



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

“Estudio teórico de la oxidación atmosférica de compuestos oxigenados insaturados”

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. Aidee Vega Rodríguez



TUTOR: Dr. Raúl Álvarez Idaboy

AÑO:2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

Esta tesis se realizó en el departamento de Física y Química  
Teórica de la Facultad de Química, UNAM  
Se presentó en la VI, VII y VIII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica  
en San Miguel Regla, Xalapa y Colima, respectivamente.

## Agradecimientos

Agradezco a:

CONACyT por la beca otorgada durante el periodo de febrero de 2007 a enero del 2010 (número de becario 167225).

Proyecto PAPIIT IN203808 “Estudio mecánico cuántico de reacciones atmosféricas de compuestos bifuncionales” por el financiamiento.

DEGESCA por la cuenta de Kan Balam.

Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo brindado.

Raúl Álvarez Idaboy por sus enseñanzas y apoyo.

Alberto Vela por las clases, el apoyo y el tiempo dedicado a mi proyecto.

Andreas Coster por las clases.

Jesús Hernández Trujillo y a Telma Castro Romero por sus constantes comentarios y apoyo.

Facultad de Química por el espacio.

Los compañeros del CINVESTAV por su apoyo.

Miembros del jurado por la revisión y sus comentarios.

Aida por su revisión.

Rodrigo por su apoyo en la edición pero sobre todo por haber aparecido en mi vida y continuar ahí.

Mi mamá, hermanas y familia por su apoyo y confianza durante el proceso de este trabajo y muchos otros.

Mis amigos de toda la vida Maribel y Mauricio por su apoyo durante todos estos años al igual que Rosa y René.



## Índice

<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Acrónimos</b>	<b>vii</b>
<b>Capítulo 1: Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Justificación del trabajo</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Objetivo general</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Objetivos particulares</b>	<b>4</b>
<b>Capítulo 2: Atmósfera</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Atmósfera</b>	<b>5</b>
2.1.1 Contaminación Atmosférica	7
2.1.2 Contaminantes principales	8
2.1.3 Química de la tropósfera	9
<b>2.2 Producción del radical OH<sup>•</sup> en la atmósfera</b>	<b>10</b>
<b>2.3 Mecanismos de reacción</b>	<b>12</b>
2.3.1 Alquenos	12
2.3.2 Aldehídos	15
2.3.3 Cetonas	16
2.3.4 Carbonilos $\alpha, \beta$ insaturados	16
<b>Capítulo 3: Antecedentes del trabajo</b>	<b>17</b>
<b>3.1 Cálculo de constantes de velocidad para reacciones atmosféricas de VOC's + OH<sup>•</sup></b>	<b>17</b>
3.1.1 Aldehídos	18
3.1.2 Cetonas	20
<b>Capítulo 4: Química computacional</b>	<b>23</b>
<b>4.1 Química computacional</b>	<b>23</b>
<b>4.2 Niveles de teoría</b>	<b>24</b>
4.2.1 Aproximación de Hartree-Fock	26
4.2.2 Teoría de perturbación Møller-Plesset (MP)	27
4.2.3 Cúmulos acoplados o <i>Coupled clusters</i> (CC)	28
4.2.4 Teoría del funcional de la densidad (DFT)	29
4.2.5 Funcionales híbridos	30
4.2.6 BH&HLYP	31
4.2.7 MPWB1K	31

4.2.8 M05-2X	32
4.2.9 CBS-QB3	32
<b>4.3 Conjunto de bases</b>	<b>33</b>
<b>4.4 La aproximación B//A</b>	<b>35</b>
<b>4.5 Efecto túnel</b>	<b>35</b>
<b>4.6 Contaminación de espín</b>	<b>37</b>
<b>4.7 Superficie de energía potencial</b>	<b>38</b>
<b>Capítulo 5: Metodología</b>	<b>40</b>
5.1.1 Cálculo de energía en el punto simple	43
5.1.2 Optimización de geometría	43
5.1.3 Cálculo de frecuencias	43
<b>5.2 Uso de la TST para calcular las constantes de velocidad de las reacciones de VOC's con el radical OH•</b>	<b>45</b>
<b>Capítulo 6: Resultados y análisis</b>	<b>50</b>
6.1 Acroleína como molécula prueba	50
6.2 Metacroleína	65
6.3 Crotonaldehído	74
6.4 Metil vinil cetona	84
6.5 Metil isopropenil cetona	92
<b>Capítulo 7: Conclusiones</b>	<b>100</b>
<b>Capítulo 8: Apéndice</b>	<b>103</b>
Bases de termodinámica estadística para la Teoría del estado de transición	103
Relaciones termodinámicas	104
<b>Referencias</b>	<b>106</b>
Anexos	110

## Resumen

En esta tesis se presenta un estudio teórico para el mecanismo de reacción del radical hidroxilo con 3 aldehídos (acroleína, metacroleína y crotonaldehído) y dos cetonas (metil vinil cetona y metil isopropenil cetona) insaturados que son relevantes para la química atmosférica. El conocimiento de estos mecanismos es importante para poder entender cómo se llevan a cabo estas reacciones y poder utilizar los datos cinéticos para modelos de contaminantes atmosféricos. En el segundo capítulo se habla sobre la atmósfera, sus contaminantes y la química relevante en la tropósfera. En donde se produce el radical hidroxilo, al que se conoce como detergente atmosférico. En este capítulo también se muestran algunas de las reacciones de este con varios compuestos. En el capítulo tres se tienen los antecedentes de los cálculos de las constantes de velocidad para las reacciones atmosféricas estudiadas experimentalmente, en donde se tienen los datos que se desean reproducir en este trabajo. El capítulo cuatro trata sobre los fundamentos de la química computación y los métodos utilizados. En el capítulo cinco se tiene la metodología en la que se utilizó primero a la acroleína como molécula prueba a la que se le probaron varios métodos con el conjunto de base 6-311++G(d,p) para determinar las geometrías y las frecuencias vibracionales de los puntos críticos de la superficie de energía potencial para conocer también la energía de estas geometrías y poder obtener las constantes de velocidad y los parámetros cinéticos. Los métodos utilizados fueron: CBS-QB3//BHandHLYP, CBS-QB3//MP2, CCSD(T)//BHandHLYP, MPWB1K y M05-2X. Con base a los resultados obtenidos los funcionales que se utilizaron para el estudio de los aldehídos fueron el MPWB1K y el M05-2X, mientras que para las cetonas el método utilizado fue el CBS-QB3//MP2. Todos los mecanismos posibles se modelaron y los cálculos de las constantes de velocidad concuerdan con los datos experimentales apoyando los mecanismos propuestos. Estos resultados se muestran en el capítulo seis. Para el caso de los aldehídos también se estudió la posterior degradación de los radicales obtenidos por medio de la oxidación con O<sub>2</sub> presente en la atmósfera. Con los resultados obtenidos se puede concluir que, para el caso de los aldehídos, los mecanismos son reacciones complejas paralelas correspondientes a la adición del radical hidroxilo al C beta y la abstracción del hidrógeno del carbonilo, las cuales presentan una dependencia negativa con la temperatura. Mientras que para las cetonas el mecanismo más favorecido es la adición al carbono beta, con dependencia negativa con la temperatura.



## Abstract

In this thesis a theoretical study is presented on the mechanism of OH<sup>\*</sup> reactions with three unsaturated aldehydes (acrolein, methacrolein and crotonaldehyde) and two unsaturated ketones (methyl vinyl ketone and methyl isopropenyl ketone), relevant to atmospheric chemistry. The knowledge of these mechanisms is important to understand how these reactions take place and use the kinetic data in atmospheric pollutants models. The second chapter is about the atmosphere, its pollution, and the chemistry of the troposphere. Where the hydroxyl radical known as atmospheric detergent is produced. In this chapter reactions with it and some compounds are shown. In the third chapter are presented previous constants rates obtained from experimental research, in which are the data that we want to reproduce. In chapter four the fundamentals of computational chemistry and the methods used in this work are exposed. Chapter five is about the methodology, using acrolein as test molecule, several methods were tested in conjunction with the 6-311++G(d,p) basis set to obtain the geometry and vibrational frequencies for some stationary points in the potential energy surface to get the energy and with it the rate constant and kinetic parameters. The methods used were CBS-QB3//BHandHLYP, CBS-QB3//MP2, CCSD(T)//BHandHLYP, MPWB1K y M05-2X. Based on the results from this study, the MPWB1K and M05-2X functionals were selected for the further study of methacrolein and crotonaldehyde, whereas the selected method for ketones was CBS-QB3//MP2. All possible reaction channels have been modeled. Calculated overall rate coefficients are in excellent agreement with experimental data, supporting the proposed mechanisms. These results are shown in chapter six. For aldehydes we also studied the oxidation of the obtained radicals with the O<sub>2</sub> present in the atmosphere. With these results we can conclude that for aldehydes the mechanisms are parallel reactions of Oh radical addition to the beta C and H carbonyl abstraction, both are negative temperature dependents, while ketones mechanism is addition to the beta C and also negative temperature dependents.

## Acrónimos

COVs Compuestos orgánicos volátiles

DFT Teoría de funcionales de la densidad

PM Materia particulada

OH<sup>•</sup> radical hidroxilo

$E_a$  energía de activación de Arrhenius

A factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius

$k_1$  la constante de velocidad para el primer paso del mecanismo de reacción

$k_{-1}$  la constante de velocidad inversa para el primer paso del mecanismo de reacción

$k_2$  la constante de velocidad para el segundo del mecanismo de reacción

$k_{ef}$  la constante de velocidad total o efectiva para la reacción global

$K_{eq}$  es la constante de equilibrio entre los reactivos aislados y el complejo reaccionante

ZPE energía electrónica corregida en el punto cero

$\Delta G_1$  energía libre de Gibbs asociada con el primer paso de la reacción, es decir, la formación de complejo reaccionante

$G_{CR}$  energía libre de Gibbs del complejo reaccionante

$G_R$  energía libre de Gibbs de reactivos

R la constante del gas ideal

$\sigma$  el factor de degeneración de caminos de reacción equivalentes

$\kappa_2$  el factor de tunelaje

$k_B$  la constante de Boltzmann

h la constante de Planck

$Q_{ET}$  la función de partición del estado de transición

$Q_{CP}$  la función de partición del complejo activado o complejo pre-reactivo

$Q_R$  la función de partición de reactivos

$E_{-1}$  es la barrera de energía de primera etapa de la reacción

$E_{CP}$  es la energía de estabilización del complejo pre-reactivo

$E_R$  es la energía de estabilización de reactivos

$E_2$  es la barrera de la reacción en la segunda etapa de la reacción

$E_{ET}$  es la energía de estabilización del estado de transición

$E_a^e$  es la energía de activación efectiva

$\Delta H$  el cambio de entalpía

$H_{\text{productos}}$  entalpía de productos

$H_{\text{reactivos}}$  entalpía de reactivos

$\Delta G_2^\ddagger$  es la barrera de reacción del segundo paso del mecanismo complejo

$G_{\text{ET}}$  es la energía libre de Gibbs del estado de transición

$G_{\text{CP}}$  es la energía libre de Gibbs del complejo pre-reactivo

$\Delta G_{\text{ef}}^\ddagger$  es la energía libre de Gibbs efectiva de activación

$G_{\text{R}}$  es la energía libre de Gibbs de reactivos

$\Delta G$  es la energía libre de reacción

$G_{\text{P}}$  es la energía libre de Gibbs de productos

$k_{\text{total}}$  es la constante total de velocidad

$\Delta H^\ddagger$  entalpía de activación

$\Delta H$  entalpía de reacción

$\Delta G^\ddagger$  energía libre de Gibbs de activación

$\Delta G$  energía libre de Gibbs de reacción

CPR complejo prereactivo

1a mecanismo de abstracción del H del carbonilo de la acroleína

1b mecanismo de la adición del  $\text{OH}^\bullet$  al carbono  $\alpha$  de la acroleína

1c mecanismo de la adición al carbono  $\beta$  de la acroleína

R1 radical de la adición del  $\text{OH}^\bullet$  al carbono terminal para la acroleína

R2 radical de la abstracción del  $\text{H}^\bullet$  del carbonilo para la acroleína

1aO2 mecanismo de la adición de  $\text{O}_2$  a R2

1cO2 mecanismo de la adición de  $\text{O}_2$  a R1

PR1 radical formado por la adición de  $\text{O}_2$  a R1

PR2 radical formado por la adición de  $\text{O}_2$  a R2

2a mecanismo de abstracción del H del carbonilo de la metacroleína

2b mecanismo de abstracción del H alílico de la metacroleína

2c mecanismo de la adición del  $\text{OH}^\bullet$  al carbono  $\alpha$  de la metacroleína

2d mecanismo de la adición al carbono  $\beta$  de la metacroleína

MR1 radical de la abstracción del  $\text{H}^\bullet$  del carbonilo para la metacroleína

MR2 radical de la adición del  $\text{OH}^\bullet$  al carbono terminal para la metacroleína

2aO2 mecanismo de la adición de  $\text{O}_2$  a MR1

2dO2 mecanismo de la adición de  $\text{O}_2$  a MR2

MRP1 radical formado por la adición de  $\text{O}_2$  a MR1

MRP2 radical formado por la adición de  $O_2$  a MR2

3a mecanismo de abstracción del H del carbonilo del crotonaldehído

3b mecanismo de abstracción del H alílico del crotonaldehído

3c mecanismo de la adición del  $OH^\bullet$  al carbono  $\alpha$  del crotonaldehído del conformero *s-trans*

3c' mecanismo de la adición del  $OH^\bullet$  al carbono  $\alpha$  del crotonaldehído del conformero *s-cis*

3d mecanismo de la adición al carbono  $\beta$  de del crotonaldehído

CR1 radical de la abstracción del  $H^\bullet$  del carbonilo del crotonaldehído

CR2 radical de la adición del  $OH^\bullet$  al carbono beta del crotonaldehído

3aO2 mecanismo de la adición de  $O_2$  a MR1

3dO2 mecanismo de la adición de  $O_2$  a MR2

CRP1 radical formado por la adición de  $O_2$  a CR1

CRP2 radical formado por la adición de  $O_2$  a CR2



## Capítulo 1: Introducción

### 1.1 Justificación del trabajo

Durante las últimas décadas se han realizado estudios relacionados con la composición de la atmósfera y se ha visto que, debido al desarrollo industrial, su composición ha ido cambiando paulatinamente. Sin embargo, con el avance tecnológico de los últimos años, este cambio se ha dado con mayor rapidez. Debido a que estos cambios en la composición de la atmósfera pueden afectar la salud de los seres vivos es muy importante estudiar y conocer los contaminantes que en ella se emiten, el tiempo que duran, cómo se comportan y las transformaciones que sufren para su eliminación, no sólo porque es el aire que respiramos, sino porque también es donde ocurre la mayor parte de los fenómenos naturales referentes al clima, primordial para el desarrollo de la vida en este planeta.

Debido a que la atmósfera es un sistema abierto y dinámico, resulta casi imposible poder tener todos parámetros perfectamente estudiados. Algunos de ellos son la composición de la atmósfera, la concentración a la que se encuentran sus componentes y cómo son emitidos, así como la temperatura, la presión, la humedad, la velocidad del viento, etc. Un estudio interdisciplinario puede proveernos de una mayor cantidad de información que ayude a realizar modelos que reflejen el comportamiento real de la atmósfera.

Los mecanismos de reacciones químicas en fase gas y las constantes de velocidad individuales son unos de los componentes importantes en el estudio de modelado de la contaminación atmosférica global. Sin embargo, es difícil poder incluir todas las reacciones químicas significantes en modelos de calidad del aire debido a la complejidad de la química de los compuestos contaminantes que se emiten en la atmósfera, los cuales en su mayoría son compuestos orgánicos volátiles (COV) con distintos grupos funcionales. Cada uno de ellos tiene diferentes mecanismos de reacción que deben ser incluidos en los modelos (1). Es necesario además, el conocimiento de los mecanismos de reacción y las constantes de velocidad para la introducción de nuevos productos de interés industrial para tratar de garantizar, en la medida de lo posible, que estos nuevos productos no sean contaminantes locales o que no causen males mayores como por ejemplo, la destrucción de la capa de ozono.

Los aldehídos y cetonas son productos de la oxidación de los hidrocarburos en la atmósfera. Los aldehídos insaturados son algunos de los compuestos presentes en ella como resultado de las emisiones antropogénicas, principalmente por combustión o como resultado de la oxidación de dienos, tales como el butadieno y el isopreno, que son contaminantes mayoritarios en la atmósfera (2; 3) La forma principal en la que, tanto los hidrocarburos como los aldehídos y cetonas se degradan en la atmósfera se debe a sus reacciones con el radical hidroxilo, conocido como detergente atmosférico, ya que ayuda a “limpiar la atmósfera”. También pueden ser degradados por vía fotoquímica o por reacciones con ozono (3; 4)

El conocimiento de los mecanismos de las reacciones químicas de los COVs y la utilización exitosa de la Teoría del Estado de Transición para el cálculo de la constante de velocidad de este tipo de reacciones, son importantes desde el punto de vista del desarrollo del conocimiento básico de las reacciones en fase gaseosa y de la aplicabilidad de la teoría en el cálculo de parámetros cinéticos.

Las reacciones de oxidación de los COVs han sido ampliamente estudiadas en fase gas, tanto teórica como experimentalmente. En las últimas décadas se han estudiado los mecanismos de reacción y se han determinado constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius para reacciones bimoleculares entre radicales libres, especialmente  $\text{OH}^{\bullet}$  y diversos compuestos orgánicos en fase gaseosa.

Los estudios experimentales de compuestos multifuncionales son más complicados que si sólo fueran grupos funcionales aislados de alquenos, aldehídos y cetonas debido a la gran cantidad de productos que se forman dada la diferente reactividad de estos y a su interacción (5; 6; 7; 8; 9; 10). Recientemente se realizó un estudio experimental para la reacción de algunos de los aldehídos insaturados presentes en la atmósfera con el radical  $\text{OH}^{\bullet}$  y su posterior degradación en presencia de  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}_2^{\bullet}$  simulando las condiciones atmosféricas. Sin embargo, no pudo quedar del todo claro cómo es que se lleva a cabo el mecanismo de reacción, puesto que, como en dicho estudio experimental se menciona, era necesario contar con estudios teóricos que ayudaran a ver con claridad cómo es que se llevan a cabo los mecanismos de reacción (11). Uno de los objetivos de esta tesis es proveer a la ciencia de esos estudios teóricos.

Los estudios teóricos pueden ayudar a comprender la compleja red de reacciones químicas que ocurren en la tropósfera. Con ellos se puede determinar la geometría, la

energía, las frecuencias vibracionales y las funciones termodinámicas de las moléculas en función de la coordenada de reacción, lo que permite analizar los posibles caminos de reacción y los intermediarios generados, validando los mecanismos propuestos con base en datos experimentales.

Actualmente, el alcance de las computadoras, la disponibilidad de paquetes computacionales eficientes y los nuevos métodos de la química cuántica se suman como herramientas que son cada vez más utilizadas para la determinación de estructuras y propiedades de un gran número de sistemas, desde átomos y pequeñas moléculas hasta proteínas y sólidos. La química computacional constituye otra herramienta importante y es una fuente útil de datos, particularmente en casos en que la medición es difícil de realizar.

El cálculo mecánico cuántico de las constantes de velocidad y de los mecanismos de reacción se ha convertido, en los últimos tiempos, en una importante alternativa o complemento para el estudio atmosférico experimental, debido a que se pueden modelar las reacciones químicas, independientemente del tiempo de vida media de las especies químicas involucradas. La exactitud de las constantes calculadas es, en muchos casos, comparable a la experimental (7; 12). La modelación mecánico cuántica permite formar las diferentes vías de reacción, así como sus distintas etapas, evaluar los diversos posibles mecanismos y determinar cuál de ellos corresponde mejor con las evidencias experimentales y es apreciablemente menos costosa. Lo anterior hace posible que este tipo de modelación, a un costo mucho menor, permita obtener resultados que ayuden a complementar los datos experimentales.

La teoría de funcionales de la densidad (DFT, por su siglas en inglés) representa una alternativa a la metodología *ab initio* convencional para introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. Los métodos de funcionales de la densidad son relativamente baratos y permiten obtener la energía a partir de la densidad electrónica. La correspondencia entre la densidad de electrones y la energía del sistema supone ciertas ventajas prácticas. Una función de onda para un sistema de  $N$  electrones contiene  $3N$  coordenadas (3 para cada electrón ó 4 si se incluye el espín), mientras que la densidad de electrones sólo depende de 3 coordenadas, independientemente del número de electrones. Al incrementar la complejidad de una función de onda con el número de electrones, la densidad electrónica mantiene el mismo número de variables, independientemente del tamaño del sistema facilitando su estudio. (13)



En este trabajo, a partir de cálculos basados en la DFT, se pretende ayudar a la ciencia en el estudio de varias reacciones atmosféricas, lo cual se describe en los siguientes objetivos:

## 1.2 Objetivo general

Estudiar los mecanismos de las reacciones del radical OH<sup>•</sup> con COVs carbonilos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados (aldehídos y cetonas), conocer los productos y su degradación en presencia de O<sub>2</sub>, simulando las condiciones atmosféricas en las que esto ocurre, para contribuir con datos necesarios para el modelado de eliminación de contaminantes atmosféricos.

## 1.3 Objetivos particulares

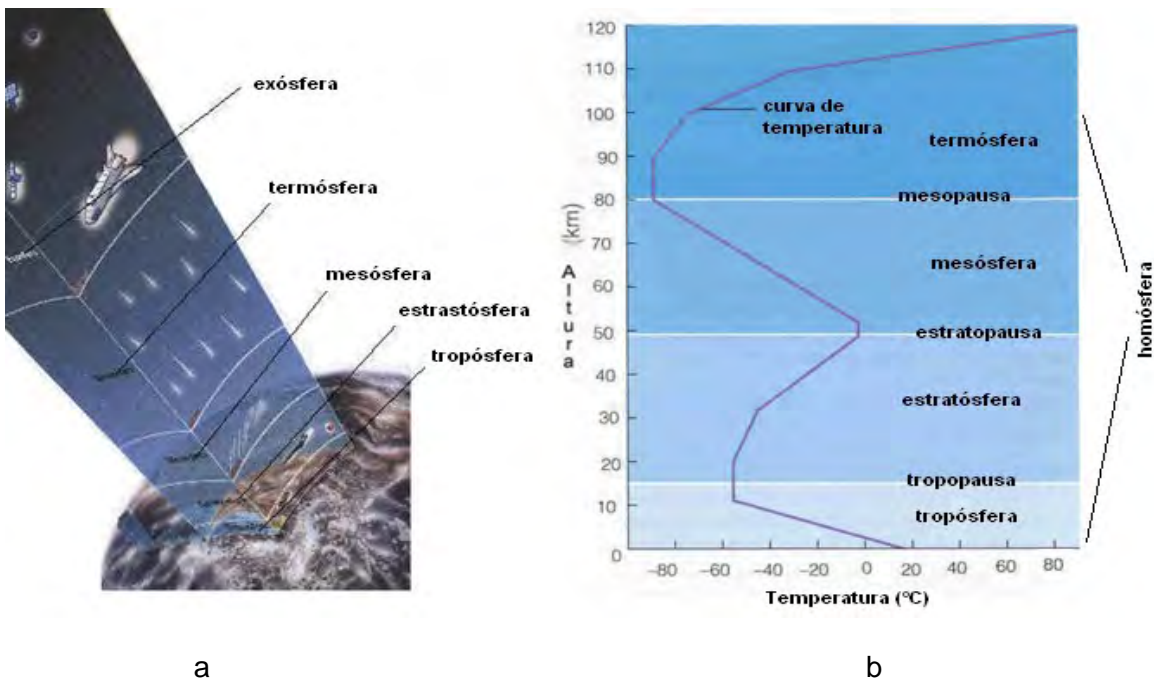
- Estudiar los mecanismos de la reacción de la acroleína con el radical OH<sup>•</sup> y establecer los productos y la relación entre la abstracción de H<sup>•</sup> y adición de OH<sup>•</sup> al doble enlace C=C ya sea en la posición  $\alpha$  o  $\beta$ ).
- Estudiar el mecanismo de la degradación de los productos obtenidos de la reacción anterior en presencia de O<sub>2</sub>.
- Obtener las constantes de velocidad para los diferentes mecanismos propuestos y su dependencia con la temperatura, así como los parámetros de Arrhenius.
- Estudiar el mecanismo de reacción de otros compuestos similares con el radical OH<sup>•</sup> y su posterior degradación en presencia de O<sub>2</sub>, obteniendo las constantes de velocidad y su dependencia con la T.
- Conocer la relación entre la abstracción de H<sup>•</sup> y la adición de OH<sup>•</sup> al doble enlace C=C, para los demás compuestos estudiados.
- Comparar nuestros resultados con procesos equivalentes medidos experimentalmente, para comprender mejor el mecanismo de reacción.

## Capítulo 2: Atmósfera

### 2.1 Atmósfera

La atmósfera es una capa de gas que envuelve a la Tierra y una de sus principales funciones es la de mantener la temperatura, que permite que la vida pueda desarrollarse en nuestro planeta. Ella, además de alterar la energía solar que controla nuestro clima, actúa como escudo protector contra la radiación permanente de los rayos ultravioleta del sol y permite que se lleven a cabo los procesos biológicos para el desarrollo de la vida. Tiene unos 2000 km de espesor y su densidad disminuye con la altura (3).

Los primeros 100 km se conocen como Homósfera y va de la superficie de la tierra hasta la Termósfera, como se puede ver en la Figura 2.1 b. En esta capa, como su nombre lo indica, los gases se encuentran mezclados de manera homogénea y dentro de ella hay varias subdivisiones que se hacen tomando en cuenta las variaciones de la temperatura y la presión que se van modificando debido a la altitud (3).



**Figura 2.1.** a) Capas de la atmósfera, b) variación de la temperatura en función de la altura para las diferentes capas de la atmósfera (14).

Dentro de la homósfera encontramos la tropósfera que se extiende desde el suelo hasta los 10-15 kilómetros de altura. Sólo en ella se producen las variaciones climáticas y la vida. Contiene además cerca del 80% de la masa total de la atmósfera. El aire en la tropósfera está en continuo movimiento y es en ella donde se desechan la mayoría de los contaminantes (3).

Después tenemos la estratósfera que se extiende de la estratopausa a la tropopausa alrededor de 45 - 55 km de altura, en esta etapa se encuentra la capa de ozono, que nos protege de los rayos ultravioleta (nocivos para la vida). La mesósfera precede a la estratosfera y se encuentra alrededor de los 80 km de altura, es el lugar más frío de la atmósfera.

La siguiente capa es la termósfera, caracterizada por las altas temperaturas debido a la absorción de la radiación de longitud de onda corta por el  $O_2$  y  $N_2$ . La ionósfera es la capa y la mesósfera y es el lugar donde se producen los iones por fotoionización (3).

La exósfera es la última capa de la atmósfera y está a más de 500 km de altitud, donde las moléculas con suficiente energía se pueden escapar de la atracción gravitacional de la Tierra (3)

El aire limpio y puro que está en la atmósfera es una capa de aproximadamente 500 000 millones de toneladas que rodea la Tierra, su composición aproximada se muestra en la tabla 2.1.

El movimiento de la atmósfera se debe principalmente, al viento, a la velocidad del mismo, a la humedad y a la energía que se intercambian con la tierra y los océanos. Por lo tanto, la circulación general de la atmósfera no es sencilla. El transporte de las especies químicas entre la estratósfera y la tropósfera es clave en el proceso de la química atmosférica. Algunos ejemplos son el agotamiento de la capa de ozono por el transporte de especies antropogénicas de la tropósfera a la estratósfera o la presencia de ozono en la tropósfera debido a el transporte descendente (3).

**Tabla 2.1.** Composición del aire en la atmósfera. (15)

Componente		Concentración aproximada en porcentaje de volumen
1. Nitrógeno	(N <sub>2</sub> )	78.03
2. Oxígeno	(O <sub>2</sub> )	20.99
3. Dióxido de Carbono	(CO <sub>2</sub> )	0.03
4. Argón	(Ar)	0.94
5. otros gases nobles	(He, Ne, Kr, Xe,)	0.0012
6. Hidrógeno	(H)	0.01
7. Metano	(CH <sub>4</sub> )	0.0002
8. Óxido nitroso	(N <sub>2</sub> O)	0.00005
9. Vapor de Agua	(H <sub>2</sub> O)	Variable
10. Ozono	(O <sub>3</sub> )	Variable
11. Partículas	PM	Variable

### 2.1.1 Contaminación Atmosférica

La contaminación del aire o atmosférica se define como la situación resultante de las actividades antropogénicas y/o biogénicas, que ocasionan concentraciones de compuestos, lo suficientemente elevadas como para rebasar los niveles normales ambientales y producir efectos medibles en la salud tanto de los seres humanos como de los animales, las plantas y los microorganismos (3). Es uno de los problemas ambientales más importantes y las causas que la originan son diversas, pero generalmente es provocada por las actividades industriales, comerciales, domésticas y agropecuarias.

Los principales contaminantes del aire se clasifican en dos tipos: los primarios y los secundarios. Los primarios son los que existen en la atmósfera tal y como fueron emitidos por la fuente, algunos ejemplos son: óxidos de azufre, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, hidrocarburos y materia particulada (PM por sus siglas en inglés), entre otros. Los secundarios son los que han estado sujetos a cambios químicos, o bien, son el producto de la reacción de dos o más contaminantes primarios en la atmósfera, como los oxidantes fotoquímicos y algunos radicales de corta existencia como el hidroxilo (OH<sup>•</sup>) o el ozono (O<sub>3</sub>). Además de esta clasificación, los contaminantes también se

pueden clasificar dependiendo de la fuente que los emite, ya sea en biogénicos (naturales) y antropogénicas (del hombre), o puntuales y móviles.

El origen de los problemas modernos de contaminación del aire puede remontarse a la Inglaterra del siglo XVIII y al nacimiento de la revolución industrial. El principal problema de contaminación del aire a fines del siglo XIX e inicios del siglo XX fue el humo y ceniza producidos por la quema de combustibles fósiles en las plantas estacionarias de energía (16).

El incremento de las emisiones de sustancias contaminantes en la atmósfera como consecuencia de la expansión demográfica mundial y el progreso de la industria, ha provocado concentraciones de estas sustancias a nivel del suelo que alteran el equilibrio natural existente entre los distintos ecosistemas, afectan la salud de los seres humanos ocasionan daño en los bienes materiales e, incluso, pueden provocar cambios catastróficos en el clima (16).

### **2.1.2 Contaminantes principales**

Casi cualquier elemento de la tabla periódica se puede encontrar en la atmósfera. Cada sustancia emitida en ella es eventualmente removida según el ciclo establecido del elemento en cuestión. A estos ciclos se les conoce como los ciclos biogeoquímicos y a se refieren al transporte de un elemento o de un compuesto a través de la atmósfera, de los océanos, de la biósfera o de la tierra, la cantidad de compuestos contenida en los diferentes reservorios y a la velocidad de intercambio entre ellos. También en la atmósfera se pueden encontrar una gran cantidad de compuestos volátiles (2).

Los compuestos orgánicos volátiles también se encuentran en la atmósfera y son emitidos por fuentes biogénicas y antropogénicas o se pueden formar *in situ* como producto de transformaciones atmosféricas de otros COVs. Los compuestos que se emiten generalmente a la atmósfera son los alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos y compuestos oxigenados. Las emisiones vegetales típicas son alquenos, como el isopreno, monoterpenos, sesquiterpenos y los COVs oxigenados. Las emisiones antropogénicas se generan principalmente por la quema de combustibles en vehículos, basureros, refinerías, fuentes petroquímicas y otras industrias (17; 18; 19).

Los aldehídos y cetonas son los primeros productos estables de oxidación de los hidrocarburos en la atmósfera. Se sabe que las emisiones primarias de los compuestos

carbonílicos provienen de los vehículos motorizados y la industria (2). Los compuestos carbonílicos afectan la calidad del aire en forma directa e indirectamente, a través de sus transformaciones químicas, generando el “smog” fotoquímico e interactuando con otros contaminantes (20).

Una vez que los compuestos químicos se encuentran en la atmósfera pasan por una serie de procesos físicos y químicos que permiten su transformación o remoción. Los procesos de remoción de los compuestos carbonílicos de la atmósfera son de gran importancia, pues influyen de forma significativa en la formación del “smog” fotoquímico por una serie de rutas: a) la formación de contaminantes secundarios, de los cuales destacan los peroxialquil y peroxiarilnitratos; b) aumento de los niveles de concentración de ozono en la tropósfera y c) principales precursores de radicales libres (16). Dado que las principales reacciones para la eliminación de contaminantes se llevan a cabo a nivel troposférico a continuación se describe la química de la tropósfera.

### **2.1.3 Química de la tropósfera**

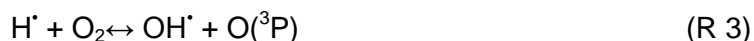
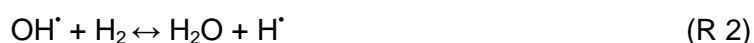
La tropósfera es un sistema delicado en el que tienen lugar multitud de procesos físicos y químicos; algunos de ellos son bien conocidos y muchos quedan todavía por investigar. Las principales reacciones que tienen lugar en la atmósfera son reacciones en fase gaseosa y en fase líquida o heterogénea; estas últimas son generalmente reacciones catalizadas (16).

La remoción física de los contaminantes puede ser por depósitos húmedos o secos. Los depósitos húmedos son de gran importancia para los compuestos carbonílicos, pues esos compuestos son solubles en agua (20). Los procesos químicos pueden ser por fotólisis y reacciones químicas. La fotólisis es debida a la radiación solar que tiene la suficiente energía para provocar ruptura de enlaces o iniciar una reacción química (procesos fotoquímicos). Generalmente estos procesos se llevan a cabo a longitudes de onda mayores a 290 nm, entre el UV y visible, ya que las longitudes de onda menores (en el UV) se absorben en la estratósfera por el  $O_2$  y  $O_3$ . Durante el tiempo de permanencia en la atmósfera una sustancia puede sufrir alteraciones químicas por interacción directa entre moléculas, normalmente inducida por colisiones, dando lugar a la formación de nuevos compuestos. En este caso, las reacciones químicas atmosféricas pueden clasificarse como homogéneas (directamente entre gases) o heterogéneas, cuando la reacción se produce involucrando distintas fases, como gas-líquido, o gas-sólido (4).

Actualmente se sabe que los procesos atmosféricos se caracterizan por tener mecanismos complejos que constan de muchas reacciones elementales en las que intervienen mayoritariamente radicales libres. La importancia de los radicales libres en la química troposférica fue reconocida sobre todo a partir de los años sesenta, (21) cuando se demostró la participación esencial de radicales  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{NO}_3^\bullet$  en la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles. El radical  $\text{OH}^\bullet$  gobierna la química atmosférica durante el día porque su formación depende de la radiación del sol. Durante la noche su concentración es cercana a cero, y el radical nitrato  $\text{NO}_3^\bullet$  y el ozono  $\text{O}_3$  son entonces los principales responsables de la química troposférica (17; 20; 22; 23). Para la mayoría de los compuestos en fase gas presentes en la tropósfera la reacción con el radical  $\text{OH}^\bullet$  es el proceso dominante (17).

## 2.2 Producción del radical $\text{OH}^\bullet$ en la atmósfera

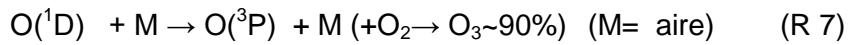
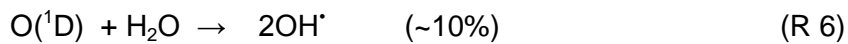
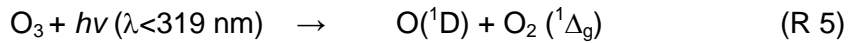
El radical hidroxilo es un intermediario clave en la combustión y en la química atmosférica, es extremadamente reactivo y capaz de oxidar casi todos los compuestos químicos que se forman en la atmósfera. Es por esto que al radical  $\text{OH}^\bullet$  se le llama "el detergente de la atmósfera". Estudios de modelos computacionales recientes de la combustión de compuestos orgánicos muestran que las rutas de reacción mayoritarias para la formación del radical se dan por átomos de oxígeno en estado basal ( $\text{O}({}^3\text{P})$ ) (R1) e hidrógeno (R3) que a su vez se interconvierten al reaccionar con moléculas de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , tal como se ve en las reacciones R1 a R4 en donde se puede formar agua (4).



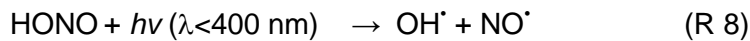
Las mediciones de la concentración liberada del radical hidroxilo en la tropósfera y en la estratósfera se pueden obtener *in situ*, además del promedio global troposférico de la concentración del radical hidroxilo proveniente del tiempo de vida media de las mediciones de halocarbono (4; 17). Debido a su baja concentración y a su alta reactividad, es extremadamente difícil medir concentraciones del radical hidroxilo. La

concentración de OH<sup>•</sup> se ha estimado entre  $2.5 \times 10^5$  y  $1 \times 10^7$  moléculas por cm<sup>3</sup>, con valores mayores a bajas altitudes y en áreas de mayor contaminación atmosférica (22).

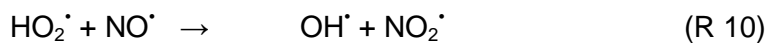
En la tropósfera limpia, los radicales hidroxilo se generan a través de la fotólisis del ozono que genera un átomo de oxígeno en estado excitado, O(<sup>1</sup>D) (R5), el cual reacciona con agua para formar 2 radicales (R6), o puede interactuar con el aire y volver a su estado basal y con una molécula de oxígeno volver a formar ozono (R7) como se ve en la siguiente secuencia de reacciones: (4)



Además hay procesos de formación adicionales en áreas urbanas contaminadas. En donde cobra importancia la fotólisis de ácido nitroso gaseoso (R8) y la del peróxido de hidrógeno (R9) (23)



También el HO<sub>2</sub><sup>•</sup> es una fuente de OH<sup>•</sup> cuando el NO<sup>•</sup> se encuentra en concentraciones cercanas a las 10ppt, (23; 25)

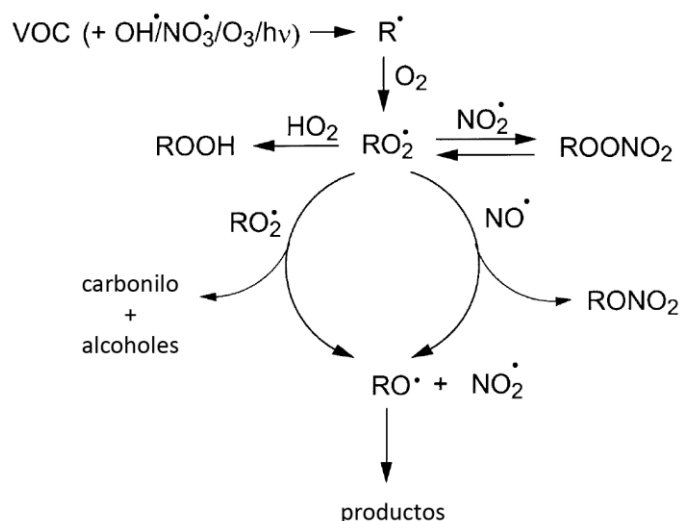


El OH<sup>•</sup> es una especie reactiva dominante para la degradación de compuestos orgánicos en áreas contaminadas y naturales como en procesos de combustión, por lo que la cinética del radical hidroxilo y los mecanismos de reacción se deben conocer bajo condiciones de presión, temperatura y terceros cuerpos presentes en la atmósfera. Se han hecho esfuerzos para obtener estos datos experimentalmente, los cuales deben ser evaluados y validados para tenerlos en bases de datos que permitan el desarrollo de nuevas tecnologías para las estimaciones de constantes de velocidad y mecanismos de reacciones (4).



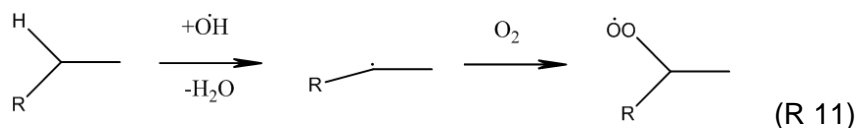
## 2.3 Mecanismos de reacción

Los mecanismos de reacción que ocurren en la tropósfera con los COVs después de la reacción con  $O_3$ , o los radicales  $OH^\bullet$ ,  $NO_3^\bullet$ , o átomos de Cl, o después de una fotodisociación, se muestran en la figura 2.2. Dependiendo del COV específico será el producto que se forme, pero en la mayoría de los casos el mecanismo de reacción involucra la formación de un alquil o de un radical alquilo, como hidroxialquil, nitrooxialquil, ( $ONO_2^\bullet$ ) u oxialquil (que contiene al carbonilo), que a su vez forman los radicales intermediarios peroxi orgánicos ( $RO_2^\bullet$ ) y alcoxi ( $RO^\bullet$ ) (17).



**Figura 2.2.** Esquema del mecanismo de reacción de los VOCs con  $OH^\bullet$ ,  $NO_3^\bullet$ ,  $O_3$  o radiación (17).

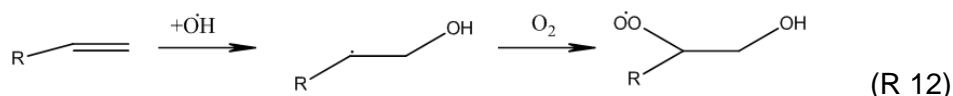
El radical  $OH^\bullet$  presenta una fuerte tendencia a captar un átomo de hidrógeno de los compuestos orgánicos RH, como en R11, siempre que sea posible, para formar agua y un radical orgánico  $R^\bullet$ , este radical reacciona con una molécula de oxígeno dando lugar a peróxidos orgánicos.



### 2.3.1 Alquenos

Los alquenos reaccionan con  $O_3$ , los radicales  $OH^\bullet$ ,  $NO_3^\bullet$  y átomos de Cl. Para algunos todas estas son importantes a nivel troposférico bajo. La relevancia del proceso de eliminación de los alquenos a partir de estas reacciones varía dependiendo del

alqueno. La importancia relativa de la reacción con  $O_3$  decrecerá con el incremento de la altitud debido a la temperatura, mientras que con el radical hidroxilo incrementan ligeramente. Las reacciones con los radicales  $OH^\bullet$  y  $NO_3^\bullet$  proceden principalmente con la adición al doble enlace y en su totalidad para el  $O_3$ , como en la reacción R12, formando peróxidos, siempre que el resto de cadena saturada no sea muy grande y la abstracción de H no esté favorecida (4; 17).

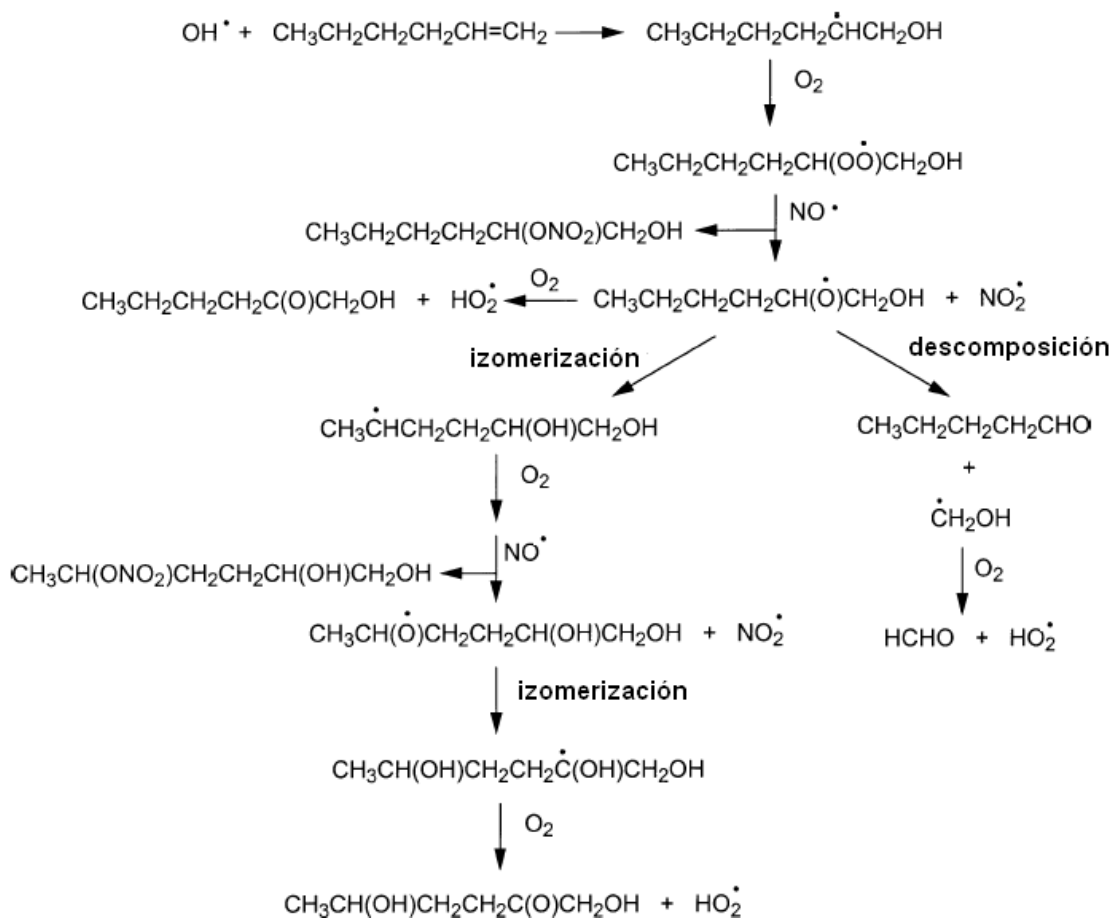


Para las reacciones con el radical hidroxilo el mecanismo principal involucra la adición del  $OH^\bullet$  en los átomos de C del doble enlace  $C=C$ , formando un radical 1,2-hidroalquilo, que reacciona con  $O_2$ , análogo a los radicales alquilo de la figura 2.2 y forma el correspondiente radical 1,2-hidroalquilo peroxi. A temperatura ambiente o menor la abstracción del átomo de H de los sustituyentes metilo de los etenos es menor al 15 %. Un ejemplo de la reacción de un alqueno con el  $OH^\bullet$  se muestra en la figura 2.3 (4).

Se han investigado los productos formados por las reacciones de  $OH$  con eteno y propeno y muestran que: a) los radicales  $HOCH_2CH_2O^\bullet$  provenientes de la reacción  $HOCH_2CH_2OO^\bullet + NO^\bullet$  son activados químicamente y aproximadamente un 25% de estos va rápidamente a la descomposición, sin importar la presión o temperatura; b) los radicales 1,2-hidroxipropoxi se forman más fácilmente por la descomposición del propeno que por la reacción con  $O_2$  a temperaturas menores de 220 K (4).

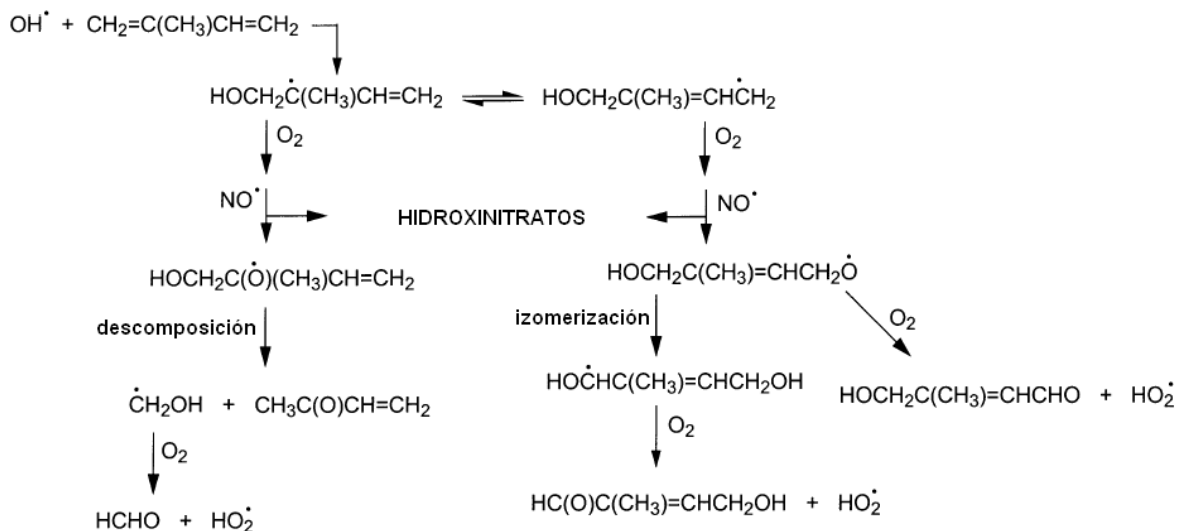
Para los dienos conjugados como el 1,3-butadieno y el isopreno, el radical  $OH^\bullet$  se adiciona en la posición 1 o 4 para formar el radical alílico 1-hidroxi-2-alquilo, que está en resonancia con el 1-hidroxi-4-alquilo. Como ejemplo se tiene a la adición del  $OH^\bullet$  en la posición 1 del isopreno (R13).





**Figura 2.3.** Esquema de la reacción del radical hidroxilo con el hexeno (17).

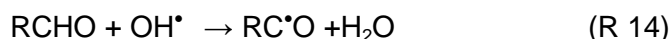
Para la reacción del isopreno con el  $\text{OH}^\bullet$  a temperatura ambiente se forman los radicales 1,2-hidroxicoxi ( $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O}^\bullet)(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  y  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{O}^\bullet)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ) que predominantemente se descomponen en metacroleína + HCHO y metil vinil cetona + HCHO. En contraste el radical 1,4-hidroxicoxi isomeriza y puede reaccionar con  $\text{O}_2$  para formar hidroxicarbonilos  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CCHCHO}$  y  $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ . A temperatura ambiente y presión atmosférica, los productos observados de la reacción de iniciación con el radical  $\text{OH}^\bullet$  del isopreno en presencia de  $\text{NO}^\bullet$  son C5-hidroxicarbonilos, metil vinil cetona + HCHO; metacroleína + HCHO, C5-hidroxicarbonilos y 3-metilfurano, como se muestra en la figura 2.4 (4).



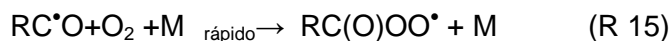
**Figura 2.4.** Reacción del isopreno con el radical hidroxilo (4; 17).

### 2.3.2 Aldehídos

Los aldehídos se forman en la atmósfera por la degradación fotoquímica de otros compuestos orgánicos. Los aldehídos reaccionan por fotólisis, con el radical hidroxilo o  $\text{NO}_3^\bullet$ . Las reacciones con el  $\text{NO}_3^\bullet$  son de menor importancia para la eliminación de aldehídos. La reacción con el radical hidroxilo involucra la abstracción de un átomo de hidrógeno para producir el correspondiente radical acilo ( $\text{RC}^\bullet\text{O}$ ) y formar una molécula de agua (R14) (3)



Al radical acilo formado rápidamente se le adiciona oxígeno molecular produciendo el radical peroxi acilo (R15), que a su vez reacciona con  $\text{NO}^\bullet$  o  $\text{NO}_2^\bullet$  y produce el radical nitrato de peroxiacilo.  $\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$  (3).



### 2.3.3 Cetonas

Este tipo de compuestos se ejemplifica con la acetona. Al igual que los aldehídos, la fotólisis y la reacción con el radical hidroxilo son los procesos principales de eliminación de estos compuestos, siendo la segunda la que se lleva en mayor proporción. Por ejemplo, para la metil etil cetona el radical hidroxilo ataca cualquiera de los tres carbonos que contienen hidrógenos seguida de la reacción de adición del oxígeno, y finalmente la reacción de adición del  $\text{NO}^*$ , produciendo los peroxiacil nitratos (PAN), por lo que los aldehídos y las cetonas son los mayores precursores de PAN en la atmósfera (3).

La remoción atmosférica de la acetona se debe en un 64% a la fotólisis, 24% a la reacción con el radical hidroxilo y el 12 % a la depositación (3).

### 2.3.4 Carbonilos $\alpha, \beta$ insaturados

Estos compuestos se ejemplifican con la acroleína ( $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ ), el crotonaldehído ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ ) y la metil vinil cetona ( $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ), que son conocidos por reaccionar con el ozono y con el radical hidroxilo. La fotólisis y la reacción con el radical  $\text{NO}_3^*$  son de menor importancia. Bajo condiciones atmosféricas la reacción con el ozono también es menos relevante, por lo que la principal remoción de estos compuestos es debida a la reacción con el radical hidroxilo. Para los aldehídos la reacción con el  $\text{OH}^*$  se puede llevar a cabo por dos mecanismos: por la adición al doble enlace o por la abstracción del hidrógeno del grupo CHO y se esperan como productos  $\alpha$ -dicarbonilos, como el glioxal y el metilglioxal. Para las cetonas como la metil vinil cetona la reacción principal con el radical hidroxilo es solo por adición al doble enlace obteniéndose de nuevo  $\alpha$ -dicarbonilos conjuntamente con aldehídos e hidroxialdehídos (3).

## Capítulo 3: Antecedentes del trabajo

### 3.1 Cálculo de constantes de velocidad para reacciones atmosféricas de VOC's + OH<sup>\*</sup>

A la fecha se han medido las constantes de velocidad para más de 500 compuestos, sin embargo, hay muchos más compuestos en la atmósfera, ya sean emitidos o formados por fotólisis o por reacciones de precursores. Las constantes de velocidad para las reacciones de la mayoría de estos compuestos con el radical hidroxilo no son experimentalmente disponibles, por lo que se han propuesto un gran número de métodos. Los métodos van desde compuestos orgánicos simples, hasta métodos generalizados para grupos de compuestos. Muchos de estos utilizan propiedades moleculares de los compuestos, tales como: energías de ionización, desplazamientos de RMN, orbitales moleculares, energías de disociación de enlaces, frecuencias de absorción en el infrarrojo, cálculos de estado de transición, etc. Aunque están restringidos debido a que los datos conocidos de las propiedades que requieren son limitados (25).

Un método utilizado y probado por Atkinson utiliza la relación entre la estructura y reactividad de los compuestos. Este ha mostrado un buen acuerdo entre los datos calculados y los experimentales para las constantes de velocidad de unos 450 compuestos aproximadamente y es la base de Syracuse Research Corporation's "Atmospheric Oxidation Program". Sin embargo, no es un buen método para fluoroéteres, ni éteres, algunos haloalquenos o haloalcanos que tengan el grupo CF<sub>3</sub> (25).

Las reacciones de compuestos orgánicos volátiles con el radical OH<sup>\*</sup> en fase gaseosa se pueden llevar a cabo por cuatro mecanismos, que son:

- la abstracción del átomo de H<sup>\*</sup> ya sea en el enlace C-H y/o en el enlace O-H (m1),
- la adición del radical OH<sup>\*</sup> a dobles o triples enlaces CC (m2),
- la adición a los anillos aromáticos (m3),
- la interacción del radical OH<sup>\*</sup> con átomos de N, S, P, o con estructuras más complejas como ->P=S y NC(O)S- (m4),

por lo tanto, la constante total de velocidad,  $k_{total}$ , para estas reacciones es la suma de estos mecanismos que estén involucrados en la reacción,  $k_{total} = k_{m1} + k_{m2} + k_{m3} + k_{m4}$  (25).

Se han hecho esfuerzos para obtener estos datos experimentalmente, los cuales deben ser evaluados y validados para tenerlos en bases de datos que permitan el desarrollo de nuevas tecnologías para las estimaciones de constantes de velocidad y mecanismos de reacciones (4).

A pesar de que se han obtenido las constantes de velocidad para un gran número de alquenos, incluidos los monoterpenos y varios sesquiterpenos de origen biogénico, sólo para muy pocos se tiene la constante en función de la temperatura para las reacciones con los radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  y  $\text{NO}_3^{\bullet}$  (17).

A continuación se muestran algunas de las constantes de velocidad obtenidas para los aldehídos y cetonas que son de interés para este trabajo:

### 3.1.1 Aldehídos

Las reacciones de aldehídos con el radical  $\text{OH}^{\bullet}$  son las que inician más rápidamente la oxidación de los COVs, por lo tanto tienen un tiempo de vida media muy corto (7). Hay una gran cantidad de estudios para determinar las constantes de velocidad de estas reacciones.

**Tabla 3.1.** Parámetros de Arrhenius para los compuestos de interés. El factor pre-exponencial A y la constante de velocidad k están en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  y el factor B, la temperatura y su intervalo en K.

Compuesto	A x10 <sup>12</sup>	B	k x 10 <sup>12</sup>	T	Intervalo de T	Ref.
Acroleína CH <sub>2</sub> =CHCHO			25.4 ± 3.2	298 ± 2		(8)
			20.3 ± 2.4	298 ± 4		(26)
			19.0 ± 1.4	299 ± 2		(27)
			20.4 ± 0.1	297		(28)
Metacroleína CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CHO	17.7	-175±52	31.4 ± 4.9	300	300-423	(29)
			29.9 ± 4.8	350		
			26.5 ± 3.9	423		
			29.6 ± 2.4	299 ± 2		
			39.2 ± 3.1	298		(28)
Crotonaldehído CH <sub>3</sub> CH=CHCHO			35.1 ± 6.9	298 ± 4		(26)
			36.4 ± 4.2	299 ± 2		

En este caso en particular se tabulan los datos para las constantes de velocidad de los compuestos aquí estudiados con el radical  $\text{OH}^{\bullet}$ , que son en especial los aldehídos insaturados más pequeños que se pueden encontrar con enlaces conjugados, la acroleína, la metacroleína y el crotonaldehído. En la tabla 3.1 se muestran estos valores,

en donde se tiene el factor pre-exponencial A, y el parámetro dependiente de la temperatura B en K de la expresión  $k=A e^{-B/T}$  (4).

Las constantes para la acroleína concuerdan razonablemente. El promedio de los tres últimos estudios muestran una constante de alrededor de  $k_{(OH^\bullet + Acr)} = 1.99 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a 298 K. Se espera que la reacción de la acroleína con el radical  $OH^\bullet$  ocurra principalmente por la abstracción del átomo de H del grupo  $-CHO$  y la adición del radical  $OH^\bullet$  sería el camino menos importante a 298 K (4).

Para la metacroleína hay solamente un estudio con dependencia en la temperatura, la constante obtenida con estos datos a 298 K es  $k_{(OH^\bullet + Met)} = 3.35 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A temperatura ambiente esta reacción procede por abstracción del átomo de H del grupo  $-CHO$  (a) y por la adición del radical  $OH^\bullet$  a los enlaces  $>C=C<$  (b), con una  $k_a/(k_a+k_b)$  estimada de alrededor de 0.5 a 298 K (4).

Las constantes para el crotonaldehído concuerdan muy bien y el promedio de estos datos nos deja una  $k_{(OH^\bullet + Cro)} = 3.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a 298 K. También se espera que alrededor de la temperatura ambiente esta reacción proceda por abstracción del átomo de H del grupo  $-CHO$  (a) y por la adición del radical  $OH^\bullet$  a los enlaces  $>C=C<$  (b), con una  $k_a/(k_a+k_b)$  estimada de alrededor de 0.5 a 298 K (4).

Como referencia de este estudio, se toman los datos experimentales para la reacción de la acroleína con el radical hidroxilo, que han sido publicados previamente en donde también se tienen los datos de la reacción de la metacroleína y el crotonaldehído con el radical hidroxilo y su posterior degradación con  $O_2$  y  $NO_2^\bullet$ . En este trabajo se tienen desglosadas las constantes para la abstracción y para la adición aunque no se sabe bien a cuál de los carbonos, las cuales se muestran a continuación en la tabla 3.2 (11).

**Tabla 3.2.** Constantes de velocidad y porcentajes de adición y abstracción para los aldehídos con unidades de  $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (11).

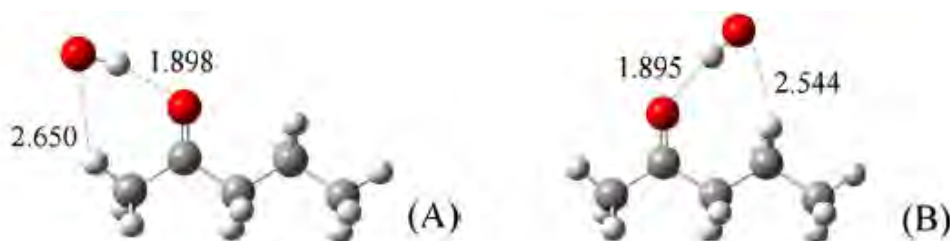
Coeficientes de velocidad de reacción para la adición y abstracción de los aldehídos				
Compuesto	k abstracción $\times 10^{12}$	k adición $\times 10^{12}$	k total $\times 10^{12}$	% adición
Acroleína	$14 \pm 2$	$6 \pm 1$	20	$32 \pm 5$
Metacroleína	$13 \pm 2$	$15 \pm 2$	28	$55 \pm 5$
Crotonaldehído	$17 \pm 5$	$17 \pm 5$	34	$50 \pm 15$



### 3.1.2 Cetonas

Las evidencias experimentales muestran que las cetonas reaccionan con el radical  $\text{OH}^\bullet$  por medio del mecanismo de abstracción de  $\text{H}^\bullet$ , produciendo una molécula de agua y un nuevo radical. Aunque hay una peculiaridad en la reacción de cetonas con el radical  $\text{OH}^\bullet$ , los átomos de  $\text{H}^\bullet$  de los carbonos en la posición beta al carbonilo son lo que se más fácilmente se abstraen. Sin embargo, si el carbono beta es un carbono primario, esta contribución no es relevante. Para el carbono secundario este mecanismo representa aproximadamente el 66%, mientras que para el carbono primario será de alrededor del 14%. Para explicar esta gran contribución de la abstracción en beta Wallington y Kurylo (30) han propuesto un mecanismo complejo que involucra la formación de un anillo de 6 miembros y Klamt (31) propone un anillo alterno de 7 miembros, como se muestra en la figura 3.4 (7).

Para la abstracción del  $\text{H}^\bullet$  del carbono alfa es importante distinguir entre los hidrógenos sinperiplanar (eclipsado) y anticlinal (alternados). El estado de transición de la abstracción de un  $\text{H}^\bullet$  eclipsado alfa es el único que conecta directamente con el complejo reaccionante. Todos los complejos reaccionantes muestran una estructura de anillo (figura 3.4), causada por dos interacciones atractivas, la de mayor atracción ocurre entre el H del radical  $\text{OH}^\bullet$  y el átomo de O del carbonilo. La más débil es formada entre el oxígeno del  $\text{OH}^\bullet$  y uno de los hidrógenos de la cetona. Para las cetonas no simétricas se han encontrado dos complejos reaccionantes; uno para la abstracción de la posición alfa eclipsada y la otra para el hidrógeno en la posición beta, A y B de la figura 3.1 respectivamente (7).



**Figura 3.1.** Geometría optimizada para el complejo reaccionante de la 2-pentanona + $\text{OH}^\bullet$ , para la posición alfa primaria (A) y beta secundaria (B).

También se encontró experimentalmente que para la reacción de propanona con el  $\text{OH}^\bullet$ , la dependencia con la temperatura no tiene un comportamiento del tipo Arrhenius, lo que indica que no solamente el mecanismo de abstracción de  $\text{H}^\bullet$  es el único camino de reacción, sino que hay un mecanismo complejo, en el que también se lleva a cabo una adición. La adición del  $\text{OH}^\bullet$  se da en el carbono del carbonilo como ocurriría en los dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$ . Aunque el enlace  $\text{C}=\text{O}$  no es tan rico electrónicamente como el  $\text{C}=\text{C}$ , debido a la electronegatividad del O, es por ello que las cetonas reaccionan con nucleófilos más que con electrófilos en solución (7).

Los cálculos de mecánica cuántica muestran que la barrera de la adición al  $\text{C}=\text{O}$  es positiva y mayor que la correspondiente a la abstracción de H en varias kcal/mol, que es contradictoria con la pequeña energía de activación negativa propuesta para la reacción compleja (7).

El estado de transición correspondiente al hidrógeno eclipsado es del mecanismo complejo, que presenta una interacción intramolecular entre el H del radical  $\text{OH}^\bullet$  y el O del carbonilo. La corrección del efecto túnel se calcula desde el complejo reaccionante, por lo que las correcciones del tunelaje son mayores para la adición de  $\text{OH}^\bullet$  que las de la abstracción de  $\text{H}^\bullet$ . Ambos efectos son importantes a temperaturas troposféricas. Sin embargo, estos estados de transición están más ligados que los correspondientes de la abstracción directa, lo que lleva a una mayor pérdida de entropía (7).

La interacción intramolecular más fuerte se encontró en el estado de transición correspondiente al sitio beta. La relación entre el mecanismo complejo/directo para los coeficientes de velocidad normalizado fue de 7 a 20 para las abstracciones alfa y beta respectivamente a temperatura ambiente. Por lo que la aproximación del tunelaje es la responsable del incremento en las k en un factor de 7 y la estabilización adicional del estado de transición incrementa el coeficiente de velocidad en un factor de 3 (7).

A continuación en la tabla 3.3 se muestran los valores obtenidos para las constantes de velocidad de las reacciones con el radical  $\text{OH}^\bullet$  y las cetonas insaturados más pequeñas, la metil vinil cetona y la metil isopropenil cetona, que es unos de los compuestos de interés para este estudio, en donde se tiene el factor pre-exponencial A, y el parámetro dependiente de la temperatura B en K de la expresión  $k=A e^{-B/T}$  (4).

**Tabla 3.3.** Parámetros de Arrhenius para la metil vinil cetona. El factor pre-exponencial A y la constante de velocidad k están en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  y el factor B, la temperatura y su intervalo en K.

Compuesto	A x10 <sup>12</sup>	B	k x 10 <sup>12</sup>	T	Intervalo de T	Ref.
Metil vinil cetona			14.8	300		(32)
	3.85	-456 ± 73	17.9 ± 2.8	298	298-424	(29)
			13.5 ± 2.4	350		
			11.4 ± 2.1	424		
			19.6 ± 1.5	299 ± 2		(27)
		18.6	298		(33)	
		18.5	298		(34)	
Metil isopropenil cetona			36.0	298		(35)

Para la metil vinil cetona solamente hay un estudio con dependencia en la temperatura y los datos concuerdan muy bien. Se cree que esta reacción se lleva a cabo esencialmente por la adición del radical OH<sup>\*</sup> a los dobles enlaces a temperaturas menores que 500 K. A 298 K los radicales se forman en una distribución de 70% el CH<sub>3</sub>COĈHCH<sub>2</sub>OH y 30% el CH<sub>3</sub>COCHOHĈH<sub>2</sub> (4).

## Capítulo 4: Química computacional

### 4.1 Química computacional

La química computacional se puede entender como todos aquellos aspectos de la investigación en química que se benefician con la aplicación de las computadoras, Esta definición incluye tanto el uso de computadoras para controlar equipos analíticos (espectrofotómetros, cromatógrafos, etc) como el manejo del banco de información y el uso los modelos de la estructura electrónica para investigar los fenómenos químicos.

Es una herramienta muy útil para los químicos que ayuda a estudiar reacciones complejas, moléculas no estables, intermediarios con tiempos de vida muy cortos o estados de transición que son muy difíciles de encontrar experimentalmente. La parte de la química computacional que concierne a este trabajo es la simulación matemática de estructuras químicas y reacciones basadas, ya sea total o parcialmente, en las leyes fundamentales de la física corriendo cálculos computacionales que permiten la predicción de propiedades fisicoquímicas. Algunas de estas son las que se enlistan a continuación (36):

- Estructuras y energías de moléculas estables y estados de transición.
- Energías de enlace y reacción.
- Orbitales moleculares.
- Momentos multipolares
- Cargas atómicas.
- Frecuencias vibracionales.
- Espectros de infrarrojo y Raman.
- Propiedades fisicoquímicas
- Mecanismos de reacción
- Entre otros

Para el cálculo de estas propiedades se puede usar la mecánica molecular, que utiliza las leyes de la física clásica o la teoría de estructura electrónica, que usa las leyes de la mecánica cuántica como base para los cálculos computacionales para resolver la ecuación de Schrödinger (4.1) y obtener la energía, la función de onda y otras propiedades.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

La ecuación de Schrödinger tiene solución para exacta muy pocos sistemas, por lo que los métodos de estructura electrónica tienen varias aproximaciones para resolverla. Los dos métodos principales son los semiempíricos, que utilizan parámetros derivados de datos experimentales y los *ab initio*, que se derivan de principios teóricos de leyes de la mecánica cuántica.

## 4.2 Niveles de teoría

Son las diferentes aproximaciones de la química cuántica con el objetivo de resolver la ecuación de Schrödinger, generalmente independiente del tiempo y no relativista, que en este caso es la siguiente

$$\hat{H}\Psi_t(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_t \Psi_t(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (4.2)$$

donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano para un sistema molecular de M núcleos y N electrones en ausencia de campos magnéticos y eléctricos.  $\hat{H}$  es un operador diferencial que representa la energía total, en unidades atómicas se expresa como se muestra a continuación

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.3)$$

A y B corren sobre el número de M núcleos mientras que i y j corren sobre el número de N electrones en el sistema. Los primeros dos términos del Hamiltoniano describen la energía cinética de los electrones y la de los núcleos respectivamente. El operador laplaciano,  $\nabla^2$ , está definido como la suma de las segundas derivadas de la posición en coordenadas cartesianas. Por su parte,  $M_A$  es la masa del núcleo A en unidades de masa atómica. Los tres términos restantes definen la parte potencial del Hamiltoniano y representan la atracción electrostática entre los núcleos y electrones y la repulsión ya sea entre electrón-electrón o núcleo-núcleo, respectivamente. (37)

$\Psi_t(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$  representa la función de onda del t-ésimo estado, que depende de las coordenadas espaciales  $3N \{\vec{r}_t\}$  y las N coordenadas de espín  $\{\vec{s}_t\}$  de los electrones, que colectivamente se denotan como  $\{\vec{x}_t\}$  y las 3M coordenadas espaciales del núcleo  $\{\vec{R}_t\}$ . La función de onda tiene toda la información que puede conocerse.  $E_t$  es el valor numérico de la energía del estado descrito por  $\Psi_t$ .

De acuerdo con la aproximación de Born Oppenheimer los núcleos permanecen fijos en el espacio, su energía cinética es cero y la energía potencial debido a la repulsión

núcleo-núcleo es una constante. Por lo tanto, el Hamiltoniano completo se puede separar en el Hamiltoniano nuclear  $\hat{H}_{\text{nuc}}$  que es constante y electrónico  $\hat{H}_{\text{elec}}$  que se muestra en la ecuación 4.4 (38).

$$\widehat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (4.4)$$

la solución de la ecuación de Schödinger con  $\hat{H}_{\text{elec}}$  es la función de onda eléctrica  $\Psi_{\text{elec}}$  y la energía electrónica  $E_{\text{elec}}$ .  $\Psi_{\text{elec}}$  depende de las coordenadas electrónicas, mientras que las coordenadas nucleares sólo participan como parámetros y no explícitamente en la función de onda electrónica. La energía total es entonces la suma de la  $E_{\text{elec}}$  más el término de repulsión constante  $E_{\text{nuc}}$ .

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{nuc}} \quad (4.5)$$

Una vez que se tiene la función de onda, la energía correspondiente puede ser calculada a partir del Hamiltoniano,  $\hat{H}$ . (38)

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (4.6)$$

La función de onda  $\Psi$  no es una propiedad observable por si sola. La interpretación física se le puede asociar sólo al cuadrado de esta, es decir,

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (4.7)$$

que representa la probabilidad de que los electrones 1, 2, ..., N se encuentren simultáneamente en los elementos de volumen  $dx_1, dx_2, \dots, dx_N$ , donde  $x_1$  contiene las tres coordenadas espaciales,  $r_1$ , y la coordenada de espín,  $s_1$ .

Un principio muy importante de la mecánica cuántica es el llamado principio variacional o teorema variacional, que afirma que si tomamos una función de onda de prueba  $\Psi$  para un sistema y calculamos el valor esperado de la energía, esta energía será más alta o igual que la energía del estado basal  $E_0$  para este sistema (13; 38).

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (4.8)$$

### 4.2.1 Aproximación de Hartree-Fock

La aproximación Hartree Fock es la base de las aproximaciones *ab initio*. La primer aproximación que hace es que el término de interacción electrónica se toma como la interacción de cada uno de los electrones con el promedio del resto, por lo que asume que el movimiento de un electrón es independiente de los otros, en otras palabras no tiene en cuenta la energía de correlación electrónica. Es un cálculo variacional, es decir que las energías calculadas aproximadas son iguales o mayores que la energía exacta (36).

Una de las ventajas es que la ecuación de Schrödinger de N electrones se transforma en N ecuaciones simples de un electrón. Cada una se resuelve encontrando la función de onda de cada electrón, llamada orbital y una energía nombrada como energía del orbital. El orbital describe el comportamiento de un electrón en función del campo neto de todos los electrones (36).

La segunda aproximación es debida al hecho de que la función de onda debe ser descrita por medio de una función matemática, que es conocida exacta para sistemas de un sólo electrón. Las funciones usadas son generalmente combinaciones lineares de orbitales tipo Gaussianos  $\exp(-ar^2)$ , abreviadas como GTO. La función de onda está formada por espín-orbitales  $\phi$  (ecuación 4.9), que a su vez se obtienen de funciones base  $\chi$  (ecuación 4.10 donde las c son coeficientes). Por esta aproximación la mayoría de los cálculos HF dan energías mayores que el límite HF (36).

$$\Psi = \sum c_I \phi_I \quad (4.9)$$

$$\phi_I = \sum_{\mu} c_{\mu,i} \chi_{\mu} \quad (4.10)$$

Las funciones Gaussianas se multiplican por una función angular para dar orbitales de simetría s,p,d etc. dependiendo de las constantes angulares. Cada una de las  $\Psi$  es una función espín-orbital unielectrónica, para construir una función de onda multielectrónica a partir de unielectrónicas, que cumplan con el principio de exclusión de Pauli, se usan determinantes de Slater para satisfacer los requerimientos de la mecánica cuántica. El primero es que el electrón debe ser indistinguible. Teniendo combinaciones lineales de orbitales en donde cada electrón aparece en un orbital, es posible saber que hay un electrón pero no cuál es. El segundo requerimiento es que la función de onda de los fermiones (un electrón es un fermión) debe ser antisimétrica con respecto al

intercambio de dos partículas. Es decir, si el electrón 1 y 2 se intercambian, el signo de la función de onda total debe cambiar. Esto se satisface con determinantes de Slater, ya que cambia de signo si se permutan dos filas o columnas, es decir si se intercambian electrones (36).

Un cálculo HF comienza generalmente haciendo un estimado de los coeficientes de los orbitales, usualmente usando un método semiempírico. Esta función se usa para calcular la energía y el nuevo conjunto de coeficientes de los orbitales, que se puede usar para obtener un nuevo conjunto y así sucesivamente. Este procedimiento continúa iterativamente hasta que la energía y los coeficientes de los orbitales permanezcan constantes de una iteración a la otra. Cuando esto ocurre se dice que el cálculo ha convergido, aunque no hay garantía de que esto ocurra. A este proceso de iteraciones se le conoce como procedimiento de campo autoconsistente (self-consistent field, SCF) (36).

Debido a que HF considera al resto de los electrones como un promedio, por el principio variacional, la energía HF es siempre mayor que el estado de energía basal exacto. La diferencia entre estas dos energías es la llamada energía de correlación.

$$E_C^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad (4.11)$$

Una de las limitaciones de los cálculos HF es que sólo toma en cuenta la repulsión electrónica promedio, pero no la interacción electrón –electrón explícitamente. Un gran número de tipos de cálculos comienzan con cálculos HF y después hacen la corrección de la correlación electrónica. Algunos de ellos son los métodos que se describen a continuación (36)

#### 4.2.2 Teoría de perturbación Møller-Plesset (MP)

En la teoría de la perturbación Møller-Plesset la correlación se puede adicionar como una perturbación de la función de onda proveniente del método de HF. En esta teoría se adicionan excitaciones a la teoría HF como correcciones no iterativas, conocida como teoría perturbativa de muchos cuerpos, en la que el Hamiltoniano se divide en dos partes.  $\mathbf{H}=\mathbf{H}_0+\lambda\mathbf{v}$ , donde  $\mathbf{H}_0$  tiene solución exacta y  $\lambda\mathbf{v}$  es la perturbación aplicada al  $\mathbf{H}_0$ , que es una corrección la cual se asume menor a él. En esta suposición  $\mathbf{v}$  es un término de energía potencial y es relativamente pequeño, lo que significa que la perturbación en la función de onda y la energía pueden ser expresadas en polinomios usualmente en términos del parámetro  $\lambda$  (39):



$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots \quad (4.12)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (4.13)$$

La función de onda y la energía perturbadas se sustituyen en la ecuación de Schrödinger, en la que se obtienen las potencias de las  $\lambda$  dejando series de relaciones en diferentes órdenes de perturbaciones (39).

En el mapeo de la función de onda para la formulación de la teoría de perturbaciones, HF se convierte en una perturbación de primer orden. se adiciona cierta correlación usando un método de segundo orden MP2. Los cálculos de tercer MP3 y cuarto MP4 orden también son comunes. Los cálculos MP5 son pocas veces usados debido al alto costo computacional (36).

Los cálculos MP no son variacionales, de hecho, es común encontrar cálculos con MP2 que dan energías por debajo de la energía total exacta, dependiendo de la naturaleza química del sistema (36).

#### 4.2.3 Cúmulos acoplados o *Coupled clusters* (CC)

En los cálculos CC la función de onda es una combinación lineal de varios determinantes. Hay varios órdenes de expansión para CC llamados CCSD (*coupled clusters* simples y dobles), CCSDT (*coupled clusters* simples, dobles y triples), etcétera, dependiendo del número de excitaciones usadas para cada determinante. Si se considera la excitación de un solo electrón se llama simple. Para el cálculo denotado CCSD(T) la excitación triple se incluye como la perturbación promedio más que la exacta. Los cálculos CC dan energía variacional tan exacta como las excitaciones incluidas sucesivamente (36).

Generalmente los cálculos *ab initio* dan buenos resultados cualitativos y puede incrementarse la precisión cuantitativamente mientras la molécula en cuestión sea de menor tamaño. La ventaja de los métodos *ab initio* es que finalmente convergen a la solución exacta una vez que las todas aproximaciones sean lo suficientemente pequeñas en magnitud (36).

Hay cuatro fuentes de error en los cálculos *ab initio* que son debidas a:

1. La aproximación de Born Oppenheimer

2. El uso de conjunto de base incompleto
3. La correlación electrónica incompleta
4. La omisión del efecto relativista.

En ocasiones, para átomos pesados la desventaja de los métodos *ab initio* es que son caros, toman un enorme tiempo de CPU y espacio en el disco. El método HF escala  $D^4$ , donde D es el número de funciones de base, lo que significa que un cálculo del doble de grande tomara 16 veces más de tiempo en completarse ( $2^4$ ).

#### 4.2.4 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría DFT no calcula la función de onda, sino que se basa en la densidad electrónica. Se deriva de la mecánica cuántica de los años 1920's, especialmente con el modelo de Thomas-Fermi-Dirac y del trabajo fundamental de Slater en química cuántica de los años 1950's. Se origina con el teorema de Hohenberg y Kohn (40) publicado en 1964 en el que demostraron que dado un campo externo la densidad electrónica  $\rho(r)$  define la energía total de un sistema y que la energía es un funcional de la densidad electrónica,  $E[\rho(r)]$ , (39) es decir la existencia de un funcional único que determina la energía del estado basal y la densidad exacta. Por esta teoría Walter Kohn obtuvo el premio Nobel en 1998. (41)

Como se mencionó anteriormente el cuadrado de la función de onda  $\Psi$  representa la probabilidad de que los electrones 1, 2, ..., N se encuentren simultáneamente en los elementos de volumen  $dx_1, dx_2, \dots, dx_N$ . Esta probabilidad nos lleva a la definición de la densidad electrónica  $\rho(r)$ . La densidad electrónica está definida por la siguiente integral múltiple sobre las coordenadas de espín de todos los electrones y sobre todas menos una de las variables espaciales. (41)

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (4.14)$$

$\rho(\mathbf{r})$  determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro del elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  con cierto espín arbitrario mientras que los otros N -1 electrones tienen espín y posición arbitraria en el estado representado por  $\Psi$ . Estrictamente hablando  $\rho(\mathbf{r})$  no es una densidad de probabilidad, pero comúnmente se le llama densidad electrónica. Hay que notar que la integral múltiple como la 4.14, está relacionada con la

probabilidad de encontrar un electrón en particular en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$ . Sin embargo, ya que los electrones son indistinguibles la probabilidad de encontrar cualquiera de los electrones en esta posición es  $N$  veces la probabilidad de encontrar un electrón en particular. Claramente,  $\rho(\mathbf{r})$  es una función positivo definida que depende de sólo las tres variables espaciales, que tiende a cero en el límite y que al integrarla, nos da el número total de electrones: (41)

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (4.15)$$

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}_1 = N \quad (4.16)$$

La densidad electrónica, a diferencia de la función de onda, es un observable y se puede medir experimentalmente, por ejemplo, con difracción de rayos X. Una de las cualidades importantes de la densidad electrónica es que en cualquier posición de un núcleo,  $\rho(\mathbf{r})$  exhibe un valor máximo finito, debido a la carga positiva del núcleo.

Siguiendo en trabajo de Kohn y Sham los funcionales aproximados usados en la teoría de funcionales de la densidad dividen la energía electrónica en varios términos  $E=E^T+E^V+E^J+E^{XC}$ , donde  $E^T$  es la energía cinética debida al movimiento de los electrones,  $E^V$  incluye términos que describen la energía potencial de la atracción núcleo- electrón y la repulsión entre pares de núcleos,  $E^J$  es el término de la repulsión electrón-electrón,  $E^{XC}$  es el término de correlación e intercambio (39).

Los métodos de DFT se definen como la combinación de los funcionales de intercambio y el de correlación (39).

#### 4.2.5 Funcionales híbridos

Los funcionales de la teoría del funcional de la densidad han tenido un gran desarrollo en la física y química teórica. Hay dos estrategias principales para desarrollar nuevos funcionales: la aproximación no empírica y la semiempírica (42).

La primera se usa más para la física. Esta teoría fue desarrollada principalmente por Perdew y colaboradores basada en la aproximación de la densidad local (LDA). Mientras que la aproximación semiempírica se usa más en química y construye los funcionales a partir de funcionales matemáticos flexibles dependientes de uno o varios parámetros y después se fijan estos parámetros a datos termoquímicos moleculares. Los métodos semiempíricos también se clasifican en híbridos DFT (HDFT), doble híbridos

DFT (DHDFT) o meta híbridos DFT (HMDFT), dado que mezclan sólo parte de un funcional puro DFT con intercambio no local HF o de la teoría de perturbaciones y correcciones de la teoría de perturbación y densidad de energía cinética. En todos estos métodos la parte pura de DFT del funcional depende no sólo de la densidad local, sino también su gradiente, el cual es llamado aproximación generalizada del gradiente (GGA) (42).

Además del refinamiento de los funcionales en el intercambio y correlación, otro problema importante es la validación de estos para diferentes propósitos físicos y químicos. Algunos métodos híbridos o meta híbridos DFT son buenos para termoquímica pero no para cinética (42). Algunos de ellos son:

#### 4.2.6 BH&HLYP

El método BH&HLYP es un funcional híbrido que se ha sido probado que permite localizar estados de transición y predice las barreras de reacción con un error relativamente pequeño, determina bien las geometrías y las frecuencias vibracionales de las moléculas (43).

El funcional BH&HLYP está dado por

$$F=0.5E_x(\text{LSDA}) + 0.5 E_x(\text{HF}) + 0.5E_x(\text{B88}) + E_c(\text{LYP}) \quad (4.17)$$

Donde  $E_x(\text{LSDA})$  es la funcional local del intercambio de densidad de espín (42),  $E_x(\text{HF})$  es el funcional de intercambio exacto HF,  $E_x(\text{B88})$  es el funcional de intercambio de Becke 1988 (44), y  $E_c(\text{LYP})$  es el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (39; 45).

#### 4.2.7 MPWB1K

El funcional MPWB1K es un método meta híbrido de la teoría de funcionales de la densidad, basado en las modificaciones de Perdew y Wang al funcional de intercambio (mPW o MPW) y en las correcciones que hizo Becke en 1995 al funcional de correlación meta (B95). Donde meta se refiere a que depende tanto de la densidad de energía cinética como de la densidad y el gradiente de la densidad. Por lo tanto, el método MPWB1K es un modelo para cinética que fue optimizado contra la base de datos BH6 y sus componentes llamados Kinetics9, los cuales dan muy buenos resultados termoquímicos y de cinética termoquímica, así como de interacciones débiles y puentes de hidrógeno y da excelentes resultados de geometrías en el punto de silla (42).

#### 4.2.8 M05-2X

Es un funcional de intercambio y correlación meta-híbrido, diseñado recientemente para termoquímica, cinética e interacciones no covalentes. Pertenece a la cuarta generación Jacob (46; 47), al igual que MPWB1K es un funcional híbrido meta-GGA, ya que incorpora la densidad de espín electrón, el gradiente de densidad, la densidad de energía cinética y el intercambio Hartree-Fock. La densidad de espín, el gradiente de densidad, la densidad de energía cinética son propiedades locales de la densidad. El intercambio Hartree-Fock es no local (48).

El funcional meta híbrido de la energía de correlación se puede escribir como

$$E_{XC}^{hyb} = E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) (E_X^{DFT} - E_X^{HF}) + E_C^{DFT} \quad (4.18)$$

donde  $E_X^{HF}$  es la energía de intercambio no local HF, X es el porcentaje de intercambio HF en el funcional híbrido,  $E_X^{DFT}$  es la energía de intercambio local DFT, y  $E_C^{DFT}$  es la energía de correlación DFT, X se optimiza con los parámetros del nuevo funcional meta de intercambio y correlación (48).

#### 4.2.9 CBS-QB3

El método CBS-QB3 como su nombre lo indica combina el cálculo de energías CBS-Q con la optimización de geometría y frecuencia con el método DFT de B3LYP (49).

El método original de CBS-Q requiere de los siguientes cálculos:

- i) Optimización de geometría y frecuencia UFH/6-31G†
- ii) Optimización de geometría MP2/6-31G†
- iii) Energías UMP2/6-311+G(3d2f,2d,2p) y extrapolación CBS
- iv) Energías MP4/(SDQ)/6-31+G(d(f),p)
- v) Energías QCISD(T)/6-31+G†

Los cálculos de iii-v son con la geometría obtenida en ii. La energía total CBS-Q se calcula a partir de:

$$E_{(CBS-Q)} = E_{(UMP2)} + E_{(CBS)} + \Delta E_{(MP4)} + \Delta E_{(QC)} + \Delta E_{(ZPE)} + \Delta E_{(emp)} + \Delta E_{(espín)} \quad (4.19)$$

donde  $\Delta E_{(CBS)}$  se obtiene de la extrapolación CBS

$$\Delta E_{(MP4)} = E[MP4(SDQ)/6-31+G(d(f),p)] - E[MP2/6-31+G(d(f),p)] \quad (4.20)$$

$$\Delta E_{(QCI)} = E[QCISD(T)/6-31+G\ddagger] - E[MP4(SDQ)/6-31+G\ddagger] \quad (4.21)$$

La corrección vibracional en el punto cero  $\Delta E_{(ZPE)}$  se obtiene del cálculo de las frecuencias en  $i$  usando el factor de escalamiento 0.91844.

El término empírico es  $\Delta E(emp) = -5.33mE_h \sum_{i=1}^{n_\beta} [\sum_{\mu=1}^{N_{virt}+1} c_{\mu ii}] |S|_{ii}^2$  donde  $|S|_{ii}$  es la integral absoluta de traslape.

$$|S|_{ii} = \int |\alpha_{\varphi_i} \beta_{\varphi_i}| d\tau \quad (4.22)$$

Entre los orbitales más similares  $\alpha$  y  $\beta$  y el factor de interferencia,  $[\sum_{\mu} C_{\mu}]^2$ , es el cuadrado de la traza de la función de onda de primer orden. (49)

El término de la corrección de la contaminación de espín,  $\Delta E(\text{espín})$  está dado por  $\Delta E(\text{espín}) = -9.20mE_h \Delta \langle S^2 \rangle$  que adiciona la corrección proporcional al error de UHF  $\langle S^2 \rangle$ . (49)

Para CBS-QB3 se reemplazan los pasos  $i$  y  $ii$  por la optimización de geometría y cálculos de frecuencias al nivel B3LYP/6-31G $\ddagger$ . También se incluye la función de polarización en los hidrógenos, ya que da una mejor estructura del estado de transición para las reacciones de transferencia de hidrógeno. B3LYP tiende a subestimar las energías de los estados de transición para reacciones químicas. (49)

La última modificación al método CBS-Q es que se incluyen las interacciones espín- orbital atómico, que hace los cálculos de energías atómicas consistentes con los calores de formación experimentales de átomos derivados de calores de formación moleculares (49).

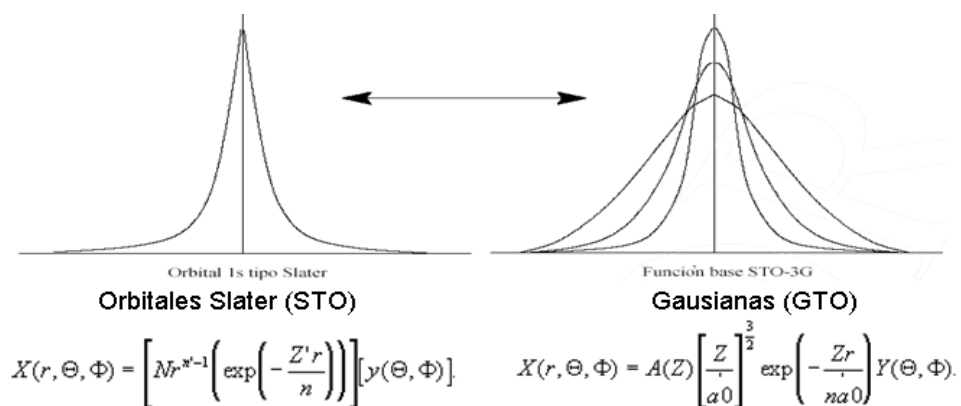
Además de los niveles de teoría, los cálculos teóricos que permiten la determinación de las diferentes propiedades moleculares están conformados por otra componente fundamental que es el conjunto de base y, ambos deben ser seleccionados en función de los requerimientos específicos y las herramientas computacionales disponibles para su desarrollo (39).

### 4.3 Conjunto de bases

El conjunto de bases (basis set) es una descripción matemática de los orbitales en un sistema. Para el cálculo de estructuras electrónicas los conjuntos de base usan

combinaciones de funciones gaussianas para formar los orbitales. El conjunto de base asigna un grupo de funciones base a cada átomo en la molécula para aproximar sus orbitales. Las funciones base a su vez se componen de combinaciones lineales de funciones gaussianas a las que se les conoce como funciones contraídas formadas a partir de funciones primitivas (gaussianas) (39).

El conjunto de bases STO-3G es de los más pequeños, utiliza tres funciones gaussianas primitivas por función base, de ahí el “3G”. STO se refiere a “Orbitales del tipo Slater”. Los orbitales del tipo Slater son más exactos para modelos computacionales, sin embargo, no son matemáticamente convenientes, por lo que se prefiere hacer uso de varias funciones gaussianas que lo asemejen (39). En la figura 4.1 se muestran las diferencias entre los orbitales de Slater y los Gaussianos



**Figura 4.1** Representación gráfica y matemática de los orbitales tipo Slater y Gaussianos para las funciones base o conjunto de bases.

Una manera de aumentar el conjunto base es incrementando el número y tipo de funciones base por átomo, a esto se le conoce como conjuntos base de valencia dividida (Split valence basis set). Polarizar el conjunto base permite adicionar orbitales a los átomos que no estaban contemplados anteriormente, por ejemplo funciones d al carbono o p para el hidrógeno (39).

Las funciones difusas son versiones de mayor tamaño de las funciones tipo s y p, que permiten que los orbitales ocupen una mayor región en el espacio. Los conjuntos de base con funciones difusas son importantes para describir de una manera más precisa los electrones más alejados de los núcleos (39).

#### 4.4 La aproximación B//A

Para el camino de menor energía (minimal energy path, MEP) de una reacción química, hay un procedimiento para sistemas poliatómicos que se hace comúnmente debido a su poco costo computacional y su correcta reproducción de los principales caminos de reacción. Consiste en optimizar la geometría a un nivel A segundo de un cálculo de punto simple, a un nivel mayor B. Espinosa-García y Corchado (50) argumentan que cuando la MEP se construye usando esta aproximación, el mínimo de energía está localizado artificialmente fuera del punto de silla correspondiente al nivel de optimización A. Esto, que es un efecto numérico, puede provocar un error en el cálculo variacional y en consecuencia malos cálculos cinéticos. Por lo que la modificación propuesta por los autores anteriores consiste en mover el máximo del cálculo de la curva del punto simple, B//A, a su origen ( $s=0$ ) al nivel A//A. De acuerdo con este procedimiento las frecuencias no están desplazadas, es decir, a cada geometría a nivel A//A, le corresponde un conjunto de frecuencias originales (calculadas a nivel A//A) y una energía desplazada (calculada a nivel B//A). En el caso de las reacciones de VOCs + OH\* para la abstracción del hidrógeno el nivel de teoría que describe apropiadamente las energías y parámetros cinéticos es CCSD(T)//BHandHLYP. Para este tipo de reacciones se ha probado que las diferencias en geometrías de los métodos DFT comparando CCSD y QCISD son mínimas para BHandHLYP (7).

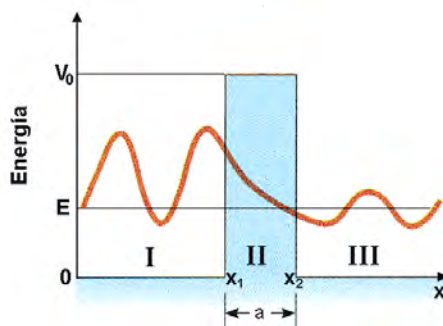
#### 4.5 Efecto túnel

El efecto túnel es un efecto mecánico-cuántico en el que una partícula atraviesa o penetra una barrera de potencial sin tener energía suficiente para hacerlo (en el sentido clásico), debido a que la probabilidad de que la partícula se encuentre al otro lado de la barrera no es nula. Este fenómeno no tiene analogía fuera de la mecánica cuántica, se debe a la propiedad dual de la materia de comportarse como onda o como partícula (dualidad onda-corpúsculo).

. De acuerdo con el comportamiento clásico, una partícula confinada en una caja de longitud  $x_1$ , con una barrera de potencial infinito por la izquierda (energía potencial infinita) en  $x=0$  y con una barrera de energía potencial finita  $V_0$  del lado derecho (en  $x=x_1$ ) superior a su energía y una anchura de  $a=x_2-x_1$  no podrá traspasar la barrera (Figura 4.2). A diferencia de una partícula clásica, la partícula mecánico cuántica tiene una

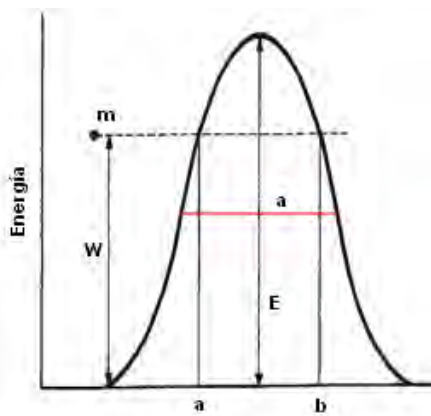


probabilidad finita diferente de cero de vencer la barrera finita, superior a su energía total y por lo tanto podrá encontrarse en la zona III (51).



**Figura 4.2** Esquema representando el efecto túnel. (51)

La magnitud del efecto túnel está directamente relacionada con el ancho y la altura de la barrera energética y con la masa de la partícula en movimiento (Figura 4.3). El efecto túnel tiende a cero cuando la masa de la partícula o el ancho y/o la altura de la barrera tienden a infinito. Solamente es viable para electrones, átomos de H, protones  $H^+$  e iones hidruro  $H^-$  y partículas  $\alpha$ , para cualquier otra especie más pesada, incluyendo el deuterio este efecto es despreciable.



$m$ - masa de la partícula  
 $W$ - energía de la partícula  
 $E$ - altura de la barrera de energía potencial que atraviesa la partícula  
 $a$  – Ancho de la barrera a su altura media

**Figura 4.3** Características de la barrera energética que pueden afectar el efecto túnel.

El factor de túnel ( $\kappa$ ) se define como el cociente entre las constantes de velocidad mecánico-cuántica y la mecánico-clásica:

$$\kappa = \frac{k_{cuántica}}{k_{clásica}} \quad (4.23)$$

En el cálculo de la corrección de tunelaje se hacen generalmente las siguientes simplificaciones:

La barrera de energía potencial se considera unidimensional. La energía potencial ( $V$ ) se asume como función de una sola coordenada ( $x$ ), que es la coordenada de reacción. La barrera se representa por la curva que se obtiene al graficar  $V(x)$  vs  $x$ . (La curva de energía potencial unidimensional puede ser reemplazada por una superficie multidimensional). La masa de la partícula ( $m$ ) es constante durante el proceso.

La exactitud del cálculo del factor de tunelaje depende de la cantidad y la calidad de información que se tenga acerca de la superficie de energía potencial. Si solamente se conocen los puntos estacionarios se pueden emplear únicamente los métodos más simples: Wigner (52) y Eckart (53).

#### 4.6 Contaminación de espín

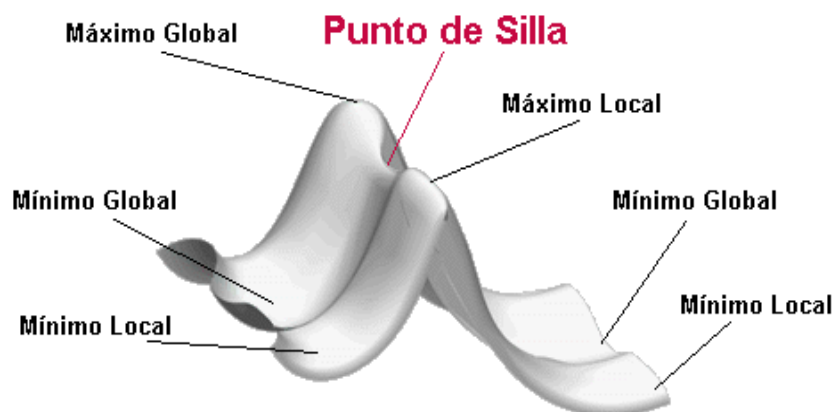
La contaminación de espín es resultado de una función de onda que parece tener el estado de espín deseado, pero en realidad es una mezcla de otros estados de espín. Esto generalmente ocasiona resultados ligeramente sobreestimados en la energía total. Dado que no es un error sistemático, la diferencia en energías entre los estados puede ser afectada. Una alta contaminación de espín puede afectar la geometría, el análisis poblacional y significativamente la densidad de espín. Pero depende de la naturaleza del sistema la forma en la que afecte la contaminación de espín. También puede resultar en convergencias más bajas en cálculos MP.

Una regla derivada de la experiencia para cálculos de moléculas orgánicas dice que la contaminación de espín puede ser despreciable si el valor de  $\langle S^2 \rangle$  difiere de  $s(s+1)$  en menos del 10%.

## 4.7 Superficie de energía potencial

La Superficie de Energía Potencial (PES, por sus siglas en inglés) es una representación matemática que relaciona la estructura molecular con su energía, es decir, es una superficie de energía a la que cada valor le corresponde una configuración espacial de las moléculas. Para representar una molécula de  $N$  átomos se tienen  $3N-5$  grados de libertad si es lineal o  $3N-6$  grados de libertad si es no lineal, la PES por lo tanto, puede tener  $3N-4$  o  $3N-5$  dimensiones que generan una hipersuperficie difícil de representar en un esquema (54).

La superficie de energía potencial para una molécula con 2 grados de libertad se representa en la figura 4.4 hay 3 mínimos en ésta. A cada punto corresponde un valor específico de las variables estructurales que forman una estructura molecular particular. Un mínimo es un valle en la superficie. Desde ese punto siguiendo una trayectoria, en cualquier dirección, se puede llegar a una estructura de mayor energía. Los mínimos pueden ser locales, es decir, es el punto de menor energía en una parte de la superficie de energía potencial, o puede ser un mínimo global, es decir, el punto de menor energía en toda la superficie. Los mínimos ocurren en estructuras de equilibrio en el sistema, correspondientes a diferentes configuraciones estructurales en el caso de isómeros o a reactivos y productos en el caso de reacciones químicas (39).



**Figura 4.4** Representación de la Superficie de Energía Potencial (PES) para una molécula con dos grados de libertad.

Las cúspides o puntos de sillar corresponden a máximos en la superficie de energía potencial. Una cúspide es un máximo en todas direcciones. Un punto de silla de primer orden es un máximo en una dirección y un mínimo en las otras. Un punto de silla de primer orden corresponde a un estado de transición que conecta dos estructuras en equilibrio (39).

## Capítulo 5: Metodología

Este proyecto se realizó utilizando principalmente la súper-computadora de la UNAM, Kan Balam y otras computadoras disponibles en el grupo de trabajo. Para obtener las geometrías más estables de las diferentes especies que participan en la reacción y sus energías correspondientes, por medio de la química teórica computacional. Con base en estos datos es posible armar y conocer los mecanismos de reacción de moléculas bifuncionales con el radical hidroxilo. Saber cuál de ellos es el más probable para cada uno de los compuestos que se estudian.

La metodología a seguir es la siguiente:

Por medio del programa GaussView 3.07 (interface gráfica de Gaussian 03 (55)) se generan las geometrías de las moléculas que se espera sean las más estables, en base al conocimiento químico estructural y a los resultados obtenidos con moléculas similares. Una vez que se tienen establecidas las geometrías iniciales se corren los cálculos de optimización de geometría con el Gaussian 03 y posteriormente de frecuencias o constantes de fuerza. Para lo cual hay una serie de metodologías que se pueden aplicar, dependiendo de las características del sistema a estudiar.

En este caso, los métodos que se probaron para poder conocer cuál de ellos es el que da mejores resultados, fueron tanto *funcionales de la densidad* (DFT) como *métodos de función de onda*, que se ha visto han funcionado para moléculas similares a las que se estudiaron, los cuales son: BHandHLYP, M05-2X MPWB1K, CCSD(T), CBS-QB3 y MP2, en todos los casos se usó la base 6-311++G(d,p). En la tabla 5.1 se muestran las combinaciones utilizadas para los cálculos correspondientes de la acroleína ( $\text{CH}_2\text{CHCHO}$ ), que es la molécula que se utilizó como prueba, dado que es el aldehído insaturado más pequeño y del cual se tienen resultados experimentales. Inicialmente se comparan las energías de los diferentes conformeros hasta encontrar la del más estable.

**Tabla 5.1.** Lista de los diferentes métodos utilizados en la evaluación de la acroleína para calcular las constantes de velocidad y obtener los mecanismos de reacción.

- CBS-QB3//BHandHLYP
- CBS-QB3//MP2
- CCSD(T)//BHandHLYP
- MPWB1K
- M05-2X

Las geometrías y las constantes de fuerza calculadas con BHandHLYP y MP2 se usaron como base para los cálculos con CBS-QB3. Para las energías calculadas con CCSD(T) se usaron también las geometrías y las constantes de fuerza de BHandHLYP.

Una vez que se han aplicado los métodos para los reactivos se hace lo mismo para los estados de transición y productos para los posibles mecanismos de reacción. También se llevo a cabo el cálculo de las IRC para confirmar que las estructuras de los estados de transición conecten con reactivos y productos.

Los cálculos para los sistemas de capa abierta se hicieron con métodos no restringidos. Los cálculos de frecuencias se hicieron para todos los puntos estacionarios, en donde los mínimos locales y los estados de transición se identificaron con el número de frecuencias imaginarias, 0 o 1 respectivamente.

Los mecanismos de reacción propuestos para los aldehídos son: a) la abstracción del hidrógeno del carbonilo, b) la adición del radical hidroxilo a la posición del carbono alfa de los dobles enlaces, c) la adición del radical hidroxilo a la posición del carbono beta de los dobles enlaces, para el caso de la acroleína y también d) la abstracción del hidrógeno del metilo, para la metacroleína y el crotonaldehído. Para las cetonas los mecanismos de reacción propuestos son además de las adiciones antes mencionadas la abstracción de los H de los metilos.

Se hicieron los cálculos de las constantes de velocidad por medio de la teoría del estado de transición (TET), asumiendo que todas las reacciones de abstracción son complejas (56; 57; 58).

En todas las teorías empleadas para el cálculo de constantes de velocidad se requiere el conocimiento de la superficie de energía potencial. Para obtener buenos valores de  $k$  se tienen que conocer la geometría, la energía y las frecuencias vibracionales del complejo activado y de los reactivos con un buen nivel de exactitud, ya que, como  $E_a$  influye exponencialmente en el valor de  $k$ , los errores pueden llegar a ser de órdenes de magnitud.

Con los archivos de salida del Gaussian 03, en donde se obtiene las diferentes energías correspondientes a cada una de las especies (energía interna, entalpía, energía interna en el punto cero y energía libre de Gibbs) la geometría y las constantes de fuerza, se realiza el cálculo de las constantes de velocidad, con base en la Teoría del Estado de

Transición, utilizando el Computational Science & Engineering online, en la página de internet: [www.cseo.net](http://www.cseo.net). Para ello se incluyó la degeneración del camino de reacción para determinar las barreras de reacción y las energías.

En el cálculo de energías relativas de reacción, se tomaron en cuenta las correcciones térmicas que corresponden a la energía vibracional del punto cero (*ZPE*), debida a la consideración del valor no nulo de la energía vibracional a una temperatura de 0 K, y a las correcciones térmicas ( $\Delta E^T$ ).

El efecto túnel se determinó empleando la corrección de Eckart para barreras asimétricas (53). En la metodología de Eckart sólo requiere cálculos de los puntos estacionarios (reaccionantes, productos y estado de transición), por lo que no implica cálculos adicionales a los necesarios para calcular *k* empleando la TET.

La constante de velocidad total se calcula como la suma de las constantes de todos los posibles caminos de reacción:

$$k_{total} = k_1 + k_2 + k_3 + \dots + \dots \quad (5.1)$$

Los porcentajes para cada camino de reacción se obtienen a partir de la ecuación 5.2

$$\% = \frac{k_i}{k_{total}} \times 100 \quad (5.2)$$

Una vez que se obtuvieron los perfiles de reacción a los niveles (MPWB1K y M05-2X) para determinar el mecanismo de reacción para la acroleína, se hizo el mismo procedimiento para la metacroleína y el crotonaldehído. Con estos datos se puede generalizar la metodología para la familia de aldehídos insaturados que se encuentren presentes en la atmósfera y se podrá emplear en modelos atmosféricos.

Para el caso de las cetonas se probaron los métodos MPWB1K, M05-2X y CBS-QB3//MP2. Finalmente se calcularon las constantes de velocidad con el Computational Science & Engineering online.

### 5.1.1 Cálculo de energía en el punto simple

Son los cálculos que se hacen para predecir la energía y las propiedades relacionadas de una molécula con una estructura geométrica específica. Estos cálculos se pueden llevar a cabo a diferentes niveles de teoría y conjuntos de base. A la energía obtenida se le conoce generalmente como energía total y es la suma de la energía electrónica más la energía de repulsión nuclear de una molécula con una configuración nuclear en particular dentro de la superficie de energía potencial (39).

### 5.1.2 Optimización de geometría

En general la optimización de geometría se localiza o busca en los mínimos de la superficie de energía potencial, pero también se pueden optimizar los estados de transición, en este caso se debe tener además de los mínimos un máximo. En ambos casos, en los mínimos y en los puntos de silla la primera derivada de la energía, conocida como el gradiente, es cero y se conocen como puntos estacionarios. La optimización de geometrías de los mínimos también se le llama minimización (39).

La optimización de la geometría comienza con una estructura específica que se moverá pasos dentro de la superficie de energía potencial, en donde se calcula su energía y gradiente o fuerzas en cada punto, que determinará qué tan lejos y en qué dirección se dará el siguiente paso. El gradiente indica la dirección en la superficie, en la que la energía decrece más rápido a partir del último punto. Algunos algoritmos de optimización también estiman la segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas moleculares, actualizando la matriz de constantes de fuerza (conocida como Hessiano). Estas constantes de fuerza especifican la curvatura de la superficie en cada punto, y proveen información adicional útil para determinar el siguiente paso. La optimización se completa cuando ha convergido, esencialmente cuando las fuerzas valen cero, y el siguiente paso es muy pequeño. Los parámetros de optimización son: las longitudes de enlace ( $R_n$ ), ángulos de enlace ( $A_n$ ) y ángulos diedros ( $D_n$ ) (39).

### 5.1.3 Cálculo de frecuencias

Uno de los propósitos de los cálculos de frecuencias es obtener las constantes de fuerza para la optimización de geometrías, además de identificar la naturaleza de los puntos estacionarios en la superficie de energía potencial y calcular la vibración en el



punto cero y las correcciones de la energía térmica a la energía total al igual que el cálculo de otras propiedades termodinámicas de interés (H, S) (39).

Las frecuencias moleculares dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a las posiciones nucleares. En general, para el cálculo de estas se usa el modelo del oscilador armónico simple, en el que la energía en el punto cero se refiere al estado basal correspondiente a  $n=0$  para  $E=h\nu(n+1/2)$  (39).

Los cálculos de frecuencias son válidos solamente para estados estacionarios por lo que es necesario hacer primero una optimización de geometría. Los cálculos de optimización de frecuencia y geometría deben de ser del mismo nivel de teoría y juego de bases (39).

Todos los cálculos de frecuencia incluyen el análisis termoquímico del sistema, si no se especifica otra temperatura y presión este análisis se realiza a 298.15 K y 1 atm de presión usando el isótopo principal de cada elemento. Algunas de las propiedades que se obtienen a partir de este cálculo son: la capacidad térmica y la entropía, además de las correcciones termodinámicas a la energía, asumiendo el modelo del gas ideal

La energía en el punto cero es una corrección de la energía electrónica de la molécula debida al efecto vibracional persistente a 0 K, por lo que para predecir la energía a temperaturas mayores se debe de hacer una corrección a la energía total, que incluya el efecto de la translación, rotación y vibración molecular a una temperatura y presión específicas (39).

Hay dos criterios que caracterizan el punto estacionario y son: en número de frecuencias imaginarias y el modo normal correspondiente a cada frecuencia imaginaria. En Gaussian las frecuencias imaginarias se listan como números negativos. Aunque esto no garantiza tener un estado de transición correcto, los puntos de silla siempre conectan dos mínimos, pero no necesariamente son los reactivos y productos de interés. Una manera segura de determinar que el estado de transición obtenido conecta con los reactivos y productos deseados es a partir del cálculo de las coordenadas intrínsecas de reacción (IRC, por sus siglas en inglés), para seguir el camino de reacción (39).

Otra forma de ver que el punto de silla corresponda al estado de transición deseado es determinar si la frecuencia imaginaria obtenida es la correspondiente al desplazamiento en la dirección de la estructura del ET que conecta con los reactivos.

## 5.2 Uso de la TST para calcular las constantes de velocidad de las reacciones de VOC's con el radical OH•

Las reacciones de los VOC's oxigenados con el radical hidroxilo ocurren principalmente por abstracción del H del enlace C-H u O-H (59), o por la adición a los carbonos de dobles enlaces (60). Muchas de estas reacciones tienen energías de activación negativas especialmente a bajas T. Este comportamiento ha sido descrito por Singleton y Cvetanovic (61). Se han dado varias explicaciones para esto, 2 de ellas tienen como idea una reacción elemental pero con modificaciones del factor pre-exponencial de Arrhenius. Sin embargo, Cvetanovic propone un mecanismo complejo y explica la energía de activación negativa como una formación reversible por la pérdida del enlace en el complejo reaccionante, que se forma sin energía de activación, seguida de una reacción secundaria, irreversible, y cuya energía del estado de transición es menor que la energía de los reactivos separados (7).

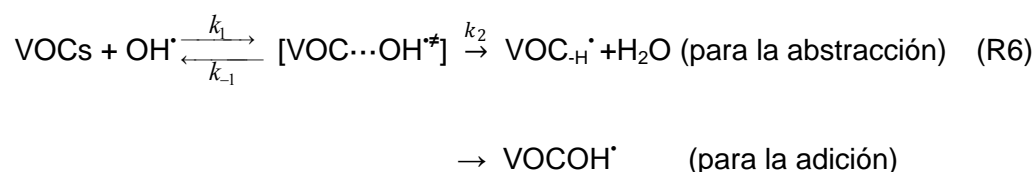
Muchas reacciones radical-molécula presentan un comportamiento anti-Arrhenius, es decir que su velocidad de reacción disminuye al aumentar la temperatura. Si se grafica el logaritmo de la constante de velocidad de reacción contra el inverso de la temperatura, se obtiene una recta cuya pendiente es positiva, indicando que la constante  $E_a$  en la expresión de Arrhenius es negativa (7).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (5.3)$$

La explicación más aceptada para la aparición de una barrera de energía aparentemente negativa es que no se trata de una reacción elemental sino de un mecanismo complejo que ocurre en dos pasos, con la formación inicial de un intermediario, o complejo pre-reactivo, que se encuentra en un cuasi-equilibrio con los reactivos separados (7).

Estudios teóricos recientes (6; 62; 63; 64; 65; 66) muestran que para compuestos oxigenados o insaturados que reaccionan con el radical hidroxilo, es decir reacciones del tipo molécula-radical, forman comúnmente el complejo reaccionante, por medio de un mecanismo complejo que lo involucra (7).

Para la cinética de reacción, incluyendo el complejo reaccionante, de VOCs + OH<sup>\*</sup>, se deben de considerar al menos dos pasos. En el primer paso, se forma un complejo reaccionante, a partir de los reactivos aislados, cuya estabilidad depende de interacciones a distancias relativamente grandes entre los reactivos. Se postula que se establece un equilibrio rápido entre los reactivos y el complejo reaccionante, y que éste es un mínimo en la superficie de energía potencial. A presiones suficientemente altas, el complejo se estabiliza por las colisiones con las moléculas del medio. El segundo paso corresponde a la formación irreversible de los productos desde el complejo reaccionante. El mecanismo puede escribirse de la siguiente manera (7)



En base al mecanismo propuesto se tiene que  $k_1$  y  $k_{-1}$  son las constantes de velocidad para el primer paso, y  $k_2$  corresponde al segundo paso, donde  $k_{-1} + k_2 > k_1$ , por lo que el complejo rápidamente desaparece y el análisis del estado estacionario nos da el coeficiente para la reacción total, que se puede describir como en la ecuación 5.4 (7):

$$k_{ef} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (5.4)$$

Para el estudio de estas reacciones, en general la barrera de energía de la  $k_{-1}$  es aproximadamente de la misma magnitud que para la  $k_2$ , en términos de entalpía. Sin embargo, el cambio en la entropía es mucho mayor en la reacción inversa, que para la formación de productos. La entropía de activación  $\Delta S_2$  es pequeña y negativa porque la estructura del estado de transición es más ligada que la del complejo reaccionante, mientras que  $\Delta S_{-1}$  es mayor y positivo debido a que en el proceso los 6 grados de libertad vibracionales se convierten en 3 traslacionales y 3 rotacionales, de tal manera que  $k_{-1} \gg k_2$ . suponiendo entonces que  $k_{-1}$  es considerablemente más grande que  $k_2$ .

Para este mecanismo, la  $k$  total, o  $k$  efectiva,  $k_{ef}$ , se puede escribir como:

$$k_{ef} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = K_{eq} k_2 \quad (5.5)$$

donde  $k_2$  es la constante de velocidad correspondiente al segundo paso de la reacción, es decir, la transformación del complejo reaccionante en productos y la  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio entre los reactivos aislados y el complejo reaccionante:

$$K_{eq} = \frac{Q_{CP}}{Q_R} \exp\left[-\frac{E_{CP} - E_R}{RT}\right] \quad (5.6)$$

En términos de la entalpía o de la energía electrónica corregida en el punto cero (ZPE) el complejo activado es de menor energía que los reactivos aislados. Por otro lado, la energía libre de Gibbs asociada con el primer paso, es decir, la formación de complejo reaccionante ( $\Delta G_1 = G_{CR} - G_R$ ), es casi siempre positiva en un intervalo de temperaturas alrededor de los 300 K, porque la pérdida de entropía es mayor que la ganancia de entalpía en la formación del complejo, entonces la expresión de la constante de equilibrio se puede expresar como:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = e^{-\frac{\Delta G_1}{RT}} \quad (5.7)$$

De esta expresión es evidente que  $K_{eq} < 1$ , debido a que es un proceso endergónico, que valida la hipótesis del estado estacionario y  $k_2$  puede ser calculada mediante la estructura de la aproximación del estado estacionario (7). La constante de velocidad  $k_2$  del segundo paso es entonces:

$$k_2 = \sigma \kappa_2 \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{ET}}{Q_{CP}} \exp\left[-\frac{E_{ET} - E_{CP}}{RT}\right] \quad (5.8)$$

donde  $\sigma$  es el factor de degeneración debido a los caminos de reacción equivalentes,  $\kappa_2$  es el factor de tunelaje,  $k_B$  y  $h$  son la constante de Boltzmann y Planck respectivamente,  $Q_{ET}$   $Q_{CP}$  son las funciones de partición del estado de transición y del complejo activado respectivamente, la diferencia de energías incluye la corrección del ZPE. En esta aproximación se asume que el complejo reaccionante está en su estado basal vibracional (7).

Por lo tanto, la constante de velocidad efectiva de la reacción en dos pasos es la siguiente:

$$k_{ef} = \sigma \kappa_2 \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{ET}}{Q_R} \exp \left[ -\frac{E_{ET} - E_R}{RT} \right] \quad (5.9)$$

El perfil energético de reacción se construye calculando las energías relativas de los puntos estacionarios de la superficie de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción con respecto a los reactivos separados. De esta manera,  $E_{-1}$  es la energía de estabilización del complejo pre-reactivo que se obtiene como la diferencia entre éste y los reactivos separados:  $E_{-1} = E_{CP} - E_R$ .  $E_2$  es la barrera de la reacción en la segunda etapa, que es la determinante:  $E_2 = E_{ET} - E_{CP}$ . La energía de activación efectiva,  $E_a^{ef} = E_2 - E_{-1}$  es la energía de activación resultante de la reacción total, y la que se puede comparar con el valor experimental:  $E_a^{ef} = E_{ET} - E_R$  (7).

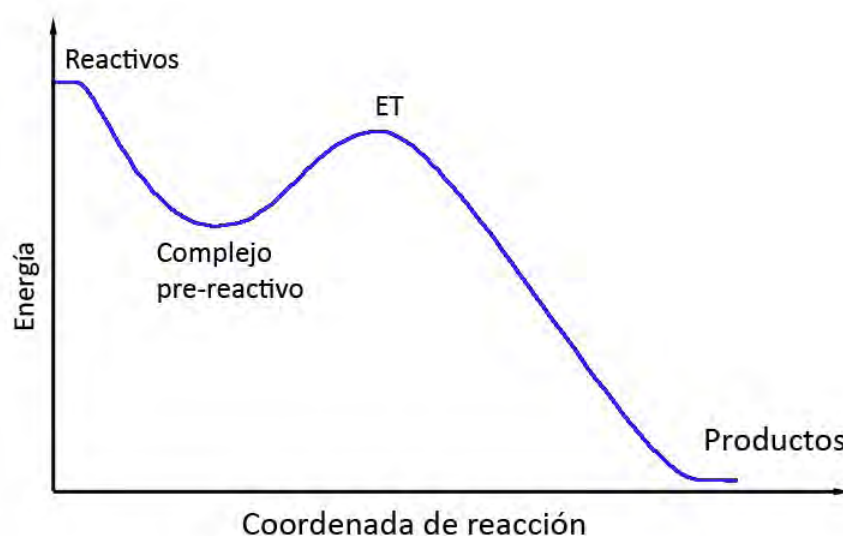
Esta expresión es idéntica a la que surge de la teoría del estado de transición en procesos elementales. La energía de activación puede entonces calcularse sin necesidad de tomar en cuenta el complejo pre-reactivo. Si la energía del estado de transición es menor que la de los reactivos aislados, la energía de activación resultante del proceso completo es negativa (7).

La teoría de la existencia del complejo reaccionante hasta hace poco no se podía apoyar de manera directa en la identificación experimental de los mismos, por lo que Smith y Ravishankara (67) explicaban claramente la diferencia entre éstos y los radicales aductos formados después de la adición del radical al doble enlace. Algunos de estos aductos han podido ser identificados por su espectro IR. Se ha encontrado al menos un complejo reaccionante, con un puente  $\pi$  de hidrógeno entre el radical hidroxilo y el etileno (68). Por lo que la existencia de estos complejos reaccionantes permite explicar las energías de activación negativas observadas experimentalmente (7).

La consideración del complejo pre-reactivo es especialmente importante en las reacciones que ocurren por abstracción de hidrógeno, en las que el efecto túnel puede ser considerable. La magnitud del efecto túnel depende del ancho y tamaño real de la barrera de activación, es decir, de la diferencia entre la energía del estado de transición y la del complejo pre-reactivo. Si no se toma en cuenta la formación del complejo pre-reactivo, entonces la barrera de energía es muy pequeña y el factor de tunelaje es subestimado, afectando el cálculo de la constante de velocidad (7).

Finalmente,  $\Delta H$  es el cambio de entalpía o calor de reacción que resulta del balance energético de la formación y ruptura de los enlaces involucrados:  $\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$ . De la misma manera,  $\Delta G_2^\ddagger$  es la barrera de reacción del segundo paso del mecanismo complejo,  $\Delta G_2^\ddagger = G_{\text{ET}} - G_{\text{CP}}$ ,  $\Delta G_{\text{ef}}^\ddagger$  es la energía libre efectiva de activación,  $\Delta G_{\text{ef}}^\ddagger = G_{\text{ET}} - G_{\text{R}}$ , y  $\Delta G$  es la energía libre de reacción,  $\Delta G = G_{\text{P}} - G_{\text{R}}$ .

En la figura 5.1 se presenta en forma esquemática un camino de reacción que muestra la formación de un complejo pre-reactivo y un estado de transición cuya energía es menor que la de los reactivos. La energía de activación aparente es negativa.



**Figura 5.1.** Esquema de un camino de reacción que muestra la formación de un complejo pre-reactivo y un estado de transición cuya energía es menor que la de los reactivos.


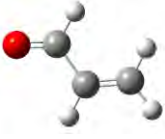
En el tratamiento clásico la influencia del complejo se cancela en la ecuación 5.8, y la constante de velocidad total de reacción depende solamente de las propiedades del  $\text{OH}^\cdot$ , los VOCs y el estado de transición. Sin embargo, cuando existe la posibilidad de un efecto túnel, la existencia del complejo significa que hay niveles energía extra en donde el efecto túnel puede ocurrir, y el factor de tunelaje,  $\kappa$ , aumenta. Como se asume que la distribución térmica de equilibrio en los niveles de energía se mantiene, los niveles de energía inferiores del complejo hasta la barrera contribuyen al efecto túnel (7).

## Capítulo 6: Resultados y análisis

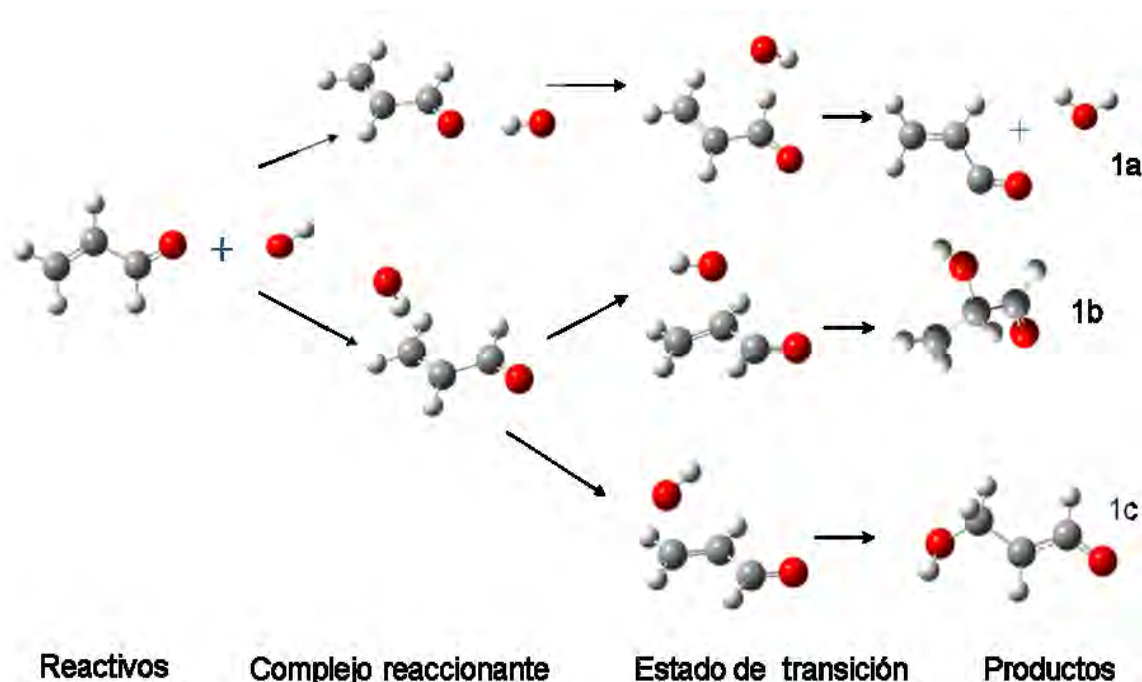
### 6.1 Acroleína como molécula prueba

Dado que los aldehídos insaturados pueden encontrarse ya sea en su forma *s-cis* o *s-trans*, debemos saber cuál de ellos es el de menor energía, es decir, el más estable, por lo tanto, el que se encuentre a nivel atmosférico y juegue el papel principal en las reacciones que se estudian en este trabajo. En la tabla 6.1 se muestra la diferencia de energías libres de Gibbs entre ambos conformeros de la acroleína, en donde se puede ver que la energía del *s-cis* es mayor en aproximadamente 2 kcal/mol, por lo que en el equilibrio más del 95% de este compuesto existirá en su forma *s-trans* y será entonces el que usaremos para este estudio. Para la acroleína el  $\Delta G^\ddagger$  para la interconversión entre el *s-trans* y el *s-cis* es de 7.9 kcal/mol, por lo tanto en fase gas a temperatura ambiente estas estructuras están en equilibrio. Sin embargo, este equilibrio no tiene consecuencias significativas.

**Tabla 6.1.** Energías libres de Gibbs de los isómeros de la acroleína y sus geometrías.

conformero	Energía libre de Gibbs Con el método BHandHLYP en kcal/mol	Geometría
s-cis	0	
s-trans	-1.963	

En la figura 6.1 se muestran los diferentes canales posibles para la reacción de la acroleína con el radical hidroxilo, en todos ellos se obtiene un radical, el primero es el de la abstracción del hidrógeno del carbonilo, para formar una molécula de agua y el radical, el segundo es el de la adición del  $\text{OH}^\bullet$  al carbono central o carbono  $\alpha$ , y finalmente el mecanismo de la adición del  $\text{OH}^\bullet$  al carbono terminal o carbono  $\beta$ . Estos tres mecanismos ya estaban propuestos previamente en el estudio experimental pero no se tenía la certeza de cuáles de ellos se llevan a cabo (11).



**Figura 6.1.** Canales de reacción para la reacción de la acroleína con el radical hidroxilo. 1a abstracción del H del carbonilo para la formación de una molécula de agua y el radical, 1b adición del  $\text{OH}^\bullet$  al carbono  $\alpha$ , 1c adición al carbono  $\beta$ .

Debido a que en el estudio experimental, que nos sirve de referencia, que se tiene sobre esta reacción se encontró que el porcentaje de adición es del 32% (11), para describir este comportamiento con base en los cálculos teóricos, debemos de encontrar que la energía de Gibbs de activación, al menos para uno de los mecanismos propuesto de adición, debe ser similar o de la misma magnitud que la encontrada para el mecanismo de abstracción. Este fue nuestro criterio inicial para seleccionar cuál de los métodos es el que mejor reproduce los datos experimentales para usarlo con el resto de las moléculas a estudiar. Además de la constante de velocidad obtenida experimentalmente que a 298 K es de  $2.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Tomando en cuenta la relación que tiene la constante con la energía de activación libre de Gibbs, según la ecuación obtenida de la teoría del estado de transición (TET) la  $\Delta G^\ddagger$  será de 5.6 kcal/mol. Por lo tanto, para una reacción con varios mecanismos posibles, para cada uno de ellos las energías de activación deben de tener un valor cercano a este número. Los valores ideales para las energías de activación, sin tomar en cuenta el factor del tunelaje, que ajusten con el experimento deben ser de 6.31 kcal/mol para la adición total y 5.81 kcal/mol para la abstracción.



En la tabla 6.2 se muestran las energías libres de Gibbs de activación de los diferentes mecanismos posibles de reacción de la acroleína con el radical hidroxilo a 298 K. En la primera columna se muestran los métodos utilizados, en la segunda están los datos de la energía libre para la abstracción del hidrógeno del hidroxilo y entre paréntesis se muestra la diferencia entre el valor calculado y el experimental al cual llamamos “error”. En la tercera columna están las energías libres para la adición al carbono  $\alpha$  o central y entre paréntesis se muestra la diferencia entre la adición al carbono  $\alpha$  y  $\beta$ , en donde se ve que esta última energía es mayor y por lo tanto, la adición al C terminal es mucho más favorecida. En la cuarta columna se tabula la energía de activación para la adición al carbono  $\beta$  y entre paréntesis la diferencia entre el valor calculado y el experimental, al cual también llamamos “error”, dado que esta es la adición a considerar. Finalmente en la última columna se muestra la diferencia de las energías libres de la adición y la abstracción. En esta tabla también se encuentran los datos obtenidos teóricamente en un trabajo anterior (69) y los datos experimentales antes mencionados (11).

**Tabla 6.2.** Energías libres de Gibbs de activación en Kcal/mol a 298.15 K encontradas para los diferentes mecanismos de reacción de la acroleína con el radical hidroxilo.

Energía libre de Gibbs de activación				
	$\Delta G^\ddagger$ abstracción ("error")	$\Delta G^\ddagger$ adición al C $\alpha$ ( $\Delta G^\ddagger_\alpha - \Delta G^\ddagger_\beta$ )	$\Delta G^\ddagger$ adición al C $\beta$ ("error")	$\Delta G^\ddagger$ adición- $\Delta G^\ddagger$ abstracción.
UCCSD(T)//BHandHLYP	5.27 (-0.54)	9.78 (1.81)	7.97 (1.66)	2.70
CBS-QB3//BHandHLYP	4.5 (-1.26)	6.04 (0.97)	5.07 (-1.24)	0.52
CBS-QB3//MP2	3.73 (-2.08)	9.28 (1.58)	7.70 (1.39)	3.97
MPWB1K	5.63 (-0.18)	8.72 (2.68)	6.04 (-0.27)	0.41
M05-2X	5.83 (0.02)	7.83 (1.99)	5.84 (-0.47)	0.01
<sup>a</sup> Datos de la Ref. 69	6.3 (0.49)	8.8 (1.7)	7.1 (0.79)	0.80
<sup>b</sup> Datos experimentales	5.81	6.31		0.5

<sup>a</sup> Nivel de cálculo RQCISD(T)/aug-cc-pVTZ//UQCISD/aug-cc-pVDZ

<sup>b</sup> Obtenido a partir de las constantes de velocidad experimentales de abstracción y de la adición total (11).

Con estos datos podemos concluir que la adición al carbono  $\beta$  es más favorecida que la adición al C  $\alpha$  ( $\Delta G^\ddagger_\alpha - \Delta G^\ddagger_\beta$ ), lo cual concuerda con los cálculos similares de la referencia 2, con los resultados experimentales previos y con la hipótesis propuesta en ese trabajo (11). La diferencia de energías entre las calculadas para la adición en  $\beta$  y  $\alpha$ , es como mínimo, de 1.7 kcal/mol, lo cual indica que la adición  $\beta$  es 17.6 veces más rápida que la de  $\alpha$ , es decir, la adición en  $\beta$  se llevará a cabo en un 95% de la adición total. De acuerdo con nuestros resultados los métodos que mejor reproducen el comportamiento experimental son

MPWB1K y M05-2X, dado que los errores obtenidos con estos métodos son los más pequeños y por lo tanto, son los que utilizaremos.

Para poder describir los resultados experimentales, es necesario que las energías libres de Gibbs calculadas para la adición al carbono  $\beta$  y para la abstracción sean muy cercanas a los resultados experimentales. Pero sobre todo, que la diferencia entre ellas sea lo más próxima a 0.5 kcal/mol, con lo que estaría descrita la relación entre ambos mecanismos y los porcentajes de cada uno de ellos. Sin embargo, asumiendo que la contribución del tunelaje sea pequeña pero no despreciable para la abstracción del H, la energía libre de Gibbs de activación para la abstracción en la tabla 6.2 debe estar ligeramente sobreestimada y por lo tanto, las diferencias en la última columna están por debajo del valor esperado.

Con los resultados obtenidos en la tabla 6.2, se puede ver que el método UCCSD(T)//BHandHLYP no da buenos resultados, ya que lleva a una  $\Delta G^\ddagger$  baja para la abstracción y alta para la adición, con un error de 1.66 kcal/mol. Este tipo de errores se debe aparentemente a que la contaminación de espín es importante. El método CBS-QB3//BHandHLYP falla porque da una  $\Delta G^\ddagger$  muy baja para ambos canales, aunque da una excelente descripción de los porcentajes de reacción. El método CBS-QB3//MP2 no es bueno debido a que para la abstracción obtiene una  $\Delta G^\ddagger$  muy baja y para la adición el  $\Delta G^\ddagger$  es muy alta, con lo que probablemente es el método con el que obtenemos los peores resultados.

Comparando los resultados obtenidos con las metodologías CBS-QB3 (en donde las energías se calcularon de la misma forma a partir de diferentes frecuencias y geometrías), la diferencia en la  $\Delta G^\ddagger$  en el canal de la abstracción es menor a 1 kcal/mol, y ambos errores son negativos, esto se puede atribuir al método CBS-QB3. Sin embargo, los errores en los canales de adición en el carbono beta son de signo opuesto. Para el caso de las geometrías y las frecuencias calculadas con MP2 se sabe que tienen una contaminación de espín mayor que con los métodos UCCSD(T) o UQCISD(T). La explicación más razonable es que la contaminación de espín afecta las geometrías y/o las frecuencias, por lo tanto el cálculo subsecuente de CBS-QB3 falla. Además se ha visto que B3LYP falla al localizar el estado de transición de la abstracción de hidrógeno (70) por lo que no podemos usar el método CBS-QB3 en su implementación original. Los métodos que más se acercan a los resultados

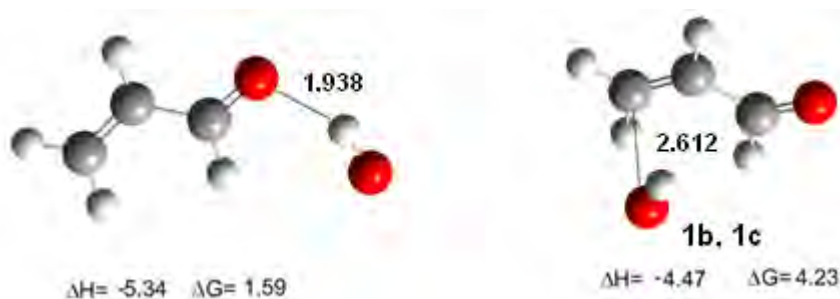
esperados son MPWB1K y M05-2X y con ellos se harán los cálculos para las demás moléculas.

El primer punto necesario en la coordenada de reacción es el complejo prereactivo o reaccionante (CPR) (figura 6.2). El cual no juega un papel importante en la cinética de la reacción de adición. Sin embargo, para el cálculo correcto de la constante de reacción de abstracción es necesario evaluar el coeficiente de tunelaje del segundo paso elemental, comenzando por el PRC, aunque no sea relevante para la cinética, los PRCs son puntos que deben de ser considerados en las coordenadas de reacción.

En la figura 6.2 se muestran los complejos prereactivos para la abstracción y para las adiciones del radical hidroxilo calculados con el método M05-2X y la base 6-311++G(d,p). En ella se tienen las distancias, en Armstrongs, en 1a entre el oxígeno del aldehído y el hidrógeno del hidroxilo y en 1b para el carbono y el oxígeno del radical respectivamente, además se muestran las diferencias entre las energías libres de Gibbs y las entalpías de estos prereactivos y los reactivos en kcal/mol. El PRC del canal de la abstracción se conoce muy bien, fue propuesto por primera vez en el 2000 y consiste en un complejo puente de hidrógeno entre el O del carbonilo y el H del radical hidroxilo (5).

El complejo para la adición del OH<sup>•</sup>, fue propuesto por primera vez en el año 2008 (5). Este no es un puente de hidrógeno sino que es un complejo con interacción del tipo van der Waals, que es sorprendente ya que la reacción del radical hidroxilo con compuestos insaturados forma comúnmente puentes de hidrógeno, como se ha visto en alquenos (12), dienos (71) (72), y compuestos aromáticos (73). Los PRCs obtenidos en este trabajo concuerdan con aquellos obtenidos anteriormente (69) y son similares a los que se han obtenido también dentro del grupo de trabajo para la adición del SH a dienos (74). La formación de puente de hidrógeno requiere de la donación parcial de los electrones  $\pi$  para compensar la deficiencia de electrones en el átomo de hidrógeno del hidroxilo. Por lo que, el comportamiento de los aldehídos insaturados se puede explicar en base al efecto electroceptor del grupo carbonilo, que hace a los electrones menos disponibles dando como resultado el complejo correspondiente de van der Waals que es más estable. Se ha visto que los métodos DFT no son capaces de describir este tipo de complejos (70), sin embargo, en este caso la geometría y la entalpía de estabilización del complejo de la acroleína más el radical hidroxilo, de los canales de adición muestran que el complejo obtenido usando M05-2X es más estable que el obtenido en la referencia (69), usando

métodos de función de onda de alta correlación. De cualquier manera la descripción precisa de estos complejos no tiene consecuencias para los mecanismos estudiados y por lo tanto para las conclusiones de este trabajo, por lo que no será necesario calcularlo para el resto de los compuestos.



**Figura 6.2.** Gráfica molecular de los complejos prereactivos calculados con M05-2X/6-311++G(d,p). Las variaciones de energías son relativas a los reactivos en kcal/mol y las distancias en Å. 1a es el complejo prereactivo para la abstracción y 1b, 1c para las dos adiciones.

En la figura 6.3 se muestran los estados de transición y las distancias principales para la optimización de las geometrías de los diferentes canales para los dos métodos utilizados, el M05-2X y su valor correspondiente del método MPWB1K entre paréntesis. Desde el punto de vista de la metodología, es importante notar que es significativa la diferencia que se encuentra en las distancias obtenidas con los diferentes métodos. El uso de métodos compuestos como el CBS o los cálculos de nivel doble usando CCSD(T) o QCISD(T) para las energías y las geometrías dan diferentes resultados. Esto refuerza la importancia de los cálculos de las geometrías y las frecuencias en múltiples niveles y reta a la implementación original del CBS-QB3. Esto es particularmente relevante para los cálculos cinéticos en reacciones atmosféricas muy rápidas que involucren al radical  $\text{OH}^*$ , dado que las geometrías obtenidas con B3LYP son bastante diferentes a las que se muestran en la figura 6.3. Además no es posible calcular el estado de transición para la abstracción del hidrógeno aldehídico usando el funcional B3LYP.



**Figura 6.3.** Gráfica molecular de los estados de transición y las distancias calculadas con M05-2X/6-311++G(d,p) y MPWB1K/6-311++G(d,p) en paréntesis. 1a para la abstracción del hidrógeno del aldehído, 1b para la adición del radical hidroxilo al C  $\alpha$  y 1c para la adición al C  $\beta$ .

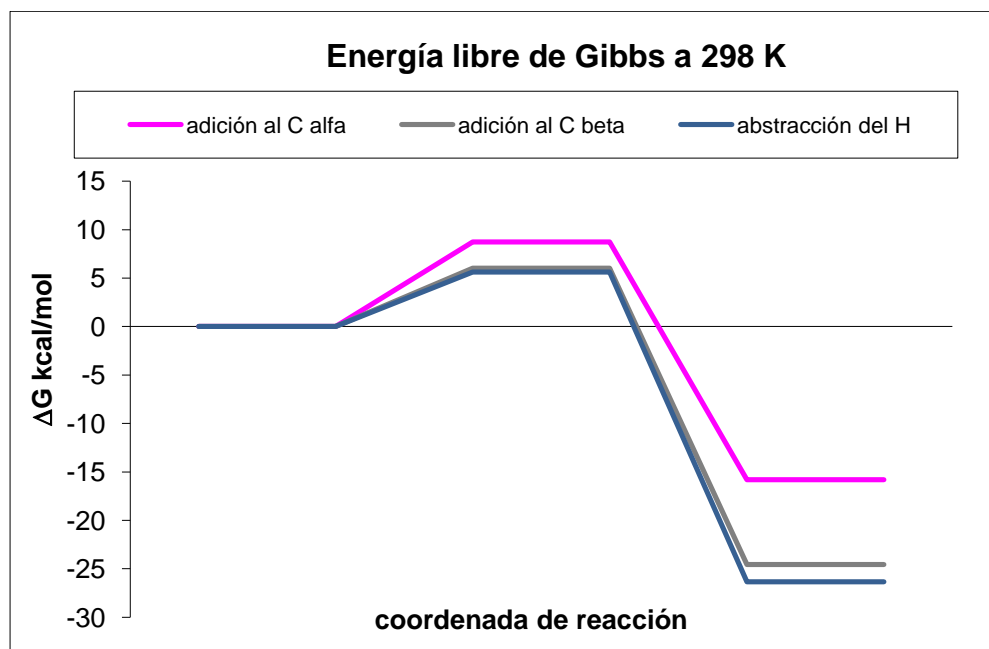
En las tablas 6.3 y 6.4 se muestran las variaciones de las entalpías y las energías libres de Gibbs, de activación y de reacción para los puntos estacionarios de los diferentes canales de reacción, a 298 K en kcal/mol, con los métodos MPWB1K/6-311++G(d,p) y M05-2X/6-311++G(d,p) respectivamente. Cualitativamente los resultados obtenidos con ambos métodos son equivalentes. En las figuras 6.4 y 6.5 se grafican las energías libres de Gibbs con los diferentes métodos, en donde es más claro ver que la energía de activación para la adición del radical hidroxilo al carbono  $\beta$  es menor que aquella para la adición al carbono  $\alpha$ , por lo tanto, este mecanismo de reacción no es favorecido. También se puede ver que la energía de activación para el mecanismo de la abstracción del hidrógeno del carbonilo es baja y tiene un  $\Delta G$  mayor que el del mecanismo de la adición al carbono  $\beta$ . Lo cual concuerda con los datos experimentales (11) y permite vislumbrar cuál es el mecanismo más favorecido que es parte de los objetivos de este trabajo.

**Tabla 6.3.** Entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ), entalpías de reacción ( $\Delta H$ ), energías libres de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) y energías libres de Gibbs de reacción ( $\Delta G$ ) (en kcal/mol) a 298.15 K con el método MPWB1K/6-311++G(d,p).

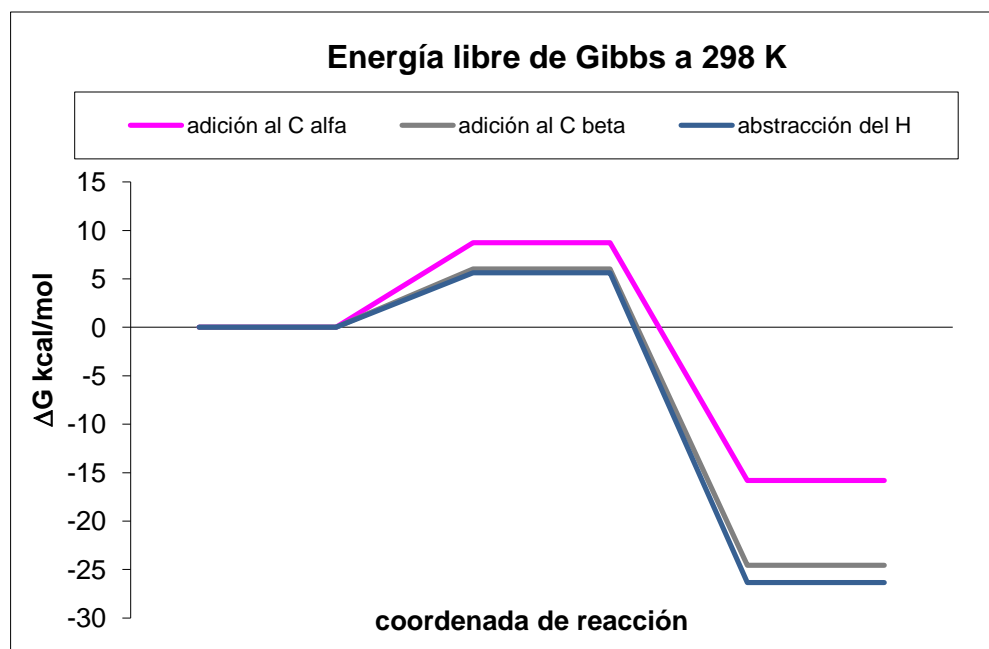
Canal de reacción	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G$
1 a	-2.06	-25.21	5.63	-26.34
1b	0.27	-24.96	8.72	-15.80
1c	-1.94	-33.36	6.04	-24.55

**Tabla 6.4.** Entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ), entalpías de reacción ( $\Delta H$ ), energías libres de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) y energías libres de Gibbs de reacción ( $\Delta G$ ) (en kcal/mol) a 298.15 K con el método M05-2X/6-311++G(d,p).

Canal de reacción	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G$
1 a	-2.53	-26.76	5.83	-27.93
1b	-1.26	-27.00	7.83	-17.89
1c	-1.94	-34.47	5.84	-25.87



**Figura 6.4.** Gráfica de la energía libre de Gibbs para los diferentes canales de reacción de la acroleína con el radical hidroxilo obtenido con el método MPWB1K.



**Figura 6.5.** Gráfica de la energía libre de Gibbs para los diferentes canales de reacción de la acroleína con el radical hidroxilo obtenido con el método M05-2X.

El análisis de los datos de las tablas anteriores muestra que incluso el canal menos exergónico presenta energías de reacción de alrededor de -15 kcal/mol o más. Para la reacción de adición del radical hidroxilo en compuestos aromáticos a temperaturas mayores de a 380 K se ha encontrado experimentalmente que la constante de reacción inversa juega un papel importante (75) (76). La energía libre de Gibbs de la reacción correspondiente calculada a 298 K es de alrededor de -10 kcal/mol, por lo tanto, en estos casos todas las reacciones se pueden considerar como irreversibles hasta para temperaturas mayores a las habituales en la atmósfera y las reacciones inversas no juegan un papel importante en el mecanismo de reacción.

De acuerdo con los datos obtenidos de  $\Delta G^\ddagger$  para los diferentes canales de reacción con ambos métodos, los más favorecidos son 1a y 1c, ya que tienen valores de  $\Delta G^\ddagger$  muy cercanos, y para la reacción de adición en el C  $\alpha$  es mucho mayor, por lo que no compete con la adición en el C  $\beta$ , como se había especulado en el trabajo experimental (11), por lo tanto, sólo se consideran la abstracción y la adición en el C  $\beta$  para los cálculos de constantes de velocidad y porcentajes de reacción con los métodos MPWB1K y M05-2X.

Una vez que se han seleccionado los métodos que arrojan mejores resultados se hace el cálculo de las constantes de velocidad para los diferentes canales de reacción, para la constante total y el porcentaje de adición, los cuales se muestran en las tablas 6.5 y 6.7 con los métodos MPWB1K y M05-2X respectivamente. En las tablas se incluyen los datos experimentales para su comparación. Se puede observar que tanto la constante de velocidad de abstracción como la de adición disminuye conforme se incrementa la temperatura, por lo que la constante total tiene el mismo comportamiento. Dado que ambos métodos subestiman el valor de las constantes al elevar la temperatura los valores obtenidos se acercan más al valor experimental. Para el caso de las constantes calculadas con el M05-2X la diferencia entre la abstracción y la adición es menor, por lo tanto el porcentaje de adición será mayor que para las constantes calculadas con MPWB1K. Los cálculos la energía de activación de Arrhenius y el factor pre-exponencial se encuentran en las tablas 6.6 y 6.8 con los métodos MPWB1K y M05-2X respectivamente, en donde podemos ver que la energía de activación de Arrhenius para las reacciones de abstracción y adición al carbono  $\beta$  son muy parecidas, pequeñas y negativas, lo que implica una relación inversa con la temperatura.

**Tabla 6.5.** Constantes de velocidad calculados para los diferentes canales de reacción y para la constante total de la reacción de la acroleína con el radical hidroxilo, dentro del intervalo de temperaturas de 260 a 340 K con el método MPWB1K.

T(K)	Abstracción $\times 10^{11}$	Adición al C $\beta$ $\times 10^{11}$	k total $\times 10^{11}$	% adición
260	2.42	1.17	3.59	33
270	2.26	1.1	3.36	33
280	2.12	1.04	3.16	33
290	2.00	1.00	3.00	33
298	1.92	0.96	2.87	33
300	1.9	0.95	2.85	33
310	1.81	0.91	2.73	33
320	1.74	0.88	2.62	34
340	1.63	0.83	2.46	34
<b>Exp a 298</b>	<b>1.36</b>	<b>0.64</b>	<b>2.0</b>	<b>32 <math>\pm</math> 5</b>

Los datos experimentales son de la referencia (11).

**Tabla 6.6.** Energía de activación de Arrhenius ( $E_a$ ) y factor pre-exponencial (A) para los diferentes mecanismos de reacción de la adición del radical hidroxilo a la acroleína y finalmente para la reacción global con el método MPWB1K.

Mecanismo de	Abstracción del H (1a)	Adición al C $\beta$ (1c)	Global
$E_a$ en Kcal/mol	-0.86	-0.74	-0.81
A en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$4.53 \times 10^{-12}$	$2.70 \times 10^{-12}$	$7.34 \times 10^{-12}$

**Tabla 6.7.** Constantes de velocidad calculados para los diferentes canales de reacción y para la constante total de la reacción de la acroleína con el radical hidroxilo, dentro del intervalo de temperaturas de 270 a 330 K con el método M05-2X.

T(K)	Abstracción $\times 10^{11}$	Adición al C $\beta \times 10^{11}$	k total $\times 10^{11}$	% adición
270	2.28	1.72	4.00	43
280	2.052	1.548	3.60	43
290	1.881	1.419	3.30	43
298	1.767	1.333	3.10	43
300	1.71	1.29	3.00	43
320	1.482	1.118	2.60	43
330	1.368	1.032	2.40	43
<b>Exp</b>	<b>1.36</b>	<b>6.40</b>	<b>2.0</b>	<b>32 <math>\pm</math> 5</b>

Los datos experimentales son de la referencia (11).



**Tabla 6.8.** Energía de activación de Arrhenius ( $E_a$ ) y factor pre-exponencial (A) para los dos mecanismos de reacción principales de la adición del radical hidroxilo a la acroleína y finalmente para la reacción global con el método M05-2X.

Mecanismo de	Abstracción (1a)	Adición al C beta (1c)	Global
$E_a$ en Kcal/mol	-1.50	-1.50	-1.50
A en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1.38 \times 10^{-12}$	$1.03 \times 10^{-12}$	$2.42 \times 10^{-12}$

Comparando los resultados obtenidos con los datos experimentales se puede ver que concuerdan muy bien, por lo tanto ambos modelos dan un excelente resultado. Las energías de activación observadas experimentalmente son congruentes con las entalpías de activación negativas calculadas, con referencia a los reactivos aislados, consistente con la propuesta hecha por Singleton y Clvetanovic (61) y con los resultados encontrados en el grupo de trabajo para sistemas similares (5; 6).

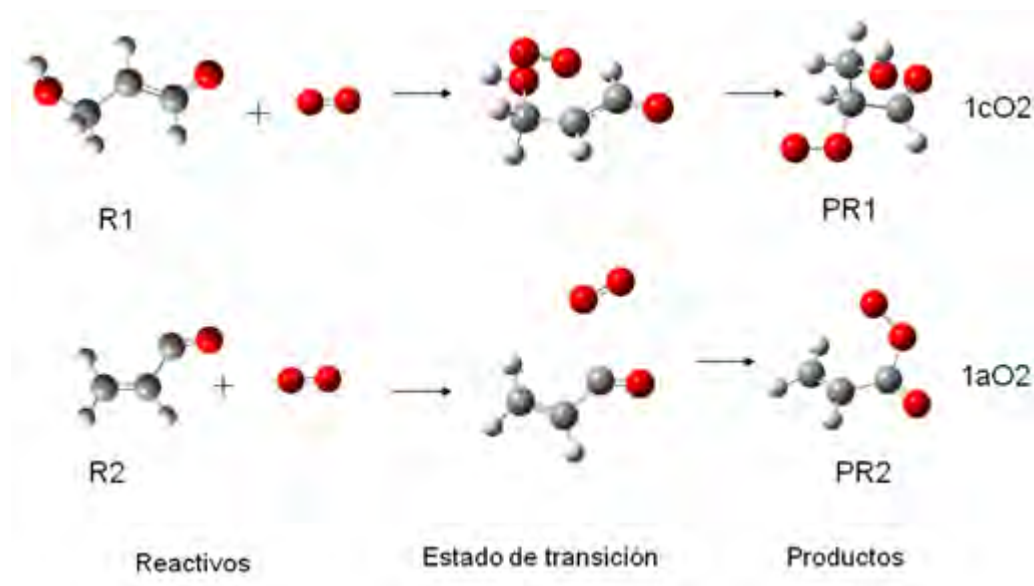
Los dos funcionales MPWB1K y M05-2X dan un mejor resultado en comparación con los métodos de función de onda altamente correlacionados, en tal sólo una fracción de costo computacional. Todos los errores son menores a 0.5kcal/mol, incluyendo las energías libres de Gibbs de activación y las diferencias de energías entre ambos canales. El peor resultado obtenido con estos métodos corresponde a la descripción del porcentaje de reacción del M05-2X, en donde obtenemos un 43% para la adición en lugar del 32% que se encuentra experimentalmente.

Comparando con los resultados obtenidos previamente usando RQCISD(T)/aug-cc-pVTZ//UQCISD/aug-cc-pVDZ (un método post Hartree-Fock de alta correlación y un conjunto de base más grande que el usado en este trabajo) la constante total de reacción para la reacción de la acroleína con el radical hidroxilo es de  $0.77 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1}$  (69), la cual es aproximadamente 2.6 veces menor que la experimental. En nuestro caso y en una fracción del tiempo de cómputo la constante es de tan sólo 1.55 veces mayor a la experimental. En el caso de la referencia 69 se usó el acetaldehído como molécula de referencia para la abstracción del H y se encontró que la constante de velocidad calculada estaba sobreestimada 2.44 veces con respecto a la experimental. Lo que quiere decir, que la abstracción del H para el acetaldehído está sobreestimada mientras que para la acroleína está subestimada. Mientras que usando el método M05-2X/6-311++G(d,p) para el acetaldehído más el radical hidroxilo, se tiene un resultado similar en ambos casos, ya que para este la constante obtenida es de  $2.60 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1}$ , el cual es 1.63 veces

mayor que el experimental, similar al obtenido para la acroleína, lo que indica que nuestro error es sistemático y menor al obtenido con anterioridad en la referencia 69.

De acuerdo con cálculos anteriores (69) la diferencia entre las energías de la adiciones es igual a 1.7 kcal/mol, lo que indica que la adición al carbono  $\beta$  es 17.6 veces más rápida que la adición al carbono  $\alpha$ , es decir, la adición al carbono  $\beta$  puede ocurrir en un 95% de las adiciones totales. De acuerdo con los datos obtenidos en este trabajo el porcentaje de adición es de 97% y 99% para los cálculos hechos con nivel de cálculo de M05-2X y MPWB1K respectivamente. Lo que quiere decir que la constante de adición al carbono  $\alpha$  es menor al error experimental reportado para la adición total que es de  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (11).

Una vez obtenidos los datos para la reacción de la acroleína con el radical  $\text{OH}^\cdot$ , se hicieron los cálculos para la reacción de oxidación de los dos radicales principales obtenidos, el de la adición al carbono terminal (R1) y el de la abstracción del H del carbonilo (R2) y su reacción con el oxígeno, que está presente en la atmósfera, para obtener los productos correspondientes. Los mecanismos para las reacciones de oxidación con  $\text{O}_2$  de los radicales (R1 y R2) se muestran en la figura 6.6. 1cO2 corresponde a la adición del  $\text{O}_2$  después de la adición del radical  $\text{OH}^\cdot$  al carbono terminal del aldehído, y 1aO2 corresponde a la adición del  $\text{O}_2$  después de la abstracción del H del aldehído. Los datos obtenidos para ambos caminos de reacción se muestran en la tabla 6.9.

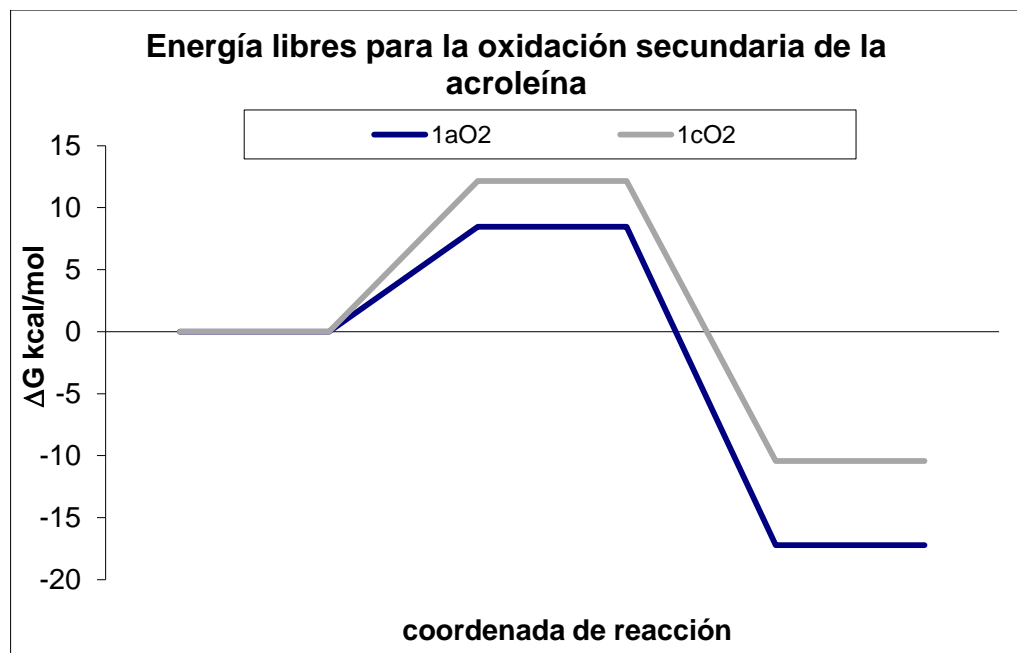


**Figura 6.6.** Reacciones de los radicales obtenidos de la reacción de la acroleína con el radical  $\text{OH}^\bullet$  y su oxidación con  $\text{O}_2$ . 1cO2 es de la adición del radical  $\text{OH}^\bullet$  al carbono terminal del aldehído R1 dando como producto el radical peroxilo RP1, 1aO2 es la reacción del radical proveniente de la abstracción del H del aldehído R2 que da como producto el radical peroxilo RP2.

**Tabla 6.9.** Energías libres relativas para las diferentes especies que participan en los caminos de reacción estudiados para la reacción de oxígeno con los radicales obtenidos de la reacción de la acroleína y el radical  $\text{OH}^\bullet$ .

Energías libres en kcal/mol		
Mecanismo	1aO2	1cO2
Reactivos	0.00	0.00
Edo. de transición	8.45	12.15
Productos	-17.20	-10.42

En la gráfica de la figura 6.7 se muestran las energías libres de Gibbs para los dos mecanismos de degradación de los radicales R1 y R2 con oxígeno, en donde se puede ver que ambas reacciones tienen una energía de activación relativamente baja, por lo tanto, son reacciones rápidas. Se espera que la velocidad de reacción sea grande debido a la alta concentración de  $\text{O}_2$  presente en la atmósfera. La reacción 1cO2, para dar el radical peroxilo RP1 proveniente del radical R1, tiene una energía de activación un poco mayor, por lo que esta reacción se llevará a cabo con menor rapidez que aquella con el radical peroxilo RP2 proveniente del radical R2, sin embargo, ambas reacciones se llevan a cabo en la atmósfera.



**Figura 6.7.** Gráfica de energías libres de las diferentes especies involucradas en la reacción de oxidación para los radicales obtenidos de la reacción de la acroleína con el radical  $\text{OH}^\bullet$  y su posterior reacción con  $\text{O}_2$ .

Con estos datos se realizó el cálculo de las constantes de velocidad en el intervalo de temperaturas de 250 a 450 K, para ambos mecanismos, las cuales se encuentran en la tabla 6.10. Se puede ver que la constante de velocidad para la reacción 1aO2 es mayor que para 1cO2 en aproximadamente 3 órdenes de magnitud.

**Tabla 6.10.** Constantes de velocidad en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  calculados para los 2 diferentes productos obtenidos de la reacción de adición de oxígeno a los radicales formados por la reacción de la acroleína con el radical hidroxilo, dentro del intervalo de temperaturas de 250 a 350 K con el método M05-2X.

T (K)	1aO2 x $10^{13}$	1cO2 x $10^{16}$
250	1.36	1.59
270	1.45	2.16
280	1.50	2.48
290	1.56	2.84
298	1.60	3.14
300	1.61	3.22
310	1.67	3.63
320	1.73	4.07
330	1.80	4.55
350	1.93	5.59

En la tabla 6.11 se muestran las energías de activación de Arrhenius y factor pre-exponencial para estos canales, en donde se puede ver que la energía de activación para la oxidación 1aO2 es menor que para la 1cO2, ambas son pequeñas y positivas, manteniendo entonces una relación directa con el cambio en la temperatura. El factor pre-exponencial es menor en un orden de magnitud para la reacción 1cO2 y su energía de activación es mayor, por lo que esta reacción será más lenta.

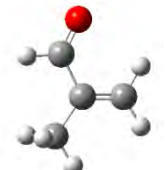
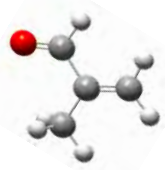
**Tabla 6.11.** Energía de activación de Arrhenius ( $E_a$ ) y factor pre-exponencial ( $A$ ) para los diferentes mecanismos de reacción de la oxidación secundaria de la acroleína con el método M05-2X.

Mecanismo de	1aO2	1cO2
$E_a$ en kcal/mol	0.57	2.15
$A$ en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$4.24 \times 10^{-13}$	$1.20 \times 10^{-14}$

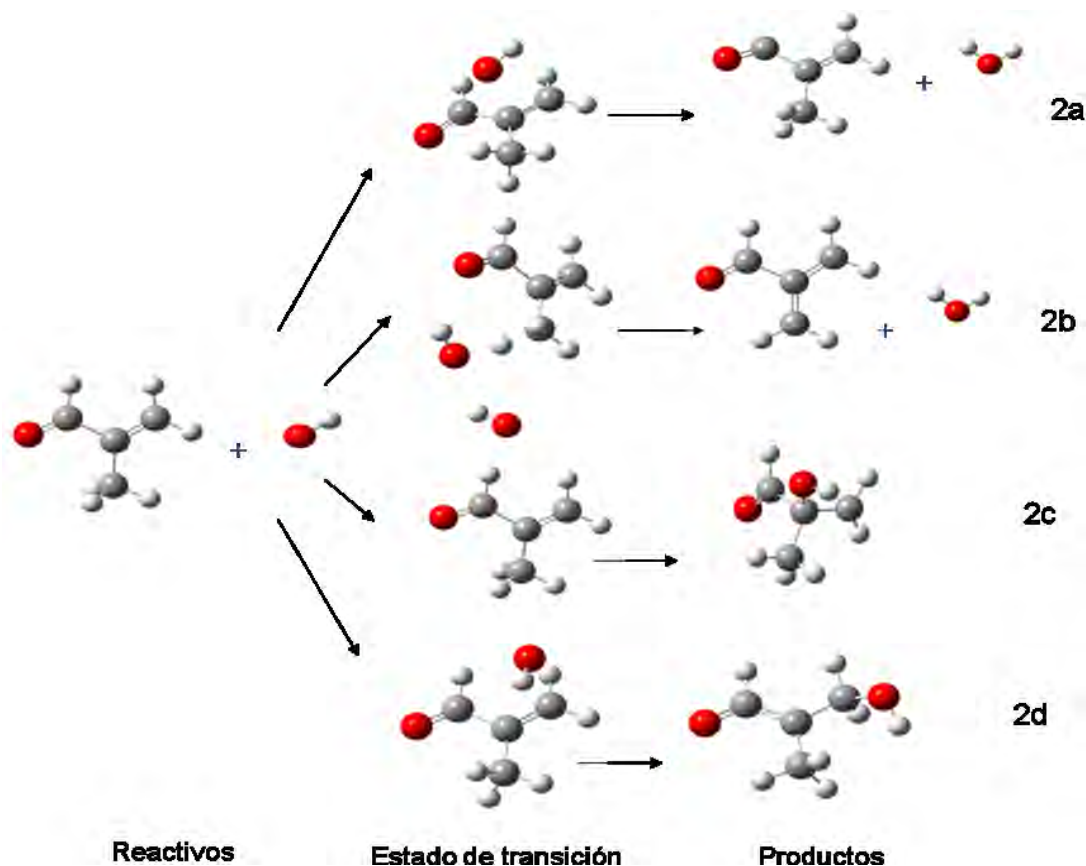
## 6.2 Metacroleína

Para la metacroleína se hizo también el cálculo de las diferentes configuraciones para identificar la de menor energía. En la tabla 6.12 se muestra la diferencia de energías libres de Gibbs entre ambos conformeros de la metacroleína, obtenidos con el método MPWB1K. En esta tabla se puede observar que la energía del *s-trans* es menor que la *s-cis* en aproximadamente 3 kcal/mol, por lo que en el equilibrio más del 99% de este compuesto existirá en su forma *s-trans*, la cual usaremos para este estudio. Para la interconversión entre el *s-trans* y el *s-cis* de la metacroleína el  $\Delta G^\ddagger$  es de 8.9 kcal/mol, por lo tanto en fase gas a temperatura ambiente estas estructuras están en equilibrio y no tiene consecuencias significativas para este estudio, al igual que en el caso de la acroleína.

**Tabla 6.12.** Energías libres de Gibbs de los conformeros de la metacroleína y sus geometrías.

Conformero	Energía libre de Gibbs con el método MPWB1K en kcal/mol	Geometría
<i>s-cis</i>	0	
<i>s-trans</i>	-3.085	

Una vez identificada la geometría de mínima energía para la metacroleína se determinan los diferentes canales de reacción que son los mismos que para la acroleína con uno más, el de la abstracción del hidrógeno alílico. En la figura 6.8 se muestran estos diferentes mecanismos.

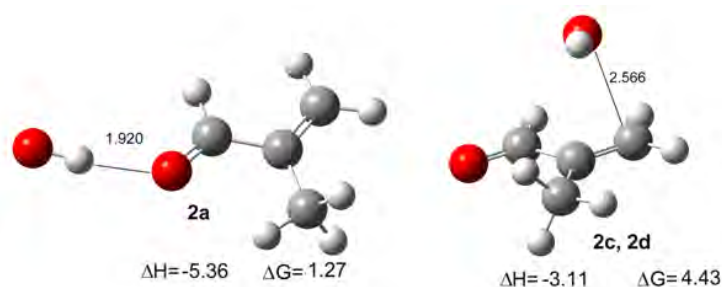


**Figura 6.8.** Posibles canales para la reacción de la metacroleína con el radical hidroxilo. 2a abstracción del H del carbonilo para la formación de una molécula de agua y el radical, 2b abstracción del H alílico para la formación de una molécula de agua y el radical, 2c adición del OH<sup>•</sup> al carbono  $\alpha$ , 2d adición al carbono  $\beta$ .

El complejo prereactivo para la reacción de adición, como vimos para la acroleína, no juega un papel importante en la cinética de la reacción, sin embargo, sí lo es para la reacción de abstracción del H, ya que para el cálculo correcto de la constante de reacción es necesario evaluar el coeficiente de tunelaje del segundo paso elemental, comenzando por el CPR, como se mencionó anteriormente.

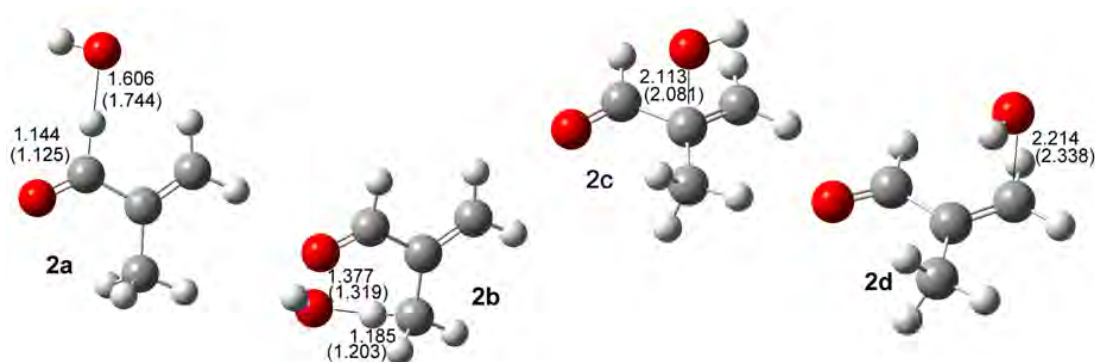
En la figura 6.9 se muestran los prereactivos para la abstracción de hidrógeno y para la adición del radical hidroxilo a la metacroleína calculados con el método M05-2X y la base 6-311++G(d,p), en donde se muestra la distancia, en Armstrong, entre el oxígeno del aldehído y el hidrógeno del hidroxilo y para el carbono y el oxígeno del radical respectivamente, además se muestran los cambios de las energías libres de Gibbs y las entalpías entre los reactivos y los prereactivos en kcal/mol, donde se puede ver que para el

caso del cambio de entalpía es negativo, mientras que el cambio de energía libre de Gibbs es positivo.



**Figura 6.9.** Gráfica molecular de los complejos prereactivos calculados con M05-2X/6-311++G(d,p). Los diferencias de energías son relativas a los reactivos en kcal/mol y las distancias en Å. 2a es el complejo prereactivo para la abstracción del hidrógeno del carbonilo y 2c, 2d para las dos adiciones.

En la figura 6.10 se muestran los estados de transición y las distancias principales para la optimización de las geometrías de los diferentes canales de reacción para los dos métodos utilizados, el M05-2X y su valor correspondiente del método MPWB1K en paréntesis.



**Figura 6.10.** Gráfica molecular de los estados de transición y las distancias calculadas con M05-2X/6-311++G(d,p) y MPWB1K/6-311++G(d,p) en paréntesis. 2a para la abstracción del hidrógeno del aldehído, 2b para la abstracción del hidrógeno alílico, 2c para la adición del radical hidroxilo al C  $\alpha$  y 2d para la adición al C  $\beta$ .

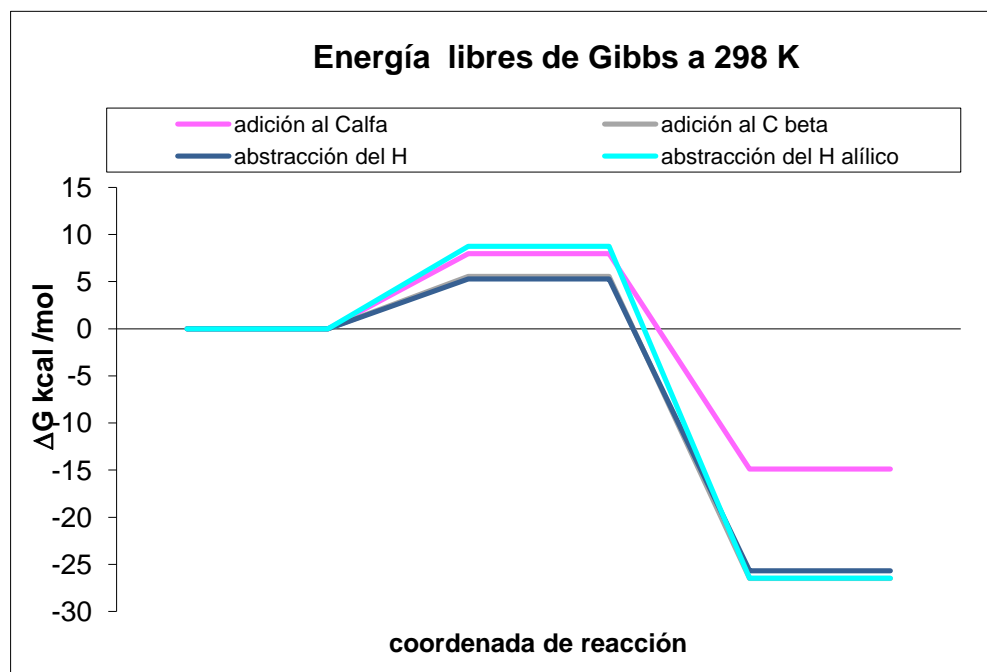
En la tabla 6.13 y 6.14 se muestran las variaciones de las entalpías y las energías libres de Gibbs, de activación y de reacción, a 298 K en Kcal/mol con los métodos MPWB1K/6-311++G(d,p) y M05-2X/6-311++G(d,p) respectivamente, de las coordenadas de reacción para los puntos estacionarios para todos los canales de reacciones. Estos resultados son cualitativamente equivalentes. En las figuras 6.11 y 6.12 se grafican las energías libres de Gibbs con los diferentes métodos, en donde se observa que la energía



libre de activación para la adición del radical hidroxilo al carbono  $\beta$  es menor que aquella para la adición al carbono  $\alpha$ , por lo tanto este mecanismo de reacción es desfavorecido. También se puede ver que la energía de activación para el mecanismo de la abstracción del hidrógeno del carbonilo es pequeña, mientras que la abstracción para el hidrógeno alílico tiene la energía de activación más alta, por lo que este canal y el de la adición al carbono  $\alpha$  se pueden descartar de los posibles mecanismos para la reacción de la metacroleína con el radical hidroxilo. Además, comparando con los resultados para la acroleína hay dos diferencias importantes, la primera es que el cambio en la energía libre de Gibbs de activación decrece para la metacroleína en el canal de la adición usando ambos métodos, mientras que para el canal de abstracción disminuye con el método MPWB1K y aumenta para el M05-2X.

**Tabla 6.13.** Entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ), entalpías de reacción ( $\Delta H$ ), energías libres de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) y energías libres de Gibbs de reacción ( $\Delta G$ ) (en kcal/mol) a 298.15 K con el método MPWB1K/6-311++G(d,p).

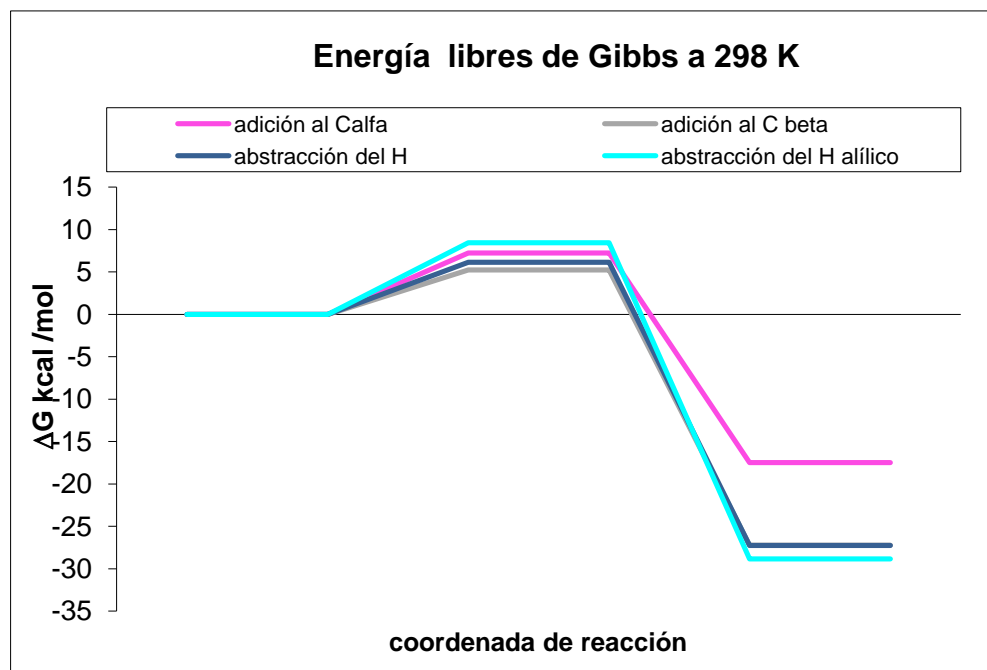
Canal de reacción	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G$
2a	-1.96	-24.49	5.28	-25.70
2b	-0.87	-25.84	8.76	-26.46
2c	-0.67	-24.87	7.98	-14.89
2d	-2.28	-35.79	5.57	-26.49



**Figura 6.11.** Gráfica de la energía libre de Gibbs para los diferentes mecanismos de reacción de la metacroleína con el radical hidroxilo obtenido con el método MPWB1K.

**Tabla 6.14.** Entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ), entalpías de reacción ( $\Delta H$ ), energías libres de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) y energías libres de Gibbs de reacción ( $\Delta G$ ) (en kcal/mol) a 298.15 K con el método M05-2X/6-311++G(d,p).

Canal de reacción	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G$
2 a	-2.23	-26.09	6.13	-27.25
2b	-1.35	-28.29	8.43	-28.86
2c	-1.87	-27.68	7.23	-17.48
2d	-3.22	-36.84	5.21	-27.24



**Figura 6.12.** Gráfica de la energía libre de Gibbs para los mecanismos de reacción de la metacroleína con el radical hidroxilo obtenido con el método M05-2X.

Al igual que para la acroleína el análisis de las tablas anteriores muestra que hasta el canal menos exergónico presenta energías de reacción de alrededor de -15 kcal/mol. Por lo tanto, estas reacciones se pueden considerar como irreversibles hasta para temperaturas mayores a las habituales atmosféricamente.

Con los datos obtenidos con el método M05-2X se calcularon las constantes de velocidad para los mecanismos de reacción de la adición al carbono  $\beta$  y la abstracción del H del carbonilo, que son los únicos importantes para la reacción de la metacroleína con el radical hidroxilo, y por lo tanto los que consideramos para el porcentaje de reacción. En la tabla 6.15 se muestran las constantes de velocidad de reacción, se puede ver que para la metacroleína el cambio en la temperatura es más importante que para la reacción de la

acroleína, ya que el porcentaje de adición al carbono beta va disminuyendo conforme se incrementa la temperatura. La diferencia que se encuentra entre los valores teóricos y experimentales es debido a que las energías obtenidas con el método M05-2X subestiman las constantes de velocidad

**Tabla 6.15.** Constantes de velocidad en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  calculados para los diferentes canales de reacción y para la constante total de la reacción de la metacroleína con el radical hidroxilo, dentro del intervalo de temperaturas de 270 a 330 K con el método M05-2X.

T(K)	Abstracción H del COH $\times 10^{11}$	Adición al C $\beta$ $\times 10^{11}$	k total $\times 10^{11}$	% adición
270	1.31	0.56	6.9	81
280	1.22	0.49	6.1	80
290	1.08	0.43	5.4	80
298	1.03	0.39	4.9	79
300	1.01	0.38	4.8	79
320	0.92	0.31	4.0	77
330	0.85	0.29	3.7	77
<b>Exp</b>	<b>1.28</b>	<b>1.54</b>	<b>2.8</b>	<b>55 <math>\pm</math> 5</b>

Los datos experimentales son de la referencia (11).

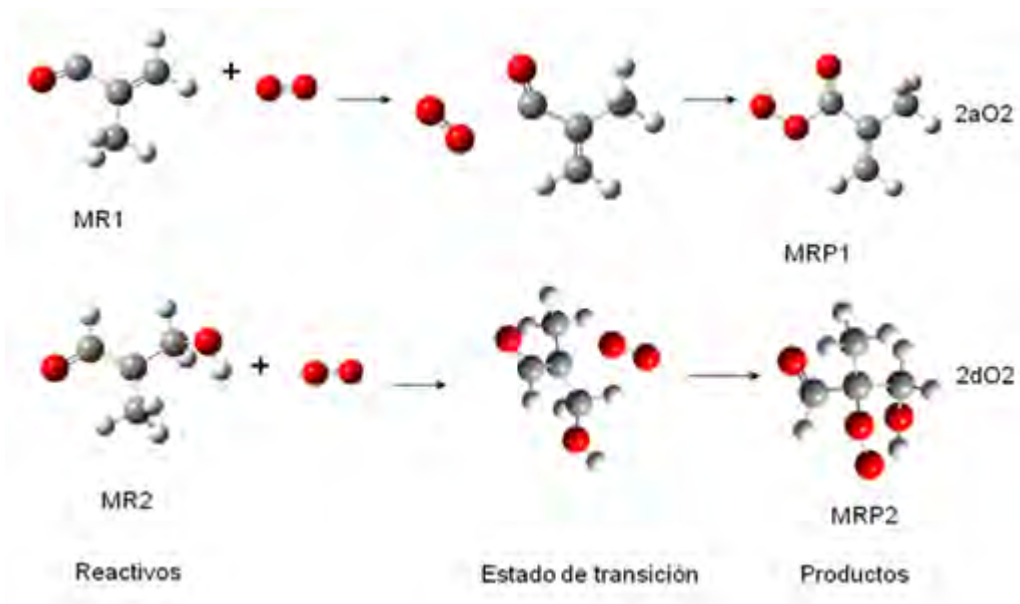
Finalmente se muestran las energías de activación de Arrhenius y el factor pre-exponencial para estos canales, los cuales se encuentran tabulados en la tabla 6.16, en donde se puede ver que la energía de activación de Arrhenius para la reacción de abstracción de H $\cdot$  es menor que para la adición al carbono  $\beta$ , estas son pequeñas y negativas por lo que, al igual que para la acroleína las constantes tienen una relación inversa con la temperatura.

**Tabla 6.16.** Energía de activación de Arrhenius ( $E_a$ ) y factor pre-exponencial (A) para los diferentes mecanismos de reacción de la adición del radical hidroxilo a la metacroleína y finalmente para la reacción global con el método M05-2X.

Mecanismo de	2a (abstracción de H)	2c (adición al C beta)	Global
$E_a$ en kcal/mol	-1.24	-2.03	-1.87
A en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1.28 \times 10^{-12}$	$1.26 \times 10^{-12}$	$2.12 \times 10^{-12}$

Posteriormente se hicieron los cálculos para la reacción de oxidación de los dos radicales principales obtenidos de la reacción de la metacroleína con el radical OH $\cdot$ , el de abstracción del H $\cdot$  del carbonilo (MR1) y la adición al carbono terminal (MR2) y su reacción con el oxígeno, que está presente en la atmósfera, para obtener los productos correspondientes. Los mecanismos para las reacciones de oxidación con O $_2$  de los radicales MR1 y MR2 y se muestran en la figura 6.13, 2aO $_2$  es de la adición del O $_2$

después de la abstracción del H<sup>•</sup> del aldehído y 2dO<sub>2</sub> es de la adición del O<sub>2</sub> después de la adición del radical OH<sup>•</sup> al carbono terminal del aldehído. Los datos obtenidos para ambos caminos de reacción se muestran en la tabla 6.17.

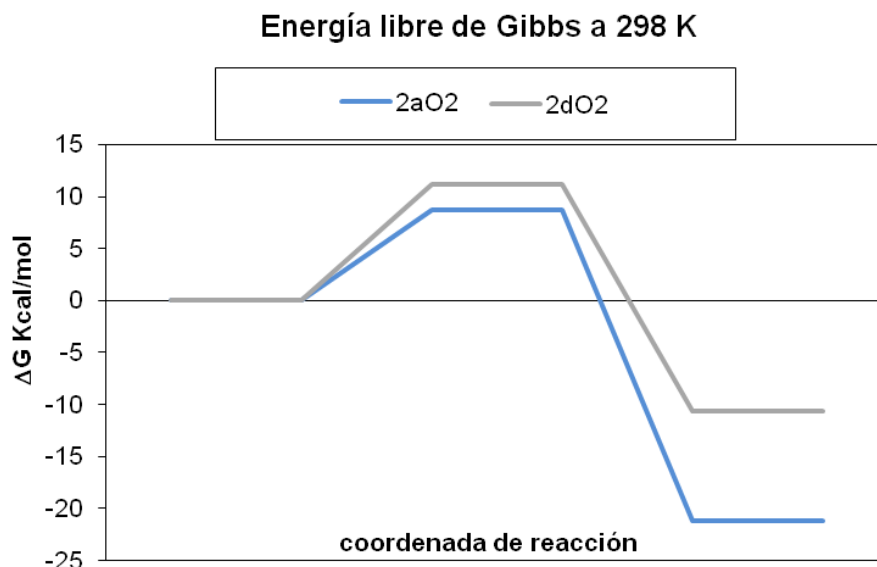


**Figura 6.13.** Reacciones de los radicales obtenidos de la reacción de la metacroleína con el radical OH<sup>•</sup> y su oxidación con O<sub>2</sub>. 2aO<sub>2</sub> es la reacción del radical proveniente de la abstracción del H del aldehído MR1 que da como producto el radical peroxilo MRP1, 2dO<sub>2</sub> es de la adición del radical OH<sup>•</sup> al carbono terminal del aldehído MR2 dando como producto el radical peroxilo MRP2.

En la gráfica de la figura 6.14 se muestran las energías libres de Gibbs para los dos mecanismos de degradación de los radicales MR1 y MR2 con oxígeno, en donde se puede ver que estas reacciones tienen una energía de activación baja, es decir, son reacciones rápidas. Al igual que para la acroleína se espera que la velocidad de reacción sea grande debido a la alta concentración de O<sub>2</sub> presente en la atmósfera. La reacción 2aO<sub>2</sub> tiene una energía de activación un poco menor, por lo que esta reacción se llevará a cabo con mayor rapidez que para 2dO<sub>2</sub>.

**Tabla 6.17.** Energías libres de Gibbs relativas para las diferentes especies que participan en los caminos de reacción estudiados para la reacción de oxígeno con los radicales obtenidos de la reacción de la metacroleína y el radical OH<sup>•</sup>.

Energías libres en kcal/mol		
mecanismo	2aO <sub>2</sub>	2dO <sub>2</sub>
Reactivos	0.00	0.00
Edo. de transición	8.66	11.10
Productos	-21.13	-10.58



**Figura 6.14.** Gráfica de energías libres de las diferentes especies involucradas en la reacción de oxidación para los radicales obtenidos de la reacción de la metacroleína con el radical  $\text{OH}^\bullet$  y su posterior reacción con  $\text{O}_2$ .

Con estos datos se hizo el cálculo de las constantes de velocidad en el intervalo de temperaturas de 250 a 330 K, para ambos mecanismos, estos datos se encuentran en la tabla 6.18, en donde se puede ver que la constante de velocidad para la reacción 2dO2 es menor que para 2aO2 en aproximadamente 2 órdenes de magnitud.

**Tabla 6.18.** Constantes de velocidad en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  calculados para los 2 diferentes productos obtenidos de la reacción de adición de oxígeno a los radicales obtenidos de la reacción de la metacroleína con el radical hidroxilo, dentro del intervalo de temperaturas de 250 a 330 K con el método M05-2X.

T (K)	2aO2 x 10 <sup>13</sup>	2dO2 x 10 <sup>15</sup>
250	0.927	1.08
270	1.01	1.37
280	1.05	1.53
290	1.10	1.70
298	1.14	1.85
300	1.15	1.88
310	1.20	2.08
320	1.25	2.28
330	1.30	2.49

Finalmente se muestran las energías de activación y las constantes de Arrhenius para estos canales, los cuales se encuentran tabulados en la tabla 6.19, en donde se puede ver que la energía de activación para ambas reacciones es pequeña y positiva, por lo que tienen una relación directa con la temperatura.

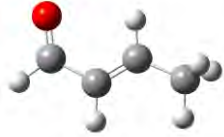

**Tabla 6.19.** Energía de activación de Arrhenius ( $E_a$ ) y factor pre-exponencial (A) para los diferentes mecanismos de reacción de la oxidación secundaria de la metacroleína con el método M05-2X.

Mecanismo de	2aO2	2dO2
$E_a$ en kcal/mol	0.70	1.72
A en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$3.74 \times 10^{-12}$	$3.37 \times 10^{-14}$

### 6.3 Crotonaldehído

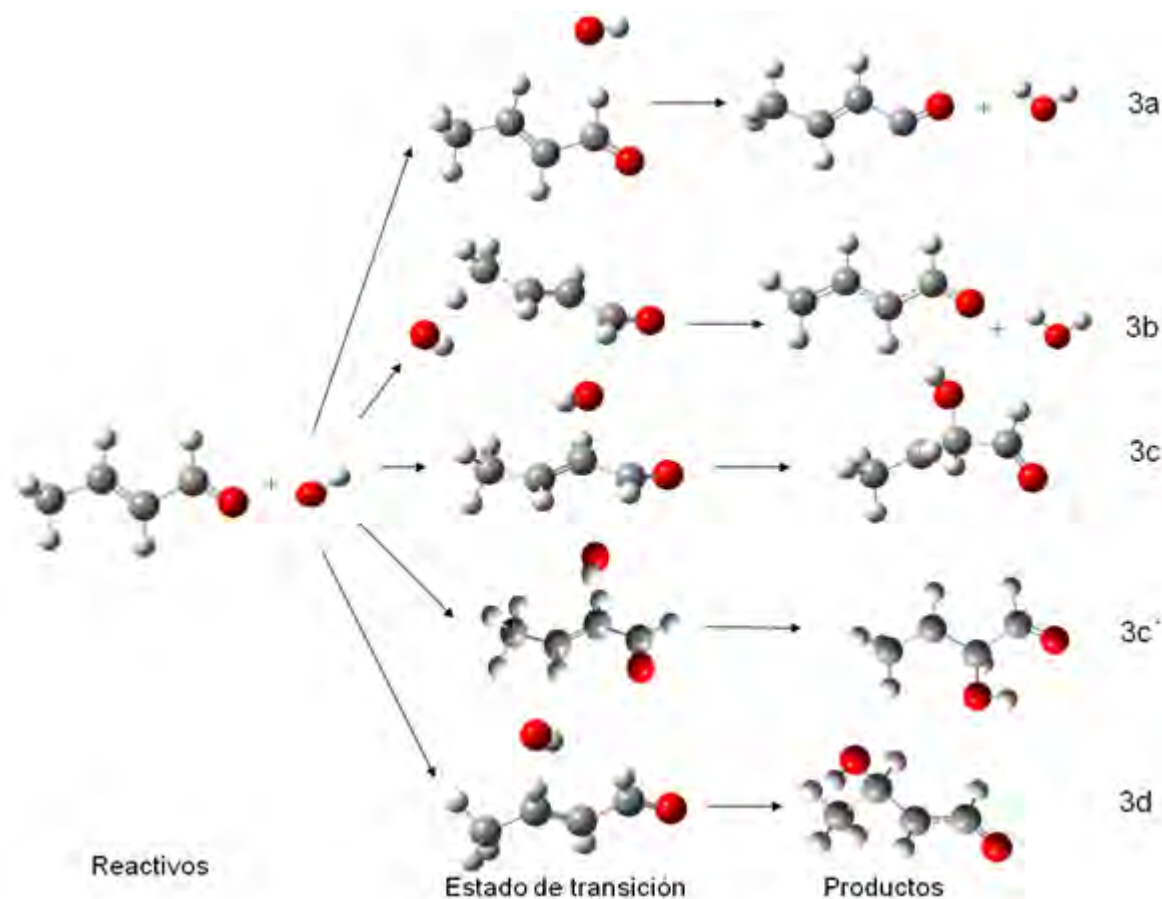
Para el crotonaldehído también se realizó el cálculo para ambas configuraciones con el fin de identificar la de menor energía. En la tabla 6.20 se muestra la diferencia de energías libres de Gibbs entre los conformeros del crotonaldehído, obtenidos con el método MPWB1K. Se puede observar que la energía del conformero *s-trans* es aproximadamente 1.9 kcal/mol menor que la *s-cis* y en el equilibrio más del 93% de este compuesto estará en su forma *s-trans*, la que usaremos para este estudio. El  $\Delta G^\ddagger$  para la interconversión entre el *s-trans* y el *s-cis* del crotonaldehído es de 9.0 kcal/mol, por lo que le corresponde una constante directa de  $1.53 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , lo cual es suficientemente rápido como para mantener el equilibrio entre ambos y también más rápida que la constante de velocidad de la reacción de pseudo primer orden del crotonaldehído + OH<sup>\*</sup>, considerando las concentraciones a las cuales éstos están presentes en la atmósfera. Por lo tanto, la constante de velocidad para la adición del conformero más estable puede ser calculada utilizando la aproximación del estado estacionario para dos reacciones consecutivas: la primera es un paso reversible unimolecular rápido (la interconversión del *s-trans* al *s-cis*), seguida por la adición al conformero *s-cis*. En este caso, la energía libre de Gibbs de activación aparente debería ser la diferencia entre la energía libre de Gibbs del estado de transición del conformero *s-cis* al *s-trans*.

**Tabla 6.20.** Energías libres de Gibbs de los conformeros del crotonaldehído y sus geometrías.

Conformero	Energía libre de Gibbs con el método MPWB1K en kcal/mol	Geometría
<i>s-cis</i>	0	
<i>s-trans</i>	-1.861	

Los diferentes canales de reacción para el crotonaldehído son similares a los de la metacroleína. Los cuales son: la abstracción del H<sup>\*</sup> del carbonilo para la formación de una molécula de agua y el radical (3a), la abstracción del H<sup>\*</sup> alílico para la formación de una molécula de agua y el radical (3b), la adición del OH<sup>\*</sup> al carbono  $\alpha$  para el conformero *s-trans*

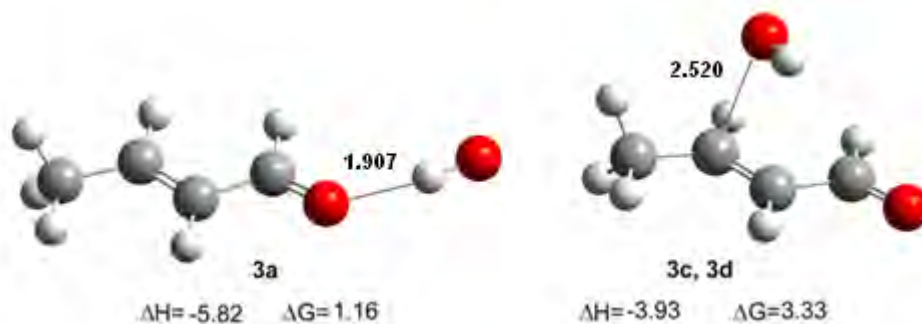
(3c), el *s-cis* (3c') y la adición al carbono  $\beta$  (3d). En la figura 6.15 se muestran estos diferentes mecanismos



**Figura 6.15.** Canales para la reacción del crotonaldehído con el radical hidroxilo. 3a abstracción del H<sup>•</sup> del carbonilo para la formación de una molécula de agua y el radical, 3b abstracción del H<sup>•</sup> alílico para la formación de una molécula de agua y el radical, 3c adición del OH<sup>•</sup> al carbono  $\alpha$  del conformero *s-trans*, 3c' para el conformero *s-cis*, 3d adición al carbono  $\beta$ .

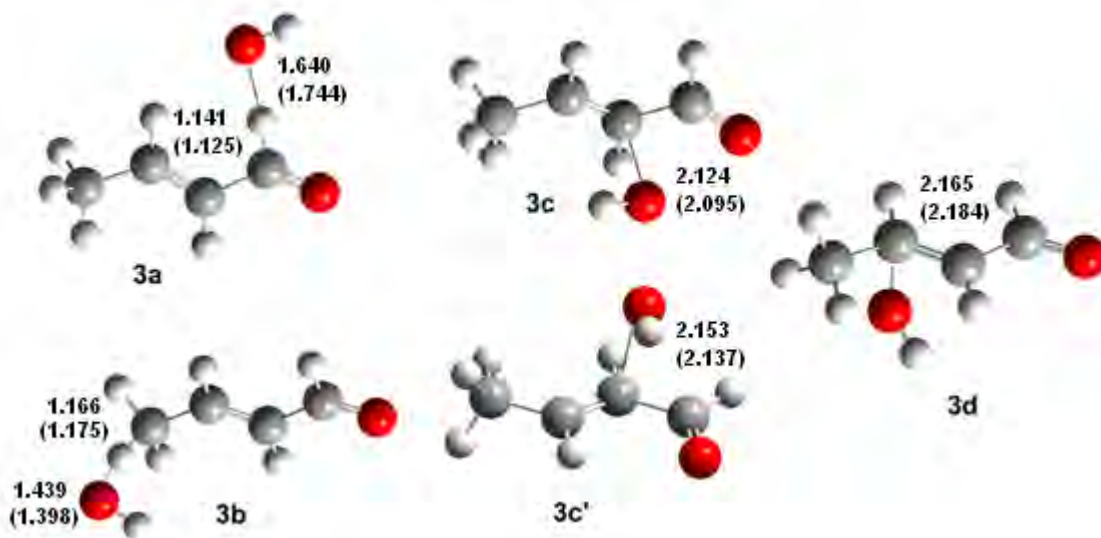
En la figura 6.16 se muestran las estructuras de los prereactivos para los canales de reacción del radical hidroxilo y el crotonaldehído calculados con el método M05-2X y la base 6-311++G(d,p), en ella se muestra la distancia, en Armstrong, entre el oxígeno del aldehído y el hidrógeno del hidroxilo y para el carbono y el oxígeno del radical respectivamente, también están los cambios de las energías libres de Gibbs y las entalpías entre los reactivos y los prereactivos en kcal/mol.





**Figura 6.16.** Gráfica molecular de los complejos prereactivos calculados con M05-2X/6-311++G(d,p). Los deltas de energías son referidos a los reactivos en kcal/mol y las distancias en Å. 3a es el complejo prereactivo para la abstracción y 3c, 3d para las adiciones del radical OH $\cdot$ .

En la figura 6.17 se muestran los estados de transición y las distancias principales para la optimización de las geometrías de los diferentes canales de reacción para los dos métodos utilizados, el M05-2X y su valor correspondiente con el método MPWB1K en paréntesis. Dado que para el caso del crotonaldehído, la energía libre de Gibbs del estado de transición de la adición al carbono  $\alpha$  del conformero *s-cis* (3c') es menor que para el *s-trans* (3c) también incluimos este dato para el estudio cinético.



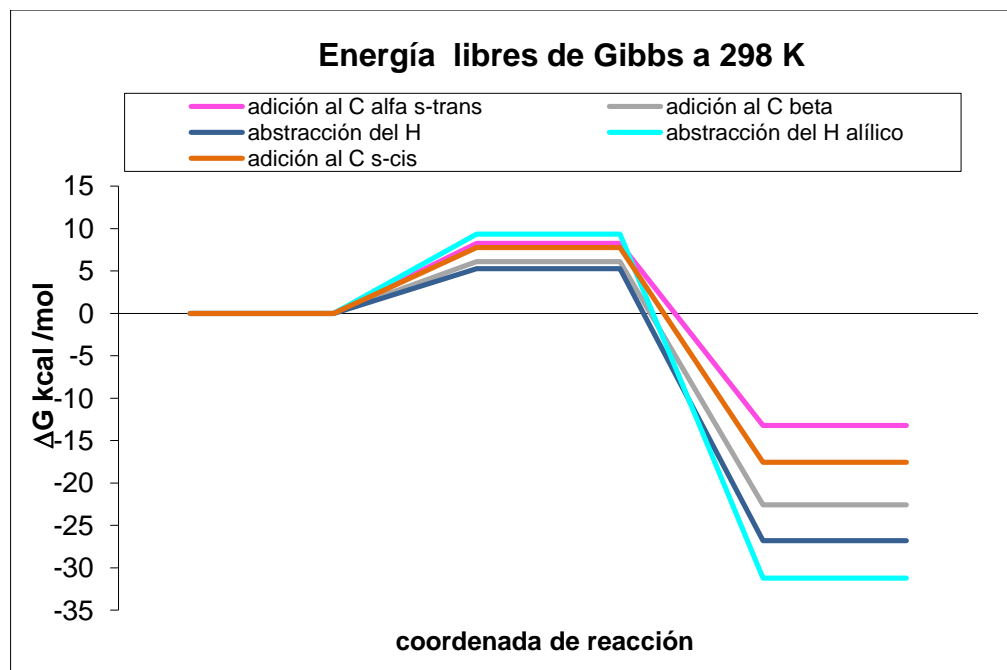
**Figura 6.17.** Gráfica molecular de los estados de transición y las distancias calculadas con M05-2X/6-311++G(d,p) y MPWB1K/6-311++G(d,p) en paréntesis. 3a para la abstracción del hidrógeno del aldehído, 3b para la abstracción del hidrógeno aldehídico, 3c y 3c' para la adición del radical hidroxilo al C  $\alpha$  del conformero *s-trans* y *s-cis* respectivamente y 3d para la adición al C  $\beta$ .

En la tabla 6.21 y 6.22 se muestran las variaciones de las entalpías y las energías libres de Gibbs, de activación y de reacción, a 298 K en Kcal/mol con los métodos MPWB1K/6-311++G(d,p) y M05-2X/6-311++G(d,p) respectivamente, de las coordenadas de reacción para los puntos estacionarios para todos los canales de reacciones. Estos resultados son cualitativamente equivalentes. En las figuras 6.18 y 6.19 se grafican estos datos en donde se observa que la energía de activación para la abstracción del H del carbonilo y la adición del radical hidroxilo al carbono  $\beta$  son las más pequeñas y por lo tanto, son los mecanismos más favorecidos para el crotonaldehído.

La energía de activación para la adición al carbono  $\alpha$  es mayor en aproximadamente 1 kcal/mol, por lo tanto también debe de tomarse en cuenta, aunque se favorezca la adición a  $\beta$ . Sin embargo, para este aldehído el compuesto en su forma *s-trans* tiene una energía de activación mayor, que para el *s-cis*, este comportamiento se puede ver mejor en la gráfica de la figura 6.19. También se puede ver que la energía de activación para el mecanismo de la abstracción del hidrógeno alílico tiene una alta energía de activación por lo que este canal no participa en la reacción.

**Tabla 6.21.** Entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ), entalpías de reacción ( $\Delta H$ ), energías libres de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) y energías libres de Gibbs de reacción ( $\Delta G$ ) (en kcal/mol) a 298.15 K con el método MPWB1K/6-311++G(d,p).

Canal de reacción	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G$
3 a	-1.55	-25.74	5.25	-26.82
3b	1.13	-31.06	9.33	-31.63
3c	-0.01	-22.56	8.24	-13.22
3c'	-0.36	-26.59	7.77	-17.55
3d	-2.55	-32.09	6.09	-22.57

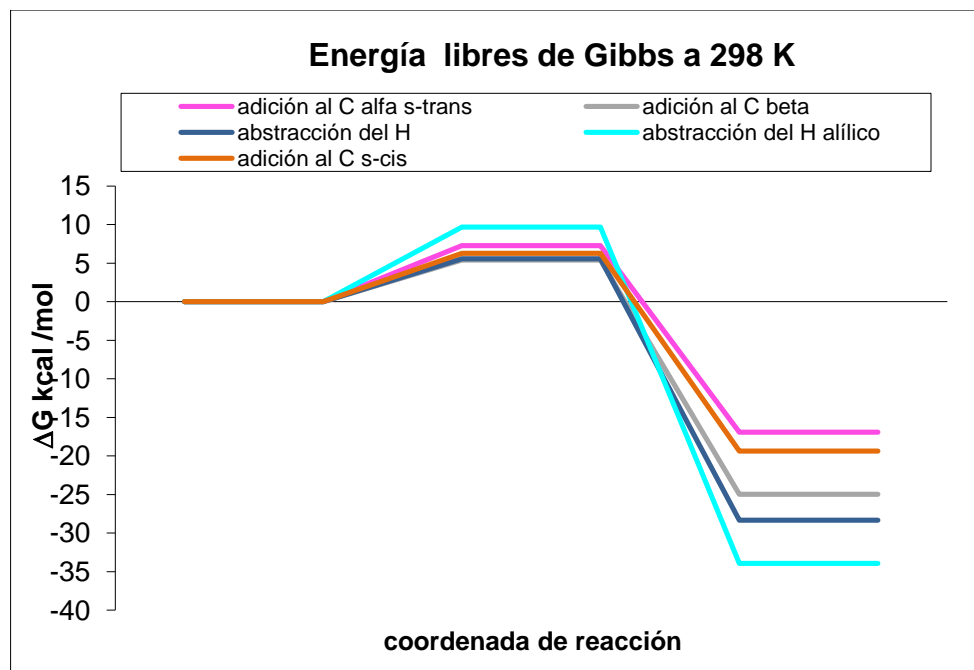


**Figura 6.18.** Gráfica de la energía libre de Gibbs para los diferentes mecanismos de reacción del crotonaldehído con el radical hidroxilo obtenido con el método MPWB1K.

**Tabla 6.22.** Entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ), entalpías de reacción ( $\Delta H$ ), energías libres de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) y energías libres de Gibbs de reacción ( $\Delta G$ ) (en kcal/mol) a 298.15 K con el método M05-2X/6-311++G(d,p).

Canal de reacción	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G$
3 a	-2.76	-27.25	5.59	-28.33
3b	1.23	-33.36	9.69	-33.93
3c	-1.16	-26.03	7.27	-16.92
3c'	-2.21	-28.52	6.28	-19.39
3d	-3.56	-34.38	5.41	-24.97

Todos estos mecanismos son altamente exergónicos, por lo que estas reacciones se pueden considerar como irreversibles hasta para temperaturas mayores a las habituales en la atmósfera.



**Figura 6.19.** Gráfica de la energía libre de Gibbs para los mecanismos de reacción del crotonaldehído con el radical hidroxilo obtenido con el método M05-2X.

Las constantes de velocidad calculadas para los diferentes mecanismos de reacción obtenidos con el método M05-2X, se muestran en la tabla 6.23. En donde se reportan los mecanismos principales que son los de la abstracción del H del carbonilo y la adición al carbono  $\beta$  y al carbono  $\alpha$  para la reacción del crotonaldehído con el radical hidroxilo. Dado que la reacción de adición al carbono  $\alpha$  también tiene participación dentro del mecanismo global de la reacción en la tabla 6.23 se muestran los porcentajes de las diferentes reacciones, en donde se puede ver que para esta reacción el cambio en la temperatura es más importante que para la reacción de la acroleína, ya que el porcentaje de abstracción del hidrógeno del carbonilo va disminuyendo conforme se incrementa la temperatura, mientras que el porcentaje de adición al carbono alfa va aumentando.

**Tabla 6.23.** Constantes de velocidad en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  calculados para los diferentes canales de reacción y para la constante total de la reacción del crotonaldehído con el radical hidroxilo, dentro del intervalo de temperaturas de 270 a 330 K con el método M05-2X.

T(K)	Abstracción H del COH $\times 10^{11}$	Adición al C $\alpha$ $\times 10^{11}$	Adición al C $\beta$ $\times 10^{11}$	K total $\times 10^{11}$	% abstracción	% adición al C $\alpha$	% adición al C $\beta$
270	2.66	0.76	4.18	7.60	35	10	55
280	2.21	0.72	3.58	6.50	34	11	55
290	1.85	0.67	3.08	5.60	33	12	55
298	1.68	0.66	2.75	5.10	33	13	54
300	1.65	0.65	2.70	5.00	33	13	54
320	1.25	0.59	2.07	3.90	32	15	53
330	1.15	0.54	1.91	3.60	32	15	53
Exp*	1.7	0.68	1.02	3.4	$50 \pm 15$	$\approx 20$	$\approx 30$

\*Los datos experimentales son de la referencia (11).

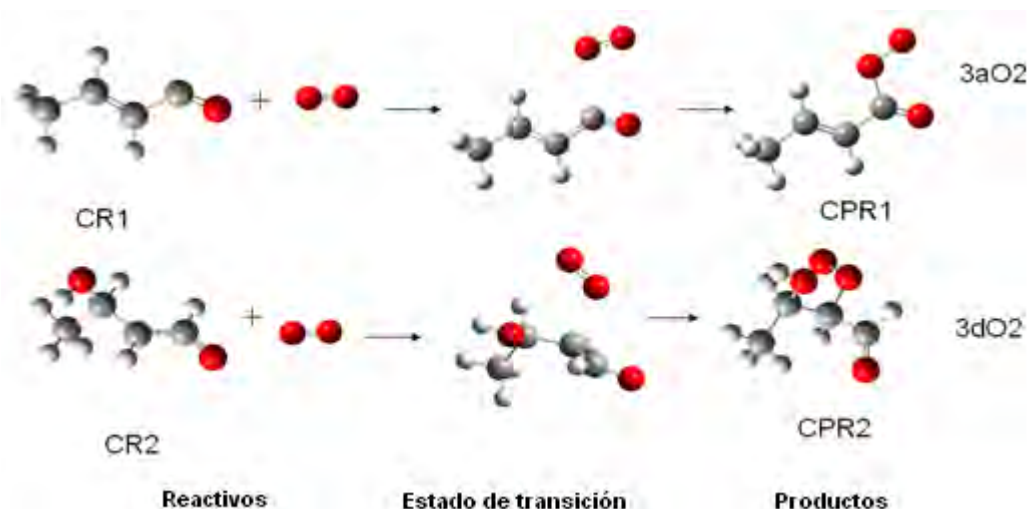
Por último se tienen las energías de activación de Arrhenius y el factor pre-exponencial para estos canales, los cuales se encuentran tabulados en la tabla 6.24, en donde se puede ver que la energía de activación de Arrhenius para las reacciones de abstracción del H' y adición al carbono  $\beta$  son pequeñas y negativas, siendo aún menor la de la adición al carbono alfa.

Todas las energías de activación de Arrhenius son negativas y pequeñas para la reacción de los aldehídos aquí estudiados con el OH' y los mecanismos más favorecidos son la adición al carbono beta y la abstracción del hidrógeno del aldehído.

**Tabla 6.24.** Energía de activación de Arrhenius ( $E_a$ ) y factor pre-exponencial (A) para los diferentes mecanismos de reacción para la abstracción del H del carbonilo, de la adición del radical hidroxilo al crotonaldehído en los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  y finalmente para la reacción global con el método M05-2X.

Mecanismo de	Abstracción de H (3a)	Adición al C $\alpha$ (3c)	Adición al C $\beta$ (3d)	Total
$E_a$ en kcal/mol	-2.48	-0.96	-2.35	-2.22
A en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$2.56 \times 10^{-13}$	$1.27 \times 10^{-12}$	$5.20 \times 10^{-13}$	$1.20 \times 10^{-12}$

Los mecanismos para las reacciones de oxidación secundaria del crotonaldehído se muestran en la figura 6.20. La primera reacción, 3aO<sub>2</sub>, es para la adición del oxígeno en el carbono del carbonilo después de la abstracción del hidrógeno CR1 y la segunda reacción, 3dO<sub>2</sub>, es para la adición del oxígeno en el carbono beta, después de la adición del hidroxilo al carbono beta CR2.

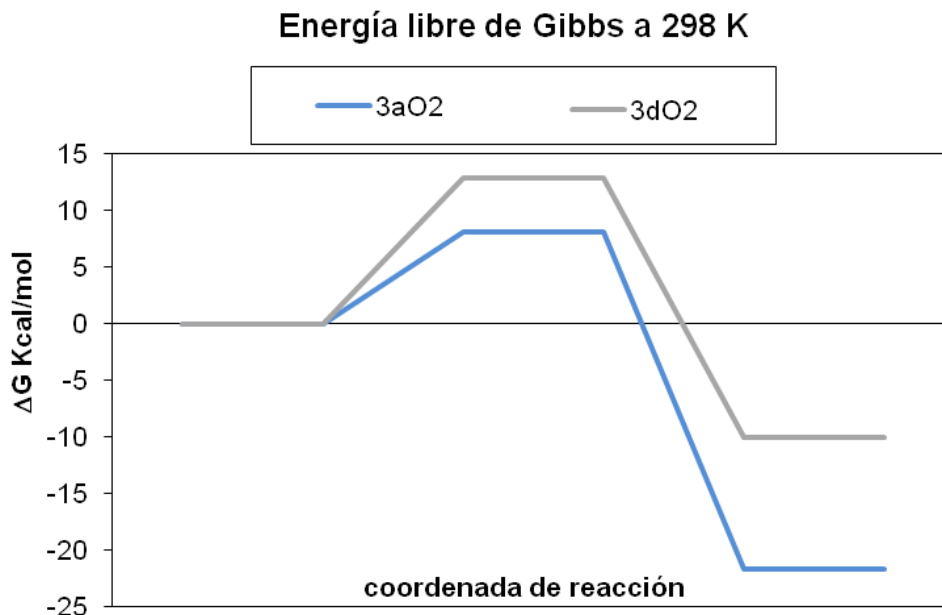


**Figura 6.20.** Reacciones de oxidación secundaria del crotonaldehído en presencia de oxígeno. 3aO2 la adición del oxígeno en el carbono del carbonilo después de la abstracción del hidrógeno CR1 y 3dO2 es para la adición del oxígeno en el carbono central, después de la adición del hidroxilo al carbono beta CR2.

Las energías libres de Gibbs obtenidas para estos mecanismos se muestran en la tabla 6.25 y en la figura 6.21, en donde se puede ver que la energía de activación para la reacción 3aO2 es menor que para la reacción 3dO2, sin embargo, ambas reacciones se llevan a cabo en la atmósfera, ya que ambos radicales están presentes.

**Tabla 6.25.** Energías libres relativas para las diferentes especies que participan en los caminos de reacción estudiados para la reacción de oxígeno con los radicales obtenidos de la reacción del crotonaldehído y el radical OH<sup>•</sup>.

Energías libres de Gibbs en kcal/mol		
Crotonaldehído	3aO2	3dO2
Reactivos	0.00	0.00
Edo. de trans	8.17	12.90
Productos	-21.69	-9.98



**Figura 6.21.** Gráfica de las energías libres de Gibbs obtenidas para la reacción secundaria de la oxidación del crotonaldehído.

Con estos datos se hizo el cálculo de las constantes de velocidad en el intervalo de temperaturas de 250 a 330 K, para ambos mecanismos los cuales están en la tabla 26. En donde se puede ver que la constante de velocidad para la reacción de 3dO2 es menor que para 3aO2 entre 3 y 4 órdenes de magnitud.

**Tabla 6.26.** Constantes de velocidad en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  calculados para los 2 diferentes productos obtenidos de la reacción de adición de oxígeno a los radicales principales obtenidos de la reacción del crotonaldehído con el radical hidroxilo, dentro del intervalo de temperaturas de 270 a 330 K con el método M05-2X.

T (K)	3aO2 x 10 <sup>13</sup>	3dO2 x 10 <sup>17</sup>
250	2.41	3.59
270	2.47	5.41
280	2.51	6.52
290	2.55	7.77
298	2.59	8.89
300	2.60	9.19
310	2.65	10.8
320	2.71	12.5
330	2.77	14.4

Finalmente en la tabla 6.27 se reportan las energías de activación de Arrhenius y el factor pre-exponencial para estos canales, en donde se puede ver que la energía de activación de Arrhenius para ambas reacciones es pequeña y positiva, al igual que para la

acroleína y la metacroleína. La energía de activación para la oxidación secundaria a partir de la reacción de abstracción del H aldehídico es menor en un orden de magnitud.

Para la oxidación secundaria de todos los aldehídos aquí estudiados se ve que el  $\Delta G$  de activación es menor para la reacción seguida de la abstracción del hidrógeno del carbonilo y su  $\Delta G$  de reacción es mayor.

**Tabla 6.27.** Energía de activación de Arrhenius ( $E_a$ ) y factor pre-exponencial (A) para los diferentes mecanismos de reacción de la oxidación secundaria del crotonaldehído y finalmente para la reacción global con el método M05-2X.

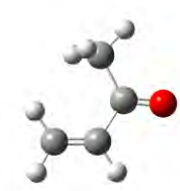

Mecanismo de	3aO2	3dO2
$E_a$ en kcal/mol	0.28	2.85
A en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$4.22 \times 10^{-13}$	$1.11 \times 10^{-14}$



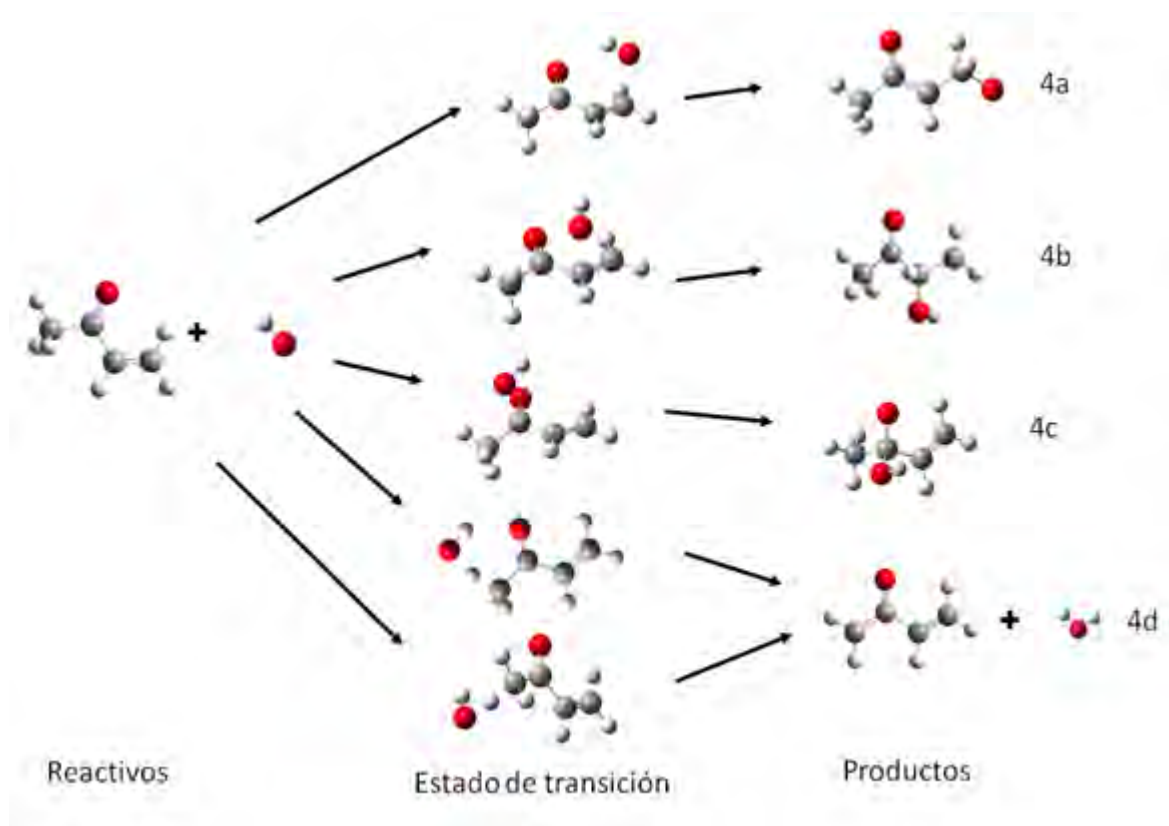
## 6.4 Metil vinil cetona

En la tabla 6.28 se muestran las energías libres de Gibbs con el método M05-2X y MPWB1K para ambos confórmeros de la metil vinil cetona, en donde se puede ver que la energía libre de Gibbs para confórmero *s-trans* es ligeramente más pequeña, aunque la diferencia entre estos confórmeros es menor que el error permitido, con ambos métodos se ve que sigue la misma tendencia y que el *s-trans* es menor en energía, por lo que con esta configuración se realizó el estudio del mecanismo de reacción con el radical hidroxilo. En cualquiera de las 2 configuraciones se habrían obtenido resultados similares, sin embargo, dado que la energía libre de Gibbs está en el exponente de la ecuación de la constante de velocidad, una  $\Delta G$  de 0.4 kcal/mol daría una constante del doble.

**Tabla 6.28.** Confórmeros de la metil vinil cetona. Energías libres de Gibbs en kcal/mol y sus geometrías, con los métodos M05-2X y MPWB1K.

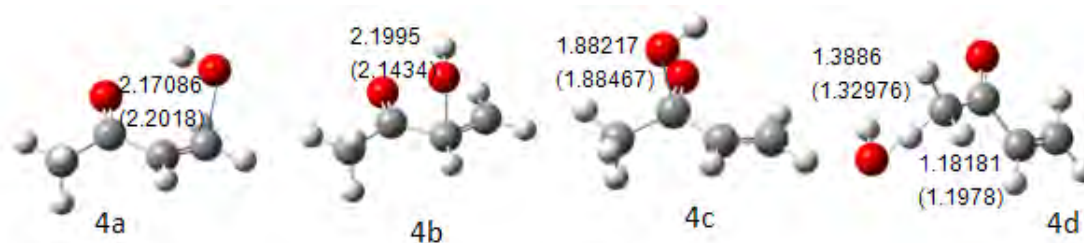
confórmero	Energía libre de Gibbs con el método M05-2X y (MPWB1K) en kcal/mol	Geometría
<i>s-cis</i>	0	
<i>s-trans</i>	-0.358 (-0.473)	

En la figura 6.22 se muestran las geometrías obtenidas de los diferentes compuestos formados por los posibles mecanismos para la reacción de la metil vinil cetona con el radical hidroxilo, que son: 4a la adición del hidroxilo al carbono beta, 4b al carbono alfa o 4c al carbono del carbonilo y 4d la abstracción de un hidrógeno del metilo, ya sea el H el más cercano al O del CO (sinperiplanar) o los más lejanos a él (anticlinales). Debido a que los hidrógenos no son cinéticamente equivalentes, hay dos caminos de reacción uno que corresponde al H sinperiplanar y dos hidrógenos anticlinales.



**Figura 6.22.** Canales de reacción estudiados para los diferentes mecanismos propuestos para la reacción de la metil vinil cetona con el radical hidroxilo. 4a la adición del hidroxilo al carbono beta, 4b al carbono alfa o 4c al carbono del carbonilo y 4d la abstracción del hidrógeno al metilo.

En la figura 6.23 se muestran los parámetros geométricos más importantes involucrados en los estados de transición con los métodos M05-2X/6-311++G(d,p) y MPWB1K/6-311++G(d,p) en paréntesis, ya sea la distancia carbono–oxígeno para el caso de las adiciones o la distancia carbono-hidrógeno-oxígeno para las abstracciones.



**Figura 6.23.** Gráfica molecular de los estados de transición y las distancias calculadas con los métodos M05-2X/6-311++G(d,p) y MPWB1K/6-311++G(d,p) en paréntesis. 4a para la adición del hidroxilo al carbono beta, 4b para la adición al carbono alfa, 4c para la adición al carbono del carbonilo y 4d para la abstracción del hidrógeno al metilo.

En la tabla 6.29 se muestran los resultados de las energías libres de Gibbs con los funcionales M05-2X/6-311++G(d,p), MPWB1K/6-311++G(d,p) y CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p) para todos los mecanismos obtenidos, en donde se puede ver que los resultados con los dos primeros métodos son cualitativamente similares, aunque las energías libres de Gibbs de los estados de transición son mayores con el método MPWB1K, mientras que las la energías libres de Gibbs de las reacciones son menores con este método. Se realizaron los cálculos para la abstracción de los diferentes hidrógenos del metilo de la cetona pero dado que no hay una diferencia significativa en los valores obtenidos solo se reporta uno de ellos.

**Tabla 6.29.** Energías libres de Gibbs relativas para los mecanismos propuestos para la reacción de la metil vinil cetona con el radical hidroxilo con los funcionales MPWB1k, M05-2X y CBS-QB3 .

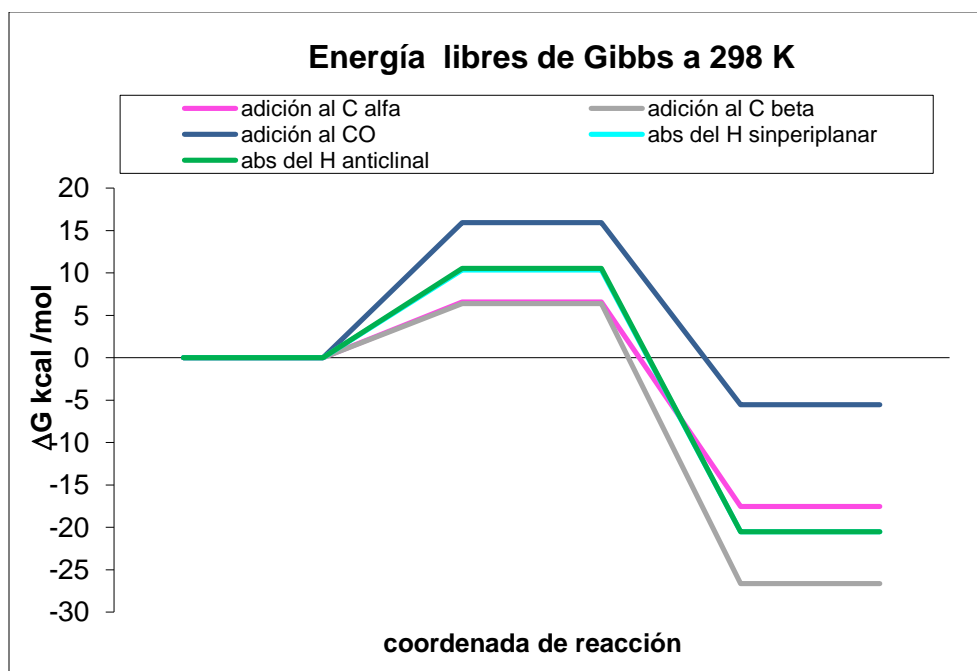
Energías relativas libres de Gibbs en kcal/mol						
mecanismo	adición al C beta			adición al C alfa		
funcional	MPWB1K	M05-2X	QBS-CB3	MPWB1K	M05-2X	QBS-CB3
R	0	0	0	0	0	0
ET	6.39	5.64	6.94	6.58	5.53	7.08
P	-26.64	-27.5	-23.35	-17.55	-19.1	-17.25

mecanismo	adición al CO			abstracción del H		
funcional	MPWB1K	M05-2X	QBS-CB3	MPWB1K	M05-2X	QBS-CB3
R	0	0	0	0	0	0
ET	15.93	15.4	17.64	10.51	10.06	9.5
P	-5.54	-6.98	-1.92	-20.51	-22.72	-15.49

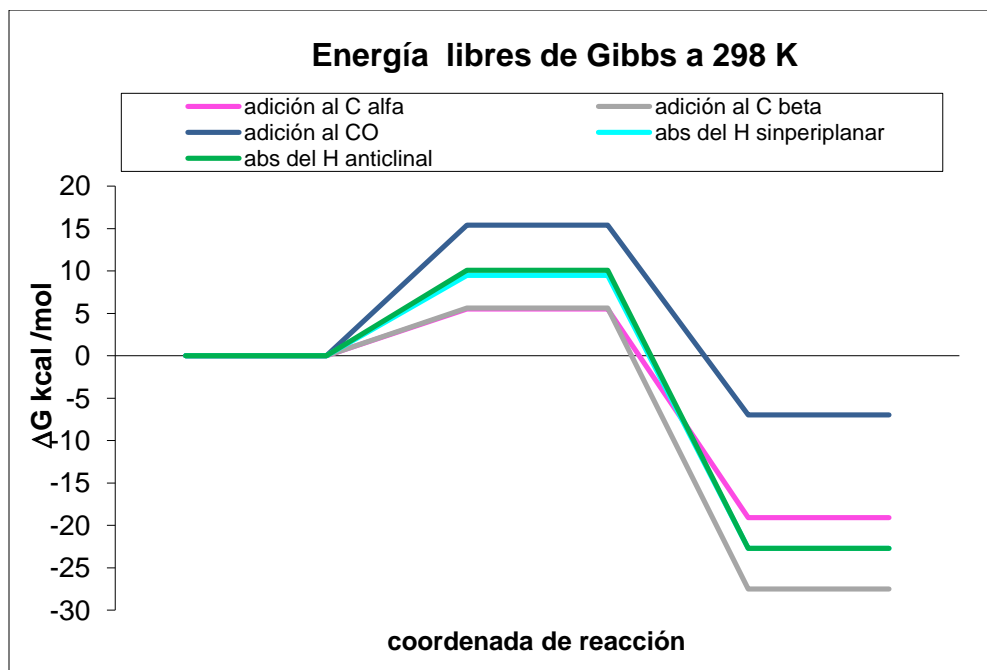
El análisis de la energías libres de activación de los diferentes mecanismos propuestos de la reacción de la metil vinil cetona con el radical hidroxilo muestra que la energía libres de Gibbs de activación obtenida para la reacción de abstracción del H<sup>•</sup>, es mucho más alta que las de las adiciones. Por lo que este mecanismo no contribuye significativamente a la reacción y puede ser no tomado en cuenta. En base a los resultados obtenidos previamente para los aldehídos se vio que los complejos prereactivos son importantes sólo para el caso del mecanismo de reacción de abstracción del H del carbonilo, por lo que para el caso de las cetonas no es necesario calcularlos.

En las figuras 6.24 y 6.25 se muestran gráficas las energías libres de Gibbs relativas para las diferentes especies involucradas en los mecanismos de reacción, con los funcionales MPWB1K y M05-2X respectivamente. En estas gráficas se puede ver que

la energía de activación para las adiciones del radical OH $\cdot$ , ya sea en el carbono  $\alpha$  o  $\beta$ , son muy similares y las más bajas en energía, por lo que ambas se llevan a cabo. La energía de activación para la abstracción del H es de aproximadamente 3 kcal/mol mayor que para la adición a los carbonos  $\alpha$  o  $\beta$ , por lo que la participación de este mecanismo es despreciable y finalmente la energía de activación para la adición al carbonilo es mucho mayor aún por lo que este mecanismo también queda descartado.



**Figura 6.24.** Gráfica de las energías libres de Gibbs relativas para los mecanismos propuestos para la reacción de la metil vinil cetona con el radical hidroxilo con el método MPWB1K.



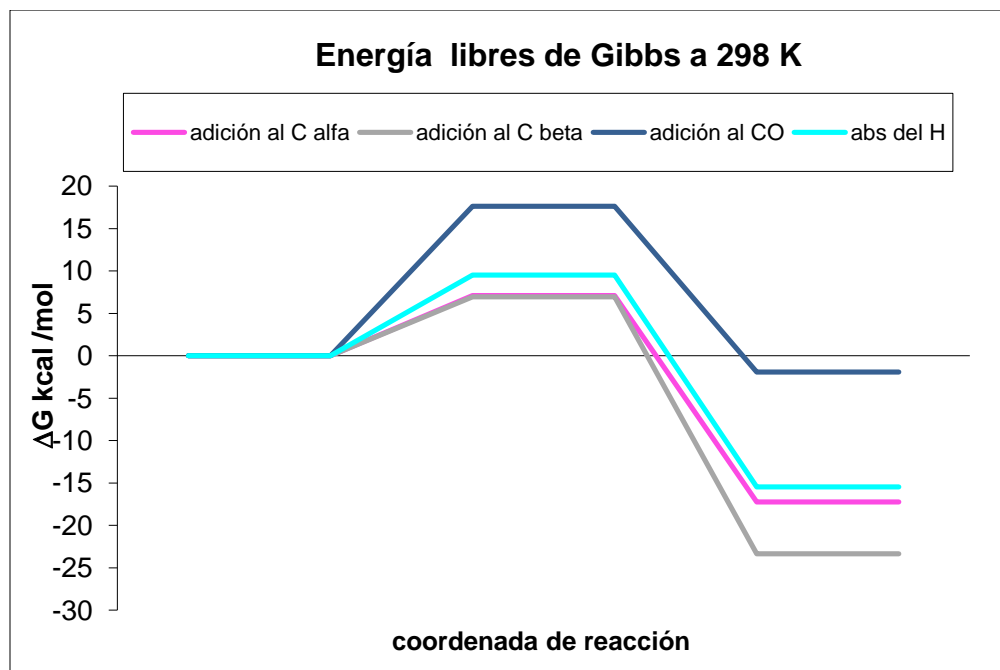
**Figura 6.25.** Gráfica de las energías libres de Gibbs relativas para los mecanismos propuestos para la reacción de la metil vinil cetona con el radical hidroxilo con el método M05-2X.

Con estos datos se hicieron los cálculos de las constantes de reacción para los 2 mecanismos de adición. Los resultados obtenidos para las constantes con los métodos MPWB1K y M05-2X para las temperaturas estudiadas se muestran en la tabla 6.30, en donde se puede ver que para la metil vinil cetona, casi el 100% de la reacción es debida a la adición del radical hidroxilo, ya sea, al C  $\beta$  o al C  $\alpha$ , siendo la primera la adición principal. Se tienen reportadas varias constantes obtenidas experimentalmente para este compuesto, reportadas en la tabla 4.3, todas ellas son similares, el promedio obtenido es de  $1.85 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabla 6.30.** Constantes de reacción para los mecanismos propuestos de la reacción de la metil vinil cetona con el radical hidroxilo en un intervalo de temperaturas de 250 a 330 K con los métodos MPWB1K y M05-2X. La primera columna muestra las temperaturas empleadas para el cálculo, las siguientes columnas son las constantes con los 2 métodos para la adición al C  $\beta$  y  $\alpha$  respectivamente, después para la abstracción del H $^{\bullet}$  del metilo con la formación de una molécula de agua, la constante total a esa temperatura y finalmente los porcentajes de adición. Las constantes están en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

T (K)	Adición al C $\beta$		Adición al C $\alpha$		k total		% de adición	
	MPWB1K $\times 10^{-11}$	M05-2X $\times 10^{-11}$	MPWB1 K $\times 10^{-12}$	M05-2X $\times 10^{-11}$	MPWB1 K $\times 10^{-11}$	M05-2X $\times 10^{-11}$	MPWB1K	M05-2X
270	1.53	6.23	10.20	7.65	2.55	13.90	99.95	99.96
280	1.32	5.12	9.07	6.24	2.23	11.40	99.93	99.94
290	1.16	4.28	8.16	5.17	1.98	9.46	99.91	99.92
298	1.05	3.74	7.55	4.49	1.80	8.24	99.89	99.89
300	1.02	3.62	7.41	4.35	1.77	7.97	99.88	99.89
310	0.91	3.10	6.78	3.70	1.59	6.81	99.85	99.86
320	0.82	2.69	6.26	3.19	1.45	5.89	99.80	99.82
330	0.74	2.35	5.81	2.78	1.33	5.14	99.75	99.78

La constante calculada con el método MPWB1K da un valor que se encuentra dentro del promedio experimental  $1.80 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , mientras que con el método M05-2X la constante calculada fue de  $8.24 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , que es un valor alejado del esperado, sin embargo, está en el mismo orden de magnitud. Dado que para las cetonas se vio que la abstracción no es importante y los métodos usados anteriormente tienen la característica de reproducir correctamente los dos mecanismos involucrados, es decir, la adición del radical hidroxilo y la abstracción del H $^{\bullet}$ , se utiliza el método CBS-QB3//MP2 que se ha visto da buenos resultados para las adiciones únicamente. Los resultados obtenidos con él son aún mejores, las energías libres de Gibbs relativas con él se muestran en la tabla 6.29 y en la figura 6.26. En donde se puede ver que sigue el mismo patrón obtenido con los métodos anteriores pero tiene una energía de reacción mayor, excepto para la abstracción del H $^{\bullet}$  y obtiene energías de activación menores. Con estos datos se calcularon las constantes de velocidad que se muestran en la tabla 6.31.



**Figura 6.26.** Gráfica de las energías libres de Gibbs relativas para los mecanismos propuestos para la reacción de la metil vinil cetona con el radical hidroxilo con el método CBS-QB3//MP2.

**Tabla 6.31.** Constantes de reacción para los mecanismos propuestos para la reacción de la metil vinil cetona y el radical hidroxilo en un intervalo de temperaturas de 270 a 330 K con el método CBS-QB3//MP2. La primera columna muestra las temperaturas empleadas para el cálculo, la segunda y tercera columnas son de adición al C alfa y beta respectivamente, la cuarta columna es de la abstracción del H<sup>•</sup> del metilo con la formación de una molécula de agua, la quinta columna muestra la constante total y la sexta el porcentaje de adición. Las constantes están en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

T (K)	Adición al C alfa $\times 10^{12}$	Adición al C beta $\times 10^{12}$	Abstracción del H del $\text{CH}_3 \times 10^{14}$	k total $\times 10^{11}$	% de adición en beta
270	8.07	13.6	5.95	2.17	62.56
280	7.00	11.5	6.70	1.86	61.97
290	6.14	9.89	7.49	1.61	61.39
298	5.57	8.82	8.16	1.45	60.94
300	5.45	8.59	8.33	1.41	60.83
310	4.87	7.53	9.23	1.25	60.27
320	4.40	6.67	10.2	1.12	59.72
330	4.00	5.96	11.2	1.01	59.17
350	3.38	4.86	13.3	8.37	58.09

Finalmente se tienen las energías de activación de Arrhenius y el factor pre-exponencial para estos canales, los cuales se encuentran tabulados en la tabla 6.32, en donde se puede ver que la energía de activación de Arrhenius para ambas adiciones es pequeña y positiva, mientras que para la abstracción es negativa.

**Tabla 6.32.** Energía de activación de Arrhenius ( $E_a$ ) y el factor pre-exponencial (A) para los diferentes mecanismos de reacción de la adición del radical hidroxilo a la metil vinil cetona y finalmente para la reacción global con el método CBS-QB3//MP2.

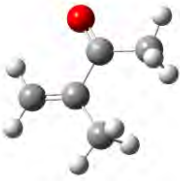

Mecanismo de	Adición al C $\beta$ (4a)	Adición al C $\alpha$ (4b)	Abstracción del H (4d)	Global
$E_a$ en kcal/mol	2.44	2.08	-1.85	2.28
A en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1.42 \times 10^{-13}$	$1.65 \times 10^{-13}$	$1.85 \times 10^{-12}$	$3.10 \times 10^{-13}$



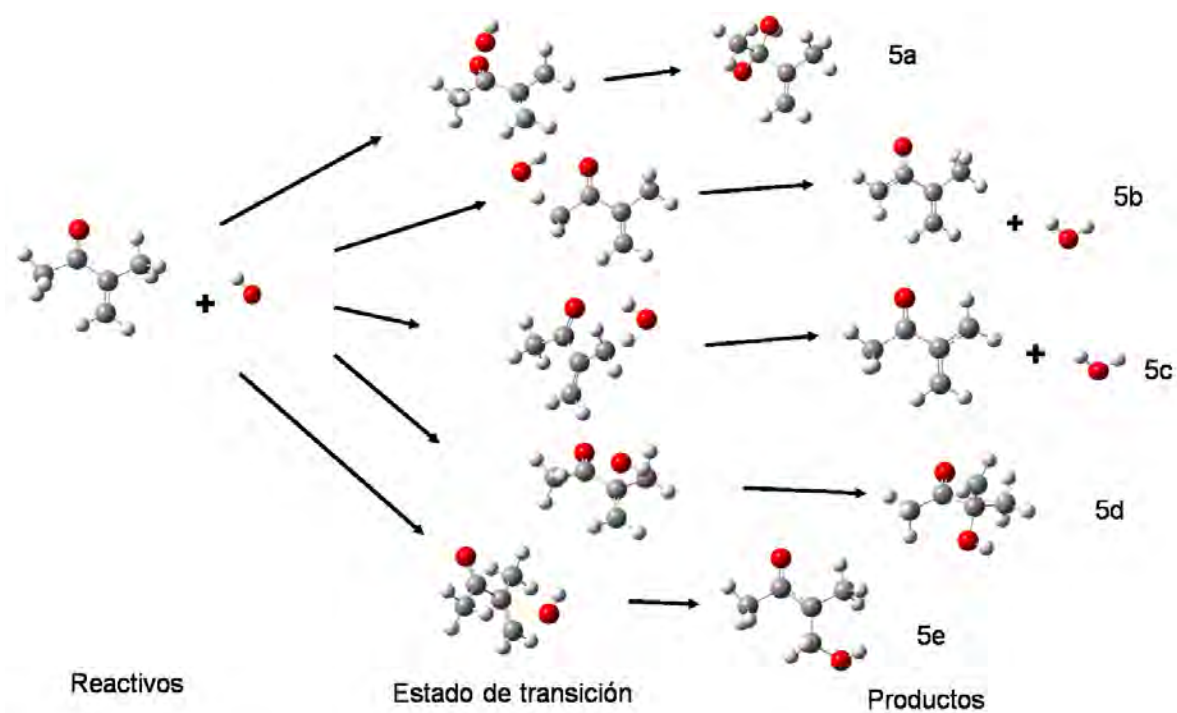
## 6.5 Metil isopropenil cetona

Para esta cetona también se hicieron los cálculos para determinar que configuración es la más estable con los métodos M05-2X y MPWB1K y estos datos se muestran en la tabla 6.33, en donde se puede ver que la configuración *s-trans* es menor en energía con ambos métodos, aunque con el método MPWB1K esta diferencia sea menor que el error permitido es con el que se realizaron los cálculos de la constante de reacción, ya que se pueden obtener resultados similares con cualquiera de los confórmeros.

**Tabla 6.33.** Confórmeros de la metil isopropenil cetona. Energías libres de Gibbs en Kcal/mol y sus geometrías con el método M05-2X y MPWB1K.

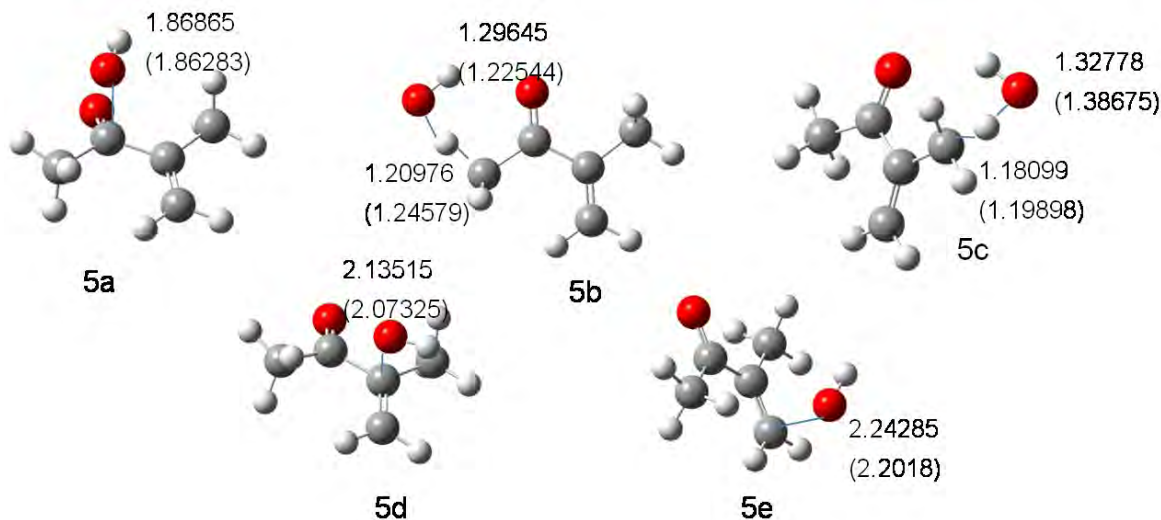
Confórmero	Energía libre de Gibbs Con el método M05-2X y (MPWB1K) en kcal/mol	Geometría
<i>Cis</i>	0	
<i>Trans</i>	-0.704 (-0.104)	

En la figura 6.27 se muestran los diferentes mecanismos propuestos para la reacción de la metil isopropenil cetona con el radical hidroxilo, el 5a es el de la adición del hidroxilo al carbono del carbonilo, 5b es el de la abstracción del hidrógeno del metilo para formar una molécula de agua, 5c es el de la abstracción del hidrógeno del metilo junto a la doble ligadura para formar también una molécula de agua, 5d es el de la adición del OH<sup>•</sup> al carbono alfa y 5e es el de la adición al otro carbono de la doble ligadura.



**Figura 6.27.** Canales de reacción estudiados para los diferentes mecanismos propuestos para la reacción de la metil isopropenil cetona con el radical hidroxilo. 5a adición del hidroxilo al carbono del carbonilo, 5b abstracción del hidrógeno del metilo para formar una molécula de agua, 5c abstracción del hidrógeno del metilo junto a la doble ligadura para formar una molécula de agua, 5d adición del OH<sup>\*</sup> al carbono alfa y 5e adición al carbono beta de la doble ligadura.

En la figura 6.28 se muestran las distancias de los átomos involucrados en los estados de transición, ya sea la distancia carbono-oxígeno para el caso de las adiciones o la distancia carbono-hidrógeno-oxígeno para las abstracciones con los dos métodos.



**Figura 6.28.** Gráfica molecular de los estados de transición y las distancias calculadas con los métodos M05-2X/6-311++G(d,p) y MPWB1K/6-311++G(d,p) en paréntesis. 5a para la adición del hidroxilo al carbono del carbonilo, 5b para la abstracción del H<sup>•</sup> del metilo, 5c para la abstracción del hidrógeno al metilo del a doble ligadura, 5d para la adición al carbono del carbonilo y 5e para la adición del OH<sup>•</sup> al carbono  $\beta$ .

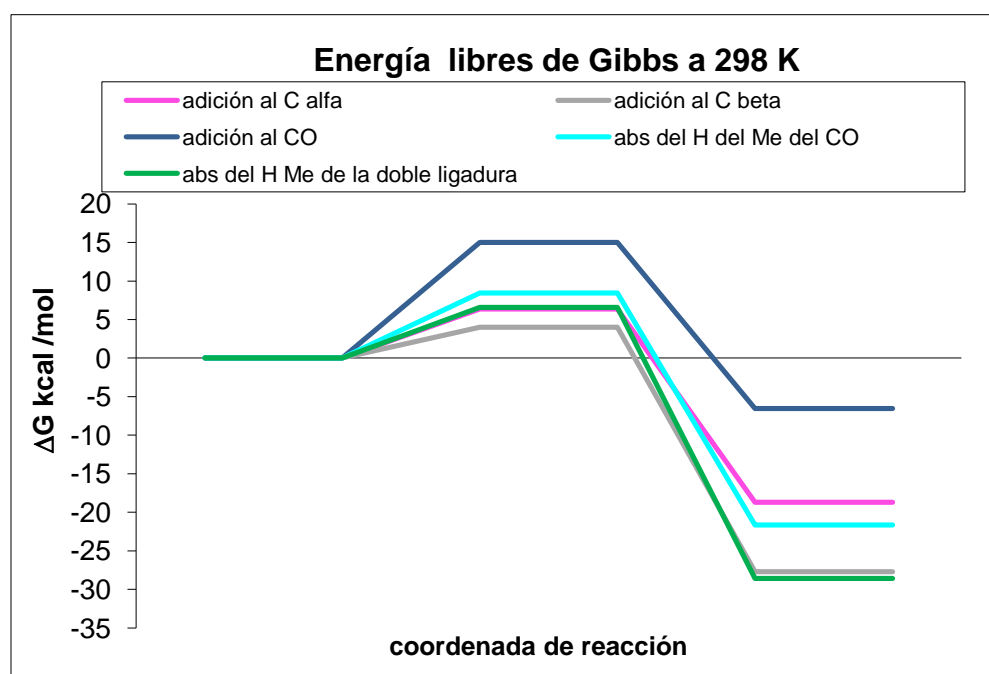
En la tabla 6.34 se tienen las energías libres de Gibbs relativas para las especies involucradas en los mecanismos de reacción con los métodos MPWB1K, M05-2X y CBS-QB3, excepto para el mecanismo de adición al CO, porque este mecanismo no es relevante dados los resultados obtenidos con la cetona anterior.

**Tabla 6.34.** Energías libres de Gibbs para los mecanismos propuestos para la reacción de la metil isopropenil cetona con el radical hidroxilo con los métodos MPWB1K, M05-2X y CBS-QB3.

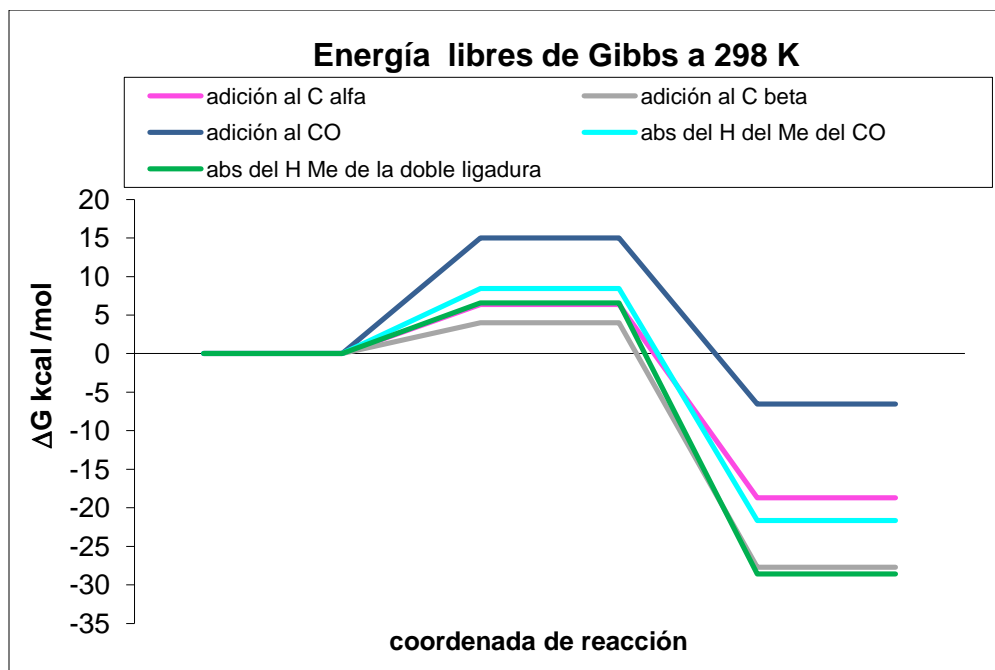
Energías relativas libres de Gibbs en kcal/mol						
mecanismo	adición al C alfa (5d)			adición al C beta (5e)		
Funcional	MPWB1K	M05-2X	CBS-QB3	MPWB1K	M05-2X	CBS-QB3
R	0	0	0	0	0	0
ET	6.37	4.38	8.01	4.01	2.48	6.05
P	-18.68	-22.83	-17.84	-27.73	-29.41	-23.21

mecanismo	abstracción del H del CH <sub>3</sub> del CO (5b)			abstracción del H del CH <sub>3</sub> de la doble ligadura (5c)		
	MPWB1K	M05-2X	CBS-QB3	MPWB1K	M05-2X	CBS-QB3
R	0	0	0	0	0	0
ET	8.43	6.91	7.67	6.57	5.55	9.96
P	-21.63	-24.45	-16.64	-28.57	-32.21	-27.77

En las figuras 6.29 y 6.30 se muestran las gráficas de las energías libres de Gibbs con los dos primeros métodos respectivamente. Ambos resultados son cualitativamente similares y al igual que para la metil vinil cetona se tiene una energía mayor para los estados de transición con el método MPWB1K, mientras que para los productos con este método son menores. En las gráficas se puede ver que la adición al carbono beta es la más favorecida, ya que tiene una energía de activación menor, después la de adición al carbono alfa y posteriormente la abstracciones del H<sup>•</sup> del metilo, primero la del metilo del C que tiene doble ligadura y posteriormente la abstracción del H<sup>•</sup> del metilo del C del carbonilo, finalmente la adición al carbono del carbonilo tiene una energía de activación muy grande por lo que esta reacción no participa en el mecanismo significativamente.



**Figura 6.29.** Gráfica de las energías libres de Gibbs relativas para los mecanismos propuestos para la reacción de la metil isopropenil cetona con el radical hidroxilo con el método MPWB1K.



**Figura 6.30.** Gráfica de las energías libres de Gibbs relativas para los mecanismos propuestos para la reacción de la metil isopropenil cetona con el radical hidroxilo con el método M05-2X.

Con estos datos se realizó el cálculo de las constantes de reacción para los mecanismos más significativos. En la tabla 6.35 se muestran las constantes obtenidas con los métodos y MPWB1K y M05-2X. Sin embargo, vemos que estos valores se alejan del único dato reportado. La referencia que se tiene de la constante de reacción de la metil isopropenil cetona con el  $\text{OH}^\bullet$ , en la tabla 4.3, es un dato teórico estimado por la estructura y tiene un valor de  $3.6 \times 10^{-11}$  en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  (35), mientras que los datos obtenidos con MPWB1K y M05-2X son  $6.08 \times 10^{-10}$  y  $8.09 \times 10^{-9}$  en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  respectivamente, que son uno y dos órdenes de magnitud mayores que el resultado esperado. Es por eso que para este caso también se consideró hacer los cálculos CBS-QB3.

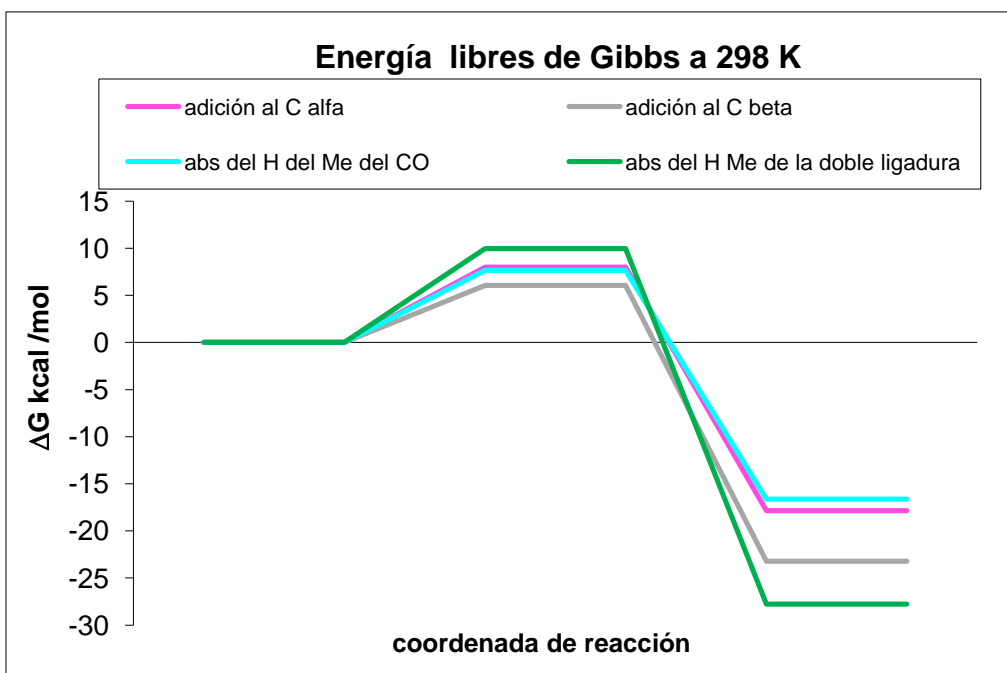
**Tabla 6.35.** Constantes de reacción para los mecanismos propuestos para la reacción de la metil isopropenil cetona y el radical hidroxilo en un intervalo de temperaturas de 270 a 350 K. La primera columna muestra las temperaturas, la segunda y tercera columna son de adición al C alfa y beta, la cuarta es de la abstracción del H<sup>•</sup> del metilo del carbono de la doble ligadura en la parte de abajo están la de la abstracción al H<sup>•</sup> del metilo del carbonilo, en donde se lleva a cabo la formación de una molécula de agua, finalmente se tiene la constante total a esa temperatura y el porcentaje de adición con los métodos MPWB1K y M05-2X respectivamente. Las constantes están en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

T (K)	Adición al C alfa (5d)		Adición al C beta (5e)		Abstracción del H del CH <sub>3</sub> de la doble ligadura (5c)	
	MPWB1K $\times 10^{10}$	M05-2X $\times 10^{10}$	MPWB1K $\times 10^{12}$	M05-2X $\times 10^{11}$	MPWB1K $\times 10^{14}$	M05-2X $\times 10^{14}$
270	1.46	5.82	10.80	17.40	1.45	9.30
280	1.30	4.59	8.53	12.70	1.33	8.06
290	1.16	3.69	6.87	9.54	1.23	7.08
298	1.07	3.14	5.85	7.70	1.16	6.43
300	1.05	3.02	5.63	7.31	1.15	6.29
310	0.97	2.51	4.69	5.72	1.08	5.65
320	0.89	2.12	3.96	4.56	1.02	5.12
330	0.83	1.82	3.39	3.69	0.97	4.68

T (K)	Abstracción del H de CH <sub>3</sub> (5b)		k total		% adición	
	MPWB1K $\times 10^{13}$	M05-2X $\times 10^{12}$	MPWB1K $\times 10^{10}$	M05-2X $\times 10^9$	MPWB1K	M05-2X
270	3.89	6.55	11.10	18.10	98.65	99.45
280	4.27	6.53	8.79	13.30	98.43	99.34
290	4.67	6.53	7.11	9.99	98.20	99.23
298	5.00	6.55	6.08	8.09	98.00	99.12
300	5.09	6.55	5.86	7.68	97.95	99.10
310	5.54	6.59	4.90	6.03	97.68	98.96
320	6.01	6.65	4.16	4.83	97.40	98.80
330	6.50	6.73	3.57	3.92	97.10	98.64

El método CBS-QB3//MP2 da mejores resultados. Los resultados obtenidos con él se muestran en la tabla 6.34 y en la figura 6.31. Comparando esta gráfica con las obtenidas anteriormente se puede ver que hay pequeñas variaciones en cuanto a las energías de activación, en este caso la reacción menos favorecida, después de la de la adición al carbonilo, es la de la abstracción del H<sup>•</sup> del metilo del C de la doble ligadura, mientras que en las gráficas anteriores esta energía era comparable con la de la adición al carbono alfa, la cual ahora es comparable con la de la abstracción del H del metilo del

carbonilo, finalmente la energía de activación más favorecida es la que se tiene para la adición al carbono beta, como en los casos anteriores.



**Figura 6.31.** Gráfica de las energías libres de Gibbs para los mecanismos propuestos para la reacción de la metil isopropenil cetona con el radical hidroxilo con el método CBS-QB3//MP2.

Con estos datos se obtuvieron las constantes de velocidad que se muestran en la tabla 6.36. En donde se puede ver que el valor obtenido para la constante de velocidad para la reacción total a 298 K ( $4.33 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) es muy cercano al valor reportado ( $3.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), con lo que se comprobó que para las reacciones de las cetonas insaturadas con el radical  $\text{OH}^\bullet$  el método de cálculo que mejor reproduce las constantes de velocidad experimentales es el CBS-QB3//MP2. También se puede ver que el metilo en el carbono central refuerza la selectividad del carbono terminal para que se lleve a cabo la abstracción del H, este mecanismo participa en un 4%.

**Tabla 6.36.** Constantes de reacción para los mecanismos propuestos para la reacción de la metil isopropenil cetona y el radical hidroxilo en un intervalo de temperaturas de 270 a 350 K. La primera columna muestra las temperaturas, la segunda y tercera columna son de adición al C alfa y beta, la cuarta es de la abstracción del H<sup>•</sup> del metilo del carbono de la doble ligadura, la quinta la de la abstracción al H<sup>•</sup> del metilo del carbonilo, en donde se lleva a cabo la formación de una molécula de agua, finalmente se tiene la constante total y el porcentaje de adición con el método de cálculo CBS-QB3//MP2. Las constantes están en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

T (K)	Adición al C alfa (5d) $\times 10^{12}$	Adición al C beta (5e) $\times 10^{12}$	Abstracción del H del CH <sub>3</sub> de la doble ligadura (5c) $\times 10^{14}$	Abstracción del H del metilo del C del CO (5b) $\times 10^{12}$	k total $\times 10^{11}$	% de adición
270	1.67	6.17	4.21	1.40	6.48	97.77
280	1.55	5.23	4.58	1.52	5.54	97.17
290	1.45	4.49	4.97	1.65	4.81	96.46
298	1.39	4.01	5.28	1.76	4.33	95.81
300	1.37	3.90	5.36	1.79	4.22	95.64
310	1.30	3.43	5.77	1.93	3.76	94.72
320	1.24	3.04	6.19	2.07	3.38	93.68
330	1.19	2.72	6.62	2.22	3.07	92.54
350	1.10	2.22	7.52	2.54	2.60	89.92

Finalmente se tienen las energías de activación de Arrhenius y el factor pre-exponencial para estos canales, los cuales se encuentran tabulados en la tabla 6.37, en donde se puede ver que la energía de activación para ambas adiciones son negativas y pequeñas, mostrando una dependencia inversa con la temperatura, mientras que la energía de activación para las abstracciones del H<sup>•</sup> son positivas, es decir, la dependencia con la temperatura es directa.

**Tabla 6.37.** Energía de activación de Arrhenius ( $E_a$ ) y factor pre-exponencial (A) para los diferentes mecanismos de reacción de la adición del radical hidroxilo a la metil isopropenil cetona y para la reacción global con el método CBS-QB3//MP2.

Mecanismo de	Adición al C $\alpha$ (5d)	Adición al C $\beta$ (5e)	Abstracción del H del metilo del C de doble ligadura (5c)	Abstracción del H del metilo del C del CO (5b)	k total
$E_a$ en kcal/mol	1.02	2.43	-1.32	-1.35	2.24
A en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$2.48 \times 10^{-13}$	$6.62 \times 10^{-13}$	$4.94 \times 10^{-13}$	$1.72 \times 10^{-11}$	$9.93 \times 10^{-13}$



## Capítulo 7: Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en este trabajo podemos concluir que el método de cálculo que mejor reproduce los resultados de las constantes de velocidad experimentales para los tres aldehídos es el M05-2X, ya que las constantes de velocidad calculadas son menos de 2 veces mayores que las experimentales, esto implica que los errores en la energía libre de Gibbs calculada son inferiores a 0.4 kcal/mol.

El funcional MPWB1K reproduce adecuadamente el comportamiento experimental excepto para la adición al carbono  $\alpha$  del crotonaldehído. Los métodos CBS-QB3//BHandHLYP y CCSD(T)//BHandHLYP no reproducen el comportamiento experimental, ya que la abstracción del H tiene una energía de activación mayor que las adiciones y el método CBS-QB3//MP2 tampoco reproduce el comportamiento experimental ya que la diferencia de energía electrónica entre las adiciones y la abstracción implica una diferencia en la constante de velocidad de 3 órdenes de magnitud.

Para todos los aldehídos los conformeros más estables son de la configuración *s-trans*. Los estados de transición para las adiciones al carbono  $\beta$  tienen una energía de activación menor (1c, 2d, 3d) que aquellas adiciones al carbono  $\alpha$  (1b, 2c, 3c, 3c'). Hay dos factores que afectan este comportamiento. La presencia del carbonilo que tiene una configuración  $\pi$  conjugada con el doble enlace, y la influencia del grupo metilo. La primera favorece al ataque al final del sistema conjugado (el C  $\beta$ ). Para el caso de la acroleína no hay un grupo metilo, por lo tanto sólo este factor influye.

Para la metacroleína, el grupo metilo está en la posición  $\alpha$  y estabiliza la localización del electrón desapareado en el carbono  $\beta$ . Por lo tanto, se favorece el ataque a la posición  $\beta$ . El efecto del metilo y el grupo carbonilo es concertado. Por esta razón la diferencia en las distancias del O-C entre los estados de transición de la adición al C  $\alpha$  y al C  $\beta$  es la mayor que para los otros dos aldehídos. Por el contrario, para el crotonaldehído, el grupo metilo favorece la adición en el C  $\alpha$ , mientras que el grupo carbonilo la favorece en el C  $\beta$ . La diferencia entre las distancias del O-C para los estados de transición de la adición al C  $\alpha$  y al C  $\beta$  es menor que para los otros aldehídos. Por esta razón la diferencia entre las energías de los estados de transición es la más pequeña. Sin embargo, para este caso el estado de transición de la adición al C  $\beta$ , la influencia del grupo carbonilo se sobrepone a la del grupo metilo. Este comportamiento, de acuerdo con el postulado de Hammond, puede ser

consistente con una predominancia de la adición en el C  $\beta$  en todos los casos, aunque para el crotonaldehído la diferencia en energías para la preferencia de adición al carbono  $\beta$  es menos significativa.

La adición del radical OH $\cdot$  al carbono  $\alpha$  y las abstracciones del H $\cdot$  alílico, para los aldehídos, tienen energías libres de activación superiores a la adición del radical OH $\cdot$  en el carbono  $\beta$  en más de 2.5 kcal/mol, lo que implica que estos canales de reacción no compiten al menos a temperatura ambiente.

Se observó que la distancia del puente de hidrógeno en el complejo pre-reactivo decrece mientras que la estabilidad incrementa de la acroleína al crotonaldehído. Todos los complejos pre-reactivos de los aldehídos son estables en términos de entalpías, pero no en términos de energías libres de Gibbs, es decir, tienen entalpías de activación negativas pero energías libres de Gibbs positivas, por lo que la constante de equilibrio favorece a los reactivos y se lleva a cabo la reacción inversa más rápido que la directa.

Los mecanismos para la acroleína y la metacroleína son reacciones complejas y paralelas correspondientes a la abstracción del H $\cdot$  aldehídico y la adición del radical OH $\cdot$  al carbono  $\beta$ . Presentan una dependencia negativa con la temperatura. Mientras que para el crotonaldehído el mecanismo consiste en 3 reacciones complejas y paralelas, donde también participa la adición al C  $\alpha$ , debido a que la barrera energética de interconversión entre la forma *s-trans* y *s-cis* es pequeña.

Las reacciones de adición del O $_2$  a los radicales obtenidos a partir de la abstracción del H $\cdot$  del COH por el OH $\cdot$ , tienen una energía de activación menor que para las reacciones con los radicales obtenidos a partir de la adición del OH $\cdot$  al carbono  $\beta$ , sin embargo, ambas reacciones se llevan a cabo a nivel atmosférico y son rápidas.

Los complejos pre-reactivos para la reacción de adición no juegan un papel importante en la cinética de la reacción, sin embargo, si son relevantes para la reacción de abstracción del hidrógeno para el cálculo de la constante de velocidad de reacción.

Las energías de activación de Arrhenius para las reacciones de los aldehídos con el radical hidroxilo son negativas, confirmando una dependencia inversa con la temperatura, sin embargo, esta dependencia no es muy significativa dentro del rango de temperaturas

estudiado. Mientras que las energías de activación de Arrhenius son positivas para el caso de la reacción de adición del oxígeno molecular.

Para el caso de las cetonas insaturadas el método de cálculo que mejor reproduce los resultados experimentales es CBS-QB3//MP2, por lo tanto, no es posible generalizar un método en común el cálculo de las constantes de velocidad para aldehídos y cetonas, debido a las diferencias de los mecanismos de reacción.

Los mecanismos más favorecidos para las cetonas son las adiciones preferentemente al carbono  $\beta$  (menos sustituido), aunque la adición en el carbono  $\alpha$  también es significativa. El agregar un metilo en el carbono central refuerza la selectividad del carbono terminal. Las abstracciones de los hidrógenos de este metilo participan de la reacción total en un 4% que no es muy significativo.

Las energías de activación de Arrhenius para las reacciones de las cetonas con el radical hidroxilo son positivas para las abstracciones del hidrógeno, mientras que para las adiciones son negativas, por lo que, además de ser los canales que menos participan en la reacción tienen una dependencia inversa con la temperatura.

Los cálculos obtenidos concuerdan con los resultados experimentales, permitiendo el entendimiento de los mecanismos de reacción y la obtención de las constantes de velocidad. Esta información se utiliza en los modelos de estudios atmosféricos químicos, por lo que su conocimiento puede ser complementario para el mejoramiento de los modelos tomando en cuenta reacciones que no se habían considerado anteriormente.

## Capítulo 8: Apéndice

### Bases de termodinámica estadística para la Teoría del estado de transición

Según la estadística de Boltzman, la probabilidad de que una molécula esté en estado de energía  $\epsilon_i$  y en  $g_i$ , factor de degeneración o el número de estados correspondientes a esta energía, es proporcional al valor  $q$ , que se representa en la ecuación E1

$$q = g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (E1)$$

donde  $e$  es la base del logaritmo natural,  $k_B$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura absoluta. (77)

Se define la función de partición,  $Q$ , como la sumatoria de las probabilidades sobre todos los estados de energía

$$Q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (E2)$$

Debido a que los diferentes tipos de energía molecular (de traslación, rotación, electrónica y vibración) pueden considerarse en buena aproximación como independientes entre sí, la energía total de un estado  $\epsilon_i$  será la suma de las contribuciones de cada tipo

$$\epsilon_i = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_e + \epsilon_v \quad (E3)$$

donde los subíndices indican el tipo de energía. Introduciendo esto en la ecuación E2 se obtiene

$$Q = \sum_i g_{it} e^{-\epsilon_{it}/k_B T} g_{ir} e^{-\epsilon_{ir}/k_B T} g_{ie} e^{-\epsilon_{ie}/k_B T} g_{iv} e^{-\epsilon_{iv}/k_B T} \quad (E4)$$

La expresión E.4 puede escribirse entonces como

$$Q = q_t q_r q_e q_v \quad (E5)$$

Es decir, que la función de partición  $Q$  es el producto de las funciones de partición para cada tipo de energía (77). Para una molécula diatómica las funciones de partición son las siguientes:

de traslación 
$$q_t(V, T) = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \quad (E6)$$

de rotación  $q_r(T) = \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}\right)$  (E7)

vibracional  $q_v(T) = \frac{e^{-h\nu/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}$  (E8)

electrónica  $q_e = \omega_0 e^{-\varepsilon_0/k_B T} + \omega_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} + \omega_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T}$

$q_e = \omega_0 e^{-\varepsilon_0/k_B T} + \omega_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} + \omega_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T} + \dots$  (E9)

En términos de la función de partición, las funciones termodinámicas de energía U y de entropía S se expresan como: (78)

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{E10})$$

$$S = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k \ln Q \quad (\text{E11})$$

### Relaciones termodinámicas

Las funciones de partición anteriores e se pueden utilizar para calcular la entalpía:

$$H = U + kT \quad (\text{E12})$$

y la energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS_{tot} \quad (\text{E13})$$

Recordando que  $\Delta G = -RT \ln K$  y  $k = K^\ddagger \left( \frac{k_B T}{h} \right)$  obtenemos

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (\text{E14})$$

utilizando la E13 la expresión anterior se transforma en

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (\text{E15})$$

Las ecuaciones E14 y E15 establecen relaciones entre la velocidad específica y parámetros termodinámicos, como la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía.

También es posible relacionar estas funciones con la energía de activación experimental, determinada mediante la ecuación de Arrhenius, utilizando la ecuación de van't Hoff,

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \quad (\text{E16})$$

las definiciones de energía de activación  $E_a = \Delta U^\ddagger + RT$  y la de entalpía para un gas ideal,  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ , tenemos que

$$\Delta E_a = \Delta H^\ddagger + (1 - \Delta n^\ddagger)RT \quad (\text{E17})$$

Es decir, la energía de activación experimental tiene una contribución del tipo entálpico y también de trabajo mecánico por variación del volumen. (77)

### Referencias

1. **Stockwell, William R.** *Mechanisms for Air Quality Modeling: Development and Applications of the Regional Atmospheric Chemistry Mechanism.*
2. **Muller, Konrad.** *Chemosphere*, 1997, Vol. 35,. 2093-2106.
3. **Sienfeld, J., Pandis, S.** *Atmospheric Chemistry and Physics.* USA : John Wiley & Sons, 1998.
4. **Atkinson, Roger.** *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* Monograph No1,1989,.
5. **Alvarez-Idaboy, J. R., Mora-Diez, N. y A., Vivier-Bunge.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, Vol. 122, pág. 3715.
6. **Alvarez-Idaboy, J. R., y otros.** *J. Am. Chem. Soc.* 2001, Vol. 123, pág. 2018.
7. **A. Galano and J. Raúl I Alvarez-Idaboy.** chapter 12: Atmospheric Reactions of Oxygenated Compounds + OH Radicals: Role of Hydrogen-Bonded Intermediates and Transition States. *Advances in Quantum Chemistry, in Applications of Quantum Chemistry to the Atmosphere.* Amsterdam : ed. M. E. Goodsie and M. S. Johnson, Elsevier , 2008, Vol. 55, p. 245,
8. **A. Maldotti, C Chiorboli, C. A. Biguozzi, C. Bartocci V. Carassiti.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 1980, , Vol. 12, págs. 905-913.
9. **Francisco-Márquez, M., y otros.** *Phys Chem Chem Phys.*, 2003, Vol. 5,1392.
10. **Francisco-Márquez, M., y otros.** *Phys Chem Chem Phys*, 2004, Vol. 6, 2237.
11. **Tyndall, John J. Orlando and Geoffrey S..** *J. Phys. Chem. A*, 2002, Vol. 106, 12252-12259.
12. **Alvarez-Idaboy, J. R., Diaz-Acosta, I. y Vivier-Bunge, A.** *J. Comput. Chem.*, 1998, Vol. 19, pág. 811.
13. **A. Szabo, N.S. Oslund.** *Modern Quantum Chemistry.* New York : Mc Graw-Hill, 1989.
14. <http://tq.educ.ar/grp0036/images/atmos.gif>.
15. <http://www.salonhogar.com/ciencias/naturaleza/aire/composiciondelairepuro.htm>.
16. **Jacobson, M. Z.** *Fundamentals of Atmospheric Modeling.* New York : Cambridge University Press, 2nd Edition, 2005.
17. **Atkinson, Roger. Arey, Janet.** *Chem. Rev.* 2003, 103 (12), 4605-4638.
18. **Stoiber, R. E., y otros.** *Geological Society of America Bulletin*, 1971,Vol. 82, 2299-2302.
19. **Pimentel, A. S. y Arbilla, G..** *Quimica Nova*, 1997, Vol. 20, 252-260.

20. **Carlier, P., Hannachi, H. y Mouvier, G.** Atmospheric Environment, 1986, Vol. 20, 11, 2079-2099.
21. **Finlayson-Pitts, B.J. y Pitts, N.** *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. N.Y. : Wiley Interscience, 1986.
22. **Atkinson, R. Lloyd A.C** Journal of Physical Chemistry Reference Data, 1984, Vol. 13, 315.
23. **Weistock, Bernard.**, Science, 1969, Vol. 166, 3902, 224-225.
24. **Logan, J.A, Prather M. J. Wofsy, S.C. McElroy M.B.J.** Geophysic Research, 1981, 7210.
25. **Kwok, Eric. Atkinson, Roger.** Atmospheric Environment, 1995, 29,14, 1685,1695.
26. **J. Alistair Kerr, David W. Sheppard.** Environmental Science and Technology, 1981, Vol. 15, 8, págs. 960-963.
27. **Roger Atkinson, Sara M. Aschmann, James N. Pitts Jr.** International Journal of Chemical Kinetics, 1983, Vol. 15, 1, págs. 75-81.
28. **E. O. Edney, T. E. Kleindienst, E. W. Corse.** International Journal of Chemical Kinetics, 1986, Vol. 18, 12, 1355-1371.
29. **Tadeusz E. Kleindienst, Geoffrey W. Harris, James N. Pitts Jr.** Environmental Science and Technology, 1982, Vol. 16, 12, 844-846.
30. **T.J. Wallington, M.J. Kurylo. J.** Phys. Chem, 1987, Vol. 91, 5050.
31. **Klamt, Andreas.** Chemosphere, 1996, Vol. 32, 4, 717-726.
32. **Richard A. Cox, Richard G. Derwent, Michael R. Williams.** Environmental Science and Technology, 1980, Vol. 14, 1, 57-61.
33. **Atkinson, R.** Chem. Rev, 1986, Vol. 86, 69.
34. **Holloway, A.L., y otros.** J. Photochem. photobiol. A Chem, 2005, Vol. 176, 183-190.
35. **Grosjean, D. y Williams, E.L., II.** Atmos. Environ. Part A, 1992, Vol. 26, 1395 - 1405.
36. **Young, David C.** *Computational chemistry*. Wiley- Interscience, 2001. 381.
37. **Wolfram Koch, Max C. Holthausen.** A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
38. **Levine, I.N.** *Quantum Chemistry*. Boston: Allyn and Bacon, 1983.
39. **J.B. Foresman, A. Frisch.** *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2nd. Gaussian, Pittsburgh, 1995–1996.
40. **P. Hohenber, W. Kohn.** Phys. Rev., 1964, Vol. 136B, págs. 864-871.
41. **Holthausen., W. Koch and C.** *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* . Wiley-VCH Verlag GmbH, Second Edition, 2001. 306.



42. **Truhlar, Yan Zhao Donald.** J. Phys. Chem. A, 2004, 6908-6918.
43. *Evaluation of transition state properties by density functional.* **Durant, Joseph L.** 1996, Chemical Physics Letters , Vol. 256, págs. 595-602.
44. **Becke, A.D.** 1988, Phys. Rev. A, Vol. 38, pág. 3098.
45. **Lee, W. Yang and R.G. Parr.** 1988, Phys. Rev. B, Vol. 37, pág. 785.
46. **Perdew, J. P. y Schmidt, K.** *In Density Functional Theory and Its Applications to Materials.* New York : American Institute of Physics, 2001.
47. **Tao, J., y otros.** Phys. Rev. Lett, 2003, Vol. 91, 146401.
48. **Yan Zhao, Nathan E. Schultz, and Donald G. Truhlar.** J. Chem. Theory Comput., 2006, Vol. 2, 364-382.
49. **J.A.Montgomery, Jr, M.J. Frish, J.W. Ochterski, G.A Petersson.** Journal of Chemical Physics. Vol 110 No. 6, pág. 2822.
50. **J. Espinosa-Garcia, J.C. Corchado.** J. Phys. Chem., 1995, Vol. 99, 8613.
51. **Pilar, Frank.** *Elementary Quantum Chemistry.* New York: McGraw Hill, 1990.
52. **Wigner, E.** J. Chem. Phys., 1937, Vol. 5, 720.
53. **Truhlar, T. N. Truong and D. G.** J. Chem. Phys., 1990, Vol. 93, 1761.
54. **Lara, Isabel Gómez.** *Estudio ab initio de mecanismos de reacción en sistemas moleculares fotosensibles.* Tesis para obtener el grado de doctor. Tarragona Universitat Rovira i Virgili, 2005.
55. **M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Pet.**
56. **Mora-Diez, N., R., Alvarez-Idaboy J. y J., Boyd R.** J. Phys. Chem. A., 2001, Vol. 105, 9034.
57. **Galano, A., y otros.,** J. J. Phys. Chem. A, 2005, Vol. 109, 169.
58. **Alvarez-Idaboy, J. R., y otros.** J. Phys. Chem. A., 2004, Vol. 108, 2740.
59. **Nelaine Mora-Diez, J. Raúl Alvarez-Idaboy, Russell J. Boyd.** The Journal of Physical Chemistry A; 2001, Vol. 105, 39, 9034-9039.
60. **Perry, K. D., y otros.** J. Geophys. Res, 1997, Vol. 102, 11225.
61. **Singleton, D.L. y Cvetanovic, R.J.** J. Am. Chem. Soc., 1976, Vol. 98, 22, 6812-6819.
62. **J. Raúl Alvarez-Idaboy, Nelaine Mora-Diez, Annik Vivier-Bunge.** J. Am. Chem. Soc., 2000, Vol. 122, 15, 3715.
63. **S. Aloisio, J.S. Francisco.** J. Phys. Chem. A, 2000, Vol. 104, 3211.

64. **V. Vasvári, I. Szilágyi, A. Bencsura, S. Dóbe, T. Berces, E. Henon, S. Canneaux, F. Bohr.**, Phys. Chem.Chem. Phys., 2001, Vol. 3, 551.
65. **E. Henon, S. Canneaux, F. Bohra, S. Dóbe.** Phys. Chem. Chem. Phys, 2003, Vol. 5, 333.
66. **T. Yamada, P.H. Taylor, A. Goumri, P. Marshall.** J. Chem. Phys., 2003, Vol. 119, 10600.
67. **I.W. M. Smith, A. R. Ravishankara.** J. Phys. Chem. A, 2002, Vol. 106, 4798.
68. **James B. Davey, Margaret E. Greenslade, Mark D. Marshall, Marsha I. Lester, and Martyn D. Wheeler.** J. Chem. Phys., 2004, Vol. 121, 3009.
69. **Olivella, Santiago y Sole., Albert.** J. Chem. Theory Comput., 2008, Vol. 4, pág. 941.
70. **M. T. Baeza-Romero, D. R. Glowacki, M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, A. R. Rickard and P. W. Seakins,** Phys. Chem. Chem. Phys, 2007, Vol. 9, 4114.
71. **Francisco-Márquez, M., y otros.** Phys Chem Chem Phys., 2003, Vol. 5, pág. 1392.
72. **Francisco-Márquez, M., y otros.** Phys Chem Chem Phys, 2004, Vol. 6, pág. 2237.
73. **Uc, V. H., y otros.** J. Phys. Chem. A, 2000, Vol. 104, pág. 7847.
74. **Francisco-Márquez, M., y otros.** Chem. Phys., 2008, Vol. 344, 3, 273.
75. **Perry, R. A., Atkinson, R. y Pitts, J. N.** J. Phys. Chem., 1977, Vol. 81, 296.
76. **Tully, F. P., y otros.** J. Phys. Chem., 1981, Vol. 85, 2262.
77. **Caneda, Rodolfo.** *Cinética Química*. Washington Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de Asuntos Científicos. Secretaría General de la Organización de Estados Americanos., 1978.
78. **McQuarrie, Donald A. Simon John D.** *Physical Chemisry a molecular approach*. University Science Books, 1997.

## Anexos



## Estudio teórico del mecanismo de reacción para la oxidación atmosférica de aldehídos insaturados

CII-45

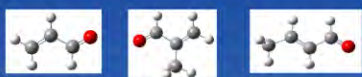


Aidee Vega Rodríguez, Juan Raúl Álvarez Idaboy  
 aidee@atmosfera.unam.mx, jidaboy@servidor.unam.mx  
 Facultad de Química, Departamento Física y Química Teórica, UNAM,  
 México D.F., 04510, México.

### Objetivo

Contribuir al estudio de la atmósfera terrestre, comprendiendo el mecanismo de la oxidación de aldehídos insaturados, para corroborar su estudio experimental.

(acroleína, metacroleína y crotonaldehído)



- Contaminantes atmosféricos.
- Emisiones antropogénicas (combustión, oxidación de dienos).
- Remoción principal por reacción con OH.

### Metodología

Probar diferentes métodos y bases comparando con resultados experimentales.

métodos		bases	
DTF	ab initio	6-311++G(d,p)	
BHandHLYP	CCSD(T)	6-311++G(2df,2p)	
MPWB1K	MP4(SDTQ)		

Hacer los cálculos para los diferentes aldehídos en base al método que de mejores resultados.

### Resultados

El método que mejor reprodujo los datos experimentales fue: **MPWB1K**

Con la base 6-311++G(d,p).

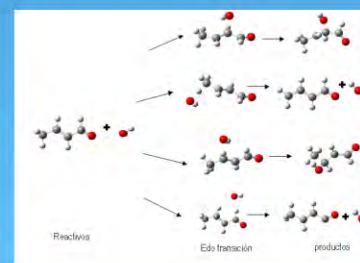
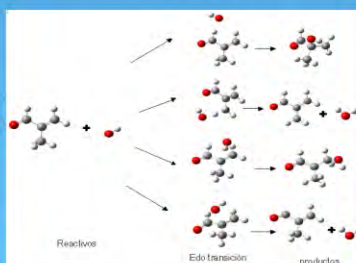
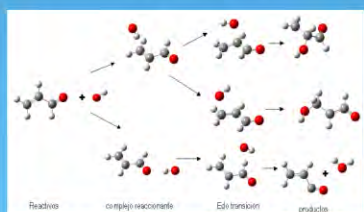
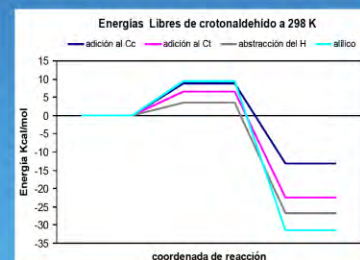
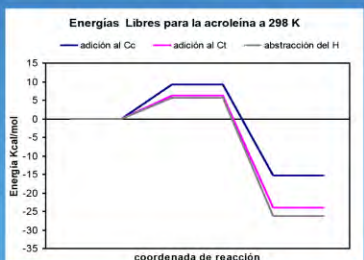
#### Comparación de Energías libres con diferentes métodos Kcal mol<sup>-1</sup>

método	CCSD(T)	QCISD(T)	PMP4(SDTQ)	MPWBK1
diferencia de energía	3.67	3.8	0.92	0.42

Energías Libres relativas en Kcal/mol			
acroleína	ad al Cc	ad al Ct	abs del H
reactivos	0.00	0.00	0.00
edo de trans.	9.13	6.05	5.63
productos	-15.40	-24.15	-26.34

Energías libres relativas en Kcal mol <sup>-1</sup>				
metacroleína	ad al Cc	ad al Ct	abs del H	abs C alílico
reactivos	0.00	0.00	0.00	0.00
edo de trans.	8.38	5.57	5.28	8.76
productos	-14.89	-26.49	-25.70	-26.46

Energías libres relativas en Kcal mol <sup>-1</sup>				
crotonaldehído	ad al Cc	ad al Ct	abs del H	abs C alílico
reactivos	0.00	0.00	0.00	0.00
edo de trans.	8.64	6.09	5.42	9.33
productos	-13.22	-22.57	-26.82	-31.63



Constantes de velocidad de reacción total y para la adición y abstracción de los aldehídos experimentales\* (y calculados) con unidades de 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

Compuesto	k total	% adición	k abstracción	k adición
acroleína	20 (28)	32 ± 5 (33)	14 ± 2 (19)	6 ± 1 (9.5)
metacroleína	28	55 ± 5	13 ± 2	15 ± 2
crotonaldehído	34	50 ± 15	17 ± 5	17 ± 5

### Conclusiones

El método de cálculo que mejor reproduce los resultados experimentales es MPWB1K, ya que CCSD(T) y QCISD(T) implicaría diferencias de 3 órdenes de magnitud en la constante de velocidad, para PMP4(SDTQ) la diferencia sería de un orden de magnitud, y para MPWB1K la diferencia de energías es menor, por lo

tanto las constantes no difieren mucho.

Los mecanismos más favorecidos son la abstracción del H aldehídico y la adición del radical OH al carbono terminal para todos los compuestos aquí estudiados. La adición del radical OH al carbono central y la abstracción del H alílico tienen energías libres de activación superiores en más de 2.5 kcal/mol, lo que implica que no compiten al menos a temperatura ambiente.

Los cálculos obtenidos concuerdan completamente con los datos experimentales, en donde se menciona que para la metacroleína y el crotonaldehído los dos caminos principales son prácticamente iguales (55 ± 5% y 50 ± 15% respectivamente). La acroleína tiene un comportamiento similar, en donde los resultados arrojan que la abstracción tiene una participación mayoritaria (68 ± 5%).

Los resultados obtenidos complementan las determinaciones experimentales, ayudando así al entendimiento de los mecanismos de reacción, aportando información necesaria para el mejoramiento de modelos de estudios atmosféricos.

\*John J. Orlando and Geoffrey S. Tyndall, "Mechanisms for the Reactions of OH with Two Unsaturated Aldehydes: Crotonaldehyde and Acrolein", J. Phys. Chem. A 2002, 106, 12252-12259.





# Estudio teórico del mecanismo de reacción para la oxidación atmosférica secundaria de aldehídos insaturados



Aidee Vega Rodríguez, Juan Raúl Álvarez Idaboy  
 aidee@atmosfera.unam.mx, jidaboy@servidor.unam.mx  
 Facultad de Química, Departamento Física y Química Teórica, UNAM,  
 México D.F., 04510, México.

## Objetivo

Contribuir al estudio de la atmósfera terrestre, comprendiendo el mecanismo de la oxidación secundaria de aldehídos insaturados (acroleína (A), metacroleína (MA) y crotonaldehído (Crot)).

## Introducción

La A, la MA y el Crot son contaminantes atmosféricos emitidos principalmente por fuentes antropogénicas (combustión, oxidación de dienos). Su principal remoción es por reacción con OH que rápidamente se oxida con O<sub>2</sub> para formar nuevos radicales dentro de un mecanismo para su eliminación en la atmósfera.

## Metodología

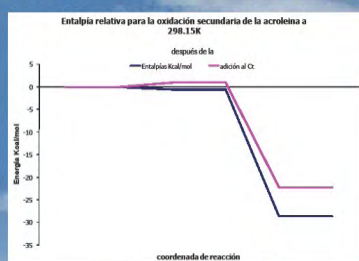
Cálculos teóricos de la optimización de geometrías y energías con métodos de DFT (M05) y base (6-311++G(d,p), de los diferentes compuestos involucrados en el mecanismo de reacción para la oxidación secundaria de los principales radicales obtenidos de la reacción de A, MA, Crot con OH.

## Resultados

Entalpías relativas en kcal/mol para la oxidación secundaria del A + OH después de la		
	adición al Ct	abstracción del H
Reactivos	0.00	0.00
Edo. Transición	1.02	-0.55
Productos	-22.22	-28.64

Entalpías relativas en kcal/mol para la oxidación secundaria del MA + OH después de la		
	adición al Ct	abstracción del H
Reactivos	0.00	0.00
Edo. Transición	0.59	-0.44
Productos	-22.60	-32.65

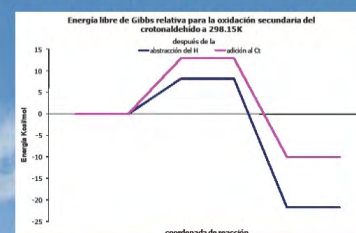
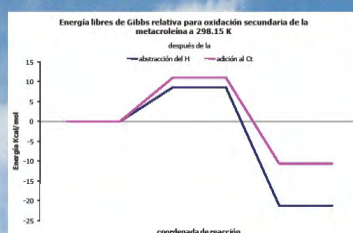
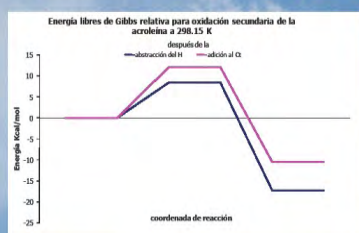
Entalpías relativas en kcal/mol para la oxidación secundaria del Crot + OH después de la		
	adición al Ct	abstracción del H
Reactivos	0.00	0.00
Edo. Transición	1.71	-0.84
Productos	-22.19	-32.82



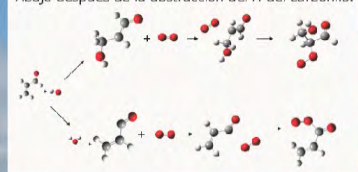
Energía libre de Gibbs en kcal/mol para la oxidación secundaria del A + OH después de la		
	adición al Ct	abstracción del H
Reactivos	0.00	0.00
Edo. Transición	12.15	8.45
Productos	-10.42	-17.21

Energía libre de Gibbs en kcal/mol para la oxidación secundaria del MA + OH después de la		
	adición al Ct	abstracción del H
Reactivos	0.00	0.00
Edo. Transición	11.10	8.66
Productos	-10.58	-21.13

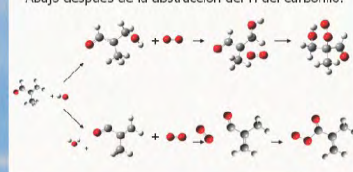
Energía libre de Gibbs en kcal/mol para la oxidación secundaria del Crot + OH después de la		
	adición al Ct	abstracción del H
Reactivos	0.00	0.00
Edo. Transición	12.90	8.17
Productos	-9.98	-21.69



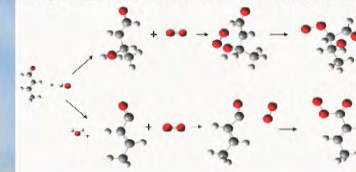
Reacción de oxidación secundaria de la acroleína. Arriba después de la adición del OH al C terminal. Abajo después de la abstracción del H del carbonilo.



Reacción de oxidación secundaria de la metacroleína. Arriba después de la adición del OH al C terminal. Abajo después de la abstracción del H del carbonilo.




Reacción de oxidación secundaria de la crotonaldehído. Arriba después de la adición del OH al C terminal. Abajo después de la abstracción del H del carbonilo.



## Conclusiones


Para todos los aldehídos la reacción de adición del O<sub>2</sub> al radical formado por la reacción de abstracción del H del carbonilo del aldehído por el OH tiene una energía de activación menor que con el radical formado por la adición del OH al C terminal, pero ambas reacciones tienen energías libres de activación bajas por lo que se espera que sean muy rápidas.






## Estudio teórico del mecanismo de reacción para la oxidación atmosférica primaria de cetonas insaturadas

Aidee Vega Rodríguez, Juan Raúl Álvarez Idaboy  
 aldee@atmosfera.unam.mx, jidaboy@servidor.unam.mx  
 Facultad de Química, Departamento Física y Química Teórica, UNAM,  
 México D.F., 04510, México.




**Objetivo**

Contribuir al estudio de la atmósfera terrestre, conociendo el mecanismo de reacción y calculando la constante de velocidad de las dos cetonas insaturadas más pequeñas y su reacción con el radical OH, para conocer sus productos y poder estudiar las reacciones siguientes.



Metil vinil cetona

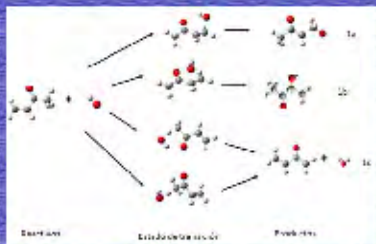
- Contaminantes atmosféricos.
- Emisiones antropogénicas (combustión, oxidación de dienos).
- Remoción de la atmósfera por reacción con OH



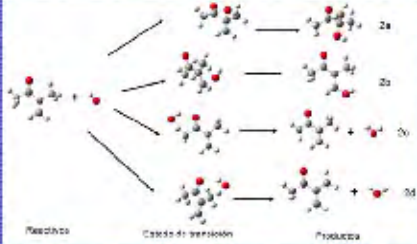
Metil isopropenil cetona

**Metodología**


Se empleó el método CBS-QB3//MP2 y la bases 6-311++G(d,p) para obtener las energías y geometrías más estables de las especies involucradas en la reacción. Con estos datos se calcularon las constantes de velocidad.




Reactivos      Estado de transición      Productos



Reactivos      Estado de transición      Productos



Energía libre de Gibbs para los canales de reacción de la metil vinil cetona + OH



Energía libre de Gibbs para los canales de reacción de la metil isopropenil cetona + OH

Mec.	1a	1b	1c
R	0	0	0
TB	6.94	7.08	9.50
P	-23.35	-17.25	-15.49

Mec.	2a	2b	2c	2d
R	0	0	0	0
TB	8.01	6.05	7.67	9.96
P	-17.84	-23.21	-16.64	-27.77

canal	1a	1b	1c	total
k x 10 <sup>-11</sup>	0.88	0.56	0.00816	1.45
%	60.77	38.67	0.01	100
k total experimental x 10 <sup>-11</sup>				1.85

mecanismo	2a	2b	2c	2d	total
k x 10 <sup>-12</sup>	1.39	40.1	1.76	0.0528	43.3
%	3	93	4	0.01	100
k total experimental x 10 <sup>-12</sup>					36.6

**Conclusiones**

Los mecanismos más favorecidos para las cetonas son simplemente las adiciones preferentemente al carbono terminal (más insaturado). El medio en el carbono central refuerza la selectividad del carbono terminal. Los hidrógenos de este medio participan de la reacción total en un 4% que no es muy significativo.

Los cálculos obtenidos concuerdan con los resultados experimentales, ayudando así al entendimiento de los mecanismos de reacción, aportando información necesaria para el mejoramiento de modelos de estudios atmosféricos.

Holloway, A.L., Tenney, J., Robinson, H., Mellor, A., Davis, V., Le Bras, G., Barnes, J. Rate coefficients for the reactions of OH radicals with the ketenyl isomers of 2,4-pentanedione and 3-methyl-2,4-pentanedione, allyl alcohol and methyl vinyl ketone using the acids and methyl nitrate as photolytic sources of OH<sup>+</sup>. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 176, 2006.

# Quantum chemistry and TST study of the mechanisms and branching ratios for the reactions of OH with unsaturated aldehydes†

Aidee Vega-Rodriguez and J. Raúl Alvarez-Idaboy\*

Received 2nd April 2009, Accepted 28th May 2009

First published as an Advance Article on the web 29th June 2009

DOI: 10.1039/b906692f

A theoretical study is presented on the mechanism of OH reactions with three unsaturated aldehydes, relevant to atmospheric chemistry. Using acrolein as test molecule, several methods were tested in conjunction with the 6-311++G(d,p) basis set. Based on the results from this study, the MPWB1K and M05-2X functionals were selected for the further study of acrolein, methacrolein and crotonaldehyde. All possible reaction channels have been modeled. Calculated overall rate coefficients at M05-2X/6-311++G(d,p) are in excellent agreement with experimental data, supporting the proposed mechanisms. The previously proposed global mechanisms were confirmed, and specific mechanisms were identified. The causes of the mechanism for crotonaldehyde being different from the one of acrolein and methacrolein were clarified. The agreement between experiment and calculations validates the use of the chosen DFT methods for kinetic calculations, especially for large systems and cases in which spin contamination is an important issue.

## Introduction

The unsaturated aldehydes (acrolein:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ , methacrolein:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$  and crotonaldehyde: (E)- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ ) play an important role in the context of atmospheric and environmental sciences due to their large concentrations and high reactivity at the tropospheric level. They are emitted to the atmosphere from anthropogenic sources.<sup>1</sup> Moreover, they are products of the primary oxidations of dienes, which are among the largest non-alkane contaminants in the atmosphere. Acrolein is the main product of the butadiene oxidation<sup>2,3</sup> and methacrolein is the major product of isoprene oxidation.<sup>4</sup>

The mechanisms of reactions of these unsaturated aldehydes with the OH radical have been studied by experimental techniques.<sup>1,5-7</sup> The conclusions about the mechanism are based on product studies, and accurate branching ratios for total addition and abstraction reactions have been reported. However, from the product study, it is not possible to predict the actual site of OH addition (*i.e.*, the carbon adjacent to the carbonyl group ( $\alpha$ ) or on the double-bonded carbon furthest from the carbonyl group ( $\beta$ ) for the three unsaturated aldehydes). For this reason, Orlando and Tyndall<sup>1</sup> suggested that this mechanism should be studied using computational chemistry. As it has been pointed out, branching ratios between different products in multichannel reactions are as important as the overall rate coefficients of reactions, in terms of practical applications and in the understanding of the fundamental mechanisms of chemical

reactions.<sup>8,9</sup> This becomes even more important in bifunctional volatile organic compounds.

According to experimental data on the smallest unsaturated aldehyde, acrolein, the abstraction channel accounts for 68% of the total reaction rate,<sup>1</sup> while substitution of hydrogen by a methyl group essentially increases the addition channels and, consequently, the overall rate coefficients. The branching ratios for crotonaldehyde and methacrolein are about 50% for both addition and abstraction.<sup>1</sup>

The acrolein + OH reaction has been studied theoretically in recent work,<sup>10</sup> and this will be used for comparison in the present study.

The study of OH addition branching ratios based on the differences in the free energy of activation of addition to two different carbon atoms is not a difficult task for computational chemistry, because the important quantity is the difference between the Gibbs free energy of the two relevant transition states. Both transition states have similar structures, therefore the errors in the quantum chemical calculations are expected to cancel, and the relative energy should be good using almost any reliable level of theory, even if the free energy of activation or calculated rate constants are not accurate.

On the other hand, the complete mechanism study, including all addition and abstraction channels, is a very challenging task because the methods that usually give good results for H abstractions often fail in the description of OH addition reactions, and *vice versa*. The abstraction reactions have been widely studied.<sup>11,12</sup> Rate coefficients and branching ratios in good agreement with experiment can be obtained performing DFT or MP2 calculations for geometry and vibrations, followed by an energy calculation using UCCSD(T) or QCISD(T) with a good quality, medium size, basis set such as 6-311++G(d,p). For geometry optimizations and frequency calculations, the DFT method that gives the best results appears to be the BHandHLYP functional.<sup>11,13</sup> The

Facultad de Química, Departamento de Física y Química Teórica, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF 04510, México. E-mail: jdaboy@unam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available: Tables S1 and S2, and data for kinetics calculations. See DOI: 10.1039/b906692f

addition reactions however cannot be studied using the same methodology due to the large spin contamination in the transition states at the UCCSD(T) or UQCISD(T) level of theory. In order to successfully study these reactions, most authors use ROCCSD(T) or ROQCISD(T). These methods partially solve the problem because there is no spin contamination, however, sometimes, energy corrections must be added to fit the experimental data,<sup>14</sup> otherwise the energy barriers are overestimated. Moreover, these methods are not implemented in most used quantum chemistry programs; the reason is that it is assumed that unrestricted methods should give the best wave functions and energies.

A good alternative could be to use a composite method, such as CBS-QB3, which yields accurate energies and corrects for spin contamination. It was recently used for a good description of OH addition to aromatics.<sup>15</sup> However, this method, in its original implementation, uses B3LYP geometries and frequencies, which can be inaccurate for aldehydic hydrogen abstraction, therefore other methods should be used for starting calculations.

The other alternative is to explore the new DFT methods that were specifically developed for kinetics calculations by Truhlar, and collaborators, such as MPWB1K<sup>16</sup> and M05-2X.<sup>17</sup> So far, excellent results have been obtained with MPWB1K for the addition of OH to acetylene<sup>18</sup> and for more complex organic reactions in solution.<sup>19</sup> M05-2X is a newer method that was developed by the same group and intended to be even more accurate for kinetic calculations. The testing of the reliability of these methods to model complex reactions, such as the ones addressed in the present manuscript, is very important for computational chemistry since, if the desired accuracy is obtained at much lower computational cost, larger systems could be treated more accurately. The current practice of using B3LYP could be avoided. B3LYP usually gives transition states that are too early and activation energies that are too low for this kind of reaction. Also, transition states that are easily found with other DFT or wave functions methods<sup>20</sup> sometimes cannot be located.<sup>21</sup> B3LYP has been reported to describe poorly the potential energy surface in radical hydrogen abstraction reactions.<sup>13,22</sup> It is the most used DFT method and it is accountable for statements such as, "In general, activation energies obtained using DFT are rather unreliable."<sup>23</sup>

From a practical point of view, the aim of this work is to identify the preferred sites of addition on unsaturated aldehydes as well as to investigate the possibility of allylic abstraction. From a theoretical point of view, we aim to explore the quality of the new hybrid DFT methods for complex kinetic calculations, which include both addition and hydrogen abstraction by OH radicals, which is the most important atmospheric sink of volatile organic compounds.

## Computational details

Full geometry optimizations and frequency calculations were performed with the GAUSSIAN 03<sup>24</sup> package of programs using the 6-311++G(d,p) basis set and MP2 and BHandHLYP, MPWB1K, and M05-2X functionals for acrolein as a test molecule. The BHandHLYP and MP2 geometries and frequencies

were used as starting points for CBS-QB3//BHandHLYP and CBS-QB3//MP2 calculations. The CCSD(T) energy calculations were used in conjunction with BHandHLYP geometries and frequencies. Based on the results obtained, the MPWB1K and M05-2X functionals were selected to compute the energy calculations for methacrolein and crotonaldehyde. All the kinetic calculations were performed with the M05-2X functional.

Unrestricted calculations were used for open shell systems. Frequency calculations were carried out for all the stationary points at the DFT and MP2 levels of theory, and local minima and transition states were identified by the number of imaginary frequencies (NIMAG = 0 or 1, respectively). Intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations were carried out to confirm that the transition states structures connect the proper reactants and products. Thermodynamic corrections to the energy at 298.15 K and reaction path degeneracy (for G) were included in the determination of reaction barriers and energies, which have been reported in terms of enthalpy and Gibbs free energies.

Rate coefficients were calculated using the conventional transition state theory (CTST). Tunneling corrections were determined using the Eckart asymmetrical barrier as implemented in the rate program at the Computational Science and Engineering Online website ([www.cseo.net](http://www.cseo.net)).<sup>25</sup>

OH radical–molecule reactions are often assumed to occur *via* a complex mechanism that was first proposed by Singleton and Cvetanovic<sup>26</sup>. It was first used in quantum chemistry-TST calculations, by us, to study OH addition reactions to alkenes<sup>27</sup> and OH hydrogen abstractions in aldehydes,<sup>28</sup> and it has continued to be used in subsequent works.<sup>11,31,33</sup> The first step is the reversible formation of the pre-reactant complex. Using the steady-state approximation the equation of the classical apparent rate constant is the same as the corresponding equation ignoring the pre-reactant complex, however, the tunneling correction depends on the actual height of the barrier, and it can be significantly larger if the pre-reactant complex is included in the mechanism. Thus, in this work, all abstraction reactions were assumed to be complex (for more details see ref. 11, 26–29).

## Results and discussion

Unsaturated aldehydes can exist in two forms *s-cis* and *s-trans*. The *s-trans* form is lower in energy by approximately 2 kcal mol<sup>-1</sup>, which means that, at equilibrium, more than 95% exists in the *s-trans* form. Therefore, the equilibrium between conformers can play some role in the reaction mechanism only if the transition state of the *s-cis* form is more stable, in terms of Gibbs free energy, than that of the *s-trans* form. This will be the case for one of the channels of *E*-crotonaldehyde.

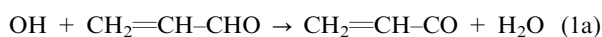
In the case of crotonaldehyde, the Gibbs free energy ( $\Delta G^\ddagger$ ) reaction barrier for the conversion of the *s-trans* form into *s-cis* is only 9.0 kcal mol<sup>-1</sup> at 298.15 K. It means that the corresponding direct rate constant is  $1.53 \times 10^6$  s<sup>-1</sup>, which is fast enough to establish equilibrium, and also faster than the pseudo first order OH + crotonaldehyde reaction rate constant, considering usual (atmospheric and experimental)

crotonaldehyde and OH concentrations. Therefore, the addition rate constant involving the most stable isomer can be calculated using the steady state approximation for two consecutive reactions: a first fast unimolecular reversible step (*s-trans*–*s-cis* interconversion), followed by OH addition to the *s-cis* conformer. In this case, the apparent  $\Delta G^\ddagger$  would be the difference between  $G$  of the *s-cis* transition state (TS<sub>*s-cis*</sub>) and that of the *s-trans* conformer. This case is similar to a Diels–Alder cycloaddition, where only the less stable *s-cis* conformation of the diene can react.

For acrolein and methacrolein,  $\Delta G^\ddagger$  values for the interconversion between the *s-trans* and *s-cis* forms are 7.9 and 8.9 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively. Therefore, in the gas phase and at ambient temperatures, these structures are in equilibrium. However, for these two aldehydes, this equilibrium has no consequences, as will be explained later.

### Acrolein as a test molecule

For acrolein, the three possible reactive paths have been modeled using several quantum chemical methods. As proposed in a previous experimental products study,<sup>1</sup> the possible reaction channels are: aldehydic hydrogen abstraction, (1a), and OH additions to  $\alpha$ , (1b), and/or  $\beta$  carbons, (1c).



Since the experiment shows that the addition branching ratio is 32%,<sup>1</sup> in order to properly describe the reaction mechanism, quantum chemical calculations should yield activation Gibbs free energies of similar magnitude for the abstraction reaction channel and for at least one of the addition channels. This will be our initial criterion for the suitability of the method. Additionally, the experimental total rate constant<sup>1</sup> is  $2.0 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, which, using the relationship between the rate constant and  $\Delta G^\ddagger$  in the TST equation, corresponds to a Gibbs free energy of activation of 5.6 kcal mol<sup>-1</sup>. Therefore, for a multichannel reaction, the Gibbs free energy of activation of each channel should be larger, but close, to this value. For example, for a two channel reaction with a 50% branching ratio, one would expect that both Gibbs free energies of activation would be 6.0 kcal mol<sup>-1</sup>. In the present case, ignoring tunneling (which should be small according to previous results<sup>10</sup>) the ideal data for perfect agreement with experiment would be 6.31 kcal mol<sup>-1</sup> for overall addition and 5.81 kcal mol<sup>-1</sup> for abstraction.

In Table 1, the Gibbs activation free energies at 298 K and their approximate errors with respect to the experimental value are shown. The latter were obtained at all levels of theory, for the different paths proposed for the acrolein + OH reaction. Our results are compared with previous theoretical results<sup>10</sup> and with experimental data.<sup>1</sup> In the last column, we show the difference between OH addition and hydrogen abstraction, which gives an idea of the quality of the corresponding branching ratios.

The first conclusion that can be drawn from the data of Table 1 is that addition to the  $\beta$  carbon is much more favored

than to the  $\alpha$  one ( $\Delta G^\ddagger_\alpha - \Delta G^\ddagger_\beta$ ). This is in agreement with previous calculations<sup>10</sup> and with the hypothesis proposed in experimental work. Indeed, according to previous theoretical work, the difference between both energies of activation is 1.7 kcal mol<sup>-1</sup>, which would indicate that  $\beta$  addition is 17.6× faster than  $\alpha$ . In other words,  $\beta$  addition would account for 95% of the total addition. According to our best values, this branching ratio is 97 and 99% at the M05-2X and MPWB1K levels, respectively. This means that the  $\alpha$  addition rate constant is smaller than the experimental error reported for overall addition  $6 (\pm 1) \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. For simplicity, in the rest of our analysis, we will ignore the  $\alpha$  addition. It should be mentioned that all but CBS-QB3//BHandHLYP methodologies provide a good description of the differences in  $\Delta G^\ddagger$  ( $2.1 \pm 0.7$  kcal mol<sup>-1</sup>).

In order to properly describe the experimental results, it is necessary that the calculated  $\Delta G^\ddagger$  for addition to the  $\beta$  carbon and for abstraction be close to the corresponding ones extracted from experimental results. Moreover, the difference between them should be close to 0.5 kcal mol<sup>-1</sup>, which would then perfectly describe the experimental branching ratios. However, assuming that tunneling contribution to the H abstraction is rather small but not negligible, the  $\Delta G^\ddagger$  for abstraction in Table 1 would be slightly overestimated (for instance 0.1–0.3 kcal mol<sup>-1</sup>) and therefore the difference in the last column would be underestimated.

According to results in Table 1, UCCSD(T)//BHandHLYP fails because it yields a low  $\Delta G^\ddagger$  for abstraction and a too high  $\Delta G^\ddagger$  for addition, with an error of 1.66 kcal mol<sup>-1</sup>. This type of error is known to be due to spin contamination. The CBS-QB3//BHandHLYP calculation fails because it gives a very low  $\Delta G^\ddagger$  for both channels, although it gives an excellent description of the branching ratios. The CBS-QB3//MP2 method fails because it gives too low  $\Delta G^\ddagger$  for abstraction and too high  $\Delta G^\ddagger$  for addition, these being probably the worst results. It seems important to compare both of the CBS-QB3 methodologies, in which the energies are calculated in the same way but geometries and frequencies are calculated in different ways, in more detail. The difference in the  $\Delta G^\ddagger$  of the abstraction channel is less than one kcal mol<sup>-1</sup> and both errors are negative, this could be attributed to the CBS-QB3 methodology. However, the errors in the addition channel are of opposite sign, and the geometries were optimized and the frequencies were calculated with MP2, which suffers from spin contamination to a larger extent than the UCCSD(T) or UQCISD(T) methods. The straightforward explanation is that contamination affects the geometries and/or the frequencies, and thus the subsequent CBS-QB3 calculations fail. Let us recall that the original CBS-QB3 methodology cannot be used, because B3LYP fails to locate the abstraction transition state.

The two hybrid meta-GGA functionals give the best results at a fraction of the computer cost, including comparison with previous work. All the errors are below 0.5 kcal mol<sup>-1</sup>, for both  $\Delta G^\ddagger$  and the energy difference between both channels. The worst result obtained with these methods corresponds to the description of the branching ratios by M05-2X, which yields almost 50% for addition instead of 32%. However, this might be partially corrected by even very small tunneling corrections, which have been ignored so far. The barriers error is only



**Table 1** Gibbs free energies of activation (kcal mol<sup>-1</sup>) at 298 K at different levels of theory. Results from previous theoretical work and calculated from experimental data are given for comparison

	$\Delta G^\ddagger$ abstraction ("error")	$\Delta G^\ddagger$ addition $\alpha$ ( $\Delta G^\ddagger_\alpha - \Delta G^\ddagger_\beta$ )	$\Delta G^\ddagger$ addition $\beta$ ("error")	$\Delta G^\ddagger$ addition – $\Delta G^\ddagger$ abstract.
UCCSD(T)//BHandHLYP	5.27 (–0.54)	9.78 (1.81)	7.97 (1.66)	2.70
CBS-QB3//BHandHLYP	4.55 (–1.26)	6.04 (0.97)	5.07 (–1.24)	0.52
CBS-QB3//MP2	3.73 (–2.08)	9.28 (1.58)	7.70 (1.39)	3.97
MPWB1K	5.63 (–0.18)	8.72 (2.68)	6.04 (–0.27)	0.41
M05-2X	5.83 (0.02)	7.83 (1.99)	5.84 (–0.47)	0.01
<sup>a</sup> Data from ref. 10	6.3 (0.49)	8.8 (1.7)	7.1 (0.79)	0.80
<sup>b</sup> From experiment	5.81		6.31	0.5

<sup>a</sup> Level of calculation RQCISD(T)/aug-cc-pVTZ//UQCISD/aug-cc-pVDZ. <sup>b</sup> Obtained from the experimental<sup>1</sup> rate constants for abstraction and total addition.

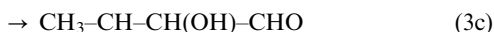
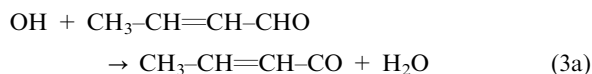
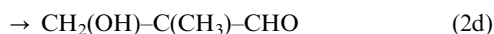
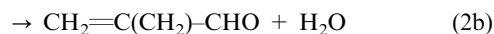
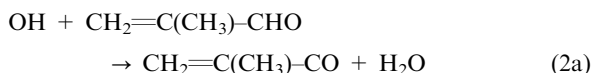
0.47 kcal mol<sup>-1</sup>, which is a very small error in quantum chemistry calculations. For these reasons, the rest of our results will be reported as obtained at the MPWB1K and M05-2X levels.

To further check if the good performance of M05-2X is fortuitous or systematic, the  $\Delta G^\ddagger$  corresponding to the two main channels ( $\beta$  addition and H abstraction) were additionally calculated using aug-cc-pvTZ and aug-cc-pvQZ. The results are provided in Table S1 of the ESI†. The largest difference between these  $\Delta G^\ddagger$  values and those in Table 1 for 6-311++G(d,p) is 0.2 kcal mol<sup>-1</sup>, and the differences with experimental results are below 0.7 kcal mol<sup>-1</sup>. The aug-cc-pvQZ results, on the other hand, are slightly better than using smaller basis sets. These small improvements do not justify the use of more expensive QZ basis sets. It is important to notice that, for the present case, the results are not significantly sensitive to the basis set and that the dependence is the desired one: the larger the basis set the better the results.

Additionally, two model reactions were calculated, at M05-2X/6-311++G(d,p) level: the OH hydrogen abstraction from formaldehyde and the OH addition to  $\beta$  carbon in propene (Table S2, ESI†). In both cases, the errors in calculated  $\Delta G^\ddagger$  are below 0.6 kcal mol<sup>-1</sup> and the  $\Delta G^\ddagger$  is slightly overestimated.

Both the small dependence of the results with the basis set size and the good quality of the results for the model reactions reinforce the good performance of M05-2X functional and supports its use for further calculations.

In addition to the two studied channels of acrolein, all possible channels of the OH reactions with methacrolein and crotonaldehyde have been modeled:



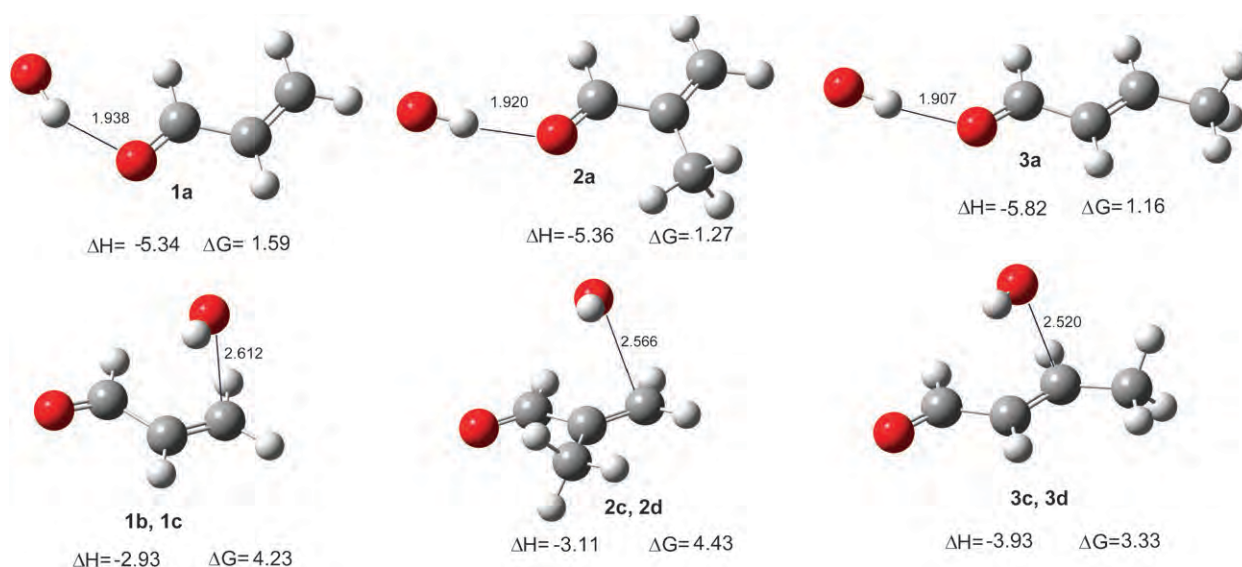
In all cases, all possible addition channels and hydrogen abstractions have been studied, including the possibility of allylic hydrogen abstractions from methacrolein and crotonaldehyde. The latter could be relatively more important in the case of methacrolein because of the possibility of forming a hydrogen-bonded transition state.<sup>11</sup>

### Geometries and energies

The first point in the reaction coordinate of the studied reactions is the pre-reactant complex (PRC). As commented above, for addition reactions these stationary points play no role in the reaction kinetics; however, in abstraction reactions, for the correct calculation of the high pressure limit rate constants it is necessary to evaluate the tunneling coefficient of the second elementary step, *i.e.*, starting from the PRC. Whether they are relevant or not for the kinetics, the PRCs are points in each reaction coordinate that should be considered.

In Fig. 1, all the PRCs relevant for the main reaction channels, calculated at M05-2X/6-311++G(d,p), are shown. The main distances, in Å, and the energies, relative to reactants, in terms of enthalpy and Gibbs free energies are also reported in kcal mol<sup>-1</sup>. The abstraction channels PRCs are very well known, they were first proposed in ref. 27, and they consist of a hydrogen-bonded complex between the carbonyl O and the hydrogen atom of the OH radical. It is important to notice that the H bond distance decreases and the stability increases from acrolein to crotonaldehyde.

The OH addition complexes however, which were proposed for the first time in ref. 10, are not, in fact, hydrogen-bonded, but van der Waals complexes. This is surprising, because in reactions of OH radicals with unsaturated compounds, the formation of unconventional hydrogen bonds is quite common, as was previously found with alkenes,<sup>30</sup> dienes,<sup>31</sup> and aromatics.<sup>32</sup> The addition PRCs obtained in this work are in agreement with the ones in ref. 10 and are similar to the ones obtained in our group for SH addition to dienes.<sup>33</sup> The unconventional hydrogen bond formation requires partial donation of the  $\pi$  electrons to the electron deficient hydrogen atom of OH. In this respect, the behavior of unsaturated aldehydes can be explained on the basis of the electron withdrawing effect of the carbonyl group, which makes the  $\pi$  electrons less available and, as a result, the corresponding van der Waals complex is more stable. It is assumed that DFT methods are not capable of describing this kind of complex.



**Fig. 1** Molecular graphics of relevant channels pre-reactant complexes calculated at M05-2X/6-311 + G(d,p) level with energies relative to reactants in terms of enthalpy and Gibbs free energies ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) and the distances between the OH radical and the aldehyde, in Å.

However, in the present case, the geometry, and enthalpy of stabilization of the OH + acrolein complex, for addition channels shows that the complex obtained using M05-2X is more stable than the one obtained in ref. 10 using highly correlated wave function methods. In any case, the accurate description of these complexes has no consequences for the mechanism and, therefore, for the conclusions of this work.

An important feature of all studied PRCs is that they are stable in terms of enthalpies but not in terms of their Gibbs free energy. Therefore, the equilibrium constant favors the reactants, and the reverse reaction is faster than the forward one.

The transition states structures, and the main bond distances in their fully optimized geometries are shown in Fig. 2. In this figure, the main results have been obtained with M05-2X, while corresponding values for MPWB1K calculations are given in parentheses.

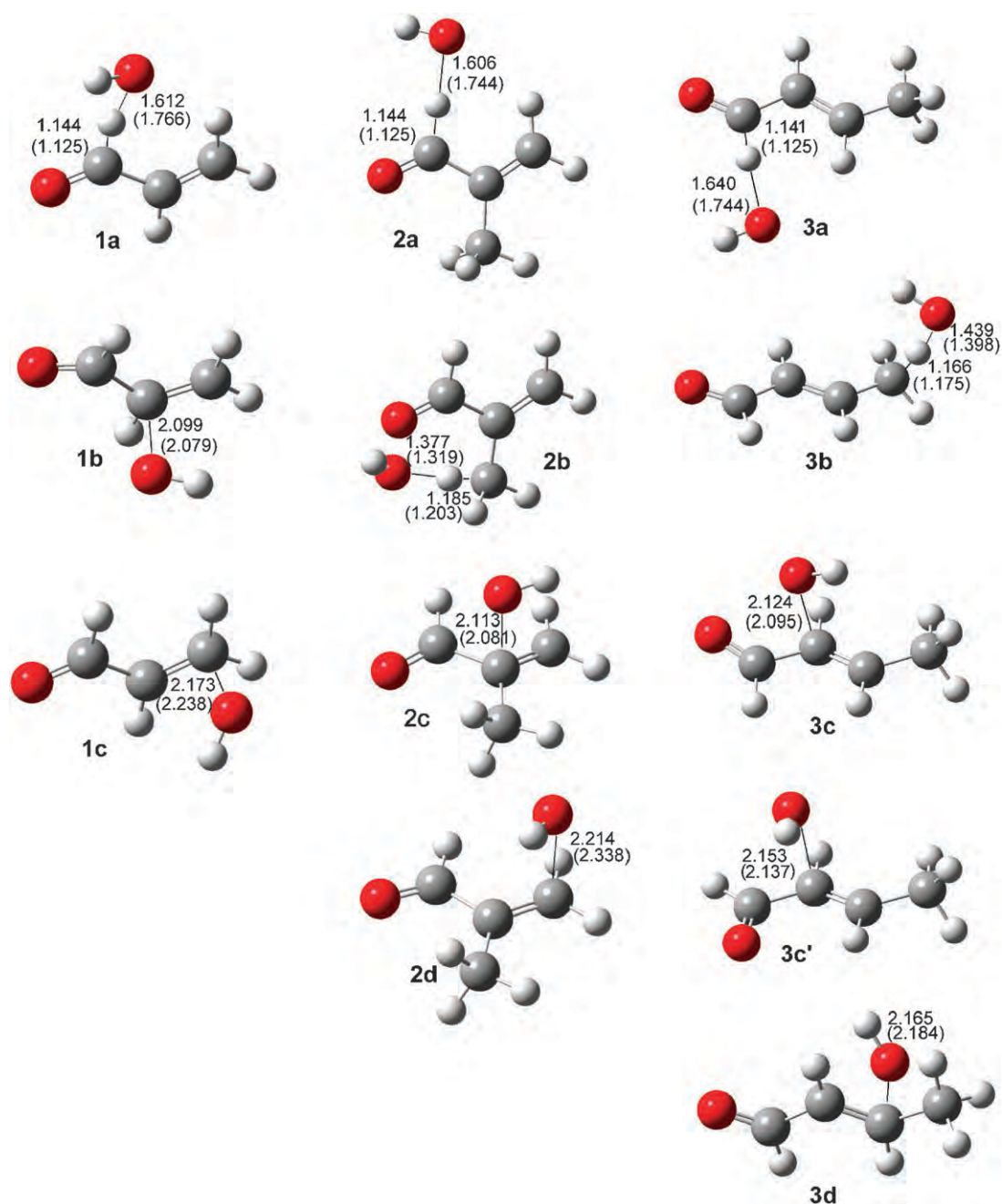
From a methodological point of view, it is important to notice that the differences between bond lengths calculated at both levels are non-negligible. The use of composite methods such as CBS or dual level calculations using CCSD(T) or QCISD(T) energy calculations at these geometries would give different results. This reinforces the importance of geometry and frequency calculations in multiple level calculations and challenges the use of the original implementation of CBS-QB3. This is particularly relevant for kinetic calculations of very fast atmospheric reactions involving OH radicals, because the B3LYP geometries are very different than those shown in Fig. 2. As mentioned above, it is not possible to locate a transition state for the aldehydic hydrogen abstraction using the B3LYP functional. It can be seen that the discrepancies between M05-2X and MPWB1K are larger for aldehydic abstractions than for allylic ones. This supports the idea that divergences are larger for very fast reactions (aldehydic abstractions) than for other H abstractions.

In spite of the fact that the difference in geometries optimized with two DFT methods are not negligible, the

trends are the same, for example the TS corresponding to the  $\beta$  addition is always earlier than the one for the  $\alpha$  addition. The methacrolein and crotonaldehyde addition transition states are also earlier than the corresponding one for acrolein.

For OH additions, in all cases, the transition states of the addition to  $\beta$  carbon atom (1c, 2d, 3d) are earlier than those of the OH addition to  $\alpha$  carbons (1b, 2c, 3c'). There are two factors affecting this behavior: the presence of a carbonyl group that is  $\pi$  conjugated with the double bond, and the influence of a methyl group. The first one favors the attack at the end of the conjugated system, *i.e.*, at the  $\beta$  carbon. In acrolein there is no methyl group, therefore only the first factor influences the site of attack. In methacrolein, the methyl group is in the  $\alpha$  position and it stabilizes the localization of the unpaired electron in the  $\beta$  carbon. Therefore, it favors  $\beta$  attack, *i.e.* the effects of methyl and carbonyl groups are concerted. For this reason, the difference in O...C distances is largest between  $\alpha$  and  $\beta$  addition transition states. For crotonaldehyde, on the other hand, the methyl group favors  $\alpha$  addition, while the carbonyl group favors  $\beta$  addition. For this reason, the difference in O...C distances between both transition states is the smallest. However, even in this case, the  $\beta$  transition state is earlier than the  $\alpha$  one, *i.e.* the influence of the carbonyl group supersedes the influence of the methyl group. This behavior, according to Hammond's postulate, would be consistent with a predominance of  $\beta$  addition in all cases, the latter being less predominant in crotonaldehyde. The influence of the methyl group in H abstraction transition states geometries (1a, 2a, 3a) is less important.

For all channels, we have modeled two transition states corresponding to the *s-trans* and *s-cis* conformations. In all cases except  $\alpha$  addition to crotonaldehyde, the Gibbs free energy of transition states corresponding to the *s-trans* conformation is much lower than for the *s-cis* conformation. For this reason, only one of the *s-cis* transition states of the  $\alpha$  addition to crotonaldehyde (channel 3c') is shown in Fig. 2. It can be seen that this transition state occurs later than the



**Fig. 2** Molecular graphics and bond lengths (in Å) of transition states, geometries shown are at M05-2X level, the corresponding values for MPWB1K calculations are in parentheses.

one corresponding to  $\beta$  addition, but earlier than that of channel 3c.

The variation in enthalpies and Gibbs free energies along the reaction coordinate for the stationary points of all reaction channels studied using MPWB1K and M05-2X levels of theory are reported in Tables 2 and 3, respectively. Qualitatively, the results using both methods are equivalent. A quantitative interpretation of the results is easier using kinetic calculations and will be done later. However, in order to avoid misinterpretations, it is important to mention that kinetic calculations include quasi-thermodynamic data about activation Gibbs free energies through the relationship between the rate

constant and  $\Delta G^\ddagger$  in the TST equation. This statement is not obvious. Indeed, in a recent publication<sup>34</sup> it is mentioned that: “Missing from this body of research is a discussion of how this reaction behaves on the free energy surface”, addressing one of our previous articles on the studied field.<sup>31</sup> It is true that in these articles we did not report the  $\Delta G$  values, and only reaction enthalpies and rate constants of all relevant reaction channels were given. However, the change in  $\Delta H$  for these reactions (which is more than 30 kcal mol<sup>-1</sup>) is large enough to guarantee that the reaction is irreversible at usual atmospheric temperatures, otherwise a non-exponential OH decay would be observed.<sup>15</sup> Therefore, the missing data would not have

**Table 2** Enthalpies of activation ( $\Delta H^\ddagger$ ), enthalpies of reaction ( $\Delta H$ ), Gibbs free energies of activation ( $\Delta G^\ddagger$ ) and Gibbs free energies of reaction ( $\Delta G$ ) (in kcal mol<sup>-1</sup>) at 298.15 K at MPWB1K/6-311++G(d,p) level

Reaction channel	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G$
1a	-2.06	-25.21	5.63	-26.34
1b	0.27	-24.96	8.72	-15.80
1c	-1.94	-33.36	6.04	-24.55
2a	-1.96	-24.49	5.28	-25.70
2b	-0.87	-25.84	8.76	-26.46
2c	-0.67	-24.87	7.98	-14.89
2d	-2.28	-35.79	5.57	-26.49
3a	-1.55	-25.74	5.25	-26.82
3b	1.13	-31.06	9.33	-31.63
3c (3c')	-0.01 (-0.36)	-22.56 (-26.59)	8.24 (7.77)	-13.22 (-17.55)
3d	-2.55	-32.09	6.09	-22.57

**Table 3** Enthalpies of activation ( $\Delta H^\ddagger$ ), enthalpies of reaction ( $\Delta H$ ), Gibbs free energies of activation ( $\Delta G^\ddagger$ ) and Gibbs free energies of reaction (in kcal mol<sup>-1</sup>) ( $\Delta G$ ) at 298.15 K at M05-2X/6-311++G(d,p) level

Reaction Channel	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G$
1a	-2.53	-26.76	5.83	-27.93
1b	-1.26	-27.00	7.83	-17.89
1c	-1.94	-34.47	5.84	-25.87
2a	-2.23	-26.09	6.13	-27.25
2b	-1.35	-28.29	8.43	-28.86
2c	-1.87	-27.68	7.23	-17.48
2d	-3.22	-36.84	5.21	-27.24
3a	-2.76	-27.25	5.59	-28.33
3b	1.23	-33.36	9.69	-33.93
3c (3c')	-1.16 (-2.21)	-26.03 (-28.52)	7.27 (6.28)	-16.92 (-19.39)
3d	-3.56	-34.38	5.41	-24.97

implications in the reaction mechanism. In the present work, all relevant thermodynamic data are reported.

The analysis of the data in Tables 2 and 3 shows that even the less exergonic channels present a reaction  $\Delta G$  about -15 kcal mol<sup>-1</sup> or larger. It has been experimentally found that the reverse rate constant plays an important role on the OH addition to aromatic compounds at temperatures higher than 380 K.<sup>35</sup> The corresponding calculated values for  $\Delta G$  of reaction at 298 K are around -10 kcal mol<sup>-1</sup>,<sup>15</sup> therefore, in the present case, all reactions can be considered to be irreversible even at temperatures higher than the usual atmospheric ones, and the reverse reactions play no role in the reaction mechanism.

The analysis of the influence of thermodynamic data on the reaction mechanism should be based exclusively on the values of  $\Delta G^\ddagger$  for the different channels. According to the data in Tables 2 and 3, the most favored channels for acrolein are 1a and 1c, which have very close  $\Delta G^\ddagger$ , as mentioned above. For methacrolein, the data in Tables 2 and 3 allow us to arrive at very similar conclusions: addition to the  $\beta$  carbon (2d) and the aldehydic abstraction (2a) are the most favored channels. However, there are two important differences: the decrease in  $\Delta G^\ddagger$  from acrolein to methacrolein for the addition channel using both methods is larger (0.5–0.6 kcal mol<sup>-1</sup>, depending on the method) than the corresponding one for the abstraction channel, which decreases by approximately 0.3 kcal mol<sup>-1</sup> at the MPWB1K level and increases by 0.3 kcal mol<sup>-1</sup> at the M05-2X level.

From a practical point of view, the most important conclusion about the branching ratios in the OH + methacrolein reaction is that the difference in  $\Delta G^\ddagger$  between both addition channels is larger than 2 kcal mol<sup>-1</sup>, which means that addition to the  $\beta$  carbon is faster by approximately two orders

of magnitude. Another important conclusion is that the allylic abstraction channel (2b), which was ignored in experimental work, apparently plays no role in the reaction mechanism in spite of the fact that, in the transition state, a hydrogen bond-like interaction between the H of the OH and the carbonyl oxygen can be observed.

Let us perform a similar  $\Delta G^\ddagger$  analysis of the different channels in the crotonaldehyde + OH reaction. The study of this reaction is most important because the uncertainties in the addition and abstraction partial rate constants, and therefore in the branching ratios, are larger than for previously analyzed unsaturated aldehydes. The calculations using both methods show that the abstraction channel is slightly favored over addition to the  $\beta$  carbon, and the difference  $\Delta G^\ddagger$  between  $\alpha$  and  $\beta$  addition is smaller than between the corresponding ones in acrolein and methacrolein. For this particular case, the Gibbs free energy and enthalpy barriers are lower for the *s-cis* conformation (shown in parentheses in Tables 2 and 3), and therefore this channel cannot be neglected. However, the difference between the  $\alpha$  and  $\beta$  addition  $\Delta G^\ddagger$  is large enough to expect a predominance of the  $\beta$  addition channel. The allylic abstraction has a large  $\Delta G^\ddagger$ , even larger than in methacrolein, and thus it certainly plays no role. The difference in  $\Delta G^\ddagger$  between channels 2b and 3b can be attributed to the absence of a hydrogen bond-like interaction in the latter.

### Kinetics and branching ratios

We have reported the thermodynamics calculations of the reaction channels using two different methodologies that reproduce the experimental data for acrolein, to show that

they agree in the description of the other two unsaturated aldehydes. However, the method that best describes the overall reaction kinetics for all studied reactions is M05-2X. For this reason the reported kinetic calculations are performed with this method.

According to the Gibbs free energy profiles shown in Table 3, the channels that contribute significantly to the overall rate constants are 1a and 1c for acrolein; 2a and 2d for methacrolein; and 3a, 3c' and 3d for crotonaldehyde. For simplicity, only these channels were included in the kinetic calculations.

The overall rate coefficients are displayed in Table 4, for comparison purposes, the measured rate constants at 298 K are included too.<sup>1</sup> Considering the complexity of the studied reactions, the agreement between calculated and experimental rate constants is remarkably good. The worst agreement is found for methacrolein, where the calculated rate coefficient is 1.75 larger than the measured one, which corresponds to an error smaller than 0.4 kcal mol<sup>-1</sup> in the apparent  $\Delta G^\ddagger$ . Moreover, calculated rate coefficients are systematically larger than the calculated ones, showing an excellent trend. Since the rate constants are well known,<sup>1,7,36-38</sup> the conclusion that can be drawn from Table 4 is that M05-2X gives excellent kinetics results and that the modeled mechanism is adequate.

The experimentally observed negative activation energies are consistent with the calculated apparent negative enthalpies of activation (relative to isolated reactants), rather than with a possible negative temperature dependence of the pre-exponential factor. This is consistent with the proposal of Singleton and Cvetanovic<sup>26</sup> and with our previous results on similar systems.<sup>27,28</sup>

It is important to compare our results with previous results obtained using a highly correlated method and a large basis set, RQCISD(T)/aug-cc-pVTZ//UQCISD/aug-cc-pVDZ.<sup>10</sup> An overall rate coefficient of  $0.77 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> was obtained with this method for the acrolein + OH reaction. This rate coefficient is 2.6× smaller than the experimental one. In our case, at a fraction of the computer time, the calculated rate coefficient is 1.55× larger than the experimental one. In ref. 10, the H abstraction reaction from acetaldehyde was used as a test reaction, and the calculated rate constant was found to be overestimated by a factor of 2.44 with respect to the experimental value. This means that abstraction from acetaldehyde is overestimated whereas abstraction from acrolein is underestimated. Using the M05-2X/6-311++G(d,p) method for the acetaldehyde + OH reaction, a perfectly

**Table 4** Calculated overall rate coefficients ( $k/\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )  $\times 10^{-11}$  for unsaturated aldehydes + OH reactions, within the temperature range 270–330 K, and experimental values at 298 K

T/K	Acrolein	Methacrolein	Crotonaldehyde
270	4.0	6.9	7.6
280	3.6	6.1	6.5
290	3.3	5.4	5.6
298	3.1	4.9	5.1
300	3.0	4.8	5.0
320	2.6	4.0	3.9
330	2.4	3.7	3.6
Exp.	2.0	2.8	3.4

compatible result was obtained, in the sense that our calculated rate constant,  $2.60 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, is 1.63× larger than the experimental one, *i.e.* the rate constant is overestimated by a factor that is similar to the one for the acrolein + OH rate coefficient. Thus, our results are not only closer to experimental values, but the errors are also systematic.

From the data in Tables 2 and 3 it can be seen that, for acrolein and methacrolein, the activation free energy,  $\Delta G^\ddagger$ , of the  $\alpha$  channels is large enough to assume that these channels do not compete with the  $\beta$  ones. Therefore, the “speculations” (as the authors call them) in ref. 1 are in excellent agreement with the calculated data. Moreover, for both aldehydes, addition to the  $\alpha$  carbon atom indeed represents less than 20% of the total addition, since, in fact, it is found to be negligible.

Table 5 shows the calculated branching ratios for all important reaction channels. In the case of acrolein and methacrolein, the finding that the addition to  $\alpha$  carbon plays no role allows us to compare the experimental total addition directly with our calculated  $\beta$  addition. For crotonaldehyde, however, the situation is more complicated, and for this reason we have tabulated the  $\alpha$  and  $\beta$  branching ratios; their sum is then directly comparable with the addition experimental branching ratios.<sup>1</sup>

The first conclusion that can be drawn from Table 5 is that the calculated addition branching ratios are overestimated. However, there is a good semi-quantitative agreement.

However, the most important result from Table 5 is that, in the case of crotonaldehyde, addition to the  $\alpha$  carbon plays a significant role, as proposed in ref. 1. According to our results, the *s-trans* form of crotonaldehyde plays no role in this reaction channel. The cause of this unexpected behavior is the unusual reactivity of the *s-cis* form, due to the relatively low  $\Delta G^\ddagger$  of the *s-cis* transition state, which is stabilized by the interaction of the OH hydrogen atom with the carbonyl oxygen atom. In the products, a hydrogen bond is formed and therefore the reaction is more exothermic and exergonic.

It is important to notice that the branching ratios do not depend strongly on temperature, which means that the rate constants for the different channels have approximately the same slope. This is important from a practical point of view, since the experimental branching ratios were measured only at ambient temperature. In the case of acrolein there is no change within the temperature range 270–330 K. For methacrolein and crotonaldehyde the changes are 4 and 3%, respectively.

**Table 5** Calculated branching ratios ( $I$ ) within the temperature range 270–330 K, and comparison with experimental data at 298 K

T/K	Acrolein		Methacrolein		Crotonaldehyde			
	$\Gamma_{1a}$	$\Gamma_{1c}$	$\Gamma_{2a}$	$\Gamma_{2d}$	$\Gamma_{3a}$	$\Gamma_{3c}$	$\Gamma_{3d}$	$\Gamma_{3c+3d}$
270	57	43	19	81	35	10	55	65
280	57	43	20	80	34	11	55	66
290	57	43	20	80	33	12	55	67
298	57	43	21	79	33	13	54	67
300	57	43	21	79	33	13	54	67
320	57	43	23	77	32	15	53	68
330	57	43	23	77	32	15	53	68
Exp	$68 \pm 5$	$32 \pm 5$	$45 \pm 5$	$55 \pm 5$	$50 \pm 15$	$\approx 20$	$\approx 30$	$50 \pm 15$

## Conclusions

The functionals MPWB1K, and especially M05-2X, give excellent descriptions of the reaction profiles and kinetics for the studied systems. Comparisons with other methods definitely favor these functionals. Particularly for M05-2X, it was found that the quality of the results do not significantly depend on the basis set used, provided that triple-Z + diffuse functions or larger basis sets are used. It constitutes an excellent alternative for kinetic studies, especially for large systems and for small systems in which spin contamination is important. This was confirmed for OH addition to C=C double bond and aldehydic abstraction.

The reaction mechanism for acrolein and methacrolein with the OH radical consists of two complex and parallel reactions, corresponding to addition to the  $\beta$  carbon atom and aldehydic hydrogen abstraction. Both present a negative dependence on temperature, meaning that the reaction rate constant decreases as temperature increases. Addition to the  $\alpha$  carbon plays no significant role at atmospheric temperatures; the same applies to the allylic hydrogen abstraction in methacrolein.

The mechanism of the reaction of crotonaldehyde with the OH radical, however, consists of three complex and parallel reactions. In addition to the two paths described for acrolein and methacrolein, it was confirmed that addition to the  $\alpha$  carbon in crotonaldehyde plays an important role in the reaction of this unsaturated aldehyde. The cause was found in the high reactivity of the  $\alpha$  carbon in the *s-cis* form of crotonaldehyde, which is possible due to the relatively low barrier for interconversion between the *s-trans* and *s-cis* forms. The mechanism of this channel consists of three steps: the interconversion from the *s-trans* conformation to the less stable *s-cis* form, the reversible formation of a PRC, and, finally, the irreversible formation, at atmospheric temperatures, of the OH addition adduct.

The negative activation energies are consistent with apparent negative enthalpies of activation (relative to isolated reactants) rather than negative dependence with temperature of the pre-exponential factor.

The branching ratios at normal atmospheric temperatures are almost independent of the temperature. The maximum variation is 4% for methacrolein in the temperature range 270–330 K.

## Acknowledgements

The authors would like to thank Dr John J. Orlando, Dr Annia Galano and Dr Annik Vivier-Bunge for helpful discussions and Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) at Universidad Nacional Autónoma de México. This work was partially supported by a grant from the DGAPA UNAM (PAPIIT-IN203808).

## References

- 1 J. J. Orlando and G. S. Tyndall, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 12252.
- 2 E. C. Tuazon, A. Alvarado, S. M. Aschmann, R. Atkinson and J. Arey, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 3586.

- 3 X. Liu, H. E. Jeffries and K. G. Sexton, *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 3005.
- 4 E. C. Tuazon and R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1990, **22**, 1221.
- 5 E. C. Tuazon and R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1990, **22**, 591.
- 6 J. J. Orlando, G. S. Tyndall and S. E. Paulson, *Geophys. Res. Lett.*, 1999, **26**, 2191.
- 7 I. Magneron, R. Thevenet, A. Mellouki, G. Le Bras, G. K. Moortgat and K. Wirtz, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2526.
- 8 P. W. Seakins, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 2007, **103**, 173.
- 9 (a) N. I. Butkovskaya, A. Kukui and G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 1160; (b) N. I. Butkovskaya and D. W. Setser, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 6921; (c) N. I. Butkovskaya, A. Kukui, N. Pouvesle and G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 7021.
- 10 Santiago Olivella and Albert Sole, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 941.
- 11 A. Galano and J. Raúl Alvarez-Idaboy, *Atmospheric Reactions of Oxygenated Compounds + OH Radicals: Role of Hydrogen-Bonded Intermediates and Transition States. In Advances in Quantum Chemistry, in Applications of Quantum Chemistry to the Atmosphere*, ed. M. E. Goodsite and M. S. Johnson, Elsevier, Amsterdam, 2008, vol. 55, p. 245, ch. 12.
- 12 See for example: (a) A. Galano, J. Raúl Alvarez-Idaboy, M. E. Ruiz-Santoyo and A. Vivier-Bunge, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 169; (b) M. Ochando-Pardo, I. Nebot-Gil, A. Gonzalez-Lafont and J. M. Lluch, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 5117; (c) A. Galano and J. Raúl Alvarez-Idaboy, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 322; (d) A. Galano, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**(23), 5086; (e) A. Galano, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 9153; (f) A. González-Lafont, J. M. Lluch, A. Varela-Alvarez and J. A. Sordo, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 328.
- 13 M. Szorfi, C. Fittschen, I. G. Csizmadia and B. Viskolcz, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, **2**, 1575.
- 14 E. E. Greenwald, S. W. North, Y. Georgievskii and S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 5582.
- 15 V. H. Uc, J. Raúl Alvarez-Idaboy, A. Galano and A. Vivier-Bunge, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 7608.
- 16 Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 6908.
- 17 Y. Zhao, N. E. Schultz and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, **2**, 364.
- 18 A. Galano, L. G. Ruiz-Suárez and A. Vivier-Bunge, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, **121**, 219.
- 19 J. Raul Alvarez-Idaboy, L. Reyes and N. Mora-Diez, *Org. Biomol. Chem.*, 2007, **5**, 3682.
- 20 A. Galano, J. Raúl Alvarez-Idaboy and M. E. Ruiz-Santoyo, *ChemPhysChem*, 2004, **5**, 1379.
- 21 M. T. Baeza-Romero, D. R. Glowacki, M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, A. R. Rickard and P. W. Seakins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4114.
- 22 M. Gruber-Stadler, M. Mühlhäuser, S. R. Sellevåg and C. J. Nielsen, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 9.
- 23 J. Zhao and R. Zhang, *Theoretical Investigation of Atmospheric Oxidation of Biogenic Hydrocarbons: A Critical Review. In Advances in Quantum Chemistry, in Applications of Quantum Chemistry to the Atmosphere*, ed. M. E. Goodsite and M. S. Johnson, Elsevier, Amsterdam, 2008, vol. 55, p. 177, ch. 10.
- 24 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *GAUSSIAN 03 (Revision E.01)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

- 
- 25 S. Zhang and T. N. Truong, VKLab version 1.0, University of Utah, 2001.
- 26 D. L. Singleton and R. J. Cvetanovic, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 6812.
- 27 J. Raúl Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez and A. Vivier-Bunge, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3715.
- 28 J. Raúl Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, R. J. Boyd and A. Vivier-Bunge, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 2018.
- 29 (a) N. Mora-Diez, J. Raúl Alvarez-Idaboy and R. J. Boyd, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 9034; (b) J. R. Alvarez-Idaboy, A. Cruz-Torres, A. Galano and M. E. Ruiz-Santoyo, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2740.
- 30 J. Raúl Alvarez-Idaboy, I. Diaz-Acosta and A. Vivier-Bunge, *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**, 811.
- 31 (a) M. Francisco-Márquez, J. Raúl Alvarez-Idaboy, A. Galano and A. Vivier-Bunge, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1392; (b) M. Francisco-Márquez, J. Raúl Alvarez-Idaboy, A. Galano and A. Vivier-Bunge, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 2237.
- 32 V. H. Uc, I. García-Cruz, A. Hernández-Laguna and A. Vivier-Bunge, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 7847.
- 33 M. Francisco-Márquez, J. Raúl Alvarez-Idaboy, A. Galano and A. Vivier-Bunge, *Chem. Phys.*, 2008, **344**(3), 273.
- 34 M. A. Allodi, K. N. Kirschner and G. C. Shields, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 7064.
- 35 (a) R. A. Perry, R. Atkinson and J. N. Pitts, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 296; (b) F. P. Tully, A. R. Ravishankara, R. L. Thompson, J. M. Nicovlch, R. C. Shah, N. M. Kreutter and P. H. Wine, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 2262.
- 36 R. Atkinson, *Chem. Rev.*, 1986, **86**, 69.
- 37 R. Atkinson, S. M. Aschmann and J. N. Pitts, Jr, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1983, **15**, 75.
- 38 B. Chuong and P. S. Stevens, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 2185.