ser definida en términos de la velocidad de disminución en la concentración de uno de los reactivos o de la velocidad de incremento en la concentración de alguno de los productos. Por tanto, para la siguiente reacción química hipotética:



asumiendo que el volumen no cambia durante el curso de la misma, una definición general de  $v$  puede ser dada como:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}$$

En muchos casos,  $v$  también puede escribirse de la siguiente manera:

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

donde  $k$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  son independientes de la concentración y del tiempo. Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ , los cuales no necesariamente son números enteros, son los órdenes parciales de reacción con respecto a los componentes A y B, respectivamente. La constante de velocidad  $k$  es única para cada reacción química.

Muchas expresiones que relacionan las constantes de velocidad y la temperatura han sido propuestas. Para un amplio número de reacciones se encontró, empíricamente, la siguiente:

$$k = Ae^{-B/T}$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes.

Esta relación fue propuesta originalmente por van't Hoff<sup>A27</sup> y Arrhenius<sup>A28</sup> en la forma:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

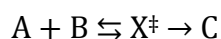
donde  $R$  es la constante de los gases y  $A$  y  $E_a$  son conocidos como el factor pre-exponencial (o factor de frecuencia, que puede tener una débil dependencia respecto de la temperatura) y la energía de activación, respectivamente. Esta es conocida como la ecuación de Arrhenius y su espectro de aplicación es asombrosamente amplio. Si una reacción obedece esta ecuación, entonces la gráfica de Arrhenius,  $\ln k = (1/T)$ , debe ser una línea recta con pendiente y ordenada igual a  $-E_a/R$  y  $A$ , respectivamente.

### A.6.1. Teoría del estado de transición.

La teoría convencional del estado de transición, introducida por Eyring<sup>A29</sup> y por Evans y Polanyi<sup>A30</sup> en 1935, provee el primer intento teórico para determinar velocidades de reacción absoluta. En esta teoría, un estado de transición, que separa reactivos de productos, es usado para formular una expresión para la constante de velocidad térmica. La relación entre la teoría del estado de transición y las teorías dinámicas fueron discutidas por primera vez por Wigner, quien enfatizó que la teoría fue un modelo esencialmente basado en la mecánica clásica. Varias suposiciones fueron derivadas a partir de la expresión de velocidad de la teoría del estado de transición. Las dos principales son, la separación de los movimientos electrónico y nuclear, equivalente a la aproximación de Born–Oppenheimer en mecánica cuántica; y el asumir que las moléculas de reactivos son distribuidas entre sus estados energéticos, en concordancia con la distribución de Maxwell–Boltzmann.<sup>A31</sup> Sin embargo, las siguientes suposiciones adicionales, las cuales son únicas en esta teoría, también son requeridas:

1. Sistemas moleculares que han cruzado el estado de transición en la dirección hacia productos no pueden regresar a formar los reactivos nuevamente.
2. En el estado de transición, el movimiento a lo largo de la coordenada de reacción puede ser separado de los otros movimientos y tratado clásicamente como una translación.
3. Incluso en la ausencia de un equilibrio entre reactivos y productos los estados de transición, que llegan a ser productos, son distribuidos a lo largo de sus estados energéticos de acuerdo con las leyes de Maxwell–Boltzmann.

En síntesis, esta teoría asume la existencia de un agregado molecular denominado *complejo activado*,  $X^\ddagger$ , el cual es usado como un sinónimo del estado de transición. Se asume que este complejo hipotético está en cuasi-equilibrio con el estado inicial durante el curso entero de la reacción. Así, para una reacción elemental como la siguiente:



donde  $X^\ddagger$  es el estado de transición, A y B son reactivos y C productos; la constante de velocidad, a una temperatura T, está dada por:

$$k = \left( \frac{k_B T}{h} \frac{Q_\ddagger}{Q_A Q_B} \right) e^{-E^\ddagger/RT}$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck y  $Q_{\ddagger}$ ,  $Q_A$  y  $Q_B$  son las funciones de partición molecular, por unidad de volumen, para el estado de transición y los reactivos A y B, respectivamente, y  $E^{\ddagger}$  es la diferencia entre la energía del estado de transición y la suma de las energías de los reactivos. Ambas, las funciones de partición y la energía  $E^{\ddagger}$  se pueden obtener a partir de cálculos mecánico-cuánticos. Se debe notar que  $E_a$  y  $E^{\ddagger}$  son cantidades diferentes:  $E^{\ddagger}$  es la diferencia de energía entre los reactivos y el estado de transición a 0 K, mientras que  $E_a$  da cuentas de la dependencia de  $k$  respecto de la temperatura, y puede obtenerse a partir de la pendiente de las gráficas de Arrhenius.

De acuerdo con la dualidad onda-partícula de la materia, una partícula de masa  $m$  y velocidad  $v$  se puede caracteriza mediante una longitud de onda  $\lambda = h/mv$ . Siempre que  $\lambda$  sea muy pequeña en comparación con las dimensiones de interés, el movimiento de una partícula puede describirse con suficiente precisión mediante mecánica clásica. Sin embargo, a escala molecular,  $m$  y las dimensiones relevantes son tan pequeñas que  $\lambda$  es del mismo orden de magnitud, y se observan considerables desviaciones del comportamiento clásico. Por ejemplo, de acuerdo con el tratamiento clásico, todas la moléculas reactivas tienen que superar la barrera de energía para alcanzar el estado de productos, mientras que en mecánica cuántica, existe una probabilidad finita de que las moléculas cuya energía es más pequeña que la barrera energética, pueden alcanzar el estado final- Esta penetración cuántica se conoce como el *efecto túnel*, y puede ser crítico para predecir una constante de velocidad precisa. Como el túnel es un efecto cuántico, la probabilidad de que ocurra es mayor conforme sea menos clásico el comportamiento de la partícula, y su magnitud depende de las características de cada reacción en particular. Cuando más liviana sea la partícula y más delgada la barrera energética, mayor el alcance del efecto túnel cuántico. Por otra parte, cuanto mayor sea la barrera ( $E^{\ddagger}$ ), mayor será el número de partículas con una menor energía que  $E^{\ddagger}$ , es decir, mayor será el número de partículas susceptibles a pasar *a través* de la barrera.

Dentro del esquema de la teoría del estado de transición, el efecto túnel se introduce en la constante de velocidad como un factor multiplicativo,  $\kappa$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E^{\ddagger}}{RT}}$$



El parámetro  $\kappa$  depende de la temperatura, de la forma de la superficie de energía potencial (en particular la altura y el ancho de la barrera energética), y de la masa de la partícula que experimenta el efecto túnel durante la reacción: cuanto más ligera sea la partícula y delgada la barrera energética, mayor es la probabilidad de que ocurra este efecto. El método más popular de calcular el coeficiente de transmisión es utilizando la *barrera de potencial antisimétrico de Eckart*:

$$V(x) = \frac{AY}{1+Y} + \frac{BY}{(1+Y)^2} + V_0$$

donde:

$$Y = e^{\frac{x-x_0}{\beta}}$$

$$A = V(x = +\infty) - V(x = -\infty)$$

$$B = (2E^* - A) + 2\sqrt{E(E^* - A)}$$

$$V_0 = \sum E_R$$

$$x_0 = \beta \ln\left(\frac{A+B}{B-A}\right)$$

$$\beta = \sqrt{-\frac{2E^*(E^* - A)}{\mu(v^*)^2 B}}$$

$A$  y  $B$  son parámetro independientes,  $E_R$  es la energía de los reactivos,  $x_0$  determina la posición del máximo de  $V(x)$  a lo largo del eje  $x$  y  $\beta$  es un parámetro de rango.  $E_R$  incluye la corrección a la energía del punto cero (ZPE, por sus siglas en inglés), que considera la energía vibracional a 0 K.  $E^*$  es la altura de la barrera incluyendo correcciones a cero Kelvin,  $v^*$  es la frecuencia imaginaria del estado de transición y  $\mu$  es la masa reducida.

Por otro lado, la *corrección de Wigner* para el efecto túnel asume una barrera potencial parabólica correspondiente al movimiento nuclear cerca del estado de transición y sólo depende de su frecuencia imaginaria. Se sabe que esta corrección subestima (en muchos casos dramáticamente) el efecto túnel, ya que sólo tiene en cuenta las contribuciones cercanas a la cima de la barrera. Para un tratamiento más exacto del efecto túnel se requiere información de la energía potencial a lo largo del camino de reacción. La *corrección SCT* (Small Curvature Tunneling), es mucho más compleja que las anteriores y se considera la más exacta de las desarrolladas hasta el momento. Para su empleo es necesario conocer más información de la superficie de energía potencial que la correspondiente a los estados estacionarios, por lo que en general es necesario realizar cálculos del camino intrínseco de reacción (IRC, por sus siglas en inglés), y luego de reconocer los puntos relevantes (relacionados con los cambios de curvatura) realizar cálculos de frecuencia para

ellos. Además, es necesario utilizar programas especiales para su cálculo debido a la complejidad matemática de las ecuaciones que se generan.

Finalmente, un *número o factor de simetría*,  $\sigma$ , debe introducirse en la expresión de la constante de velocidad, para considerar las diferentes, pero equivalentes, trayectorias de reacción. Se obtiene remarcando todos los átomos idénticos y contando el número de arreglos equivalentes que pueden obtenerse rotando la molécula, sin reflexión. Así, la expresión final para la constante de velocidad es:

$$k = \kappa \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E^{\ddagger}}{RT}}$$

#### A.6.2. Reacciones con energías de activación aparentemente negativas.

Las reacciones de COVs con el radical OH proceden principalmente a través de la abstracción de hidrógeno de enlaces C-H y, en una mucho menor medida, de enlaces O-H, o bien, a través de la adición a los átomos de carbono en cualquier enlace C=C. Muchas de estas reacciones exhiben, aparentemente, energías de activación negativas, especialmente a temperaturas menores a la temperatura ambiente, *i.e.* se observa que las constantes de velocidad disminuyen conforme aumenta la temperatura.

El comportamiento de estas reacciones ha sido descrito por Mozurkewich y Benson<sup>A32</sup> para sistemas a bajas presiones, y por Singleton y Cvetanovic<sup>A33</sup> para sistemas a altas presiones. En este caso, diferentes explicaciones se han propuesto; tres de ellas apoyan la idea de una reacción elemental pero sugieren una modificación en el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, incluyendo un término  $T^{-1.5}$ . Singleton y Cvetanovic propusieron un mecanismo complejo y explicaron la determinación de energía de activación negativas a partir de la formación, sin energía de activación, de un complejo pre-reactivo débilmente ligado, seguida de una segunda reacción, la cual es irreversible, y cuya energía del estado de transición es menor que la energía de los reactivos infinitamente separados.

Para una reacción química que ocurre a través de un mecanismo escalonado, que conlleva la formación de un complejo pre-reactivo para acceder a la entrada del canal de reacción, al menos dos pasos se deben considerar en la cinética: (1) la formación del

complejo pre-reactivo a partir de los reactivos aislados, y (2) la formación de los productos a partir del complejo pre-reactivo.

En un tratamiento clásico, la influencia del complejo pre-reactivo se cancela y la constante de velocidad global depende únicamente de las propiedades del radical OH, de los COVs, y de los estados de transición. Sin embargo, cuando existe la posibilidad del efecto túnel mecánico-cuántico, la existencia del complejo pre-reactivo indica que hay niveles de energía extra a partir de los cuales puede presentarse el efecto túnel, de manera que el factor del túnel,  $k$ , aumenta. Como se asume que se mantiene una distribución de los niveles de energía en equilibrio térmico, entonces los niveles de energía que hay del fondo del “pozo” del complejo pre-reactivo —sobre la superficie de energía potencial— hasta el culmen de la barrera energética, pueden contribuir al efecto túnel.

#### A.7. Referencias.

- A1. Levine, I. N. *Química Cuántica*, Prentice Hall: Madrid, 2001.
- A2. Fock, V. *Z Physik* **1930**, *61*, 126 y Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89.
- A3. Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 339 | Gaunt, J. A. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, *24*, 328.
- A4. Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293.
- A5. Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 210.
- A6. Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- A7. Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571 | Berthier, G. *J. Chim. Phys.* **1954**, *51*, 363.
- A8. Møller, C.; Plesset, M. O. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- A9. He, Y.; Cremer, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7679.
- A10. Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1640.
- A11. Menon, A. S.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13225.
- A12. Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- A13. Coester, F. *Nucl. Phys.* **1958**, *7*, 421 y Coester, F.; Kümmel, H. *Nucl. Phys.* **1960**, *17*, 477.
- A14. Dykstra, C.; Frenking, G.; Kim, K.; Scuseria, G. (Editores) *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*. Elsevier: Amsterdam, 2005.

- A15. Bartlett, R. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697| Lee T. J.; Rendell; A. P; Taylor, P. R. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5463.
- A16. Boese, A. D.; Martin, J. M. L.; Klopper, W. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11122.
- A17. Thomas, L.H. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542| Fermi, E. *Z Physik* **1928**, *48*, 73.
- A18. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1979**, *B136*, 864.
- A19. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *A140*, 1133.
- A20. Fernández-Ramos, A.; Miller, J. A.; Klippenstein, S. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4518.
- A21. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian J. Phys.* **1980**, *58*, 1200| Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3089| Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 78| Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372| Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- A22. Cramer, J. C. *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons: Chichester, 2004| Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience: New York, 1986| Kendall, R.; Dunning; T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- A23. Cuevas, G.; Cortés, F. *Introducción a la Química Computacional*; Fondo de Cultura Económica: México, 2003| Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons: New York. 1999.
- A24. Dennis, J. E. y R. B. Schnabel. *Numerical Methods of Unconstrained Optimization and Non-linear Equations*, Prentice Hall: New Jersey, 1983.
- A25. Fletcher, R. *Practical Methods of Optimization*, John Wiley & Sons: New York, 1981| Bunday, B. D. *Basic Optimization Methods*, Edward Arnold Press: New York, 1984.
- A26. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Vivier-Bunge, A. *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 481.
- A27. van't Hoff, J. H. *Etudes de Dynamique Chimique*, Muller : Amsterdam, 1884.
- A28. Arrhenius, S. *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 226.
- A29. Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.
- A30. Evans, M. G.; M. Polanyi. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875.
- A31. Steinfeld, J. I., J. S. Francisco, W. L. Hase. *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall: New Jersey, 1989.
- A32. Mozurkewich, M.; Benson, S. W. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6435.
- A33. Singleton, D. L.; Cvetanovic, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6812.

## APÉNDICE B: LA ATMÓSFERA

La atmósfera es una capa gaseosa que envuelve a la Tierra, protegiéndola de las hostilidades ambientales del espacio exterior. Comenzó a formarse hace unos 4600 millones de años, con el nacimiento de la Tierra. Aunque la mayor parte de la atmósfera primitiva probablemente se perdió en el espacio, nuevos gases y vapor de agua se fueron liberando de las rocas que forman nuestro planeta.

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

Dentro de sus funciones principales se encuentra la de absorber los rayos cósmicos provenientes del espacio exterior y proteger a los organismos de sus efectos. También absorbe parte de la radiación electromagnética del Sol, permitiendo la transmisión de cantidades significativas de radiación en la región de 300–2500 nm (ultravioleta cercano, visible e infrarrojo cercano) y 0.01–40 m (ondas de radio).

Actualmente, los seres vivos siguen desempeñando un papel fundamental en el funcionamiento de la atmósfera, pues ésta representa el recurso de  $\text{CO}_2$  para las plantas y otros organismos fotosintéticos, quienes devuelven  $\text{O}_2$  a la atmósfera; y de  $\text{O}_2$  para la respiración de los animales y la quema de bosques o combustibles fósiles, procesos que a su vez devuelven  $\text{CO}_2$  a la atmósfera. Además, la atmósfera provee el nitrógeno que las bacterias nitrificantes y plantas productoras de amoníaco usan para producir moléculas nitrogenadas esenciales para la vida y es una parte básica del ciclo hidrológico. Es decir, la atmósfera engloba dos de los tres elementos esenciales para la vida, nitrógeno y oxígeno.

Desafortunadamente, también ha sido utilizada como un depósito de sustancias que dañan la vegetación, acortan el ciclo de vida humana y alteran las características de la misma atmósfera.

La composición actual de la atmósfera es debida a la actividad de la biósfera, controla el clima y el ambiente en el que vivimos. Los principales gases que componen la atmósfera son

**Tabla B.1.** Composición química de la atmósfera terrestre.

| <b>Componentes mayores</b>                              |  |
|---|--|
| N <sub>2</sub> , 78.08 %                                | O <sub>2</sub> , 20.95 %                                     |
| <b>Componentes menores</b>                              |  |
| Ar, 0.934 %   | CO <sub>2</sub> , 0.035 %                                    |
| Ne, 1.818 x 10 <sup>-3</sup> %                          | He, 5.24 x 10 <sup>-4</sup> %                                |
| CH <sub>4</sub> , 1.65 x 10 <sup>-4</sup> %             | Kr, 1.14 x 10 <sup>-4</sup> %                                |
| H <sub>2</sub> , 6 x 10 <sup>-5</sup> %                 | N <sub>2</sub> O, 3.3 x 10 <sup>-5</sup> %                   |
| Xe, 8.7 x 10 <sup>-6</sup> %                            | H <sub>2</sub> O, variable                                   |
| O <sub>3</sub> , 10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-6</sup> %  | NO + NO <sub>2</sub> , 10 <sup>-6</sup> – 10 <sup>-8</sup> % |
| NH <sub>3</sub> , 10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-8</sup> % | SO <sub>2</sub> , 10 <sup>-8</sup> – 10 <sup>-9</sup> %      |

el nitrógeno, el oxígeno, argón y dióxido de carbono. En menor proporción se encuentran el vapor de agua, gases nobles, el ozono y diferentes óxidos de nitrógeno y de azufre

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

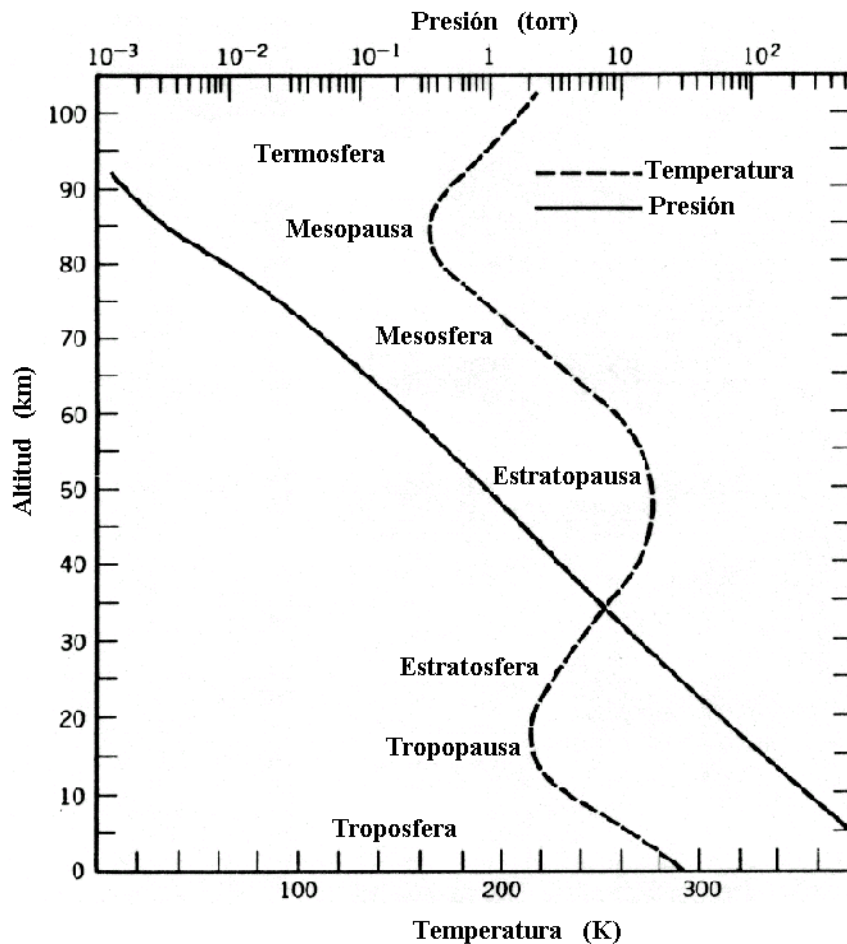
La mezcla de los gases que llamamos aire mantiene la proporción de sus distintos componentes casi invariable hasta los 85 km de altura, aunque cada vez el aire es menos denso conforme aumenta la altitud. Aproximadamente a partir de los 85 km, la composición se hace variable.<sup>B1,B2</sup>

### **B.1. Estratificación de la atmósfera.**

La atmósfera terrestre es estratificada con base en los perfiles de temperatura y de densidad, los cuales se establecen como consecuencia de las interrelaciones, a diferentes altitudes, de procesos físicos y fotoquímicos (Figuras B1 y B.2). La capa más baja de la atmósfera, la cual se extiende desde el nivel de mar hasta una altura de 10–16 km, es la *tropósfera*.

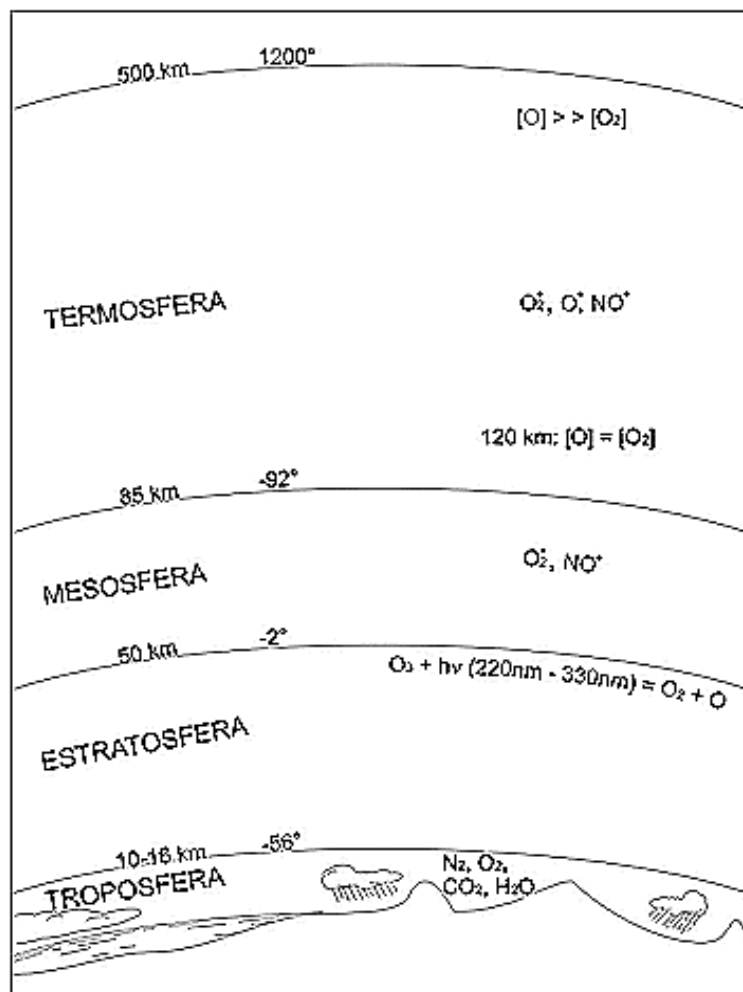
La tropósfera se extiende desde la superficie de la Tierra hasta la tropopausa (10-16 km), dependiendo la altura de la tropopausa de la latitud y la estación del año, siendo, durante el invierno, mayor en los trópicos y menor en las regiones polares. Se caracteriza por una temperatura que disminuye paulatinamente conforme aumenta la altitud, desde un promedio de 298 K en la superficie terrestre hasta 210-215 K en la tropopausa, y por una presión que disminuye monótonamente conforme aumenta la altitud, desde un promedio de 1 atm (1.0132 bar) a nivel del mar hasta 0.138 atm (0.140 bar) a 14 km (la altitud promedio de la tropopausa).

La composición de la tropósfera, en general, es constante, con 78% de N<sub>2</sub>, 21% de O<sub>2</sub>, 1% de Ar, 0.036% de CO<sub>2</sub>, cantidades variables de vapor de agua, dependiendo de la altitud y temperatura, y cantidades mínimas de diferentes gases traza (otros gases nobles, óxidos de nitrógeno y azufre, y compuestos orgánicos volátiles).<sup>B2-B5</sup>



**Figura B.1.** Perfiles de temperatura y presión atmosférica respecto de la altitud.

La tropósfera es la región de la atmósfera terrestre en la cual ocurre la vida y hacia la cual se emiten compuestos químicos provenientes de las actividades humanas y de procesos biológicos característicos de otras especies, plantas en su mayoría. De esta manera, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y compuestos oxigenados o sulfurados (incluyendo  $\text{SO}_2$  y compuestos con azufre reducido) conducen a una compleja serie de transformaciones químicas y físicas que resultan en efectos tales como la formación de ozono en zonas urbanas y rurales (lo cual tiene un impacto global en la tropósfera), la deposición ácida, y la formación de materia particulada y aerosoles orgánicos secundarios debido a una partición gas/partícula, tanto de los compuestos químicos emitidos como de los productos de las reacciones atmosféricas de COVs,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  y compuestos organosulfurados.<sup>B6</sup>



**Figura B.2.** Representación gráfica, no a escala, de las regiones de la atmósfera terrestre.



La baja temperatura de la *tropopausa*, capa que se encuentra en la parte superior de la tropósfera, sirve como una barrera que causa que el vapor de agua se condense para formar hielo, y así éste no pueda alcanzar altitudes a las cuales podría fotodisociarse debido a la intensa acción de la radiación ultravioleta. Si esto sucediera, el hidrógeno así producido podría escaparse de la atmósfera terrestre y perderse.

La capa atmosférica directamente sobre la tropopausa es la *estratósfera*, la cual llega hasta un límite superior llamado *estratopausa*, que se sitúa a los 50 km de altitud. En la estratósfera la temperatura asciende con el incremento de la altura, hasta un máximo de aproximadamente  $-2^{\circ}$  C en la estratopausa. Esta temperatura máxima se debe a la presencia de ozono,  $O_3$  (el cual puede alcanzar una concentración de alrededor de 10 ppm por volumen en un intervalo medio de la estratósfera, específicamente, entre los 15 y 35 km de altura, formando una capa que también se denomina *ozonósfera*), y al efecto calórico causado por la absorción de radiación ultravioleta por parte de dicha especie y sus consecuentes reacciones de disociación y formación. En la estratósfera prácticamente no hay movimientos verticales de aire, pero los vientos horizontales llegan a alcanzar frecuentemente los 200 km/h, lo que facilita que cualquier sustancia que llega a la estratósfera se difunda rápidamente, tal y como ocurre con los clorofluorocarbonos (CFC) que destruyen la ozonósfera.

La ausencia de altos niveles de especies capaces de absorber la radiación en la *mesósfera*, que se encuentra inmediatamente encima de la estratopausa y se extiende hasta los 85 km de altitud, resulta en un mayor decremento de la temperatura, hasta cerca de  $-92^{\circ}$  C a una altura de alrededor de 85 km. Las regiones superiores de la mesósfera definen una región llamada *exósfera*, a partir de la cual las moléculas e iones pueden escapar completamente de la atmósfera.

Extendiéndose al extremo más alejado de la atmósfera (de 85 a 500 km de altitud) está la *termósfera*, en la cual se alcanzan temperaturas de hasta  $1200^{\circ}$  C. En la parte inferior de la termósfera se encuentra la *ionósfera*, que es una capa eléctricamente activa, en la cual es absorbida la mayor parte de la radiación de longitudes de onda cortas del sol (aproximadamente de 200 nm). En esa región, el aire está tan enrarecido que la densidad es muy baja. Son los lugares en donde se producen las auroras boreales y en donde se reflejan las ondas cortas de radio; su actividad, en general, afecta muy poco a los seres vivos.<sup>B3-B5</sup>

## B.2. Referencias.

- B1. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr., J. R. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*; Academic Press: San Diego, CA, 2000.
- B2. Hobbs, P. B. *Introduction to Atmospheric Chemistry*; Cambridge University Press: Cambridge, 2000.
- B3. Frederick, J. *Principles of Atmospheric Science*; Jones & Bartlett Publishers: Boston, 2008.
- B4. Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres: An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and their Satellites*; Oxford University Press: New York, 2000.
- B5. Visconti, G. *Fundamentals of Physics and Chemistry of the Atmosphere*; Springer: London, 2001.
- B6. Atkinson, R. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2063.