



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN NEGATIVA EN LA ADICIÓN DEL RADICAL OH
A ALQUENOS.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Romina Castañeda Arriaga



TUTOR: Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy

AÑO: 2011



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.

Agradecimientos:

Al Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy por la dirección de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química y al Posgrado en Ciencias Químicas.

Al CONACYT por el apoyo económico para realizar este trabajo (beca 227093).

A DGSCA de la UNAM por el tiempo de supercómputo.

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

Lugar donde se realizó el trabajo de tesis:

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

Este trabajo se presentó en:

- IX Reunión de Fisicoquímica Teórica. Pachuca Hidalgo. 2010
- QuimiUNAM 2010. Universidad Nacional Autónoma de México

A mi familia y amigos

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Antecedentes	3
1. La atmósfera terrestre	3
1.1 Características de la atmósfera terrestre	3
1.2 Estratificación de la atmósfera terrestre	4
2. Radicales libres en la atmósfera	6
2.1 Radical hidroxilo	7
2.1.1 Generación del radical hidroxilo en la troposfera	7
3. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)	8
3.1 Alquenos	9
3.1.1 Reacciones de alquenos con el radical hidroxilo	10
3.1.2 Mecanismo para las reacciones de alquenos con el radical hidroxilo	11
3.1.3 Cinética para las reacciones de alquenos con el radical hidroxilo	13
4. Cinética química	17
4.1 Dependencia con la temperatura de las reacciones troposféricas	18
4.1.1 Ecuación de Arrhenius	18
4.1.2 Teoría de colisión	21
4.1.3 Teoría del estado de transición	23
Capítulo 3. Metodología computacional	26
Capítulo 4. Resultados y discusión	29
1. Optimización de geometría y cálculo de frecuencias	29
2. Diferencias de energía	39
3. Constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius	49
Capítulo 5. Conclusiones	61
Referencias	62

CAPÍTULO

1

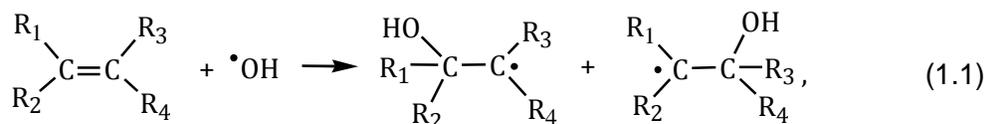
INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la preocupación por parte de la comunidad científica respecto al medio ambiente se deja ver en la gran cantidad de publicaciones en el área de la química ambiental, las cuales han contribuido, en gran medida, en el intento por entender los procesos químicos que impactan y modifican nuestro entorno.

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

En general, se sabe que la principal pérdida troposférica de los compuestos orgánicos volátiles ocurre mediante reacciones de oxidación en fase gas iniciadas por radicales o por fotólisis; el radical hidroxilo inicia la mayoría de estos procesos de oxidación, ya que es la especie oxidante más reactiva en la tropósfera.

En la tropósfera, los alquenos participan en una secuencia de reacciones que desencadenan la formación de aldehídos de alta toxicidad, así mismo alteran el equilibrio que existe entre la relación de óxidos de nitrógeno y producen, indirectamente, ozono¹. Dentro de esta zona atmosférica, la principal reacción que los alquenos llevan a cabo es la adición del radical hidroxilo al doble enlace:



donde R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser diferentes sustituyentes, y la adición del radical puede darse sobre cualquiera de los átomos de carbono que forman el doble enlace.

Ésta y otras reacciones atmosféricas se caracterizan por tener energías de activación negativas, es decir, la energía del estado de transición es menor a la de los reactivos aislados. Por tanto, la constante de velocidad disminuye al aumentar la temperatura. Han sido varias las hipótesis propuestas para explicar este fenómeno. Así mismo, diversos trabajos experimentales se realizaron con el propósito de determinar el mecanismo que llevan a cabo estas reacciones, así como de la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura.

Las constantes de velocidad para la adición del OH de una gran variedad de alquenos fueron medidas². Por otro lado, diversos trabajos teóricos calcularon las constantes de velocidad para estas reacciones sobre eteno^{3,4,5}, propeno^{6,7} y haloetenos^{5,8}. El hecho de que muchos datos experimentales se encuentran disponibles resulta ideal para la realización de estos trabajos teóricos.

Al comparar los valores experimentales de los parámetros de Arrhenius para la reacción 1.1 con los parámetros determinados para una reacción con un mismo mecanismo de reacción, se observan diferencias en la tendencia seguida al aumentar el número de sustituyentes. Esto y la accesibilidad a los valores experimentales para las constantes de velocidad nos llevaron a la realización de un estudio teórico de la reacción 1.1. Para esto es necesario hacer una optimización de geometría y cálculo de frecuencias de las principales estructuras involucradas en el mecanismo de reacción; determinar sus perfiles de reacción a partir de las energías de estas estructuras y; finalmente, calcular los valores de las constantes de velocidad, de las energías de activación y de los factores preexponenciales para cada reacción de adición. Todo esto con el método mecánico-cuántico que mejor reproduzca los valores experimentales.

CAPÍTULO

2

ANTECEDENTES

1. La atmósfera terrestre

1.1 Características de la atmósfera terrestre

La atmósfera terrestre es la parte gaseosa de la Tierra. Ésta tiene como principal función actuar como una capa protectora de las radiaciones solares, amortiguando las variaciones de temperatura y protegiendo a la Tierra de las radiaciones nocivas del sol. Sin ella, las temperaturas serían altísimas durante el día y muy bajas en la noche.

Actualmente, los seres vivos desempeñan un papel fundamental en el funcionamiento de la atmósfera. Ésta representa el recurso de CO_2 para las plantas y otros organismos fotosintéticos, quienes devuelven O_2 a la atmósfera. Así también, de O_2 para la respiración de los animales y la quema de bosques o combustibles fósiles, procesos que a su vez devuelven CO_2 a la atmósfera. Además, la atmósfera provee el nitrógeno que las bacterias nitrificantes y plantas productoras de amoníaco usan para producir moléculas nitrogenadas esenciales para la vida y es una parte básica del ciclo hidrológico. Es decir, la atmósfera engloba dos de los tres elementos esenciales para la vida: nitrógeno y oxígeno.

Desafortunadamente, también ha sido utilizada como un depósito de sustancias que dañan la vegetación, afectan la salud humana y alteran las características de la misma atmósfera.

La composición actual de la atmósfera es debida a la actividad de la biósfera, controla el clima y el ambiente en el que vivimos. Los principales gases que componen la atmósfera son el nitrógeno, el oxígeno, argón y dióxido de carbono. En menor proporción se encuentran el vapor de agua, gases nobles, el ozono y diferentes óxidos de nitrógeno y de azufre (Tabla 2.1)

Tabla 2.1 Composición química de la atmósfera terrestre

Componentes mayores	
N ₂ , 78.08 %	O ₂ , 20.95 %
Componentes menores	
Ar, 0.934 %	CO ₂ , 0.035 %
Ne, 1.818 x 10 ⁻³ %	He, 5.24 x 10 ⁻⁴ %
CH ₄ , 1.65 x 10 ⁻⁴ %	Kr, 1.14 x 10 ⁻⁴ %
H ₂ , 6 x 10 ⁻⁵ %	N ₂ O, 3.3 x 10 ⁻⁵ %
Xe, 8.7 x 10 ⁻⁶ %	H ₂ O, variable
O ₃ , 10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶ %	NO + NO ₂ , 10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁸ %
NH ₃ , 10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁸ %	SO ₂ , 10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁹ %

Los componentes de la atmósfera se encuentran concentrados cerca de la superficie, comprimidos por la atracción de la gravedad, y conforme aumenta la altura la densidad de la atmósfera disminuye con gran rapidez. En los 5.5 kilómetros más cercanos a la superficie terrestre se encuentra la mitad de la masa total, y antes de los 15 kilómetros de altura está el 95% de toda la materia atmosférica.

1.2 Estratificación de la atmósfera terrestre

En la Figura 2.1 se presentan las variaciones con la altura de la temperatura y de la presión. Estas variaciones se explican, en parte, si se divide a la atmósfera en varias capas (estratos). Para hacer esta división en capas se han propuesto diversas clasificaciones, atendiendo a las variaciones con la altura de propiedades como presión, composición, propiedades eléctricas o magnéticas, entre otras, aunque una de las más antiguas y que se adapta mejor a los estudios de contaminación es la basada en el perfil temperatura-altura⁹. Como se puede observar en la Figura 2.1, en la primera capa, *troposfera*, (de unos 15 km de espesor), la temperatura disminuye con la altura de forma aproximadamente lineal con un valor medio (gradiente vertical, normal de temperatura) de 6.4°C/km. Acaba la troposfera en la *tropopausa*, punto donde se produce una inversión de temperatura, que es frontera con la siguiente zona, la *estratosfera*. Ésta se extiende desde los 15 km hasta los 50 km y donde la temperatura crece lentamente al principio y después con mayor pendiente hasta llegar a otro punto de inversión, la *estratopausa*. Por encima de ésta se extiende la *mesosfera*, entre los 50 y 80 km, con un

cambio en la temperatura entre unos 0°C y los -80°C, punto en que se produce una tercera inversión y que es el inicio de la *termósfera*. Aunque la atmósfera se extiende hasta unos 2000 km, a altitudes superiores a los 150 km la cantidad de moléculas por unidad de volumen es tan ínfima que el concepto de temperatura apenas tiene ya significado.

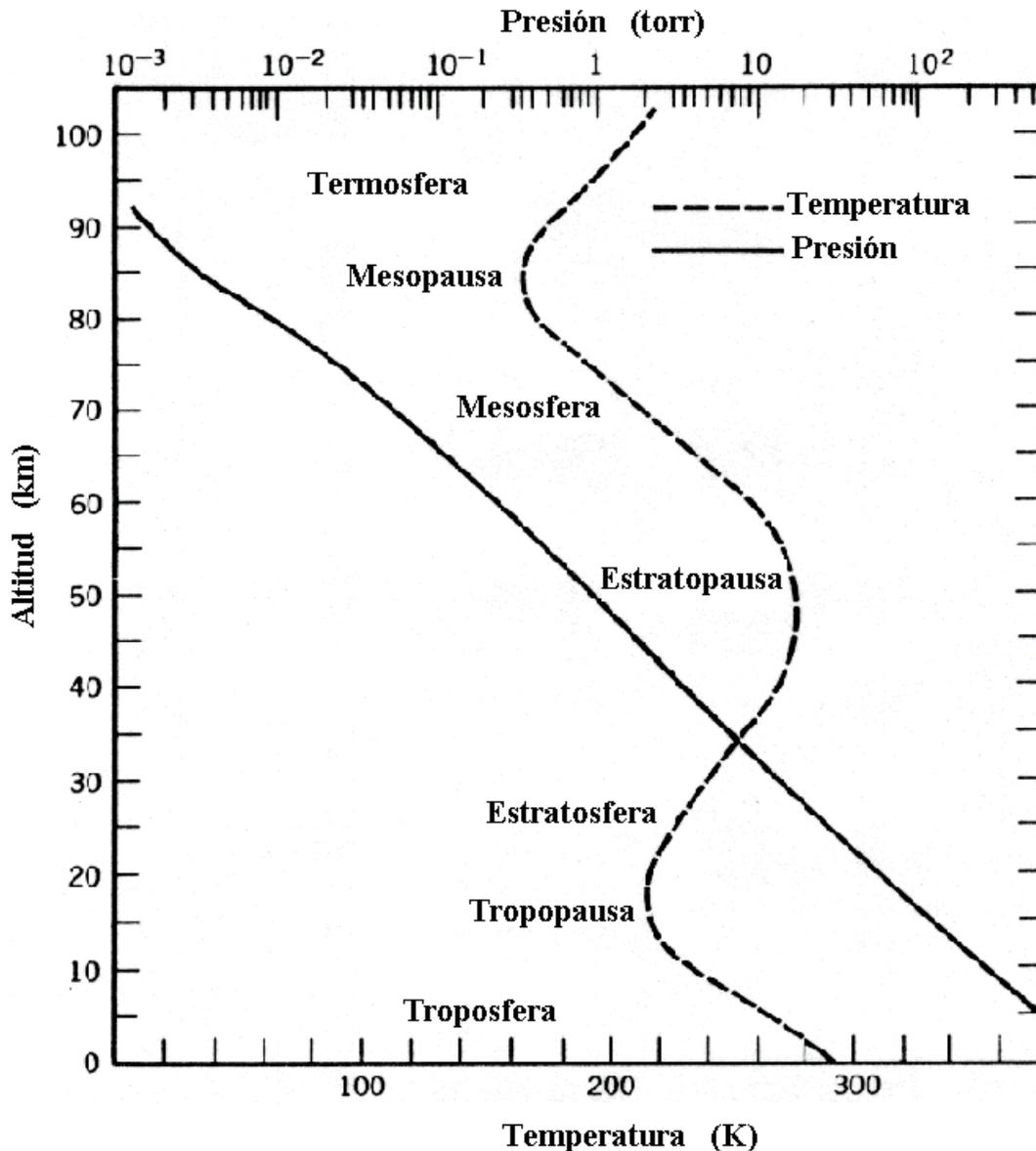


Figura 2.1. Estratificación de la atmósfera. Variación de la temperatura y presión con la altitud¹.

La temperatura generalmente disminuye a mayores altitudes (excepto en presencia de inversiones). Esto es debido al fuerte efecto de calentamiento en la superficie por la absorción de la radiación. Ya que el aire caliente se eleva, las especies emitidas en la superficie de la Tierra pueden elevarse a la tropopausa, en unos pocos días, dependiendo de las condiciones

meteorológicas. Esencialmente todo el vapor de agua, nubes y precipitación son encontradas en la troposfera la cual provee un importante mecanismo para el arrastre de los contaminantes de la atmósfera. La razón para el incremento de la temperatura en la estratosfera es una serie de reacciones fotoquímicas que involucran ozono y oxígeno molecular, las cuales se denominan ciclo de Chapman y son:



El ozono estratosférico es esencial para la vida en la Tierra porque absorbe luz de $\lambda = 290$ nm. Como resultado, la luz del sol llega a la troposfera con longitudes de onda mayores a 290 nm, así las moléculas que absorben radiación con estos valores de longitud de onda pueden someterse a la fotodisociación y otros procesos fotoquímicos primarios.

En la mesosfera, la temperatura vuelve a disminuir con la altura debido a la disminución de la concentración de O_3 con la altitud. Alrededor de los 85 km la temperatura comienza a elevarse de nuevo por el incremento de la radiación solar de $\lambda < 200$ nm por el O_2 y el N_2 así como también por especies atómicas.

2. Radicales libres en la atmósfera

Se sabe que los radicales libres son la fuerza impulsora para la mayoría de los procesos químicos en la atmósfera. Desde los primeros trabajos de Weinstock¹⁰ y Levy¹¹, familias de radicales del tipo $\text{HO}_x\cdot$ ($\cdot\text{OH}$ y $\text{HO}_2\cdot$) y $\text{RO}_x\cdot$ ($\text{HO}_2\cdot$ y $\text{RO}_2\cdot$ donde R denota algún grupo orgánico, como el CH_3 o el CH_3CO) formados fotoquímicamente juegan un papel muy importante en la química troposférica. Por ejemplo, los radicales $\cdot\text{OH}$ inician la degradación de muchos contaminantes en el aire y los radicales $\text{RO}_x\cdot$ catalizan la formación de ozono en la troposfera¹². Además, algunas investigaciones indican una posible influencia de muchos otros radicales incluyendo el radical nitrato y los óxidos de halógeno¹³. En particular, reacciones del $\text{NO}_3\cdot$ pueden ser parte de un importante descenso de especies orgánicas, predominantemente en la noche¹⁴. Productos de estas reacciones de $\text{NO}_3\cdot$ con especies orgánicas pueden ser una fuente de radicales hidroperoxilo (como $\text{HO}_2\cdot$ o $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$) e incluso radicales $\cdot\text{OH}$ ^{15,16}.

2.1. Radical hidroxilo

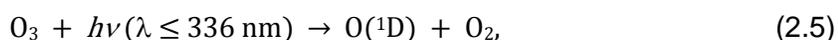
La atmósfera, regularmente, recibe aportaciones de gases parcialmente oxidados como monóxido de carbono (CO) y dióxido de azufre (SO₂) que provienen de fuentes tanto biogénicas como antropogénicas. De la misma forma, recibe una gran cantidad de gases que son simples compuestos binarios de hidrógeno, como el amoniaco.

Aunque la mayor parte de los gases se oxida gradualmente en el aire, ninguno de ellos reacciona directamente con el oxígeno diatómico. En su lugar, la mayoría de las reacciones de estos compuestos empiezan cuando son atacados por el radical hidroxilo, OH, incluso cuando la concentración de esta especie en el aire sea sumamente pequeña.

El radical hidroxilo juega un papel central en la química troposférica por la “limpieza” de la mayor parte de los gases emitidos por procesos terrestres y por actividades humanas. Este estado estable se mantiene por un conjunto de reacciones rápidas a través de radicales libres, las cuales comprenden el rápido balance fotoquímico de la troposfera y definen así la capacidad de oxidación de la troposfera¹⁷.

2.1.1 Generación del radical hidroxilo en la troposfera

El mejor recurso de OH es la fotólisis de ozono, O₃, a oxígeno excitado electrónicamente, O(¹D), seguido de su reacción con vapor de agua:



La importancia relativa de (2.6) decrece a grandes altitudes debido a la disminución en el vapor de agua.

En la mayoría de los casos, el radical hidroxilo es más reactivo comparado con los hidruros de carbono, nitrógeno y azufre y, con respecto a muchas moléculas que contienen enlaces múltiples, como el dióxido de azufre y el monóxido de carbono. Sin la presencia del radical OH y la reactividad relativa de la especie OOH, muchos de los gases presentes en la troposfera no serían eliminados tan eficientemente, ni tampoco los gases contaminantes, como los hidrocarburos no quemados emitidos de los vehículos. De hecho, al OH se le conoce como “la aspiradora troposférica”.

Otras formas por la que se obtiene el radical OH incluyen la fotólisis del ácido nitroso gaseoso (HONO) y del peróxido de hidrógeno (H₂O₂):



A grandes altitudes, el radical hidroxilo, es producido por la fotólisis del agua:



Adicionalmente, en presencia de concentraciones de NO mayores a 10 ppt el HO₂ puede ser un recurso de radicales OH:



3. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Los COVs son emitidos hacia la atmósfera desde fuentes antropogénicas y biogénicas (el 90% de las emisiones globales de hidrocarburos son emitidas por fuentes terrestres y marinas), e incluso pueden formarse *in situ* en la atmósfera como productos de las transformaciones (*i.e.* oxidaciones) atmosféricas de otros COVs.^{18,19}

A nivel mundial, las emisiones de COVs desde fuentes biogénicas (vegetación principalmente, por lo cual la tasa de emisión desde fuentes biogénicas depende, fundamentalmente, de la temperatura y la intensidad de la luz) son mayores en un factor de ~10 respecto de aquellas provenientes de fuentes antropogénicas. Aunque en áreas urbanas normalmente dominan las emisiones antropogénicas. Mundialmente, se estima que las emisiones de COVs provenientes de la vegetación alcanzan los 1150 Tg por año, mientras que las emisiones de COVs debidas a las actividades humanas se aproximan a los 100 Tg por año.²⁰

En general, los principales COVs emitidos hacia la atmósfera incluyen alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos y compuestos oxigenados y/o halogenados. En particular, las emisiones biogénicas están compuestas principalmente por alquenos (isopreno, monoterpenos y sesquiterpenos) y COVs oxigenados (incluyendo 2-metil-3-buten-2-ol, acetona, metanol, *cis*-3-hexen-1-ol, acetato de *cis*-3-hexilo y alcanfor), mientras que las emisiones antropogénicas constan principalmente de componentes y residuos de gasolinas y

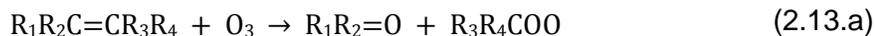
de productos petroquímicos primarios y secundarios, y son consecuencia de la actividad vehicular, de la explotación de recursos naturales, *i.e.* combustibles fósiles, del funcionamiento de basureros públicos y vertederos industriales, y de la operación de instalaciones industriales, refinerías y petroquímicas.²⁵

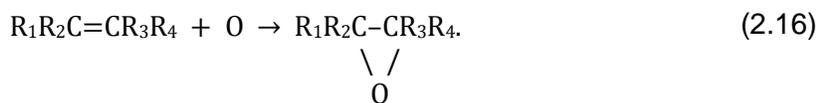
Los compuestos orgánicos volátiles comparten los mismos mecanismos principales de eliminación de la atmósfera, los cuales incluyen lo siguiente:

- Oxidación fotoquímica por radicales hidroxilo en la troposfera.
- Fotólisis en la troposfera y en la estratosfera.
- Deposición y consumo en la superficie de la Tierra.
- Reacción con otras especies reactivas como átomos de cloro, radicales nitrato y ozono.

3.1 Alquenos

Entre los compuestos orgánicos volátiles, existe una gran variedad de alquenos presentes en la atmósfera, siendo la combustión de combustibles fósiles y emisiones biogénicas de las plantas sus principales fuentes. Los alquenos son más reactivos que los alcanos, debido a la presencia de dobles enlaces, por lo que sus tiempos de residencia en la atmósfera son menores, por lo general, de horas; los dobles enlaces sufren reacciones de adición con OH, Cl, NO₃, y O₃, como las siguientes:





3.1.1 Reacciones de alquenos con el radical hidroxilo

Así como para otros compuestos orgánicos, el radical OH es uno de los mejores oxidantes de alquenos. Considerando estas reacciones pueden destacarse varios puntos:

1. Las reacciones son muy rápidas. Para alquenos de mayor masa molecular, los valores de las constantes son aproximadamente igual a los límites controlados por difusión (aproximadamente $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
2. Las constantes de velocidad tiene una dependencia con la presión.
3. Las aparentes energías de activación de Arrhenius son negativas, es decir, las velocidades de reacción decrecen mientras la temperatura incrementa.

Las constantes de velocidad para las reacciones de adición del radical hidroxilo a una gran variedad de alquenos han sido medidas. Algunas de ellas se muestran en la Tabla 2.2 así como su dependencia con la temperatura²¹.

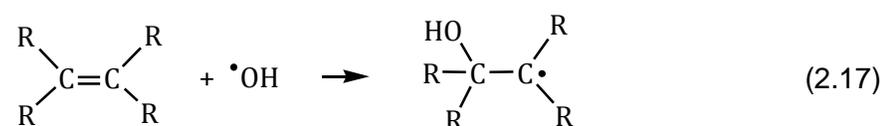
Tabla 2.2. Constantes de velocidad para la reacción alqueno + OH a 298 K y sus dependencias con la temperatura.

Alqueno	$10^{12} k(298 \text{ K}) (\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Dependencia con la temperatura
Eteno	8.54	$2.15 \times 10^{-12} e^{411/T}$
Propeno	26.3	$4.85 \times 10^{-12} e^{504/T}$
1-Buteno	31.4	$6.53 \times 10^{-12} e^{468/T}$
<i>cis</i> -2-Buteno	56.1	$1.09 \times 10^{-12} e^{488/T}$
<i>trans</i> -2-Buteno	63.7	$1.01 \times 10^{-12} e^{549/T}$
2-Metilpropeno	51.4	$9.51 \times 10^{-12} e^{503/T}$
3-Metil-1-buteno	31.8	$5.32 \times 10^{-12} e^{533/T}$
2-Metil-2-buteno	86.9	$1.92 \times 10^{-12} e^{450/T}$
Ciclohexeno	67.4	No disponible
2,3-Dimetil-2-buteno	110	No disponible
Propadieno	9.79	$5.86 \times 10^{-12} e^{153/T}$
1,3-Butadieno	66.8	$1.39 \times 10^{-12} e^{468/T}$
β -Pino	78.2	$2.36 \times 10^{-12} e^{357/T}$

α -Pinoeno	53.2	$1.20 \times 10^{-12} e^{444/T}$
Isopreno		
(2-metil-1,3-butadieno)	101	$2.55 \times 10^{-12} e^{409/T}$
C_2HCl_3	2.36	$5.63 \times 10^{-12} e^{427/T}$
C_2Cl_4	0.17	$9.64 \times 10^{-12} e^{-1209/T}$

3.1.2 Mecanismo para las reacciones de alquenos con el radical hidroxilo

Como es de esperar, al ser el $\cdot OH$ una molécula deficiente de electrones realiza una adición al doble enlace para formar un aducto radical¹:



Este aducto fue observado por primera vez por Niki y colaboradores²² en la reacción del eteno y el propeno usando espectrometría de masas. En la figura 2.2, el espectro de masas se observa cuando varios propenos isotópicamente sustituidos con deuterio reaccionan con los radicales OH u OD. En todos los casos, se observaron los picos correspondientes a los aductos. Los aductos también fueron observados usando espectrometría de masas por Hoyermann y Sievert²³, en 1983, en la reacción de OH con propeno y los isómeros del buteno.

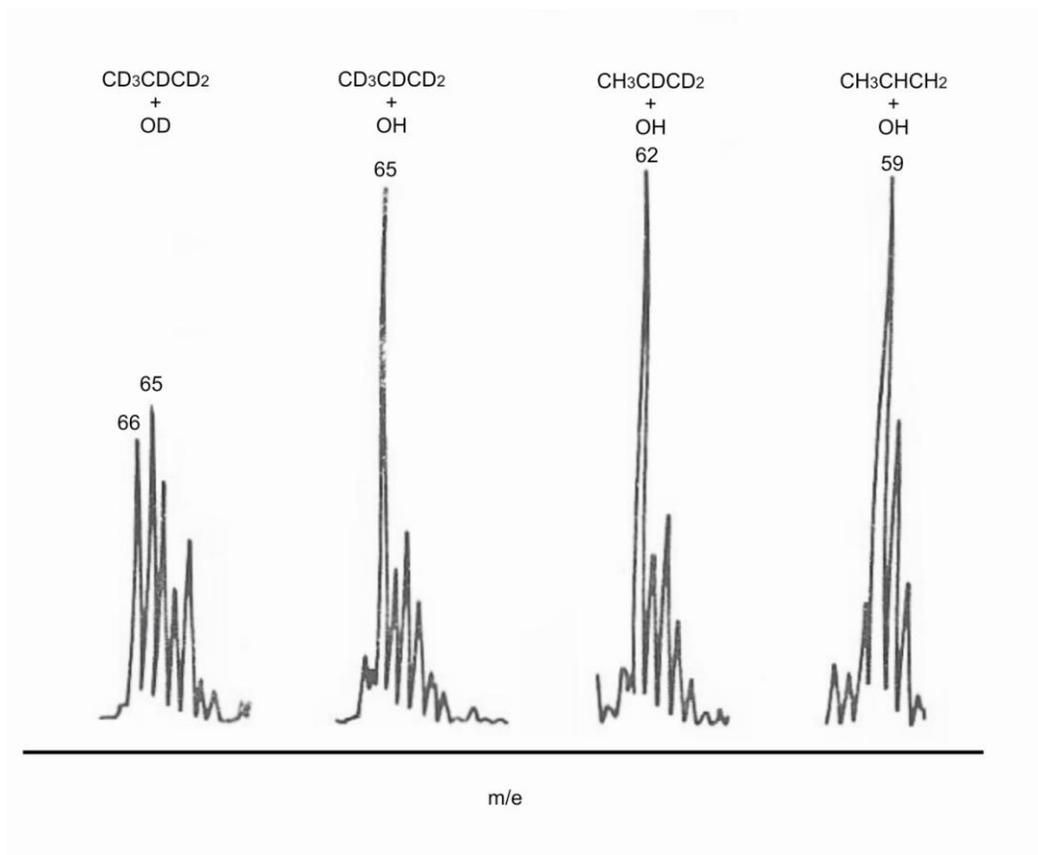
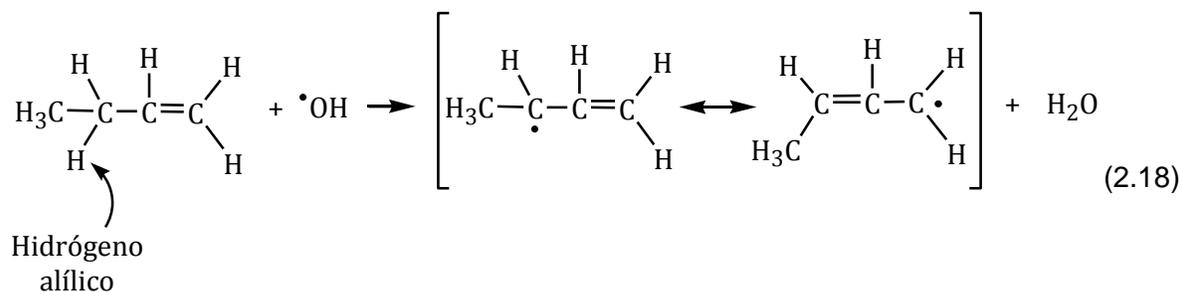


Figura 2.2. Espectro de masas de aductos en la reacción de propeno con el radical hidroxilo²⁹.

La energía de disociación para el enlace alílico C-H es sólo ~ 80 kcal mol⁻¹ comparado con ~ 90 - 100 kcal mol⁻¹ para otros enlaces C-H. Así, para alquenos de cadena larga que contienen enlaces C-H alílicos débiles, secundarios y terciarios, se ha sugerido que la reacción de abstracción de hidrógeno, por el radical hidroxilo, compita con la adición:



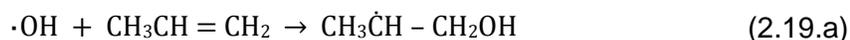
Biermann y colaboradores sugieren, en un estudio hecho a temperatura ambiente y a baja presión, que la reacción con 1-buteno ocurre vía abstracción, por mucho, en un 20%; sin embargo, Hoyermann y Sievert en 1983 y, Atkinson y colaboradores en 1985, sugieren que la abstracción es insignificante, $\leq 10\%$ de la reacción global. Para la reacción con 3-metil-1-

buteno, donde hay un enlace C-H alílico, ~ 5 – 10 % de la reacción procede por la abstracción a 1 atm en aire²⁴. Así la abstracción de hidrógeno puede ser esencialmente ignorada a presiones y temperaturas troposféricas.

Las reacciones entre OH y alqueno provocaron confusión en cuanto a su mecanismo debido a que las reacciones de abstracción y adición dependen mucho de las condiciones experimentales. La adición de OH al alqueno es exotérmica así que el aducto contiene energía en exceso cuando es inicialmente formado. Éste puede descomponerse y formar nuevamente los reactivos, ser estabilizado por colisión con otra molécula o, para alquenos de mayor masa molecular, fragmentarse en especies menores. A bajas presiones ($\ll 1$ Torr), características de algunas técnicas experimentales, la descomposición a reactivos predomina para alquenos e menor masa molecular, así que la reacción de adición no es observada. Las vías de competencia, tales como la abstracción, son entonces relativamente más importantes.

Sin embargo, mientras la presión total es incrementada, la estabilización del aducto excitado incrementa. Por ejemplo, Niki y colaboradores observaron, durante los experimentos mostrados en la figura 2.2, que los picos del aducto OH – alqueno se incrementan mientras la presión total incrementa de 1 a 4 Torr. Así, a presión atmosférica la descomposición del aducto a reactivos es insignificante.

En el caso de alquenos asimétricos, el radical OH puede adicionarse en cada uno de los átomos de carbono que forman el doble enlace. Hay evidencia, como es de esperarse, que éste se adicione preferencialmente al carbono adecuado para formar el radical secundario. Por ejemplo, para la reacción con propeno, Cvetanovic²⁵ (1976), observó que ~65% del aducto formado corresponde a la reacción 2.19.a mientras que el 35% a la reacción 2.19.b:



3.1.3 Cinética para las reacciones de alquenos con el radical hidroxilo

La reacción 2.17 es muy rápida. Mientras para alquenos pequeños la velocidad de reacción se encuentra cerca de un décimo de sus velocidades límites de difusión¹, para alquenos muy sustituidos la velocidad de reacción se acerca mucho a éstas. Se ha observado que la sustitución de un hidrógeno por un grupo metilo en uno de los átomos de carbono del doble

enlace de un alqueno incrementa sustancialmente la velocidad de reacción. Por ejemplo, la velocidad de reacción es tres veces mayor en propeno que en eteno y, dos veces mayor en metilpropeno que en propeno (Tabla 2.3). La sustitución por un grupo etilo o un grupo mayor tiene un efecto mucho menor. También, la posición en la cual el grupo metilo se encuentra sustituido parece ser menos importante, ya que, por ejemplo, en el isobuteno y el *cis*-2-buteno tienen velocidades similares. De esta manera, parece existir una dependencia entre la velocidad de reacción y los efectos electrónicos y polares debido a los sustituyentes, mientras los factores estéricos parecen ser de poca relevancia. La importancia de los factores electrónicos y polares podría estar en que, son éstos los que proveen de estabilidad al estado de transición y a los productos β -hidroxialquilo. En este contexto, en trabajos *ab initio*^{6,7} previos sobre la adición de $\cdot\text{OH}$ a propeno, se encontró que la presencia de grupos metilo sustituyentes, con sus átomos de hidrógeno cargados positivamente, favorecieron, por un efecto dipolo – dipolo, la adición al átomo de carbono central.

Tabla 2.3. Constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius para la reacción alqueno + $\cdot\text{OH}$, a 298 K y una presión total de 760 Torr.

Alqueno	$10^{12} k (\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$	$10^{12} A (\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$	$E_a (\text{kcal/mol})$
Eteno	8.52	1.96	-0.87
Propeno	26.3	4.85	-1.00
Metilpropeno	51.4	9.47	-1.00
<i>cis</i> -2-buteno	56.4	11.0	-0.97
2-metil-2-buteno	86.0	19.2	-0.89
2,3-dimetil-2-buteno	110	---	---
Tricloroeteno	2.36	0.56	-0.85
Tetracloroeteno	0.17	9.64	2.40

Tabla 2.4. Constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius para la reacción alqueno + $\cdot\text{O}$, a 298 K y una presión total de 760 Torr.

Alqueno	$10^{12} k$ (cm^3 $\text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$10^{12} A$ (cm^3 $\text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	E_a (kcal/mol)
Eteno	0.73	10.6	1.59
Propeno	4.00	10.1	0.56
Metilpropeno	16.9	15.9	-0.03
<i>cis</i> -2-buteno	17.6	11.0	-0.28
2-metil-2-buteno	51.0	28.1	-0.40
2,3-dimetil-2-buteno	76.9	24.9	-0.60

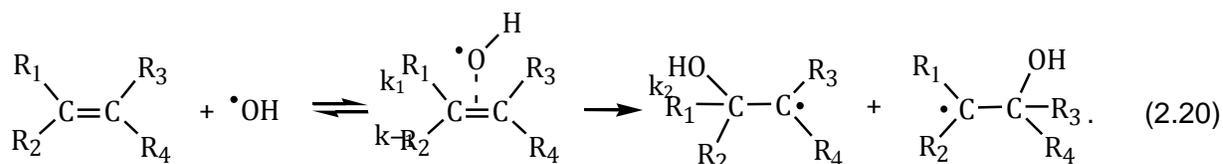
La Tabla 2.3 muestra los parámetros de Arrhenius para la reacción 2.17 para diferentes alquenos, reportados por Atkinson². En esta se puede observar que los valores de los factores preexponenciales se incrementan mientras la constante de velocidad de reacción aumenta y, de igual forma, al incrementar el número de sustituyentes en los átomos de carbono del doble enlace. Estos resultados están en aparente contradicción con el hecho de que los efectos estéricos en un átomo de carbono más sustituido serán mayores. Sin embargo, dado que los alquenos son planos alrededor del doble enlace, podemos suponer que el factor estérico no es muy importante. Por tanto, para explicar el incremento de A podría ser necesario asumir que hay un incremento muy grande en el cambio de entropía global, ΔS , si hacemos la comparación desde los alquenos más pequeños a los más grandes. Lo cual no ocurre. Si esto fuera cierto, los valores de los factores preexponenciales para las reacciones del 1-buteno y 2-buteno deberían ser similares, siendo que este no es el caso.

En la tabla 2.4 se encuentran incluidos los parámetros de Arrhenius para la reacción Alqueno + $\cdot\text{O}(^3\text{P})^{26}$. Tanto para la reacción de alqueno + $\cdot\text{O}$ y para alqueno + $\cdot\text{OH}$ se espera que los valores de los factores preexponenciales sean similares y varíen con la misma tendencia al variar los sustituyentes, y las diferencias se encuentren, esencialmente, en los valores de la energía de activación. Al observar detenidamente la tabla notamos que esto no es lo que ocurre, para la reacción alqueno + $\cdot\text{OH}$ todas las energías de activación están cercanas a -1 kcal/mol y se tienen grandes diferencias para la reacción alqueno + $\cdot\text{O}$. Adicionalmente, en

todos los factores preexponenciales de la reacción alqueno + $\cdot\text{O}$ hay diferencias menores mientras que para la reacción alqueno + $\cdot\text{OH}$ éstas son mayores.

La reacción 2.17 se caracteriza por tener energías de activación negativas, es decir, la velocidad de reacción disminuye al aumentar la temperatura. Si esta reacción fuera elemental, una energía de activación negativa implicaría que la reacción ocurre sin barrera energética, lo que está en contradicción con el hecho que diferentes alquenos tienen diferentes constantes de velocidades de reacción, además, que sustituyentes voluminosos incrementan la velocidad, en lugar de disminuirla.

Los valores negativos en la energía de activación, así como la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, para este tipo de sistemas, han sido descritos en muchos trabajos. Para sistemas a bajas presiones, Mozurkewich y Benson²⁷, usaron la teoría Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) para desarrollar expresiones cuantitativas para calcular las velocidades de reacción en función de la temperatura. El método fue probado en la reacción, en fase gas, del radical hidroxilo con monóxido de carbono. Para sistemas a altas presiones se han hecho varias propuestas¹. Tres de ellas mantienen la idea de tener una reacción elemental y sugieren la modificación del factor preexponencial, en la ecuación de Arrhenius, con un término $T^{-1.5}$. Weber y colaboradores²⁸ al estudiar la dependencia con la temperatura de las reacciones de átomos de oxígeno con 2-penteno, mencionan que el factor preexponencial tendría una dependencia T^n , con n positiva y ligeramente mayores a 1 (1.12 y 1.14 para el cis-2-penteno y trans-2-penteno, respectivamente). Por otra parte Singleton y Cvetanovic²⁹ propusieron un mecanismo de reacción distinto para explicar las energías de activación negativas, el cual consistía en la formación reversible de un complejo prerreactivo seguido de una reacción irreversible que dará origen a los productos:



La constante de reacción y la energía de activación para esta reacción están descritas en las ecuaciones 2.21 y 2.22:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \left(\frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \right) e^{-\frac{E_1 + E_2 - E_{-1}}{RT}}, \quad (2.21)$$

$$E_a = E_{\text{estado de transición}} - E_{\text{reactivos}}. \quad (2.22)$$

Usando métodos de química cuántica es posible calcular energías de estructuras intermedias y estados de transición con un grado de precisión razonable, y así modelar el camino de la reacción. En un estudio de la adición del radical OH al propeno, por Alvarez Idaboy y colaboradores^{6,7}, obtuvo la estabilización del complejo prerreactivo en 4 kcal/mol. Villà y colaboradores⁴ así como Sekusak y colaboradores⁵, publicaron cálculos de la reacción de adición eteno + ·OH con gran exactitud a diferentes niveles. Usando la Teoría del Estado de Transición y la Teoría Variacional del Estado de Transición³⁰ les fue posible calcular k_1 , k_{-1} (constantes de velocidad para el primer paso en la reacción 2.20) y k_2 (constante de velocidad para el segundo paso en la reacción 2.20) para las reacciones elementales individuales y obtener así la constante de velocidad global, k . Álvarez Idaboy y colaboradores³¹ encontraron un coeficiente de correlación de 0.996 al graficar el logaritmo de las constantes de velocidad experimentales, para varios alquenos, en función de energías de activación calculadas. Esto parece implicar que el factor preexponencial para esta serie debería ser aproximadamente constante.

4. Cinética atmosférica

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

La cinética y productos de las reacciones en fase gas de los COVs con radicales OH, radicales NO₃ y O₃, se estudia mediante diferentes métodos experimentales (absolutos y relativos) y técnicas analíticas (PLP-LIP, UV-Vis, FT-IR, CG-MS), que han sido sujetos, a lo largo de la última década, a exhaustivas revisiones y continuas evaluaciones por parte de la NASA y la IUPAC, con objeto de asegurar la confiabilidad de los resultados. De esta manera, se pueden consultar las constantes de velocidad, su dependencia con la temperatura (ecuaciones de Arrhenius, $Ae^{-B/N}$, y de tres parámetros, $AT^n e^{-B/N}$ considerando, por lo general, $n = 2$) y los productos de reacción, de una gran variedad de COVs con diferentes especies oxidantes atmosféricas, lo cual se ha traducido en importantes bases de datos cinéticos, de productos y mecanismos respecto a la química atmosférica de estas especies orgánicas.

4.1 Dependencia con la temperatura de las reacciones troposféricas

4.1.1 Ecuación de Arrhenius

Muchas constantes de velocidad muestran una dependencia con la temperatura las cuales, dentro de un intervalo de temperatura relativamente pequeño, pueden ajustarse empíricamente por la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT}. \quad (2.23)$$

Donde los parámetros característicos de esta ecuación son:

- R = constante de los gases
- T = temperatura en Kelvin
- A = factor preexponencial
- E_a = energía de activación

En la troposfera se encuentra un intervalo de temperatura relativamente pequeño por lo que en una primera aproximación, A es independiente de la temperatura para muchas reacciones, así que, si se realiza la gráfica de $\ln k$ en función de $1/T$ se encuentra una línea recta con pendiente $-E_a/R$ y con una ordenada al origen igual a $\ln A$. Sin embargo, la dependencia con la temperatura de la constante de velocidad, con esta ecuación, es empírica. Cuando el intervalo de temperatura en un experimento es muy grande se observan gráficas de Arrhenius no lineales. Esto es de esperarse cuando las predicciones de las dos teorías cinéticas en común, usadas hoy en día, teoría de colisiones y teoría del estado de transición, son consideradas.

Para muchas reacciones la dependencia de A con la temperatura es pequeña, con respecto a la dependencia que tiene el factor exponencial, por tanto la ecuación 2.23 resulta una buena aproximación, en un limitado intervalo de temperatura. Sin embargo, este no es el caso para algunas reacciones que se llevan a cabo en la troposfera. Por ejemplo, para reacciones en las cuales la energía de activación es cercana a cero, la dependencia con la temperatura de A puede llegar a ser significativa. Por tanto, la ecuación de Arrhenius no es apropiada para este tipo de reacciones, en tanto la expresión:

$$k = BT^n e^{-E_a/RT}, \quad (2.24)$$

es usada frecuentemente, donde B es una constante independiente de la temperatura característica de la reacción y n es un número que se adapta para que los datos tengan un mejor ajuste.

En muchas reacciones la constante de velocidad aumenta mientras la temperatura aumenta, pero existen excepciones. La primera es el caso de las reacciones termoleculares cuya constante de velocidad disminuyen lentamente mientras la temperatura aumenta. Esto puede explicarse cualitativamente con base en el tiempo de vida del complejo bimolecular excitado, formado con dos de los reactivos, con respecto a la descomposición a reactivos que disminuye mientras la temperatura incrementa, así la probabilidad de que este complejo excitado sea estabilizado con un tercer reactivo disminuye al aumentar la temperatura.

Las reacciones termoleculares pueden ser vistas, alterativamente, como una secuencia de reacciones bimoleculares:



De esta forma la constante de velocidad de tercer orden puede expresarse como el producto de tres constantes de velocidad k_X , k_Y y k_Z .

$$k = \frac{k_X k_Z}{k_Y}. \quad (2.27)$$

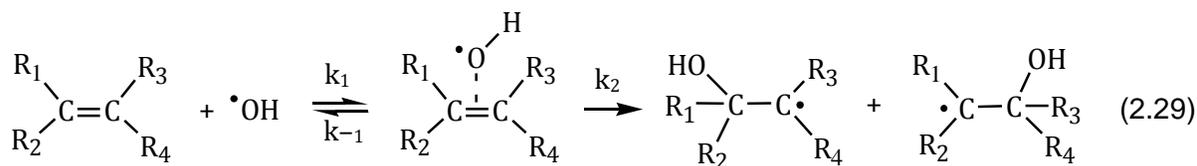
Expresando cada uno de los componentes de las constantes de velocidad en la forma de Arrhenius se tiene la siguiente ecuación:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} = \left(\frac{A_X A_Z}{A_Y} \right) e^{-\frac{E_X + E_Z - E_Y}{RT}}. \quad (2.28)$$

Así, la energía de activación, para la reacción global, es la combinación de las energías de activación para los pasos individuales, $(E_X + E_Z - E_Y)$. Si $E_Y > (E_X + E_Z)$, es decir, si la energía de activación para la descomposición del aducto, C^* , a reactivos es mayor que la suma de, la formación de C^* y la estabilización del aducto para formar D , entonces la energía de activación

efectiva para la reacción termolecular es negativa y la constante de velocidad decrece mientras la temperatura incrementa.

Singleton y Cvetanovic³² propusieron utilizar esta teoría para explicar la energía de activación negativa para la reacción de adición del radical hidroxilo a alquenos y, por tanto, su dependencia con la temperatura. El mecanismo comienza con la formación reversible de un complejo prerreactivo que es formado sin energía de activación, seguido por una segunda reacción para la cual la energía del estado de transición es menor que la energía de los reactivos por separado y además es irreversible:



Si k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad para el primer paso y k_2 la correspondiente para el segundo paso, un análisis utilizando la aproximación del estado estacionario permite que la constante de velocidad global pueda ser escrita de la siguiente forma:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (2.30)$$

Aunque la barrera energética para k_{-1} es aproximadamente del mismo tamaño que para k_2 ,³³ el cambio de entropía es mucho mayor en la reacción reversible que en la formación de los productos. Así, se puede esperar que k_{-1} sea considerablemente mayor que k_2 . Con esta suposición, obtenemos:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \left(\frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \right) e^{-\frac{E_1 + E_2 - E_{-1}}{RT}} \quad (2.31)$$

Ya que E_1 es cero, la energía de activación neta para la reacción global es:

$$E_a = E_2 - E_{-1} = (E_{ET} - E_{CP}) - (E_{CP} - E_R) = E_{ET} - E_R \quad (2.32)$$

donde E_{CP} , E_{ET} y E_R representan la energía del complejo prerreactivo, del estado de transición y de los reactivos respectivamente.

Los complejos prerreactivos o asociaciones moleculares son, en efecto, comunes en muchas reacciones químicas, y esto es debido a las interacciones de largo alcance entre los reactivos.

Estos complejos pueden ser observados en varias representaciones de perfiles de reacción obtenidos mediante la mecánica cuántica, pero normalmente son ignorados porque no son relevantes para los caminos de reacción. Sin embargo, cuando la suma de las energías de los reactivos es muy cercana a la energía del estado de transición, los complejos prerreactivos pueden jugar un papel muy importante si la reacción ocurre a presiones lo suficientemente altas para que estos complejos puedan ser estabilizados por colisiones con otras moléculas.

Benson y colaboradores³⁴ han examinado algunas reacciones elementales en fase gas donde experimentalmente observan energías de activación negativa y/o gráficas de Arrhenius no lineales. Ellos han mostrado que, tanto energías de activación tan negativas como -1.2 a -1.8 kcal mol⁻¹, cerca de 300 K, así como también gráficas de Arrhenius no lineales, pueden explicarse por la formación de un complejo intermediario; también demostraron que para las gráficas de Arrhenius de las reacciones de OH con CO, HNO₃ y HNO₄ consistentes con la formación de cada complejo intermediario.

Dos de las teorías cinéticas comúnmente utilizadas que predicen alguna dependencia con la temperatura de la constante de velocidad son, la Teoría de Colisión y la Teoría del Estado de Transición.

4.1.2. Teoría de Colisión

Esta teoría se basa en el modelo de que las moléculas se comportan como esferas rígidas; durante una colisión de dos especies puede ocurrir una reacción. Para estimar una constante de velocidad para una reacción bimolecular entre los reactivos A y B basada en esta teoría, es necesario primero calcular el número de colisiones que ocurren en una unidad de volumen por segundo (Z_{AB}) cuando las dos especies, A y B, tienen los radios r_A y r_B y se encuentran presentes en concentraciones N_A y N_B , respectivamente. Así, de la teoría cinética del gas se tiene la siguiente expresión:

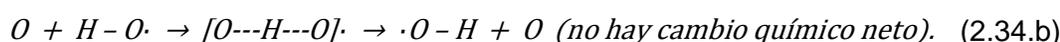
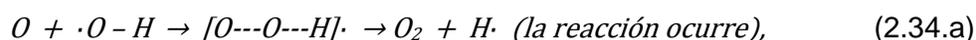
$$Z_{AB} = (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} N_A N_B, \quad (2.33)$$

donde μ es la masa reducida de A y B [$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ donde m es la masa de las especies], k es la constante de Boltzman (1.38×10^{-23} J K⁻¹), y T es la temperatura en K.

De acuerdo con esta teoría, dos factores son importantes para que ocurra una reacción:

Primero, se espera que las diferentes colisiones superen una barrera energética para que una reacción ocurra y surge del efecto neto de simultáneos rompimientos y formaciones de enlaces; en el estado de transición de una reacción, la energía liberada de la formación de un enlace es generalmente menor que la que se requiere para romperlo, esta diferencia de energía es la barrera energética.

Segundo, la reacción se dará si las moléculas colisionan con la orientación correcta. Este factor estérico¹ puede ilustrarse con la reacción de átomos de oxígeno con el radical hidroxilo:



Tomando en cuenta el primero de estos requerimientos, la ecuación 2.33 puede ser modificada calculando solo el número de colisiones entre A y B que tengan una cierta energía mínima, E_0 . Como una simple aproximación, se considera que la reacción no ocurre si la energía de colisión es menor a E_0 , y la reacción ocurre si la energía es $\geq E_0$. Alternativamente, se asume que para energías $\geq E_0$, la probabilidad de reacción incrementa mientras la energía de colisión relativa incrementa.

Para tomar en cuenta esta dependencia con la energía, el concepto de esferas rígidas A y B con radios r_A y r_B puede ser modificada. Tomamos a $\sigma_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2$ como la *sección transversal de colisión* para la colisión de esferas rígidas entre A y B y σ_R la *sección transversal de reacción* para la reacción entre A y B. Para energías $< E_0$, σ_R podría ser tomada como una constante, lo cual correspondería a asumir que todas las colisiones tienen energía por encima de la energía umbral y conducen a la reacción. La aproximación alternativa de un incremento en la probabilidad de reacción con el incremento de la energía, por encima de la energía umbral, corresponde a asumir una expresión para σ_R la cual es una función de la energía total E, por ejemplo,

$$\sigma_R = \sigma_{AB} \left(1 - \frac{E_0}{E}\right), \text{ para } E \geq E_0, \quad (2.35.a)$$

$$\sigma_R = 0, \text{ para } E < E_0. \quad (2.35.b)$$

Para la forma de σ_R mostrada en la ecuación 2.35.a, integrando sobre todas las energías totales de 0 al ∞ , la rapidez de las colisiones llega a ser:

$$Z_R = \sigma_{AB} \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-E_0/kT} N_A N_B. \quad (2.36)$$

La constante de velocidad, k , puede ser identificada con la siguiente ecuación:

$$k = \sigma_{AB} \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-E_0/kT}. \quad (2.37)$$

La ecuación 2.37 no toma en cuenta la necesidad de proveer la orientación necesaria para que las moléculas colisionen y ocurra una reacción. Para esto, normalmente, se incluye un factor extra, P , (el factor estérico)¹, esto permite llegar a la ecuación siguiente:

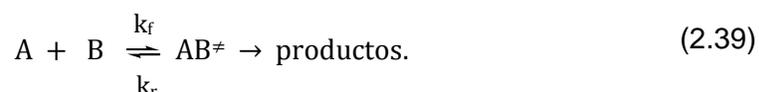
$$k = P\sigma_{AB} \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-E_0/kT}. \quad (2.38)$$

Si comparamos la ecuación 2.38 con la expresión de Arrhenius notaríamos que el factor preexponencial podría ser identificado con $P\sigma_{AB}(8kT)/\pi\mu)^{1/2}$ y la energía de activación, con la energía umbral E_0 . Es importante mencionar que la Teoría de Colisión predice que el factor preexponencial debería ser dependiente de la temperatura ($T^{1/2}$). La razón de que muchas reacciones tomen a A como independiente de la temperatura es debido a que, en comparación con la dependencia que el factor exponencial tiene con la temperatura, resulta insignificante.

4.1.3. Teoría del Estado de Transición

La teoría del Estado de Transición, introducida por Eyring, Evans y Polyani en 1935, permite determinar velocidades de reacción absolutas. En esta teoría, un estado de transición, separando reactivos y productos, es usado para formular una expresión para la constante de velocidad térmica. La relación entre la Teoría del Estado de Transición y las teorías dinámicas fueron discutidas por primera vez por Wigner quien enfatizó que la teoría fue un modelo esencialmente basado en la mecánica clásica.

Esta teoría asume que tanto A como B colisionan y comienzan a reaccionar formando una especie llamada complejo activado, el cual corresponde al aducto $A - B$ en el punto de mayor energía en la coordenada de reacción de reactivos a productos. Este complejo activado es el llamado Estado de Transición y puede regresar y formar a los reactivos nuevamente, o bien, seguir y formar los productos. Así, la reacción puede representarse de la siguiente forma:



Donde AB^\ddagger es el estado de transición. Asumiendo que este complejo activado está en equilibrio con los reactivos, se puede definir la constante de equilibrio K^\ddagger :

$$K^\ddagger = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]}. \quad (2.40)$$

K^\ddagger está relacionada con el cambio en la energía libre estándar que va de reactivos al estado de transición, $\Delta G^{\circ\ddagger}$, por la relación termodinámica siguiente:

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^{\circ\ddagger}/RT} = (e^{-\Delta H^{\circ\ddagger}/RT})(e^{\Delta S^{\circ\ddagger}/R}), \quad (2.41)$$

donde $\Delta H^{\circ\ddagger}$ y $\Delta S^{\circ\ddagger}$ son los cambios en la entalpía y entropía estándar.

La velocidad de la reacción se determina por la velocidad con la cual AB^\ddagger forma los productos, esto es

$$velocidad = v[AB^\ddagger], \quad (2.42)$$

siendo v la frecuencia con la que AB^\ddagger se divide en productos. Sustituyendo $[AB^\ddagger]$ a partir de la ecuación 2.40

$$velocidad = vK^\ddagger[A][B], \quad (2.43)$$

y K^\ddagger de la expresión 2.41 lleva a

$$velocidad = v(e^{-\Delta H^{\circ\ddagger}/RT})(e^{\Delta S^{\circ\ddagger}/R})[A][B]. \quad (2.44)$$

El cambio de entalpía está relacionado con el cambio de energía de reactivos al estado de transición, esto es, la energía de activación. La frecuencia v es comúnmente aproximada por $v \approx k_B T/h$ donde k_B y h son las constantes de Boltzman y Plank, respectivamente. Si comparamos la ecuación 2.44 con la ecuación de rapidez

$$velocidad = k[A][B], \quad (2.45)$$

se llega a

$$k = \frac{k_B T}{h} (e^{\Delta S^{\circ\ddagger}/R})(e^{-\Delta H^{\circ\ddagger}/RT}). \quad (2.46)$$

También con esta teoría se muestra que el factor preexponencial tiene una dependencia con la temperatura pero, para energías de activación grandes, el término exponencial domina la dependencia con la temperatura de la constante de velocidad.

El factor preexponencial depende del cambio de entropía de reactivos a estado de transición; cuanto más altamente ordenado está el estado de transición y sus enlaces son más estrechos, los valores de ΔS^\ddagger serán más negativos y el factor preexponencial podría ser menor. La teoría del Estado de Transición, automáticamente, toma en cuenta los efectos de los factores estéricos en la constante de velocidad, en comparación con la Teoría de Colisión.

Una forma alternativa de predecir la constante de velocidad por medio de la Teoría del Estado de Transición usando una aproximación de mecánica estadística para la constante de equilibrio K^\ddagger está en la ecuación 2.47:

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \left(\frac{q_{AB^\ddagger}}{q_A q_B}\right) (e^{E^\ddagger/RT}), \quad (2.47)$$

donde q_A , q_B y q_{AB^\ddagger} son las funciones de partición para los reactivos (A y B) y para el estado de transición (AB^\ddagger), E^\ddagger es la diferencia de energía entre reactivos y estado de transición.

Las funciones de partición incluyen contribuciones de los grados de libertad traslacional, rotacional, vibracional y electrónicos,

$$q = q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elect}. \quad (2.48)$$

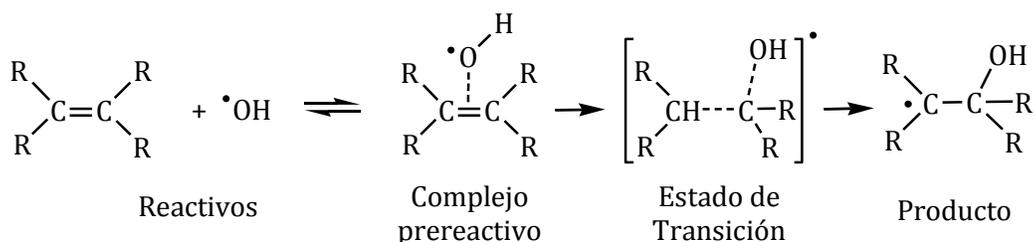
CAPÍTULO

3

METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

Para iniciar con el análisis del mecanismo de la reacción de adición del radical hidroxilo a alquenos así como de su dependencia con la temperatura, el primer paso fue la determinación de la metodología de cálculo adecuada para estos sistemas.

Para todas las metodologías empleadas el mecanismo de reacción seguido es el siguiente:



Primeramente, se hizo un modelaje computacional de las estructuras correspondientes a los principales puntos estacionarios que intervienen en las reacciones de adición, es decir, reactivos (alquenos y radical hidroxilo), estado de transición y producto; considerando las posibles interacciones que las moléculas tendrían en las condiciones de reacción. Es importante mencionar que, aunque el mecanismo para estas reacciones de adición involucra la formación de un complejo prerreactivo, este no es relevante para el cálculo de la constante de velocidad, por lo que no se consideró.

La primer metodología que se probó fue, un cálculo de la optimización de geometría para las estructuras que intervienen en el mecanismo de reacción; esto se hizo al nivel de cálculo MP2 y con la base 6-311++g(d,p). Para identificar que las estructuras correspondieran a mínimos y estados de transición, a través del número de frecuencias imaginarias (cero para un mínimo y una para un estado de transición), se hizo un cálculo de frecuencias vibracionales con el mismo nivel de cálculo. Adicionalmente, se mejoró la energía, para cada una de las estructuras mencionadas, con CBS-QB3. Esta metodología se siguió para el eteno, *cis*-buteno y *trans*-

buteno. Los cálculos de optimización de geometría, frecuencias vibracionales y energía se hizo con el sistema de programas *Gaussian 09*.

Finalmente, se calcularon las constantes de velocidad, correspondientes a cada reacción de adición, utilizando la Teoría Convencional del Estado de Transición implementada en el programa *Computational Science and Engineering Online*.

Una segunda metodología se probó, para la cual, se siguió el mismo proceso que la primera con la diferencia que, el cálculo para la optimización de geometría y frecuencias se hizo al nivel BHandHLYP/6-311++G(d,p), el nivel de cálculo para la determinación de la energía se conservó, CBS-QB3, al igual que la forma de calcular las constantes de velocidad.

Como tercera metodología, para el *cis*-buteno y el *trans*-buteno, la optimización de geometría y el cálculo de frecuencias se hicieron utilizando el funcional BHandHLYP y la base aug-cc-pVTZ. La energía se mejoró con un cálculo de Cúmulos Acoplados al nivel CCSD(T) y la utilización de seis bases: aug-cc-pVTZ, 6-311++g(3df,3pd), 6-311++g(3d,3p), 6-311++g(2df,2pd), 6-311++g(2d,2p) y 6-311++g(d,p). Con el programa *Computational Science and Engineering Online* se calcularon las constantes de velocidad para cada reacción de adición. Trabajos teóricos publicados previamente, demostraron que la utilización del funcional BHandHLYP y el método de Cúmulos Acoplados en sistemas similares a los estudiados en este trabajo dieron buenos resultados.

Con la base 6-311++g(2d,2p) y siguiendo la metodología tres, se determinaron las constantes de velocidad para la reacción de adición del radical hidroxilo al eteno y 2,3-dimetil-2-buteno.

Determinando los valores de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas, dentro del intervalo de 268° a 368° C, y utilizando la ecuación de Arrhenius, se calcularon los valores para la energía de activación y el factor preexponencial, para cada una de las reacciones de adición.

Finalmente, para los cuatro alquenos, eteno, *cis*-buteno, *trans*-buteno y 2,3-dimetil-2-buteno, se les hizo un cálculo de frecuencias, a las estructuras con la geometría totalmente optimizada, tanto de los reactivos como del estado de transición, dentro del intervalo de temperaturas seleccionado (de 268° C a 368° C, cada 10° C). Con esto se obtuvieron los valores para ΔG , ΔH y ΔS en cada temperatura seleccionada dentro del intervalo de trabajo y, con estos datos, los

valores de las constantes de velocidad, energías de activación y factores preexponenciales, asociados a esas temperaturas.

$$k = \sigma \left(\frac{RT}{P} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) (e^{\Delta S^\ddagger / R}) (e^{-\Delta H^\ddagger / RT}) \quad (3.1)$$

CAPÍTULO

4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los métodos mecánico-cuánticos se han utilizado para la determinación de una gran variedad de mecanismos de reacción, ya que son especialmente útiles para calcular estructuras y propiedades del sistema, independientemente de su estabilidad. A diferencia de los métodos experimentales, la química cuántica permite estudiar estados de transición y otros intermediarios de vida muy corta. Debido a esto, son ampliamente utilizados para efectuar estudios cinéticos. Sin embargo, dependiendo del método y nivel de teoría utilizado, es la exactitud de los resultados obtenidos en los diferentes análisis.

Es por esto que, lo más importante en este estudio es la reproducción de las constantes de velocidad experimentales de cada una de las reacciones analizadas, de este modo se asegura que tanto el mecanismo de reacción como la metodología y nivel de cálculo son los adecuados para estos sistemas, de esta forma, las conclusiones que se desprendan de este análisis estarán adecuadamente fundamentadas.

Las dos primeras metodologías utilizadas para el estudio de las reacciones de adición del radical hidroxilo a alquenos resultaron no ser adecuados, obteniéndose los mejores resultados con la metodología tres, por lo que se pondrá un interés mayor en la descripción de esta última.

1. Optimización de geometrías y cálculo de frecuencias.

Metodología 1

Como se describió en el capítulo 2 y ante la necesidad de encontrar una explicación para el valor negativo de la energía de activación de algunas reacciones atmosféricas, Singleton y Cvetanovic propusieron la formación de un complejo prerreactivo que tuviera una energía menor a la de los reactivos. Sin embargo, para estas reacciones de adición este complejo no es prescindible para determinar el valor de sus constantes de velocidad. Es por este motivo que el complejo prerreactivo no se tomó en cuenta para establecer los perfiles de reacción.

De los cálculos de la optimización de geometría para los reactivos, estado de transición y producto, utilizando la primer metodología, CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p), se obtuvieron los resultados presentados en las figuras 4.1 – 4.3, en las que se detallan los valores de algunos parámetros para estas.

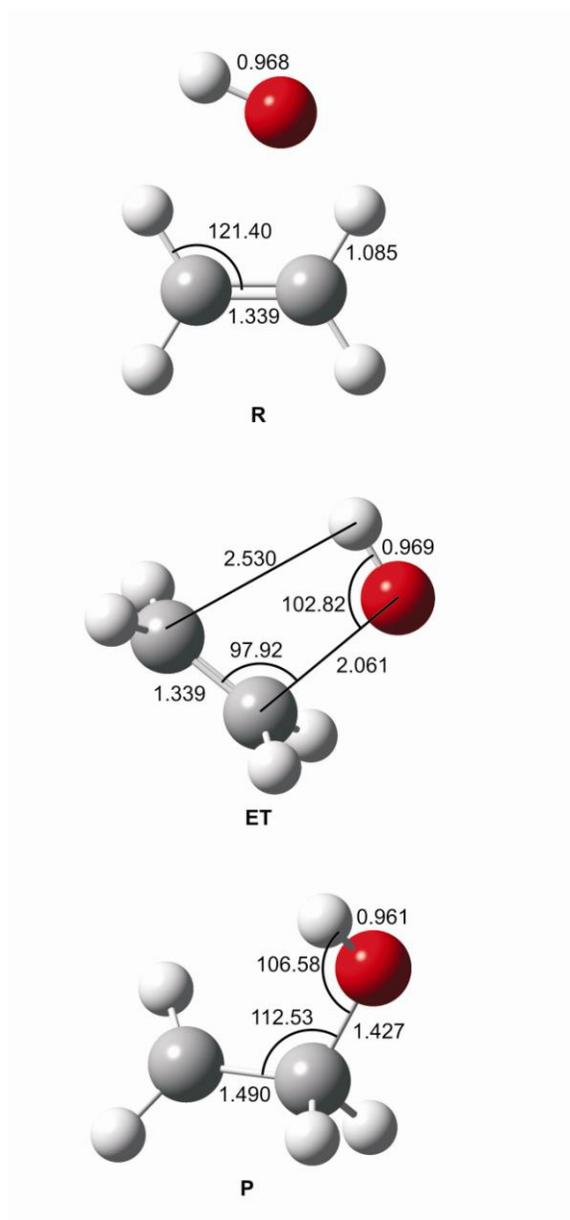


Figura 4.1. Estructuras optimizadas para la reacción de adición del radical hidroxilo al eteno, con el nivel de cálculo MP2/6-311++G(d,p). Las distancias están en Å y los ángulos en grados.

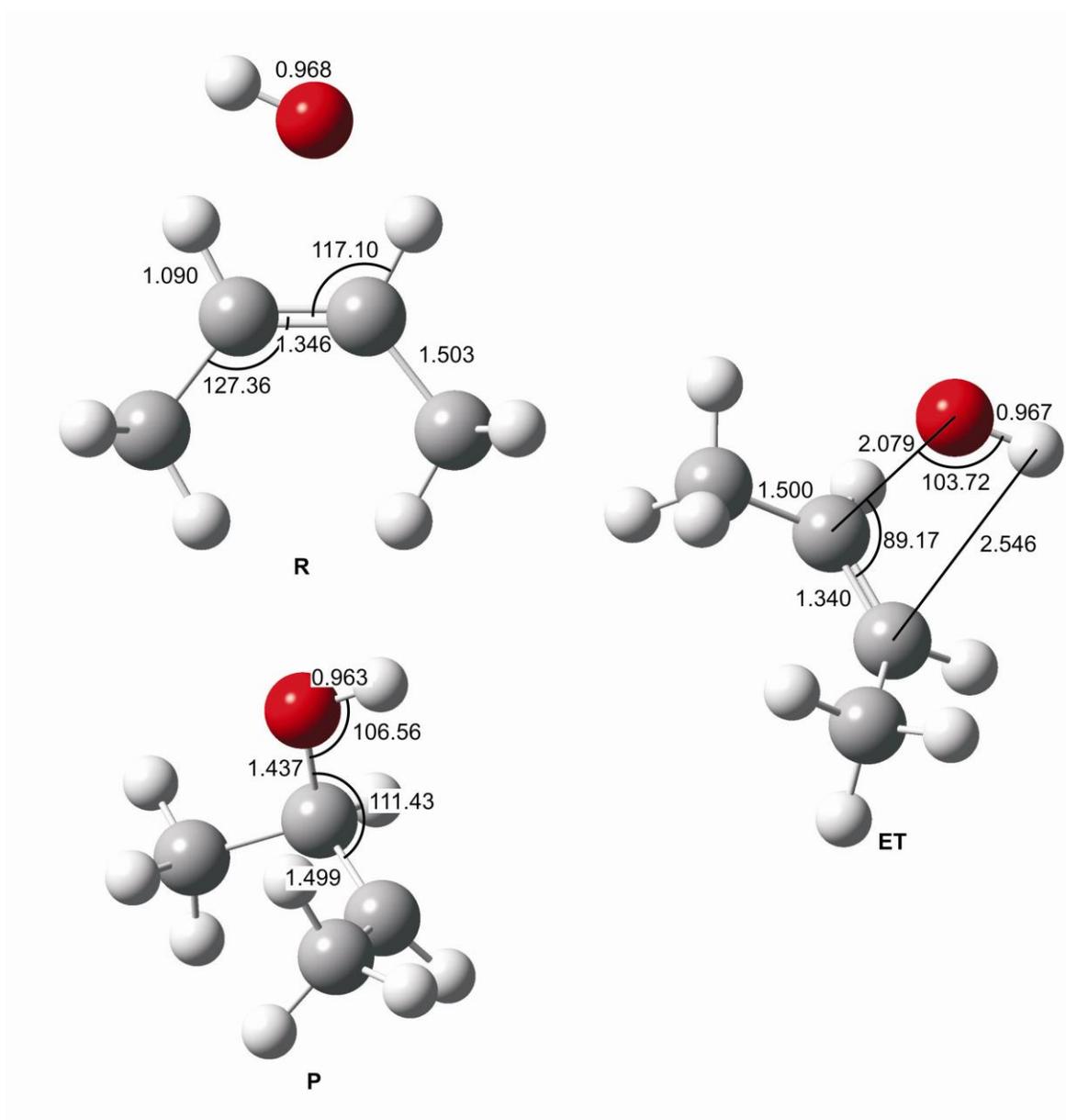


Figura 4.2. Estructuras optimizadas para la reacción de adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno, con el nivel de cálculo MP2/6-311++G(d,p). Las distancias están en Å y los ángulos en grados.

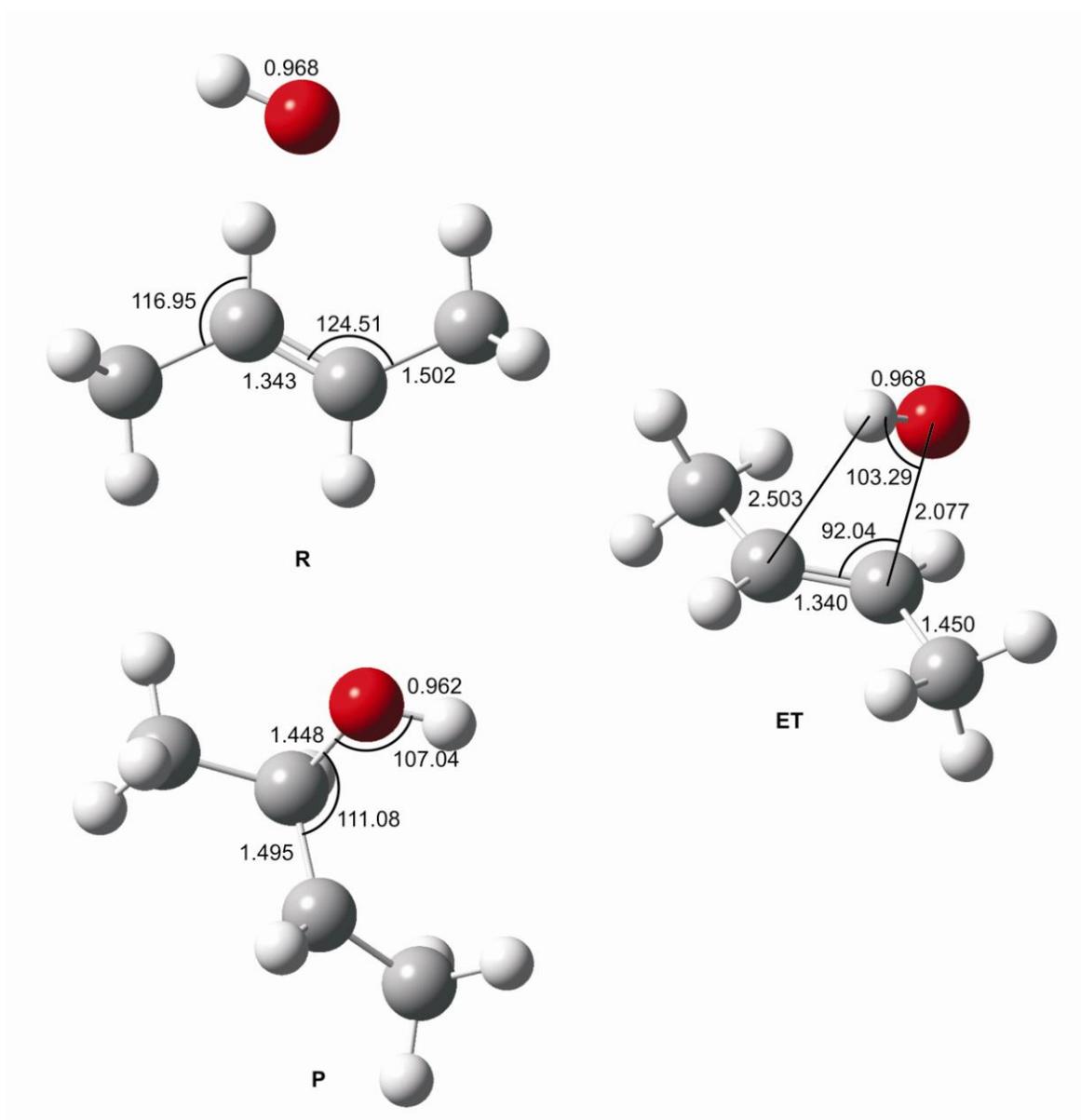


Figura 4.3. Estructuras optimizadas para la reacción de adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno, con el nivel de cálculo MP2/6-311++G(d,p). Las distancias están en Å y los ángulos en grados.

Metodología 2

La única diferencia entre la metodología 1 y la 2 se encuentra en los cálculos para la optimización de geometría y frecuencias vibracionales que, para esta segunda, se hicieron utilizando el funcional BHandHLYP en el lugar de MP2.

Las geometrías totalmente optimizadas para el *cis*-buteno y el *trans*-buteno se muestran en las Figuras 4.4 y 4.5.

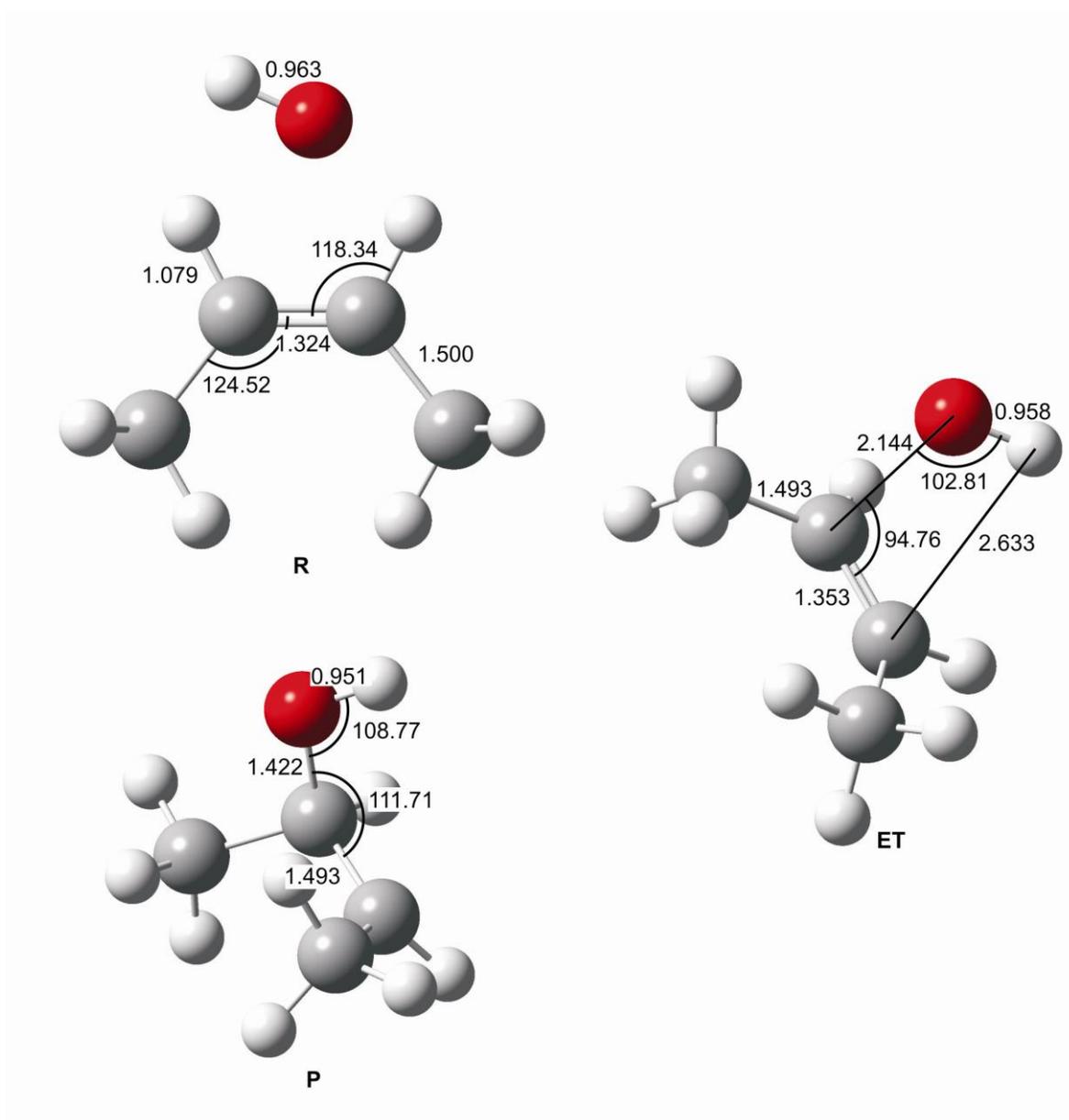


Figura 4.4. Estructuras optimizadas para la reacción de adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno, con el nivel de cálculo BHandHLYP/6-311++G(d,p). Las distancias están en Å y los ángulos en grados.

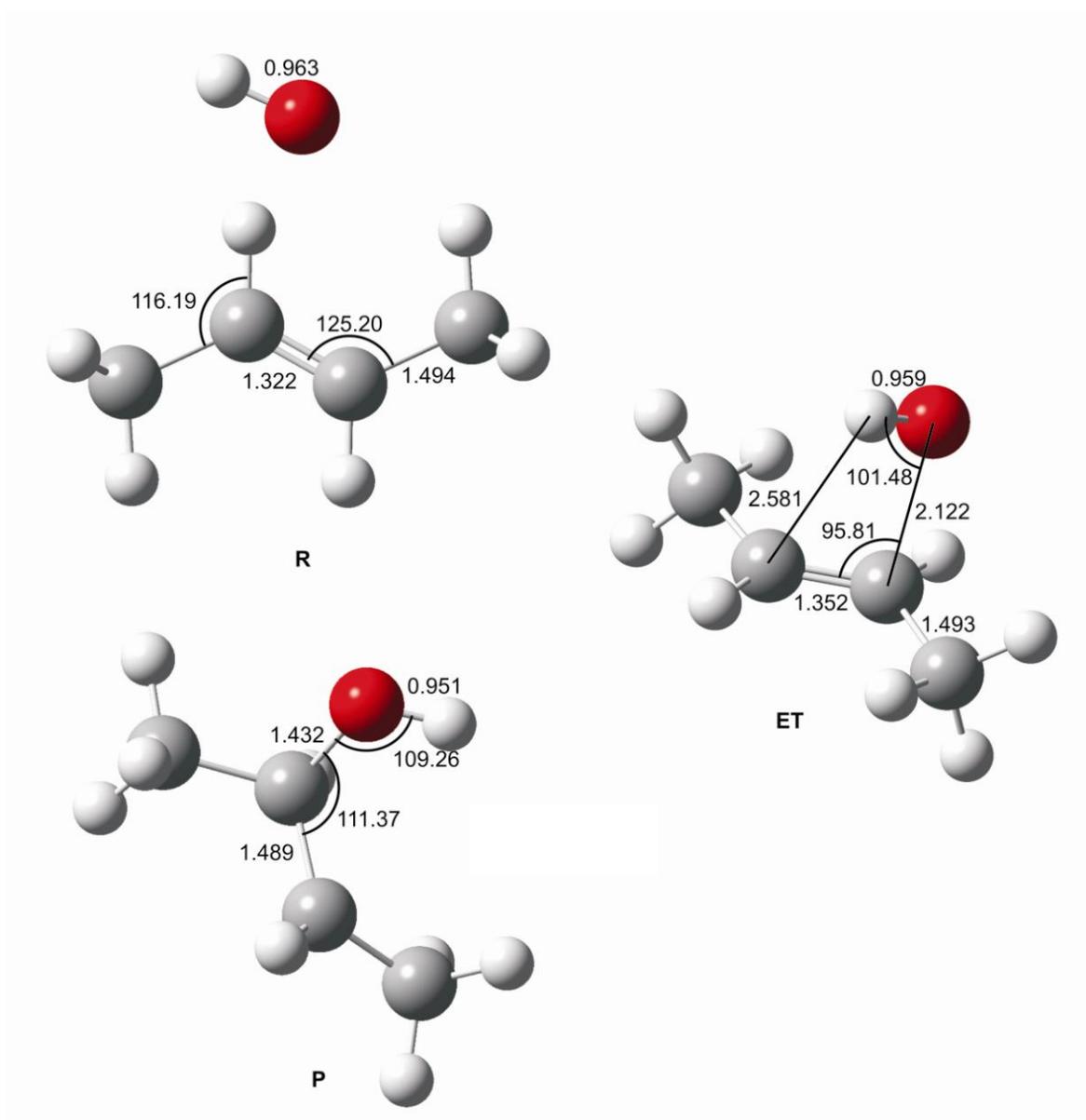


Figura 4.5. Estructuras optimizadas para la reacción de adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno, con el nivel de cálculo BHandHLYP/6-311++G(d,p). Las distancias están en Å y los ángulos en grados.

Metodología 3

Como se mencionó en el capítulo 3, con la tercera metodología se analizaron, en un principio, las reacciones de adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno y al *trans*-buteno, que son alquenos simétricos. Las geometrías optimizadas para las estructuras relevantes dentro del mecanismo de reacción de estas reacciones son las siguientes:

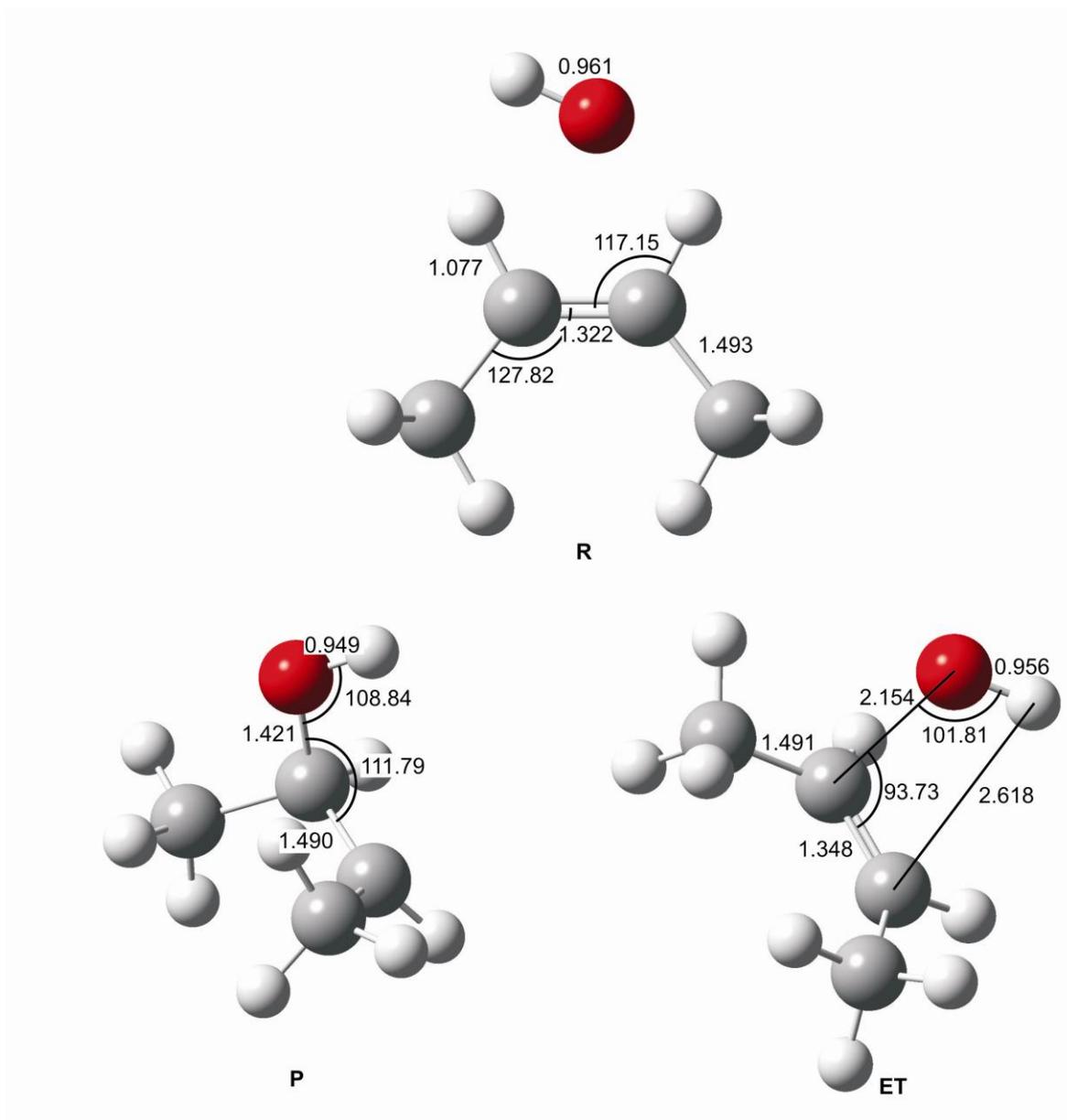


Figura 4.6. Estructuras optimizadas para la reacción de adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno, con el nivel de cálculo BHandHLYP/aug-cc-pVTZ. Las distancias están en Å y los ángulos en grados.

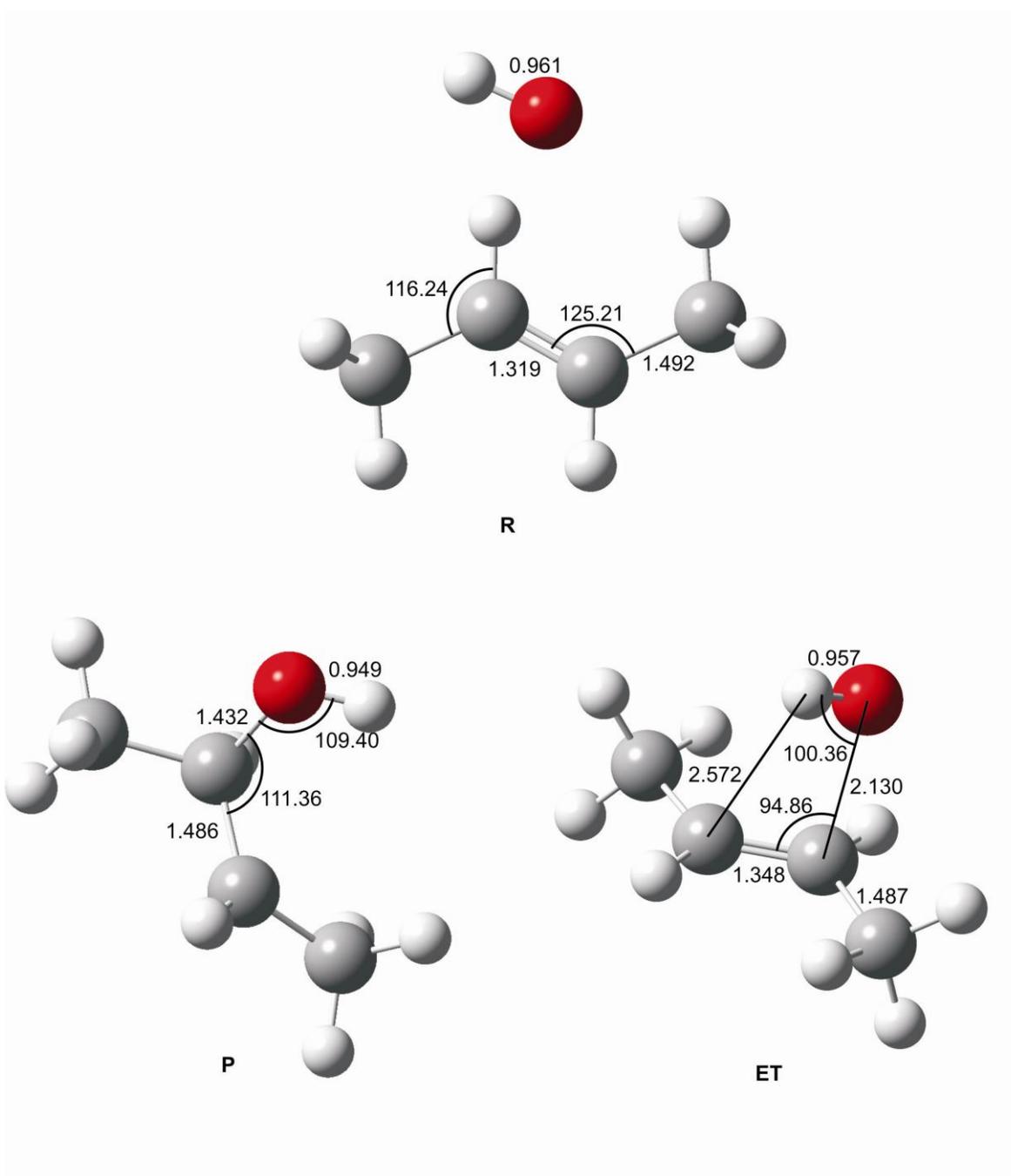


Figura 4.7. Estructuras optimizadas para la reacción de adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno, con el nivel de cálculo BHandHLYP/aug-cc-pVTZ. Las distancias están en Å y los ángulos en grados.

Dado que los mejores resultados se obtuvieron con este método se examinaron otros dos alquenos simétricos, el eteno y el 2,3-dimetil-2-buteno. Así, las geometrías optimizadas para las reacciones de adición correspondientes a estos alquenos se muestran en las Figuras 4.8 y 4.9.

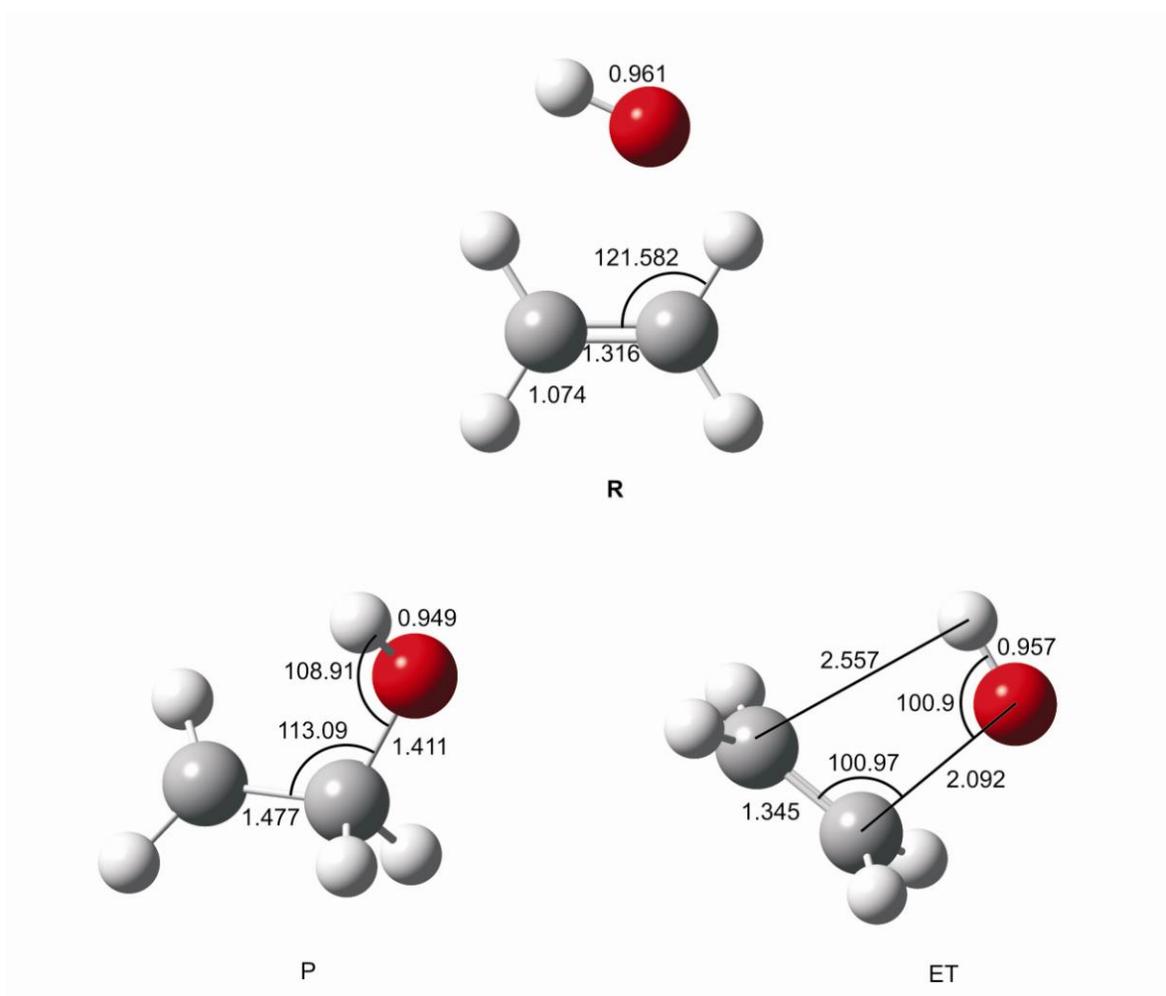


Figura 4.8. Estructuras optimizadas para la reacción de adición del radical hidroxilo al eteno, con el nivel de cálculo BHandHLYP/aug-cc-pVTZ. Las distancias están en Å y los ángulos en grados.

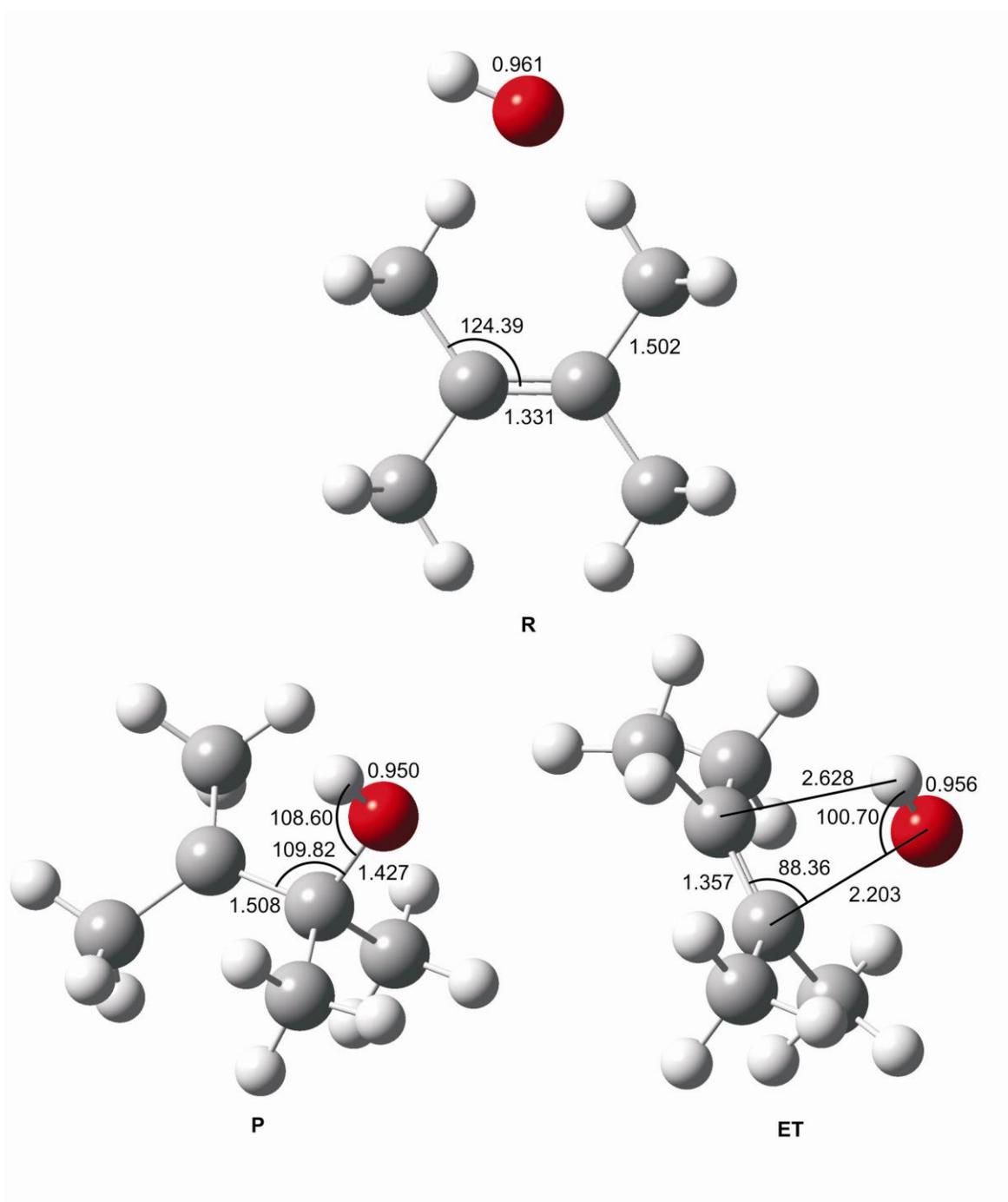


Figura 4.9. Estructuras optimizadas para la reacción de adición del radical hidroxilo a 2,3-dimetil-2-buteno, con el nivel de cálculo BHandHLYP/aug-cc-pVTZ. Las distancias están en Å y los ángulos en grados.

El ataque del radical hidroxilo a los alquenos ocurre, aparentemente, cuando el átomo de hidrógeno del radical que se encuentra con una carga parcial positiva se aproxima a la nube de electrones π del doble enlace, del alqueno, para formar un complejo prerreactivo con una entalpía menor a la de los reactivos. De esta forma, el radical toma una posición perpendicular

a la del plano del alqueno. A partir de esta estructura el oxígeno puede adicionarse a uno de los carbonos del alqueno con un incremento de energía a un máximo en el estado de transición. Dado que fue demostrado por Álvarez-Idaboy, Mora-Diez y Vivier-Bunge¹⁴ que la formación del complejo prerreactivo no influye en la cinética de la reacción de adición del radical hidroxilo a alquenos, no se considerará para este estudio.

Es importante asegurarse que existe una y sólo una frecuencia imaginaria en un estado de transición y no existan tales en los demás puntos estacionarios. Los valores de las frecuencias imaginarias para los estados de transición se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 4.1. Frecuencias imaginarias para los estados de transición de los perfiles de adición del radical OH a diferentes alquenos bajo distintos niveles de cálculo.

	MP2/6-311++G(d,p).	BHandHLYP/6-311++G(d,p).	BHandHLYP/aug-cc-pVTZ
Eteno	-543.925		-317.219
<i>cis</i> -buteno	-540.189	-251.495	-246.585
<i>trans</i> -buteno	-531.839	-279.887	-273.640
2,3-dimetil-2-buteno			-282.764

2. Diferencias de energía

Metodología 1

Mediante el cálculo CBS-QB3 se obtiene el valor para la energía en el punto cero, la energía interna, la entalpía y la energía libre de Gibbs, para cada estructura analizada. Así, para la reacción de adición del radical hidroxilo al eteno, tenemos la siguiente gráfica, donde podemos apreciar las principales diferencias entre estos tipos de energía, tomando como punto de referencia la energía de los reactivos:

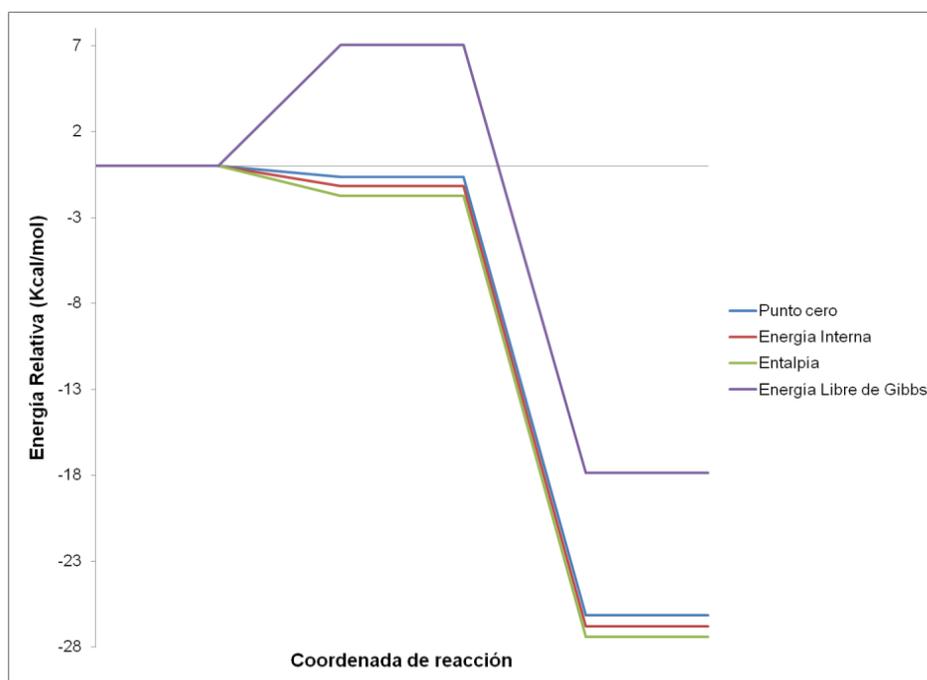


Figura 4.10. Perfil de reacción para la adición del radical hidroxilo al eteno, con el nivel de cálculo CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p)

También se tienen los valores para las diferencias de energía de reacción y en la barrera energética, mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 4.2. Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética para la reacción de adición del radical hidroxilo al eteno, con el nivel de cálculo CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p)

Diferencia de energía de reacción	Δ energía (kcal/mol)	Diferencia de energía en la barrera energética	Δ energía (kcal/mol)
ΔE	-26.136419	ΔE^\ddagger	-0.653865
ΔU	-26.807855	ΔU^\ddagger	-1.155873
ΔH	-27.400852	ΔH^\ddagger	-1.748870
ΔG	-17.884035	ΔG^\ddagger	7.040662

Tanto en la Figura 4.10 como en la tabla 4.2 notamos que la energía en el punto cero, la energía interna y la entalpía tienen valores similares, a diferencia de la energía libre de Gibbs. Para el *cis*-buteno y el *trans*-buteno se obtuvieron las gráficas 4.11 y 4.12 así como las tablas 4.3 y 4.4.



Figura 4.11. Perfil de reacción para la adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno, con el nivel de cálculo CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p)

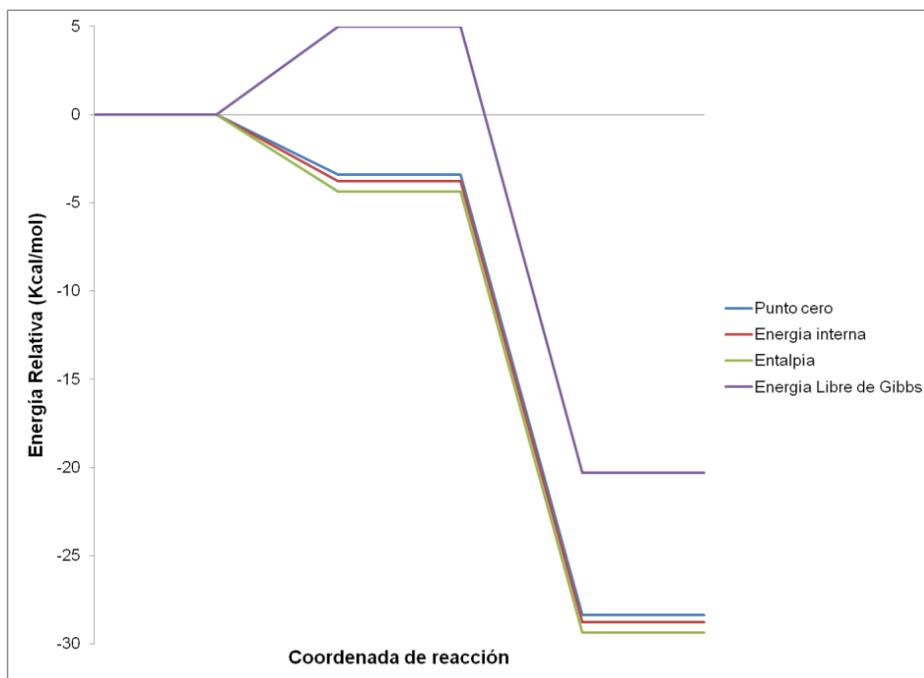


Figura 4.12. Perfil de reacción para la adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno, con el nivel de cálculo CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p)

Tabla 4.3. Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética para la reacción de adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno, con el nivel de cálculo CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p)

Diferencia de energía de reacción	Δ energía (kcal/mol)	Diferencia de energía en la barrera energética	Δ energía (kcal/mol)
ΔE	-29.654240	ΔE^\ddagger	-3.469503
ΔU	-30.345129	ΔU^\ddagger	-3.874247
ΔH	-30.937498	ΔH^\ddagger	-4.466616
ΔG	-20.415410	ΔG^\ddagger	5.097891

Tabla 4.4. Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética para la reacción de adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno, con el nivel de cálculo CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p)

Diferencia de energía de reacción	Δ energía (kcal/mol)	Diferencia de energía en la barrera energética	Δ energía (kcal/mol)
ΔE	-28.351529	ΔE^\ddagger	-3.388554
ΔU	-28.744978	ΔU^\ddagger	-3.775728
ΔH	-29.337348	ΔH^\ddagger	-4.367470
ΔG	-20.307479	ΔG^\ddagger	4.988704

En las tablas 4.3 y 4.4 observamos valores en las diferencias de energía, tanto de reacción como en la barrera energética, similares, lo que haría pensar que ambos butenos tendrán valores en sus constantes de velocidad muy cercanos, tal y como son las constantes experimentales.

Metodología 2

De la misma forma que en la primera metodología, en esta segunda, se tiene como resultado los cuatro tipos de energía para cada estructura de la Figuras 4.4 y 4.5. Las gráficas que muestran las diferencias en estas energías así como sus valores numéricos se muestran en las Figuras 4.13 y 4.14 y en las Tablas 4.5 y 4.6.

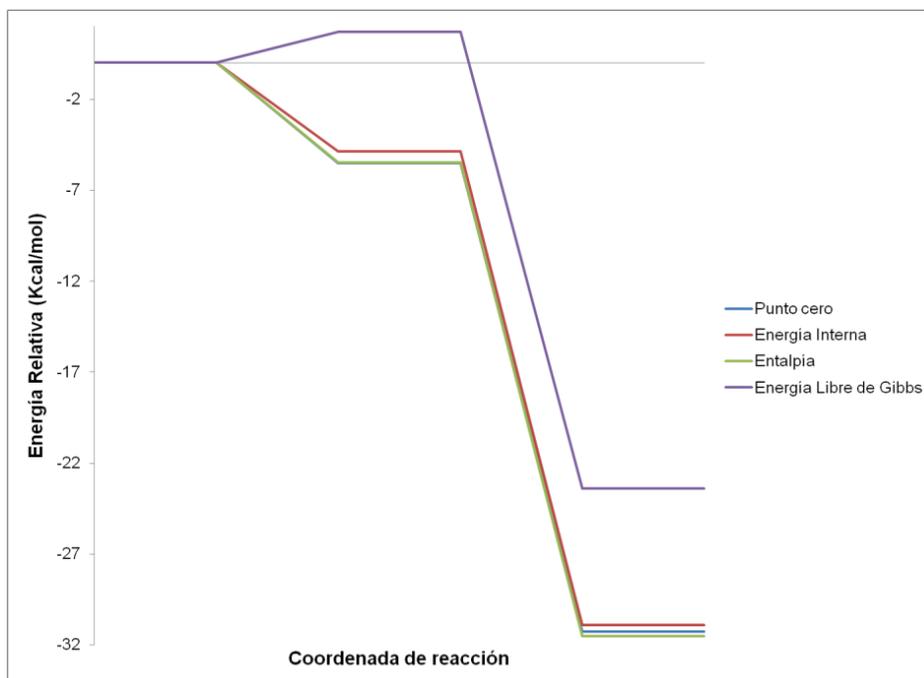


Figura 4.13. Perfil de reacción para la adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno, con el nivel de cálculo CBS-QB3//BHandHLYP/6-311++G(d,p)

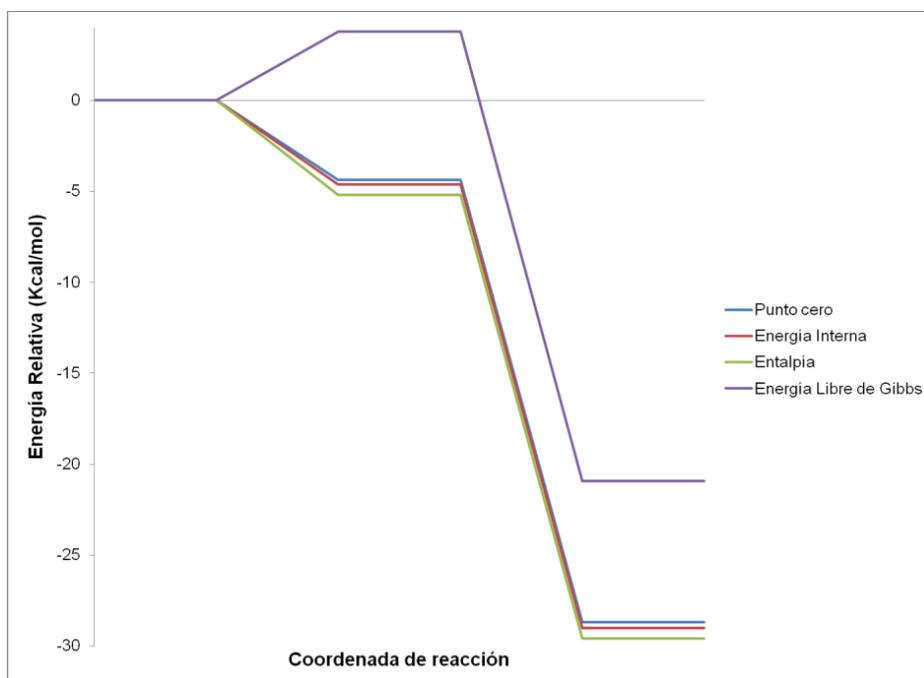


Figura 4.14. Perfil de reacción para la adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno, con el nivel de cálculo CBS-QB3//BHandHLYP/6-311++G(d,p)

Tabla 4.5. Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética para la reacción de adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno, con el nivel de cálculo CBS-QB3//BHandHLYP/6-311++G(d,p).

Diferencia de energía de reacción	Δ energía (kcal/mol)	Diferencia de energía en la barrera energética	Δ energía (kcal/mol)
ΔE	-31.246860	ΔE^\ddagger	-5.528363
ΔU	-30.908005	ΔU^\ddagger	-4.883283
ΔH	-31.500374	ΔH^\ddagger	-5.475652
ΔG	-23.411771	ΔG^\ddagger	1.695532

Tabla 4.6 Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética para la reacción de adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno, con el nivel de cálculo CBS-QB3//BHandHLYP/6-311++G(d,p)

Diferencia de energía de reacción	Δ energía (kcal/mol)	Diferencia de energía en la barrera energética	Δ energía (kcal/mol)
ΔE	-28.674697	ΔE^\ddagger	-4.366842
ΔU	-28.997865	ΔU^\ddagger	-4.613454
ΔH	-29.590234	ΔH^\ddagger	-5.205823
ΔG	-20.916163	ΔG^\ddagger	3.785768

En comparación a los valores presentados en las Tablas 4.3 y 4.4 para las diferencias de la energía en la barrera energética, los valores de las Tablas 4.5 y 4.6 son, en general, menores, sin embargo, los valores en las diferencias de la energía de reacción son similares. Esto hace suponer que, utilizando esta segunda metodología, las constantes de velocidad para las reacciones de adición serán mayores a las calculadas con la primera metodología y, por tanto, más grandes a las constantes experimentales.

Metodología 3

Para mejorar la energía de cada estructura se realizó un cálculo de Cúmulos Acoplados al nivel CCSD(T), con distintas bases, siendo la 6-311++G(2d,2p) con la que se obtuvieron los mejores resultados en cuanto al cálculo de las constantes de velocidad. Es por esto que en las siguientes gráficas se mostrara los resultados utilizando esta base.

Los perfiles de reacción para los cuatro alquenos analizados mediante esta metodología se encuentran representados en las Figuras 4.15 – 4.18, las cuales muestran que los valores en energía libre de Gibbs son mayores a los valores para los demás tipos de energías, lo cual se atribuye al factor entrópico de las reacciones. De igual forma se tienen los valores para las diferencias de energía de reacción y en la barrera energética en las Tablas 4.7 – 4.10, dichos

valores demuestran que las reacciones de adición, para los cuatro alquenos estudiados, son exotérmicas y exergónicas.

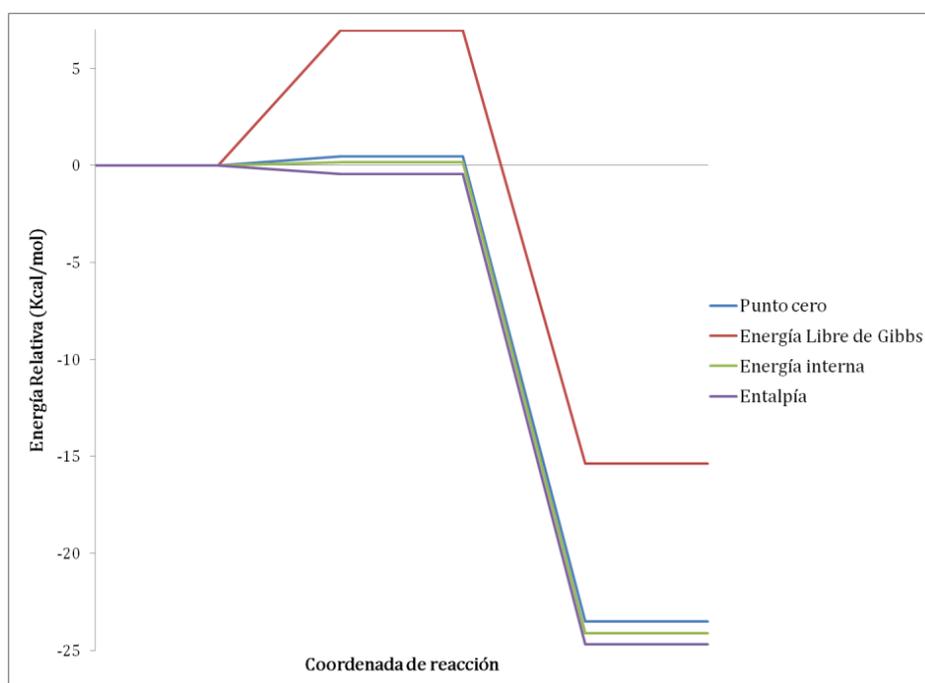


Figura 4.15. Perfil de reacción para la adición del radical hidroxilo al eteno, con el nivel de cálculo CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ

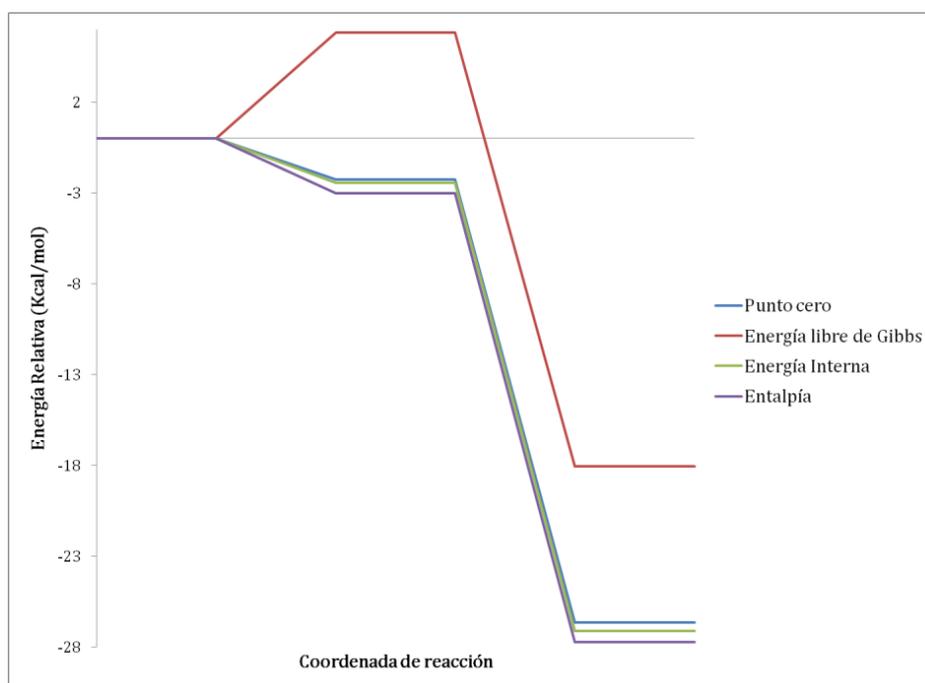


Figura 4.16. Perfil de reacción para la adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno, con el nivel de cálculo CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ

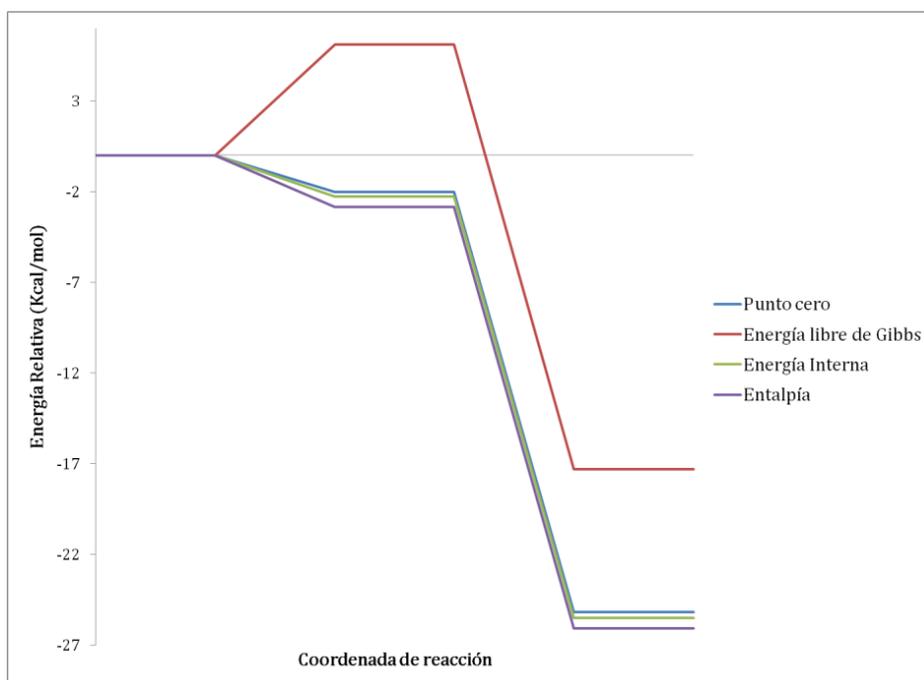


Figura 4.17. Perfil de reacción para la adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno, con el nivel de cálculo CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ

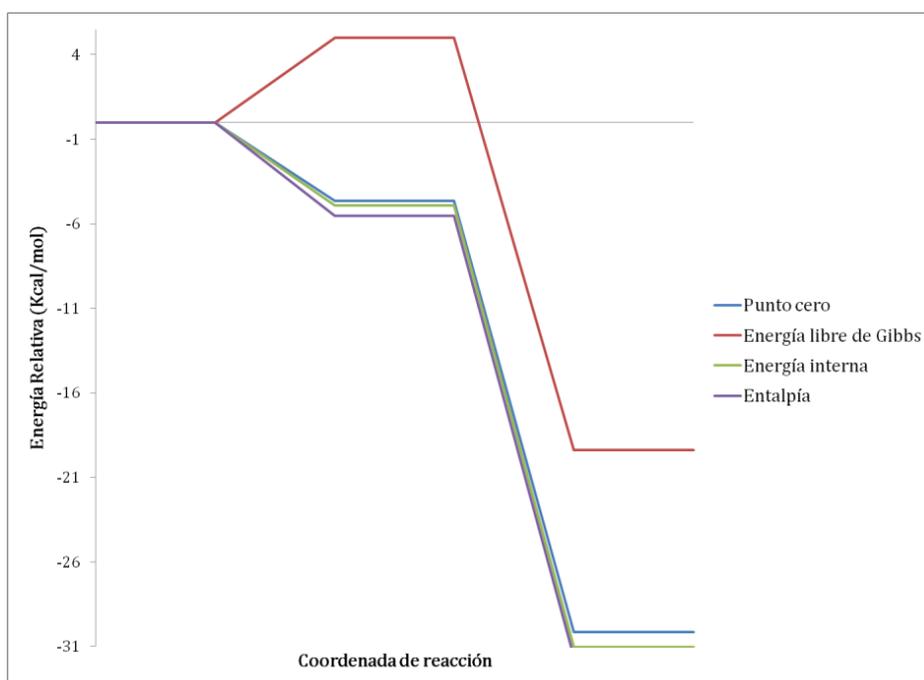


Figura 4.18. Perfil de reacción para la adición del radical hidroxilo al 2,3-dimetil-2-buteno, con el nivel de cálculo CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ

Tabla 4.7 Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética para la reacción de adición del radical hidroxilo al eteno, con el nivel de cálculo CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ

Diferencia de energía de reacción	Δ energía (kcal/mol)	Diferencia de energía en la barrera energética	Δ energía (kcal/mol)
ΔE	-23.5214593	ΔE^\ddagger	0.4731425
ΔU	-24.1031611	ΔU^\ddagger	0.1631526
ΔH	-24.6955305	ΔH^\ddagger	-0.4292168
ΔG	-15.3569267	ΔG^\ddagger	6.9433981

Tabla 4.8 Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética para la reacción de adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno, con el nivel de cálculo CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ

Diferencia de energía de reacción	Δ energía (kcal/mol)	Diferencia de energía en la barrera energética	Δ energía (kcal/mol)
ΔE	-26.652107	ΔE^\ddagger	-2.258973
ΔU	-27.112072	ΔU^\ddagger	-2.433421
ΔH	-27.704441	ΔH^\ddagger	-3.025163
ΔG	-18.034512	ΔG^\ddagger	5.819590

Tabla 4.9 Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética para la reacción de adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno, con el nivel de cálculo CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ

Diferencia de energía de reacción	Δ energía (kcal/mol)	Diferencia de energía en la barrera energética	Δ energía (kcal/mol)
ΔE	-25.169238	ΔE^\ddagger	-2.024034
ΔU	-25.488013	ΔU^\ddagger	-2.264370
ΔH	-26.080382	ΔH^\ddagger	-2.856739
ΔG	-17.307793	ΔG^\ddagger	6.113516

Tabla 4.10 Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética para la reacción de adición del radical hidroxilo al 2,3-dimetil- 2-buteno, con el nivel de cálculo CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ

Diferencia de energía de reacción	Δ energía (kcal/mol)	Diferencia de energía en la barrera energética	Δ energía (kcal/mol)
ΔE	-30.154491	ΔE^\ddagger	-4.658948
ΔU	-24.217995	ΔU^\ddagger	0.140562
ΔH	-24.810365	ΔH^\ddagger	-0.451807
ΔG	-19.402735	ΔG^\ddagger	4.992783

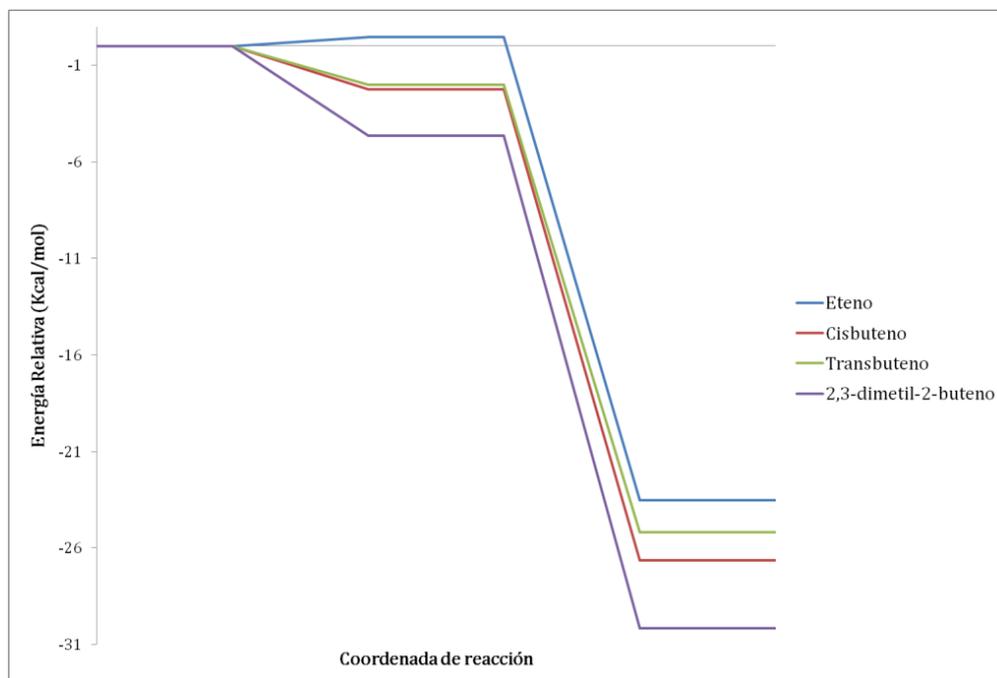


Figura 4.19. Comparación entre las reacciones de adición, con el nivel de cálculo BHandHLYP/aug-cc-pVTZ. Energía de punto cero.

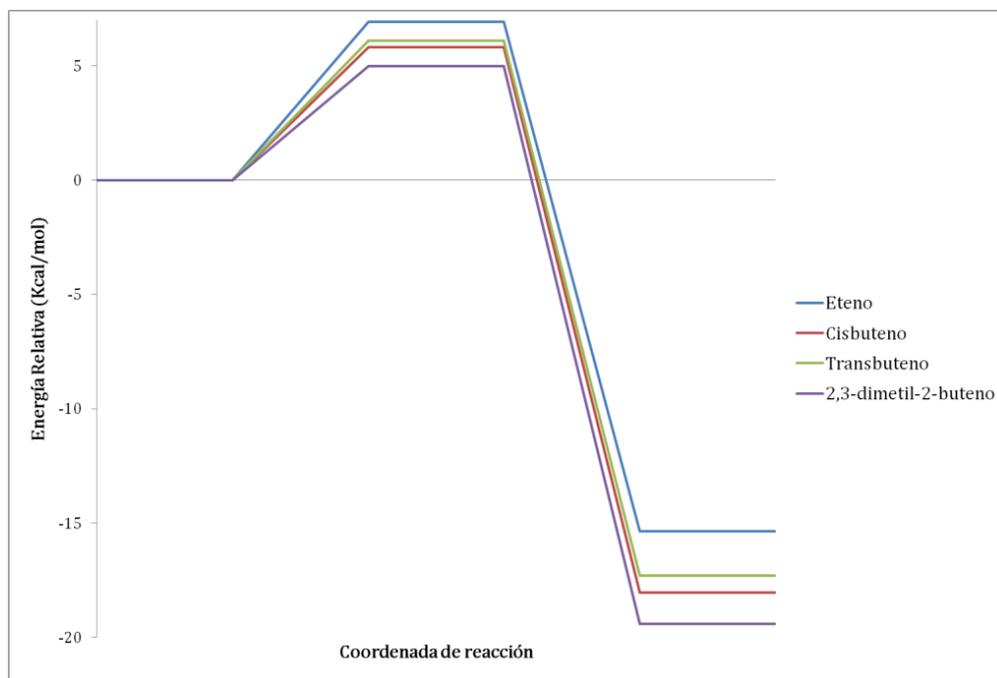


Figura 4.20. Comparación entre las reacciones de adición, con el nivel de cálculo BHandHLYP/aug-cc-pVTZ. Energía Libre de Gibbs.

Al comparar las reacciones de adición para el eteno, *cis*-buteno, *trans*-buteno y 2,3-dimetil-2-buteno, en las Figuras 4.19 y 4.20, parece ser que los efectos electrónicos y polares de los

grupos metilo en los carbonos del doble enlace juegan un papel importante en este tipo de reacciones, proporcionando estabilidad tanto al estado de transición como a los productos β -hidroxialquilo, que se refleja en los valores de energía. Así, para el eteno, que carece de grupos metilo, se tiene la menor estabilidad y para el 2,3-dimetil-2-buteno, con cuatro grupos metilo, la mayor; el *cis*-buteno y el *trans*-buteno, ambos con dos grupos metilo, tienen una estabilidad similar e intermedia entre el eteno y el 2,3-dimetil-2-buteno.

En la Figura 4.19 se ve que la barrera energética tiene un valor menor a cero para todas las reacciones de adición, excepto para el eteno. Estos valores negativos indican que la velocidad de la reacción varía de forma inversa a la temperatura. Es decir, mientras la temperatura aumenta, la velocidad de reacción disminuye.

3. Constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius

Metodología 1

Utilizando el programa *Computational Science and Engineering Online* y mediante la Teoría Convencional del Estado de Transición se calcularon las constantes de velocidad mostradas en la Tabla 4.11, en la que también se hace una comparación con las constantes de velocidad experimentales.

Tabla 4.11. Constantes de velocidad calculadas (298 K) con el nivel de cálculo CBS-QB3//MP2/6-311++G(d,p) y constantes de velocidad experimentales.

Alqueno	k_{calc} [$\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$]	K_{exp} [$\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$]
Eteno	6.544×10^{-12}	8.80×10^{-12}
<i>cis</i> -buteno	1.740×10^{-10}	5.6×10^{-11}
<i>trans</i> -buteno	2.100×10^{-10}	6.37×10^{-11}

En esta tabla se observa que los resultados obtenidos son buenos sólo para la reacción de adición al eteno, sin embargo, para el *cis*-buteno y el *trans*-buteno los valores en las constantes de velocidad calculadas son mayores en casi un orden de magnitud a las constantes experimentales.

Metodología 2

Los valores para las constantes de velocidad utilizando la Teoría Convencional del Estado de Transición con el nivel de cálculo CBS-QB3//BHandHLYP/6-311++G(d,p) y utilizando el programa *Computational Science and Engineering Online* se muestran en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Constantes de velocidad calculadas (298 K) con el nivel de cálculo CBS-QB3//BHandHLYP/6-311++G(d,p) y constantes de velocidad experimentales.

Alqueno	k_{calc} [$\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$]	K_{exp} [$\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$]
<i>cis</i> -buteno	5.400×10^{-8}	5.6×10^{-11}
<i>trans</i> -buteno	1.620×10^{-9}	6.37×10^{-11}

Como lo esperábamos, las constantes de velocidad calculadas bajo esta metodología son mucho mayores a las constantes de velocidad experimentales, en casi dos órdenes de magnitud. Es por esto que esta metodología tampoco nos es útil para los propósitos que perseguimos.

Metodología 3

Como se mencionó anteriormente se utilizaron varias bases para determinar la energía y las constantes de velocidad, tanto para la reacción de adición al *cis*-buteno como al *trans*-buteno. Las constantes de velocidad se calcularon, inicialmente utilizando la Teoría Convencional del Estado de Transición y el programa *Computational Science and Engineering Online* los resultados se muestran en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13 Constantes de velocidad (298 K) para las reacciones de adición al *cis*-buteno y al *trans*-buteno con el nivel de cálculo CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ

Base	$k_{\text{cis-buteno}}$ [$\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$]	$k_{\text{trans-buteno}}$ [$\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$]
aug-cc-pVTZ	2.558×10^{-10}	1.522×10^{-10}
6-311++G(3df,3pd)	1.480×10^{-10}	9.824×10^{-11}
6-311++G(3d,3p)	1.754×10^{-10}	1.121×10^{-10}
6-311++G(2df,2pd)	9.852×10^{-11}	6.220×10^{-11}
6-311++G(2d,2p)	5.484×10^{-11}	3.341×10^{-11}
6-311++G(d,p)	1.647×10^{-11}	8.440×10^{-12}
Experimentales	5.6×10^{-11}	6.37×10^{-11}

Como se puede ver el mejor acuerdo con los valores experimentales se obtiene con la base 6-311++G(2d,2p) por lo que se seleccionó ésta para la reacción de adición al eteno y al 2,3-dimetil-2-buteno, que se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 4.14 Constantes de velocidad (298K) determinadas con el nivel de cálculo CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ

Alqueno	k_{calc} cm³molécula⁻¹ s⁻¹	K_{exp} cm³molécula⁻¹ s⁻¹
Eteno	8.216 x 10 ⁻¹²	8.8 x 10 ⁻¹²
<i>cis</i> -buteno	5.484 x 10 ⁻¹¹	5.6 x 10 ⁻¹¹
<i>trans</i> -buteno	3.341 x 10 ⁻¹¹	6.37 x 10 ⁻¹¹
2,3-dimetil-2-buteno	2.219 x 10 ⁻¹⁰	1.1 x 10 ⁻¹⁰

En la tabla 4.14 vemos que los valores de las constantes de velocidad calculadas con esta metodología son las más cercanas a las experimentales, en comparación con las otras dos metodologías utilizadas. De la misma forma, se calcularon las constantes de velocidad a distintas temperaturas para las cuatro reacciones de adición, con la intención de determinar los valores de los parámetros de Arrhenius, energía de activación (E_a) y factor preexponencial (A). Los valores para las constantes de velocidad a diferentes temperaturas se presentan en las Tablas 4.15 – 4.18 así como las gráficas que permitieron determinar los parámetros de Arrhenius, Figuras 4.21 – 4.24.

Tabla 4.15 Constantes de velocidad a diferentes temperaturas para la reacción de adición del radical hidroxilo al eteno.

T(K)	$k(T)$ [cm³ molecula⁻¹ s⁻¹]
268	7.188 x 10 ⁻¹²
278	7.524 x 10 ⁻¹²
288	7.868 x 10 ⁻¹²
298	8.216 x 10 ⁻¹²
308	8.572 x 10 ⁻¹²
318	8.932 x 10 ⁻¹²
328	9.300 x 10 ⁻¹²
338	9.676 x 10 ⁻¹²
348	1.006 x 10 ⁻¹¹
358	1.045 x 10 ⁻¹¹
368	1.085 x 10 ⁻¹¹

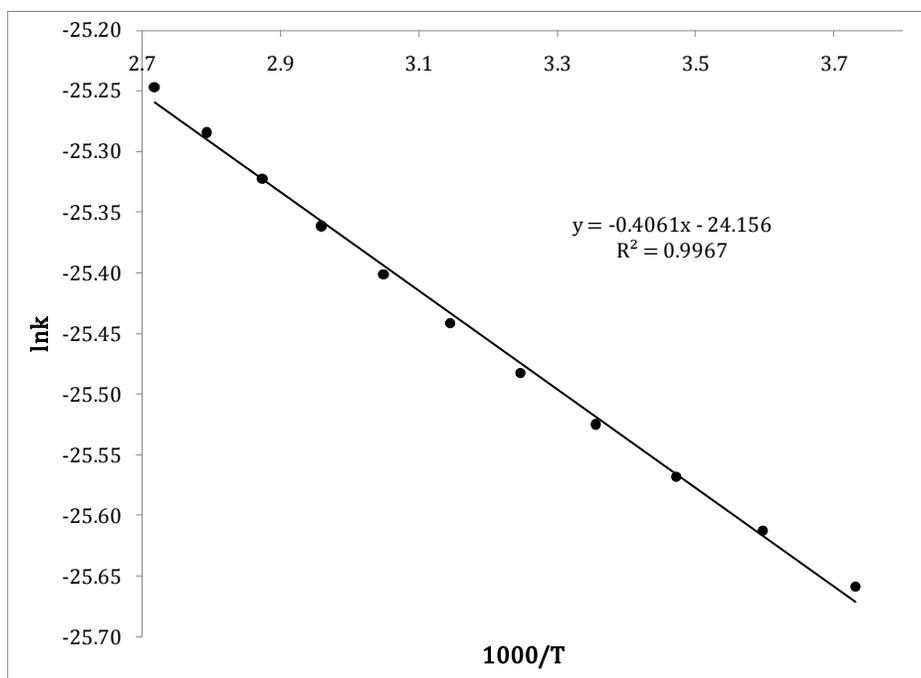


Figura 4.21 Logaritmo de la constante de velocidad en función del inverso de la temperatura para la reacción de adición del radical hidroxilo al eteno.

Tabla 4.16 Constantes de velocidad a diferentes temperaturas para la reacción de adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno.

T(K)	k(T) [cm ³ molecula ⁻¹ s ⁻¹]
268	7.848 x 10 ⁻¹¹
278	6.892 x 10 ⁻¹¹
288	6.116 x 10 ⁻¹¹
298	5.484 x 10 ⁻¹¹
308	4.964 x 10 ⁻¹¹
318	4.528 x 10 ⁻¹¹
328	4.160 x 10 ⁻¹¹
338	3.851 x 10 ⁻¹¹
348	3.585 x 10 ⁻¹¹
358	3.356 x 10 ⁻¹¹
368	3.158 x 10 ⁻¹¹

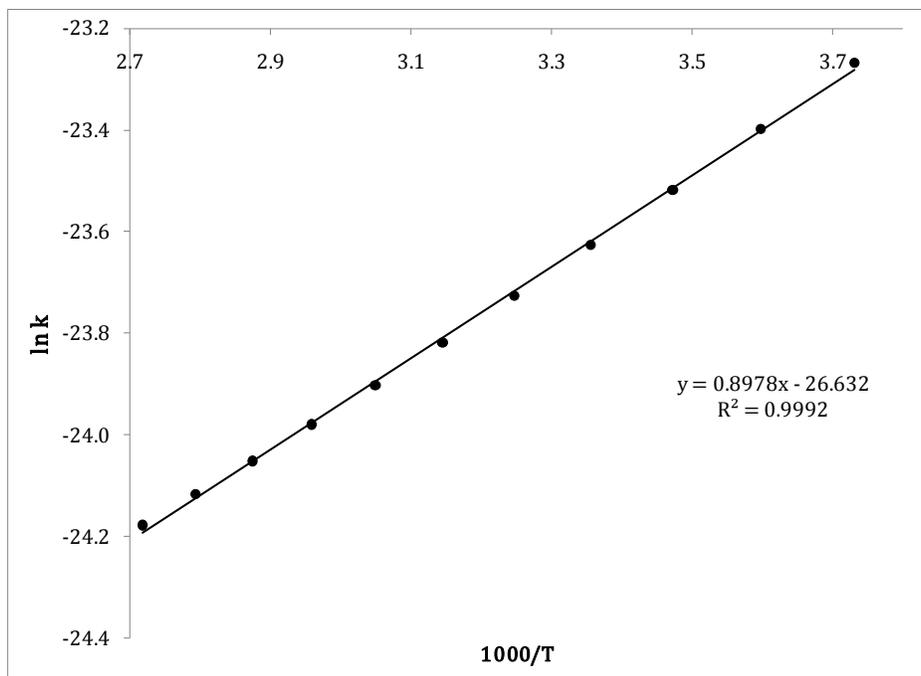


Figura 4.22 Logaritmo de la constante de velocidad en función del inverso de la temperatura para la reacción de adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno.

Tabla 4.17 Constantes de velocidad a diferentes temperaturas para la reacción de adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno.

T(K)	k(T) [cm ³ molecula ⁻¹ s ⁻¹]
268	4,632 x 10 ⁻¹¹
278	4,112 x 10 ⁻¹¹
288	3,690 x 10 ⁻¹¹
298	3,341 x 10 ⁻¹¹
308	3,052 x 10 ⁻¹¹
318	2,808 x 10 ⁻¹¹
328	2,602 x 10 ⁻¹¹
338	2,425 x 10 ⁻¹¹
348	2,274 x 10 ⁻¹¹
358	2,143 x 10 ⁻¹¹
368	2,029 x 10 ⁻¹¹

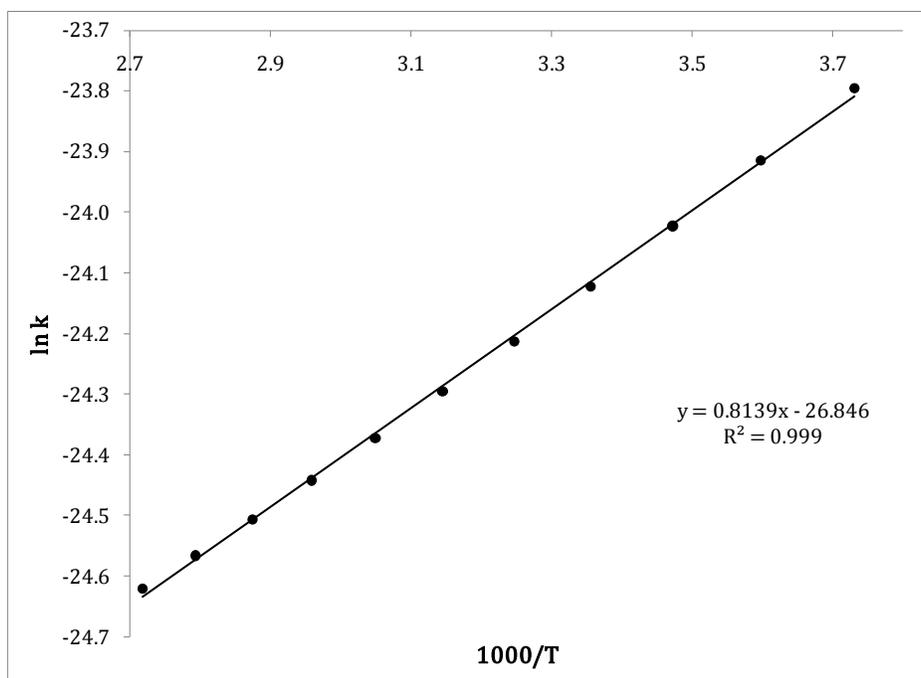


Figura 4.23 Logaritmo de la constante de velocidad en función del inverso de la temperatura para la reacción de adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno.

Tabla 4.18 Constantes de velocidad a diferentes temperaturas para la reacción de adición del radical hidroxilo al 1,2-dimetil-2-buteno.

T(K)	k(T) [cm ³ molecula ⁻¹ s ⁻¹]
268	5,100 x 10 ⁻¹⁰
278	3,779 x 10 ⁻¹⁰
288	2,866 x 10 ⁻¹⁰
298	2,220 x 10 ⁻¹⁰
308	1,751 x 10 ⁻¹⁰
318	1,405 x 10 ⁻¹⁰
328	1,144 x 10 ⁻¹⁰
338	9,452 x 10 ⁻¹¹
348	7,908 x 10 ⁻¹¹
358	6,692 x 10 ⁻¹¹
368	5,724 x 10 ⁻¹¹

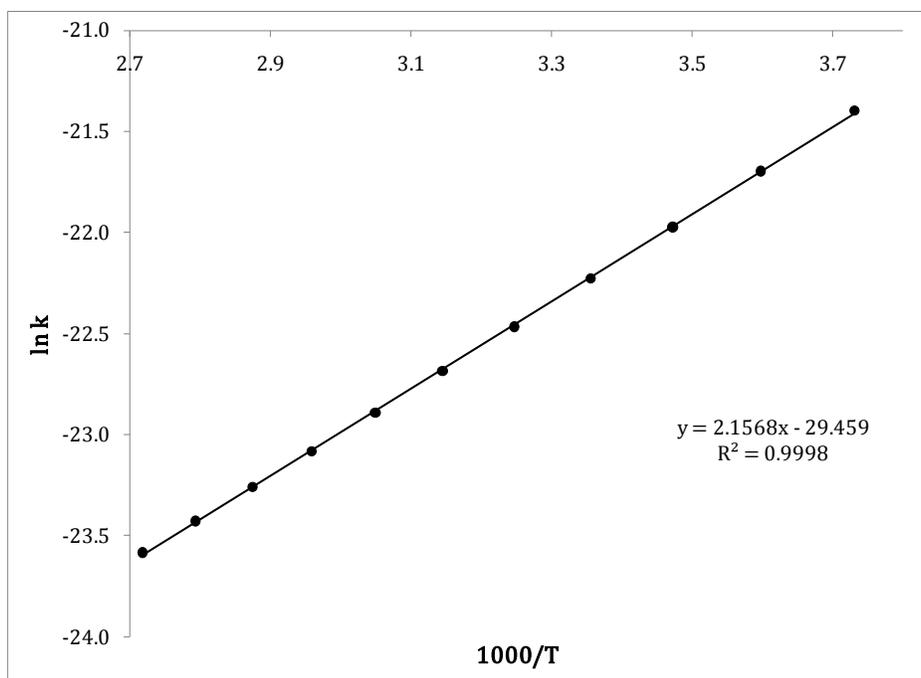


Figura 4.24 Logaritmo de la constante de velocidad en función del inverso de la temperatura para la reacción de adición del radical hidroxilo al 1,2-dimetil-2-buteno.

Los valores para la energía de activación y para el factor preexponencial calculados, mediante la utilización de la ecuación de Arrhenius, para las cuatro reacciones de adición estudiadas se resumen en la Tabla 4.19. Adicionalmente se presentan los valores para estos mismos parámetros que el programa *Computational Science and Engineering Online* calcula utilizando una ecuación de tres parámetros donde el término n modifica exponencialmente a la temperatura. Se indican también los valores experimentales.

$$k = AT^n e^{-E_a/RT}$$

Tabla 4.19 Parámetros de Arrhenius, calculados y experimentales, con el nivel de cálculo CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ

Alqueno	Ec. 2 parámetros		Ec. 3 parámetros		
	E_a kcal/mol	A cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹	E_a kcal/mol	A cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹	n
Eteno	0.807	3.230×10^{-11}	1.149	3.296×10^{-10}	-0.549
<i>trans</i> -buteno	-1.617	2.192×10^{-12}	-1.272	2.292×10^{-11}	-0.553
<i>cis</i> -buteno	-1.784	2.716×10^{-12}	-1.441	2.792×10^{-11}	-0.550
2,3-dimetil-2-buteno	-4.286	1.607×10^{-13}	-3.947	1.578×10^{-12}	-0.543

EXPERIMENTAL					
Alqueno	³⁵ E _a kcal/mol	³⁵ A cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹	^{36,37} E _a kcal/mol	^{36,37} A cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹	
Eteno	-0.817	2.140 x 10 ⁻¹²	-0.917	1.745 x 10 ⁻¹²	---
<i>trans</i> -buteno	-1.093	1.006 x 10 ⁻¹¹	-1.101	1.109 x 10 ⁻¹¹	---
<i>cis</i> -buteno	-0.970	1.087 x 10 ⁻¹¹	-0.977	1.001 x 10 ⁻¹¹	---
2,3-dimetil-2- buteno	---	---	---	---	---

Adicionalmente, para los valores de las constantes de velocidad, energías de activación y factores preexponenciales se realizó un cálculo de frecuencias, tanto a los reactivos como al estado de transición, a distintas temperaturas (de 268° C a 368° C, cada 10° C). Esto con la intención de obtener los valores para ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger en cada temperatura seleccionada dentro del intervalo de trabajo y, con estos datos, los valores de las constantes de velocidad, energías de activación y factores preexponenciales, asociados a esas temperaturas, mediante la expresión:

$$k = \sigma \left(\frac{RT}{P} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) (e^{\Delta S^\ddagger / R}) (e^{-\Delta H^\ddagger / RT}),$$

donde

$$A = \sigma \left(\frac{RT}{P} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) (e^{\Delta S^\ddagger / R}),$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger \text{ y } \sigma = 4.$$

Los datos descritos anteriormente se encuentran en las Tablas 4.20 - 4.23.

Tabla 4.20. Valores de ΔG , ΔH y ΔS , factor preexponencial, energía de activación y constante de velocidad a distintas temperaturas, para la reacción de adición del radical hidroxilo al eteno.

Temperatura (K)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol K)	A ($\text{cm}^3\text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Ea (kcal/mol)	k ($\text{cm}^3\text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
268	6.177	-0.402	-24.548	3.52×10^{-12}	-0.402	7.489×10^{-12}
278	6.423	-0.412	-24.585	3.72×10^{-12}	-0.412	7.838×10^{-12}
288	6.669	-0.421	-24.618	3.92×10^{-12}	-0.421	8.187×10^{-12}
298	6.915	-0.429	-24.646	4.14×10^{-12}	-0.429	8.549×10^{-12}
308	7.161	-0.436	-24.669	4.37×10^{-12}	-0.436	8.917×10^{-12}
318	7.408	-0.443	-24.689	4.61×10^{-12}	-0.443	9.303×10^{-12}
328	7.655	-0.448	-24.707	4.86×10^{-12}	-0.448	9.675×10^{-12}
338	7.903	-0.453	-24.719	5.14×10^{-12}	-0.453	1.008×10^{-11}
348	8.149	-0.457	-24.730	5.41×10^{-12}	-0.457	1.048×10^{-11}
358	8.397	-0.459	-24.739	5.70×10^{-12}	-0.459	1.088×10^{-11}
368	8.645	-0.461	-24.746	6.00×10^{-12}	-0.461	1.128×10^{-11}

Tabla 4.21. Valores de ΔG , ΔH y ΔS , factor preexponencial, energía de activación y constante de velocidad a distintas temperaturas, para la reacción de adición del radical hidroxilo al *cis*-buteno.

Temperatura (K)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol K)	A ($\text{cm}^3\text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Ea (kcal/mol)	k ($\text{cm}^3\text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
268	4.926	-3.012	-29.62	2.74×10^{-13}	-3.012	7.850×10^{-11}
278	5.222	-3.017	-29.64	2.92×10^{-13}	-3.017	6.888×10^{-11}
288	5.518	-3.021	-29.65	3.11×10^{-13}	-3.021	6.107×10^{-11}
298	5.815	-3.026	-29.67	3.31×10^{-13}	-3.026	5.482×10^{-11}
308	6.111	-3.029	-29.68	3.52×10^{-13}	-3.029	4.959×10^{-11}
318	6.408	-3.032	-29.69	3.73×10^{-13}	-3.032	4.526×10^{-11}
328	6.705	-3.034	-29.69	3.95×10^{-13}	-3.034	4.157×10^{-11}
338	7.002	-3.035	-29.70	4.19×10^{-13}	-3.035	3.848×10^{-11}
348	7.299	-3.036	-29.70	4.44×10^{-13}	-3.036	3.582×10^{-11}
358	7.596	-3.036	-29.70	4.69×10^{-13}	-3.036	3.350×10^{-11}
368	7.894	-3.036	-29.70	4.96×10^{-13}	-3.036	3.155×10^{-11}

Tabla 4.22. Valores de ΔG , ΔH y ΔS , factor preexponencial, energía de activación y constante de velocidad a distintas temperaturas, para la reacción de adición del radical hidroxilo al *trans*-buteno.

Temperatura (K)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol K)	A ($\text{cm}^3\text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Ea (kcal/mol)	k ($\text{cm}^3\text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
268	5.206	-2.840	-30.02	2.24×10^{-13}	-2.840	4.629×10^{-11}
278	5.507	-2.846	-30.05	2.38×10^{-13}	-2.846	4.106×10^{-11}
288	5.807	-2.852	-30.07	2.52×10^{-13}	-2.852	3.684×10^{-11}
298	6.109	-2.857	-30.09	2.68×10^{-13}	-2.857	3.339×10^{-11}
308	6.409	-2.861	-30.10	2.84×10^{-13}	-2.861	3.050×10^{-11}
318	6.710	-2.864	-30.11	3.01×10^{-13}	-2.864	2.805×10^{-11}
328	7.012	-2.867	-30.12	3.19×10^{-13}	-2.867	2.598×10^{-11}
338	7.313	-2.869	-30.13	3.38×10^{-13}	-2.869	2.422×10^{-11}
348	7.614	-2.871	-30.13	3.57×10^{-13}	-2.871	2.271×10^{-11}
358	7.915	-2.872	-30.13	3.78×10^{-13}	-2.872	2.140×10^{-11}
368	8.217	-2.872	-30.14	3.99×10^{-13}	-2.872	2.026×10^{-11}

Tabla 4.23. Valores de ΔG , ΔH y ΔS , factor preexponencial, energía de activación y constante de velocidad a distintas temperaturas, para la reacción de adición del radical hidroxilo al 2,3-dimetil-2-buteno.

Temperatura (K)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol K)	A ($\text{cm}^3\text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Ea (kcal/mol)	k ($\text{cm}^3\text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
268	3.929	-5.517	-35.25	1.61×10^{-14}	-5.517	5.087×10^{-10}
278	4.282	-5.522	-35.27	1.72×10^{-14}	-5.522	3.775×10^{-10}
288	4.635	-5.525	-35.28	1.83×10^{-14}	-5.525	2.861×10^{-10}
298	4.988	-5.575	-35.29	1.95×10^{-14}	-5.575	2.399×10^{-10}
308	5.341	-5.531	-35.30	2.08×10^{-14}	-5.531	1.748×10^{-10}
318	5.693	-5.532	-35.30	2.21×10^{-14}	-5.532	1.402×10^{-10}
328	6.047	-5.533	-35.31	2.35×10^{-14}	-5.533	1.142×10^{-10}
338	6.400	-5.534	-35.31	2.49×10^{-14}	-5.534	9.443×10^{-11}
348	6.752	-5.534	-35.31	2.64×10^{-14}	-5.534	7.896×10^{-11}
358	7.106	-5.533	-35.31	2.80×10^{-14}	-5.533	6.677×10^{-11}
368	7.459	-5.532	-35.30	2.96×10^{-14}	-5.532	5.712×10^{-11}

En las tablas 4.20 – 4.23 se observa que todas las reacciones de adición del radical OH a estos compuestos insaturados presentan una entalpía de activación negativa, lo que nos indicaría que la velocidad a la cual se consumen los radicales OH disminuye al aumentar la temperatura.

Si realizamos un gráfico de Arrhenius (logaritmo de la constante de velocidad en función del inverso de la temperatura) con esta serie de datos, Figura 4.25, notamos que la tendencia de la constante de velocidad es de disminuir conforme la temperatura aumenta, excepto para la reacción de adición al eteno.

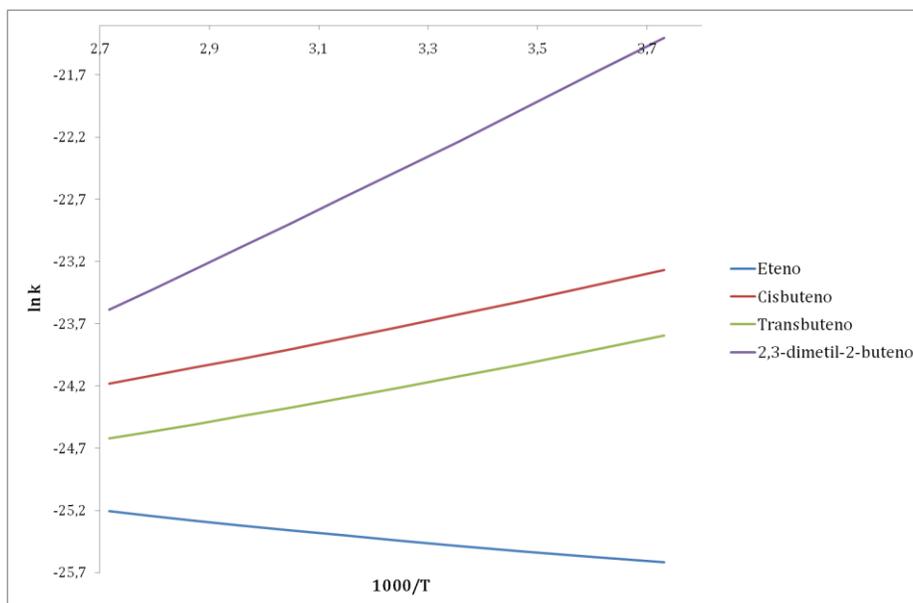


Figura 4.25 Logaritmo de la constante de velocidad en función del inverso de la temperatura.

Si, por otra parte, se grafica el logaritmo del factor preexponencial en función del inverso de la temperatura, Figura 4.26, se observa que la tendencia del factor preexponencial es de aumentar mientras la temperatura también aumenta, esto ocurre para las cuatro reacciones de adición analizadas.

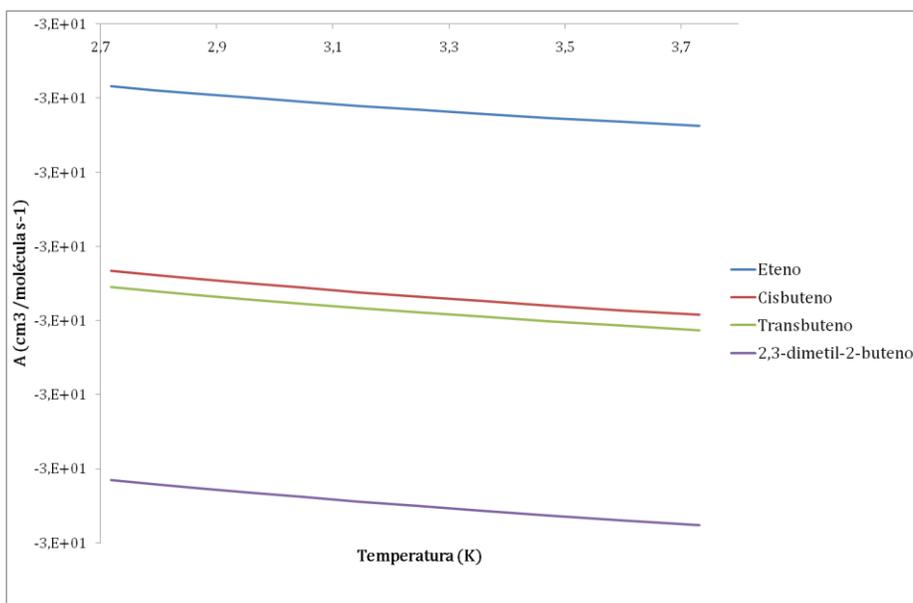


Figura 4.26 Logaritmo del factor preexponencial en función del inverso de la temperatura.

Dado que se observa que el estado de transición tiene una entalpía menor que la de los reactivos aislados y, que el factor preexponencial aumenta con la temperatura, se puede

atribuir la disminución de la constante de velocidad con la temperatura al factor exponencial. Por tanto, se puede asumir que la variación de la constante de velocidad con la temperatura se debe a una dependencia negativa del factor preexponencial con la temperatura es incorrecto, pues esta dependencia no se observa.

CAPÍTULO

5

CONCLUSIONES

De las tres metodologías utilizadas, aquella que reproduce mejor los valores de las constantes de velocidad es el utilizar el funcional BHandHLYP y la base aug-cc-pVTZ para realizar un cálculo de optimización de geometría y frecuencias. Aunado a esto, mejorar la energía de cada una de las estructuras que intervienen en el mecanismo de reacción mediante el método de cúmulos acoplados al nivel CCSD(T) con la base 6-311++G(2d,2p), siendo esta última con la que mejores resultados se obtuvieron.

La reacción de adición del radical hidroxilo a alquenos no es una reacción elemental, existe la formación de un complejo prerreactivo, en equilibrio con los reactivos y del cual se forma irreversiblemente el producto de adición (los valores de ΔH se encuentran alrededor de -30 kcal/mol). Sin embargo, la energía de activación para este tipo de reacciones puede ser calculada como la diferencia entre la energía del estado de transición y la energía de los reactivos, sin considerar la formación del complejo prerreactivo.

Este mecanismo de reacción ofrece una explicación para el comportamiento experimental observado para estas reacciones en el que el valor de la constante de velocidad disminuye conforme la temperatura aumenta. Si E_{-1} es mayor que E_2 , el primero será relativamente más favorecido por un incremento en la temperatura y, por tanto, la velocidad global disminuye, esta explicación fue predicha por Singleton y Cvetanovc.

La disminución de la constante de velocidad con la temperatura se debe al factor exponencial dado que el estado de transición tiene una entalpia menor que la de los reactivos aislados. Esto demuestra que asumir que la reacción ocurre sin barrera aparente y que la variación de la constante de velocidad con la temperatura se debe a una dependencia negativa del factor preexponencial con la temperatura es incorrecto.

REFERENCIAS

- ¹ Finlayson – Pitts, B. J.; Pitts, N. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*; Wiley – Interscience: New York, 1986.
- ² Atkinson, R. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **1997**, 26, 215.
- ³ Sosa, C.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4193.
- ⁴ Villà, J.; Gonzàles-Lafont, A.; Lluch, J. M.; Corchado, J. C.; Espinosa-García, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 7266.
- ⁵ Sekusak, S.; Liedl, K. R.; Sabljic, A. J. *Phys. Chem. A*. **1998**, 102, 1583.
- ⁶ Alvarez-Idaboy. J. R.; Diaz-Acosta, I.; Vivier-Bunge, A. *J. Comput. Chem.* **1998**, 88, 811.
- ⁷ Diaz-Acosta, I.; Alvarez-Idaboy. J. R.; Vivier-Bunge, A. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, 31, 29.
- ⁸ Donovan, W. H.; Famini, G. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7811.
- ⁹ Figueruelo Alejandro J. E.; Marino Dávila M. *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Editorial Reverté. Barcelona. 2004.
- ¹⁰ Weistock, B. *Science*. **1969**, 166, 224.
- ¹¹ H. Levy, *Science*, 1971, 173, 141.
- ¹² Crutzen, P. J. *Tellus*. **1974**, 26, 47.
- ¹³ Platt, U. Proc. 7th *Europ. Symp. on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Venice, 2-4 october 1996, pp. 16- 27.
- ¹⁴ Geyer, A.; Alicke, B.; Konrad, S.; Schmitz, T.; Stutz, J.; Platt, U. *J. Geophys. Res.* **2001**, 106, 8013.
- ¹⁵ Mihelcic, D.; Klemp, D.; Müsgen, P.; Pätz, H.W.;Volz-Thomas, A. *J. Atmos. Chem.* **1993**, 16, 313.
- ¹⁶ Platt, U.; LeBras, G.; Poulet, G.; Burrows, J. P.; Moortgat, G. *Nature*. **1990**. 348, 147.
- ¹⁷ P. J. Crutzen, *Tellus*, **1974**, 26, 47.
- ¹⁸ Frederick, J. *Principles of Atmospheric Science*; Jones & Bartlett Publishers: Boston, 2008.
- ¹⁹ Atkinson, R.; Arey, *J. Chem. Rev.* **2003**, 103, 4605.

-
- ²⁰ Guenther, A.; Geron, C.; Pierce, T.; Lamb, B.; Harley, O.; Fall, R. *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 2205.
- ²¹ Atkinson, R. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1997**, 26, 215.
- ²² Morris, E. D., Jr., D. H. Stedman, and H. Niki. *J. Am. Chem. Soc.* 93, **1971**, 3570-3572.
- ²³ Hoyermann, K., and R. Sievert. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1027.
- ²⁴ Atkinson, R., E. C. Tuazon, and S. M. Aschmann. *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, 30, 577.
- ²⁵ Cvetanovic, R. J. 12th International Symposium on Free Radicals, Laguna Beach, CA, January 4-9, 1976.
- ²⁶ Cvetanovic, R. J. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1987**, 16, 261.
- ²⁷ Mozurkewich, M.; Benson S. W. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6429.
Mozurkewich, M.; Lamp, J. J.; Benson S. W. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6435.
- ²⁸ Weber, M.; Hake, A.; Stuhl, F. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 149.
- ²⁹ Singleton, D. L.; Cvetanovic, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6812.
- ³⁰ González-Lafont, A.; Truong, T. N.; Truhlar, D. G. *J. Chem Phys.* **1991**, 95, 8875. (Por citar un ejemplo)
- ³¹ Alvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N.; Vivier-Bunge, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3715.
- ³² Singleton, D. L.; Cvetanovic, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6812.
- ³³ Alvarez-Idaboy, J. R.; Diaz-Acosta, I.; Vivier-Bunge, A. *J. Comput. Chem.* **1998**, 88, 811.
- ³⁴ Mozurkewich, M.; Benson, S. W. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6429.
Mozurkewich, M.; Lamb, J. J.; Benson, S. W. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6435.
- ³⁵ Atkinson, R. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 69.
- ³⁶ Tully, F. P. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 96, 148.
- ³⁷ Warnatz, J. Rate coefficients in the C/H/O system. WC Gardiner Ed., Springer, New York, 1984