

601
205



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores
CUAUTITLAN



ESTUDIO TEORICO DE LA REACCION DE OXIDACION DE ETILENO CON RADICALES HIDROXILO

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

Rodolfo Gómez Balderas

DIRECTOR DE TESIS:
M. C. Xochitl Cruz Núñez

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

CONTENIDO

	PAGINA
Objetivos	2
Presentación	3
I. Introducción	4
-Importancia del radical $\bullet\text{OH}$	4
-Química nocturna de radicales	13
II. Antecedentes	17
III. Metodología	29
-Optimización energética	29
-Estado de transición	31
IV. Resultados y discusión	33
V. Conclusiones	57
Apéndice A	58
Apéndice B	64
VI. Bibliografía	64

OBJETIVOS

Realizar un estudio químico cuántico de dos vías de oxidación del etileno.

Discutir la posibilidad de formación de un intermediario de reacción para una de las rutas de oxidación.

PRESENTACION

En el Capítulo I se expone brevemente la química que ocurre en la atmósfera destacando el papel del radical hidroxilo en las vías oxidativas de los hidrocarburos. La explicación detallada de las vías de reacción estudiadas así como del intermediario se encuentran en el Capítulo II. En el tercer Capítulo se explica la metodología empleada en el desarrollo del trabajo. Los resultados se presentan en capítulo IV, donde se discuten y comparan las vías de reacción estudiadas. Finalmente, las conclusiones se exponen en el capítulo V. Se considera necesario el entendimiento de manera general de la formulación de los métodos utilizados en el trabajo, por lo que se han incluido dos apéndices: en el primero se explican los fundamentos de la Mecánica Molecular y en el segundo se exponen los métodos Extended Hückel y Hartree-Fock.

I INTRODUCCION [1]

Los primeros 100 Km sobre la superficie terrestre, la tropósfera, es la región de la atmósfera más influenciada por las emisiones originadas por las actividades biogénicas, dentro de las cuales las antropogénicas son importantes.

La composición química de la tropósfera incluye una mezcla compleja de gases, llamados gases traza, que aún cuando están presentes en cantidades pequeñas, tienen una importante participación en la química y en el estado reactivo de la atmósfera; de hecho, la química en la tropósfera está controlada por los gases traza, puesto que los mayores componentes, principalmente nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2), son fotoquímicamente inertes.

Las reacciones más importantes de eliminación y oxidación de los gases traza son aquellas que involucran el radical hidroxilo ($\bullet OH$). La presencia de $\bullet OH$ conduce a ciclos de reacción, cuyo resultado final es la degradación fotoquímica de los compuestos orgánicos, la producción de ozono (O_3) y otros oxidantes y la formación de ácidos en la atmósfera.

Importancia del radical $\bullet OH$

La producción del radical $\bullet OH$ en la atmósfera se inicia a

partir de la reacción de fotólisis de O_3 , que a longitudes de onda menores de 320 nm forma un átomo de oxígeno excitado, $\bullet O^1D$,



El $\bullet O^1D$ puede reaccionar con vapor de agua para formar radicales $\bullet OH$:



y, aunque gran parte del radical $\bullet O^1D$ regresa a su estado fundamental $-O^3P-$ ayudado por las colisiones con N_2 y O_2 ;

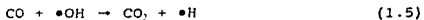


aproximadamente el 10% del $\bullet O^1D$ formado participa en la reacción (1.2). Este porcentaje se debe a la gran cantidad de agua presente en la atmósfera baja y a que la reacción (1.2) tiene una constante de velocidad que la hace 10 veces más rápida que las reacciones (1.3) y (1.4) (Tabla I.1).

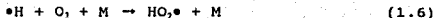
REACCION	CONSTANTE
	J (s ⁻¹)
O ₃ + hν → •O ¹ D + O ₂ λ ≤ 320 nm	1.1 × 10 ⁻⁵
HCHO + hν → CO + H ₂	7.8 × 10 ⁻⁵
HCHO + hν → HCO• + •OH	8.4 × 10 ⁻⁶
	K _i (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹)
•O ¹ D + H ₂ O → 2•OH	2.2 × 10 ¹⁰
•O ¹ D + N ₂ → •O ¹ P + N ₂	2.6 × 10 ¹¹
•O ¹ D + O ₂ → •O ¹ P + O ₂	4.0 × 10 ¹¹
•OH + O ₃ → HO ₂ • + O ₂	6.8 × 10 ¹⁴
•OH + CH ₄ → •CH ₃ + H ₂ O	7.7 × 10 ¹⁵
HO ₂ • + O ₃ → •OH + 2O ₂	2.0 × 10 ¹⁵
HO ₂ • + NO → •OH + NO ₂	8.3 × 10 ¹²
•OH + CH ₃ O ₂ H → CH ₃ O ₂ • + H ₂ O	1.0 × 10 ⁻¹¹

TABLA I.1: Constantes de velocidad (K_i) y fotólisis (J) de algunas reacciones elementales que se producen en la tropósfera [1].

La química del •OH muestra dos características que hacen posible que este radical alcance concentraciones del orden de 10⁶molec-cm⁻³ (moléculas por centímetro cúbico) en la tropósfera, con lo que llega a ser el agente oxidante más importante en la atmósfera: la primera es que a pesar de su alta reactividad con los gases traza éste no reacciona con los componentes más abundantes del aire: N₂, O₂, Ar, H₂O y CO₂. En segundo lugar, el •OH no se consume en sus reacciones con las especies traza, por el contrario, se regenera en varios ciclos catalíticos [1]. Para ilustrar esta segunda característica estudiemos la oxidación de CO por •OH:



En su reacción con $\bullet\text{OH}$ el CO es oxidado a CO_2 , además se forma un átomo de hidrógeno altamente reactivo que se combina con una molécula de O_2 para formar un radical de hidroxiperoxilo, $\text{HO}_2\bullet$:



donde M es un tercer cuerpo que absorbe el exceso de energía de la reacción. Este es un paso importante porque activa al O_2 atmosférico. El $\text{HO}_2\bullet$ es mucho más reactivo que el O_2 y oxida moléculas que no pueden reaccionar con O_2 a temperaturas troposféricas.

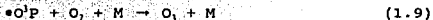
El $\text{HO}_2\bullet$ reacciona con el monóxido de nitrógeno, NO, para formar NO_2 :



Puede observarse cómo la reacción (1.7) regenera el $\bullet\text{OH}$ invertido en la reacción (1.5) para oxidar el CO. El dióxido de nitrógeno (NO_2) producido es fotolizado por la radiación solar:



produciendo NO y un átomo de oxígeno el cual reacciona rápidamente con O_2 para formar O_3 :



Combinando las reacciones elementales (1.5)-(1.9), se obtiene la reacción neta:



En la reacción anterior se observa que NO, NO₂ y los radicales •OH, HO₂•, catalizan la oxidación de CO a CO₂ sin ser consumidos, al contrario, se regeneran después de varios ciclos.

Ahora vamos a ilustrar una característica importante de las familias de las especies NO y NO₂, su relación con la formación del O₃ troposférico.

Además de la reacción (1.7) hay otra en la cual se convierte HO₂• a •OH:



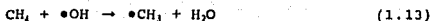
De este modo, aún en ausencia de NO el •OH puede reciclarse. Sin embargo, la cadena de reacciones completa consiste ahora de (1.5), (1.6) y (1.11) resultando en la reacción neta:



que es la que conduce a la destrucción del O₃.

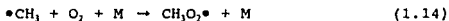
Las reacciones (1.10) y (1.12) muestran la manera en que los NOx regulan la formación y destrucción del O₃. Puesto que la constante de la reacción (1.7), que produce NO₂ (precursor de O₃, según las reacciones (1.8) y (1.9)) es aproximadamente 4000 veces mayor que la de la reacción (1.11), y dado que las concentraciones promedio de ozono son menores a 0.04 ppm, una concentración de 1x10⁴ ppm para el óxido de nitrógeno es suficiente para causar una producción neta de O₃. Este valor es siempre excedido en las latitudes medias del hemisferio norte causándose una producción neta de ozono durante todas las épocas del año.

Los radicales HOx también juegan un papel crucial en la formación de O₃. Estos son los responsables de la transferencia de un átomo de oxígeno al NO para formar NO₂, reacción (1.7), y de esta manera se convierten en los responsables de la formación de especies cuyo ciclo de vida finaliza con la producción de ozono. Por otro lado, en algunos ciclos de oxidación de moléculas traza catalizados por HOx se da una ganancia neta de estos radicales, como es el caso de la cadena oxidativa del metano. Este ciclo de reacciones se inicia por el radical •OH:

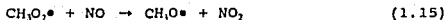


precisamente el tiempo de vida troposférica del metano está controlado por su reacción con el radical hidroxilo; para una concentración del radical de 7.7×10^4 molec-cm³ se ha calculado en unos 12 años.

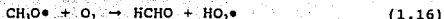
El radical •OH extrae un átomo de hidrógeno del metano y produce una molécula de agua, reacción (1.13), mientras que el radical metilo (•CH₃) reacciona extremadamente rápido con oxígeno molecular:



De manera análoga a la reacción (1.6) se forma un radical peroxilo, el radical metilperoxilo, CH₃O₂• que también puede oxidar al NO:

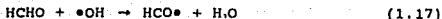


El radical metoxilo (CH₃O•) así formado reacciona rápidamente con el O₂ y produce formaldehído (HCHO):



El radical $\text{HO}_2\cdot$ originado de la reacción (1.16) a la vez con la reacción (1.7) cierra el ciclo del radical HOx.

En la atmósfera soleada el formaldehído está presente por unas pocas horas y puede alcanzar concentraciones superiores a las 0.0005 ppm. Eventualmente esta especie es atacada por los radicales $\cdot\text{OH}$ o se fotoliza por la radiación solar en el UV cercano:



El radical formilo, formado en las reacciones (1.17) y (1.18b) reacciona con O_2 regenerando el radical HOx consumido en la reacción (1.17):



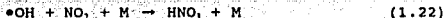
Notemos que la oxidación de hidrocarburos se inicia con $\cdot\text{OH}$ y conduce a la formación de más radicales, por ejemplo: $\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$, $\cdot\text{HCO}$. En resumen, la cadena oxidativa funciona como amplificador de radicales, lo cual también sucede en mayor escala para otros alcanos [2,3,4].

Hasta el momento se han presentado solamente las reacciones de $\cdot\text{OH}$ con las especies que lo convierten en $\text{HO}_2\cdot$. Sin embargo, existen reacciones radical-radical que conducen a una pérdida neta de

radicales HOx y a la terminación de las cadenas de oxidación. Estas reacciones incluyen:



las cuales son responsables de la pérdida de $\bullet\text{OH}$ y de la producción de H_2O_2 . En el aire contaminado la adición de $\bullet\text{OH}$ a NO , forma ácido nítrico (HNO_3),



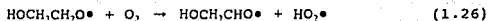
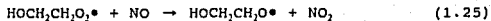
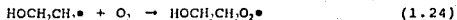
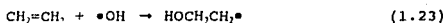
que es la reacción dominante para la pérdida de HOx.

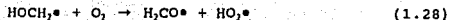
Las reacciones (1.1)-(1.22) constituyen la vía de mayor producción, pérdida e interconversión de HOx. Obviamente el esquema de reacciones es todavía incompleto, puesto que no incluye los hidrocarburos no metánicos (HCNM). Sin embargo, en general el impacto de los HCNM en la concentración de los $\bullet\text{OH}$ es relativamente pequeño aunque su influencia sobre la concentración de $\text{HO}_2\bullet$ puede ser considerable. D.H. Ehhalt [1] estima una concentración de $3.9 \times 10^6 \text{ molec-cm}^{-3}$ para el radical $\bullet\text{OH}$ en la atmósfera sin inclusión de la química de los HCNM. Un cálculo que la incluya da $4.3 \times 10^6 \text{ molec-cm}^{-3}$. Los dos últimos valores indican que la concentración del radical $\bullet\text{OH}$ está controlada por un conjunto relativamente pequeño de reacciones a pesar de las numerosas interacciones con toda clase de moléculas traza. Las reacciones que controlan la química del radical hidroxilo son aquellas que tienen una constante de reacción alta y aquellas en las que la concentración del reactivo es alta y reacciona rápidamente con $\bullet\text{OH}$.

Gas traza	(ton/año)	% Oxid. OH	Rad. producidos
CO	2800 x 10 ⁶	≥90	HO ₂ •
CH ₄	500 x 10 ⁶	≥90	HO ₂ • •CH ₃ CH ₃ O•
Alcanos	20 x 10 ⁶	≥90	HO ₂ • R• RO•
Isopreno	350 x 10 ⁶	≥90	•ROH
Terpenos	480 x 10 ⁶	≥50	•ROH
NO ₂	160 x 10 ⁶	≥50	Ninguno
SO ₂	300 x 10 ⁶	≥30	HSO ₃ • SO ₃ • HO ₂ •

TABLA I.2: Porcentaje de remoción de gases traza en la atmósfera por oxidación con •OH. Se supone una concentración promedio de 0.6×10^6 molec-cm⁻³ para el •OH [1].

Para el caso de los alquenos presentamos el esquema de oxidación de etileno con •OH; una explicación más detallada de cada transformación se encontrará en el Capítulo 2. Obsérvese cómo el número de especies involucradas se incrementa considerablemente con respecto a la oxidación del metano, siendo los productos de reacción los correspondientes radicales hidroxilo, alquilhidroxilo, hidroxialcoxilo, etc [1,4,5,6].



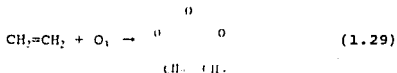


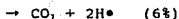
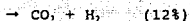
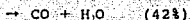
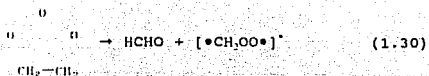
En la tabla I.2 se resume el impacto de los radicales $\cdot\text{OH}$ en la reducción de las cantidades totales de algunos gases traza presentes en la tropósfera. Nótese que algunos de estos gases tienen su vía de eliminación más importante en la oxidación con $\cdot\text{OH}$. La excepción es el SO_2 , donde -por su alta solubilidad en agua- la depositación seca o húmeda juega el papel más importante.

Química nocturna de los radicales

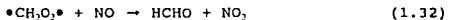
En la sección anterior se mencionó que la química del $\cdot\text{OH}$ es el camino más importante para la formación de radicales en la atmósfera. Sin embargo, existen otras vías para la formación de éstos, principalmente las reacciones de olefinas con ozono y las reacciones del radical nitrato, $\text{NO}_3\cdot$, con compuestos orgánicos. En contraste con la fotoquímica del $\cdot\text{OH}$ que requiere luz solar, las reacciones del ozono se presentan tanto en el día como en la noche, y las del radical nitrato principalmente de noche. Así, hay una química nocturna dominada principalmente por el O_3 y el radical $\text{NO}_3\cdot$ la cual se discute en seguida:

Es bien sabido que el ozono ataca los dobles enlaces de las olefinas, y en fase gaseosa diluida eventualmente forma un aldehído y un birradical (excitado) llamado intermediario Criegee [7,8]:





En el caso de la ozonólisis del eteno aproximadamente 40% del intermediario excitado de Criegee se estabiliza por colisiones con moléculas del aire; el resto decae a CO y HO₂•, o CO₂ y H₂ o H respectivamente. El Criegee estabilizado es captado posteriormente por otras reacciones:



cuyas constantes de velocidad son desconocidas. En la oxidación de alquenos mayores se forman radicales peroxilo, por la misma vía que se mostró para el CH₂O₂• de la reacción (1.14).

Mientras que el O₃ siempre está presente, el radical NO₂ se produce exclusivamente por la reacción:



Esta reacción procede, por supuesto, también durante el día,

pero con la luz solar el $\bullet\text{NO}_2$, formado se fotoliza en décimas de segundo:

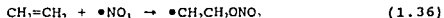


de tal manera que su concentración es baja. Por la noche el $\bullet\text{NO}$, puede alcanzar concentraciones significativas: en áreas contaminadas se ha observado que la concentración ha alcanzado algunos cientos de ppb [1]. El $\bullet\text{NO}$, se combina con el NO_2 para formar N_2O_3 ,



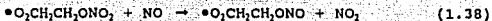
el cual sufre una descomposición térmica hacia los reactivos. El N_2O_3 reacciona con el agua condensada para formar HNO_3 y producir lluvia ácida. De esta forma en las noches con ambiente húmedo esta reacción disminuye eficientemente los NO_x . Solamente en las noches secas en las que la humedad relativa es menor del 60% se observa que el $\bullet\text{NO}$, puede actuar como una fuente significativa de otros radicales [1].

Similarmente al $\bullet\text{OH}$, el $\bullet\text{NO}$, extrae un átomo de hidrógeno cuando reacciona con alcanos, compuestos aromáticos o aldehidos. Los radicales formados son, así, los mismos que aquellos correspondientes a las reacciones con $\bullet\text{OH}$. Las reacciones con alquenos proceden inicialmente vía la adición del radical $\bullet\text{NO}$, al doble enlace olefínico:



Las reacciones posteriores proceden análogamente a las iniciadas por el radical $\bullet\text{OH}$ generando radicales nitrato-substituidos:





Es importante observar, sin embargo, que el NO necesario para la reacción (1.38) difícilmente puede estar presente en la noche, puesto que la mayor cantidad ha sido convertido a NO₂.

Hasta el momento se ha discutido la química del radical $\bullet\text{OH}$, mostrando que es la especie más importante por su reactividad y su concentración relativamente alta, producto de su capacidad de reciclado, en contraste con otros radicales formados en varias de las reacciones de oxidación que no presentan estas características.

Es importante señalar que particularmente la química de las moléculas orgánicas es altamente compleja y que, para las especies que se encuentran presentes en la atmósfera, no se ha explorado por completo, habiendo un gran número de detalles que no se han comprendido totalmente.

II ANTECEDENTES

Los estudios, teóricos y experimentales, que expliquen o simulen los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en una atmósfera contaminada son indispensables para entender la dinámica atmosférica de las zonas urbanas, siendo de especial interés para el químico aquellos aspectos relacionados con los mecanismos de reacción de los contaminantes primarios y secundarios. Aquí entenderemos por mecanismo el conjunto de reacciones concatenadas que transforma los reactivos en productos. Los mecanismos que se han reportado en la literatura [1,4,5,6], para su uso en los modelos de química atmosférica, se han estructurado a partir de experimentos en cámaras de *esmog*, donde se introducen mezclas de reacción relativamente simples y se controla la temperatura e intensidad de luz. Sin embargo, existen problemas relacionados con las cámaras. El problema más obvio es que las concentraciones de los contaminantes son generalmente más altas que en la atmósfera; de esta forma, cuando el mecanismo es aplicado a los problemas atmosféricos reales se da una extrapolación de las regiones en donde es válido. Esta extrapolación tiende a introducir errores significativos, pero el mayor es el debido a efectos de las cámaras, que involucra la interacción de las especies químicas con las paredes de la cámara o la fijación o futura remoción en y desde las paredes. Este efecto se manifiesta en que las concentraciones predichas por los mecanismos químicos para algunas especies como ácido nitroso, óxido nítrico, dióxido de nitrógeno y ozono no están de acuerdo con las mediciones de las concentraciones de esos contaminantes en función del tiempo. Esto se ve reflejado en las simulaciones al momento del balance

de materia entre productos y reactivos, sobre todo en lo concerniente al balance de los radicales hidroxilo. La reproducción de los datos se ha obtenido proponiendo una reacción del tipo [12,13]:



cuya constante de reacción es evaluada a través del ajuste con los datos experimentales. La figura 1 muestra los resultados de la simulación de un mecanismo fotoquímico para n-butano, diseñado por Carter y sus colaboradores [14] sin considerar una fuente de radicales $\bullet\text{OH}$ como (2.0) y con la introducción de dicha reacción, confrontados con los resultados de un experimento en un ambiente controlado, observándose que se encuentra concordancia entre los resultados experimentales y los calculados solamente si se considera la formación de $\bullet\text{OH}$, a partir de alguna fuente, con una constante de reacción de 450 ppmmin⁻¹. Cuando no se toma en cuenta la producción de $\bullet\text{OH}$ se encuentran diferencias apreciables, en todos los casos reportados, entre los resultados experimentales y los calculados. Algunos autores [13,15,16,17] han mostrado que las velocidades de las reacciones que se llevan a cabo en la cámaras de esmog no pueden explicarse si se considera únicamente la naturaleza química de la fase gaseosa de los contaminantes primarios y secundarios.

Aunque pueden hacerse ajustes que incluyan las fuentes de tales problemas, siempre existe la posibilidad de que el efecto de las cámaras sea realmente debido a una deficiencia en el esquema de reacciones postulado.

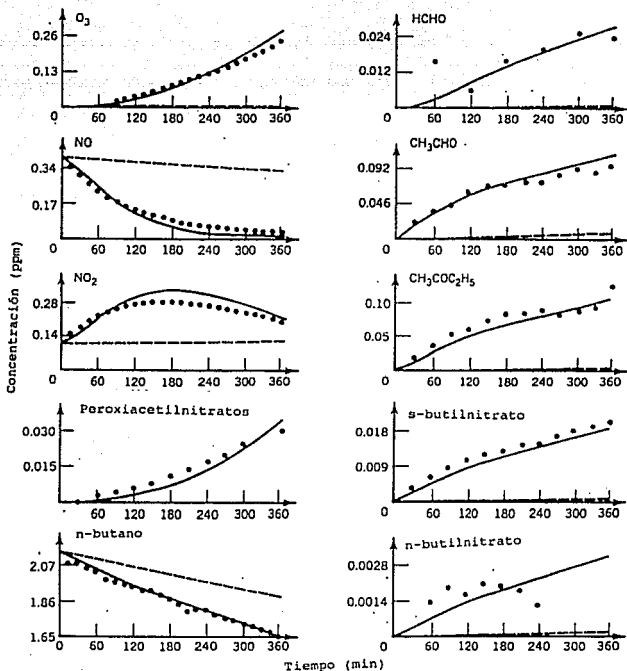


FIG. 1: Comparación de concentraciones calculadas y experimentales en función del tiempo para una corrida en cámara de esmog de la mezcla n-butano- NO_x -aire: ●●●, datos experimentales; —, calculados con $k=450 \text{ ppmmin}^{-1}$; ----, calculado con $k=0$, donde k es la constante de producción de $\bullet OH$ a partir de una fuente desconocida, característica de la cámara [14].

A partir de estudios realizados en las cámaras de ambiente controlado se han llegado a establecer algunas rutas de oxidación para hidrocarburos, por ejemplo: alcanos de C₂-C₄, eteno, propeno, 1-buteno, trans-2-buteno; benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, acetona, metiletilcetona, 3-pentanol, glioxal, metilglioxal, benzaldehído y nitratos orgánicos: 2-butilnitrato y 4-heptilnitrato, entre otros [4,18]. Todas estas vías de reacción se han considerado aceptables cuando reproducen razonablemente los resultados experimentales; sin embargo, distan mucho de dar una descripción detallada de cada transformación química de los reactivos, lo cual implicaría el conocimiento exacto de la posición de cada uno de los átomos que desempeña un papel en la reacción, de la naturaleza de las interacciones o uniones entre los átomos, la energía total del sistema en todo momento y la velocidad con la cual ocurren los diversos cambios en la reacción.

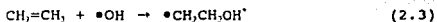
La formulación detallada de mecanismos químicos para las especies presentes en la atmósfera supone la realización de un basto trabajo teórico y experimental, que se ve incrementado en virtud de las múltiples rutas por las que se puede transformar una especie determinada y por la variedad de especies existentes. Es en este punto donde los trabajos teóricos cobran importancia por su aplicabilidad para discernir de entre dos rutas de reacción, y saber cuál es plausible en términos energéticos. Precisamente es este aspecto el que se explota en el presente trabajo: se hace una comparación energética entre la vía de reacción aceptada para la oxidación del etileno y una propuesta por nosotros que explica la formación de los productos a partir de un intermediario cíclico hexagonal, enfocando el estudio sobre su estabilidad. La especie precursora del intermediario reacciona con NO según (1.25) impidiendo la formación de éste, por lo que se supondrá que todas las reacciones ocurren en ausencia de óxidos de nitrógeno, además de que se reduce el número de especies involucradas y se tienen que considerar menor número de interacciones entre ellas. Un mecanismo de reacción condensado que involucra los NO_x se esquematizó en el conjunto de

reacciones (1.23)-(1.28), enseguida detallamos el mecanismo para la oxidación del etileno cuando no están presentes los óxidos de nitrógeno.

La reacción del radical hidroxilo con etileno procede por adición del $\bullet\text{OH}$ al doble enlace, seguida por una rápida adición de O_2 para formar el radical hidroxietilperoxilo [19]. La cadena de reacciones es la siguiente:



Estudios realizados [20] con concentraciones de $[\text{C}_2\text{H}_4]=4 \times 10^7 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$, $[\text{O}_2]=6 \times 10^6 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]=2 \times 10^6 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$ (como precursor directo de $\bullet\text{OH}$) muestran que la formación del radical hidroxietilperoxilo se completa en 30 μs . A temperatura ambiente la constante de la reacción (2.1) tiene un valor de $K_1=8.1 \times 10^{12} \text{ molec}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [21]. Anastasi [22] ha sugerido la existencia de un radical hidroxietilo excitado como intermediario en la reacción de (2.1):



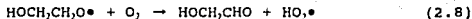
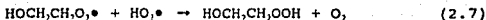
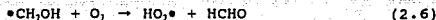
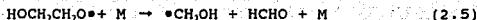
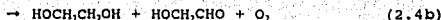
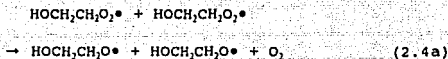
el cual podría sufrir diferentes reacciones colaterales:



atribuyendo el decaimiento del $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$, en ausencia de NO_x , a una secuencia de reacciones iniciada por la reacción (2.4):



Por analogía con otros radicales peroxilo esperan que la reacción (2.4) proceda por dos vías, que inician la secuencia de reacciones que se muestran en el siguiente esquema:

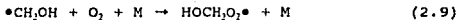


Las reacciones (2.5), (2.6) y (2.7) son suficientemente rápidas como para incrementar el tiempo de descomposición del $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$. En ese estudio se demuestra que la cinética de decaimiento de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ es de segundo orden, con una constante $k_4 = (2.2 \pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K y 1 atm de presión. La reacción de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ ocurre preferentemente por las vías (2.4a) y (2.4b) probablemente con la participación de un estado de transición bimolecular cíclico [23].

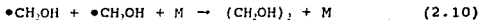
A partir de medidas del rendimiento de HCHO Jenkin y Cox [24] muestran que la reacción (2.4) procede en un $18 \pm 2\%$ por la vía (2.4a) a 298 K y 1 atm.

Es particularmente interesante la sugerencia hecha por Nesbitt [25] de que la reacción (2.6) proceda vía la formación de un radical excitado HOCH_2OO^* el cual tendría la posibilidad de disociarse en los reactivos o isomerizarse por medio de la transferencia de un átomo de hidrógeno para formar $\bullet\text{OCH}_2\text{OOH}$ que se transformaría rápidamente en los productos observados, $\text{HO}\bullet$ y HCHO, con una constante de reacción $K_6 = 8.6 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, a 298 K y 1 atm. Nesbitt también plantea que la isomerización probablemente ocurra por la rotación del grupo atacante O-O alrededor del átomo de carbono para facilitar la formación de un anillo de 5 miembros por medio de un puente de hidrógeno con el H del grupo hidroxilo (ver pag. 26).

Anastasi [26] encontró que a concentraciones de oxígeno superiores a $1.2 \times 10^{17} \text{molec-cm}^3$ el tiempo de vida del radical hidroximetilo debido a su reacción con oxígeno es muy corto (1 μs). Sin embargo, sugiere la formación de un radical hidroximetilperoxilo:

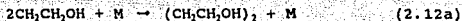


La existencia del radical $\text{HOCH}_2\text{O}_2\bullet$ fue sugerida inicialmente por Niki [6,27], quien lo propuso en la ruta de formación de ácido fórmico en la fotooxidación de etileno. Además de la reacción (2.9), Anastasi [26] también propone que en la degradación del $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ hay una contribución bimolecular debida a una rápida reacción homomolecular:



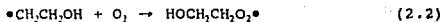
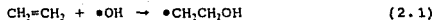
Esta contribución bimolecular se reduce cuando se incrementa la concentración de O_2 en la atmósfera.

Finalmente, el mismo autor, en otro estudio [22], involucra en el mecanismo químico empleado para la degradación del hidroxietilo transformaciones análogas a las reacciones (2.10) y (2.11):



Como se podrá observar, el conocimiento que se tiene de las rutas de fotooxidación del etileno se debe en gran medida a los trabajos experimentales realizados. Sin embargo, como se ha señalado anteriormente, es necesario realizar estudios teóricos para establecer con base en las relaciones estructura-reactividad la factibilidad de los diversos caminos que puede seguir la reacción y diseñar un mecanismo óptimo. La Fig.2 muestra las posibilidades de transformación en la oxidación del etileno detalladas en el texto incluyendo todas las especies involucradas.

El mecanismo de reacción alternativo que se propone para la oxidación de etileno se presenta en el siguiente esquema de reacciones:



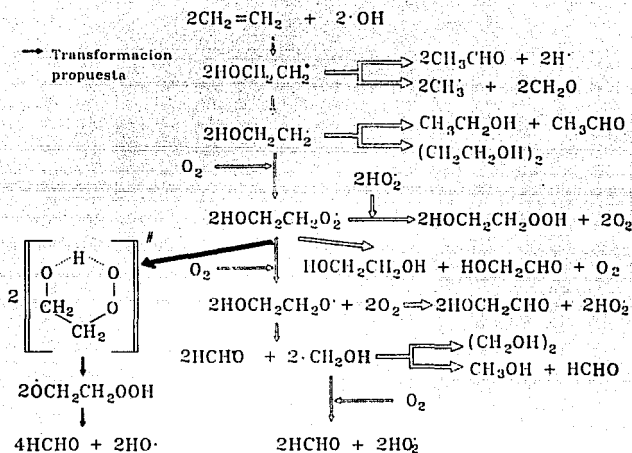
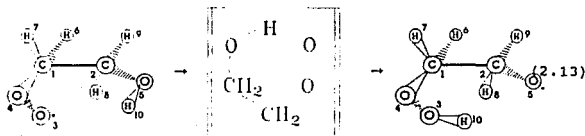


FIG. 2: Mecanismo global de reacción de etileno con el radical hidroxilo en ausencia de óxidos de nitrógeno. Las flechas oscuras indican la ruta propuesta.

El radical hidroxietilperoxilo sufriría una reacción de isomerización por medio de la formación de un intermediario cíclico de seis miembros:



para formar el radical hidroperoxiletóxilo, por transferencia del átomo de hidrógeno del hidroxilo al oxígeno del peróxido. Esta transformación sería análoga a la propuesta por Nesbitt [25] para la reacción (2.6) y a la que ocurre en la isomerización de radicales alcoxilo con más de 4 átomos de carbono en los que se da una transferencia 1,5 de un átomo de hidrógeno con la formación de un intermediario de 6 miembros poco tensionado [28,29] y que se presentan en la figura 3.

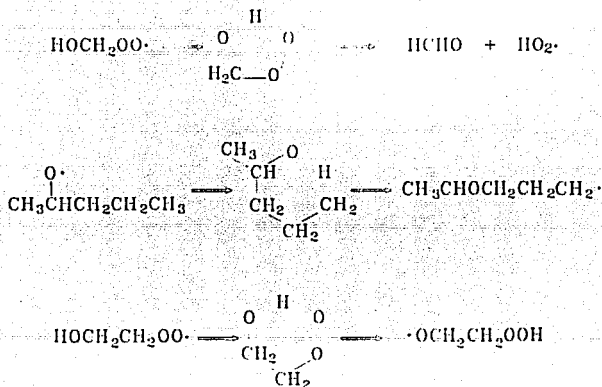


FIG. 3: Algunos intermediarios cíclicos propuestos en rutas de oxidación de hidrocarburos. Los dos primeros se reportan en [25] y [28,29] respectivamente y el tercero se propone en este trabajo.

El radical hidroperoxiletóxido podría entonces sufrir un rápido rearrreglo semejante al que sufren los radicales alquilperóxido y alcóxido [30] para producir formaldehído y regenerar el radical $\bullet\text{OH}$:

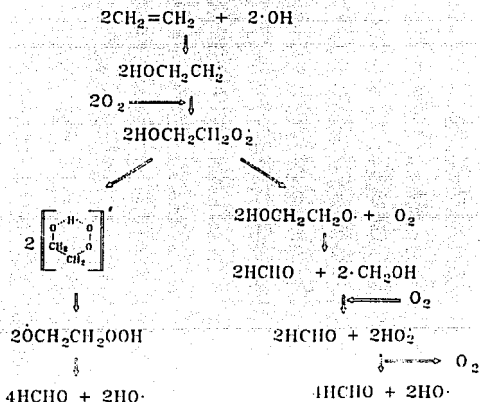


FIG. 4: La figura muestra las vías de reacción estudiadas. Solo se consideran las especies que por su cinética son importantes, la ruta del lado izquierdo es la propuesta en este trabajo.

Finalmente, la figura 4 resume las dos vías de reacción estudiadas; solamente se han incluido las especies que son importantes desde el punto de vista cinético, según los reportes en [20,23,30]. La ruta del lado izquierdo presenta el intermediario cíclico propuesto para la isomerización del hidroxietilperoxilo. Las especies que se muestran son aquellas para las que se calculó la energía como se describe en la metodología.

III METODOLOGIA

Optimización energética

La tarea principal en este trabajo consiste en la determinación de la geometría y energía electrónica total de las diferentes especies involucradas en la ruta de reacción propuesta, así como de las diferentes especies participantes en el mecanismo propuesto por otros autores (ver Fig. 4, Capítulo II). Para tal propósito, se siguieron tres líneas principales:

a) el establecimiento de geometrías optimizadas de todas las moléculas involucradas en los mecanismos, con cálculos de mecánica molecular,

b) refinamiento de las geometrías moleculares con cálculos cuánticos semiempíricos y *ab-initio* y

c) cálculos de las energías moleculares a partir de un método cuántico *ab-initio*.

El estudio del estado de transición se describe posteriormente.

La investigación sobre la validez del mecanismo propuesto se hizo a partir de la interpretación de los cambios energéticos de cada transformación; para ello, fue necesario disponer de datos sobre la energía total de las moléculas involucradas en su estado basal; los valores para estas energías se obtuvieron de cálculos *ab-initio* empleando el sistema de programas *Gaussian 90* [31]. Las estructuras reportadas en el presente estudio corresponden a geometrías optimizadas obtenidas con cálculos RHF

(*Restricted Hartree-Fock*) en el caso de especies con capa cerrada y UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*) para los radicales. En todos los cálculos se usaron funciones STO-3G (cada orbital tipo Slater es una combinación de tres funciones gaussianas) como conjunto base.

La determinación de energías moleculares exigió el conocimiento de geometrías aproximadas que pudieron encontrarse empleando el *software* PCMODEL versión 3.0 [32], que calcula el conjunto de coordenadas atómicas para las cuales la energía relativa de la molécula es mínima. PCMODEL minimiza la energía en base a un método de Mecánica Molecular (ver apéndice A).

Encontradas las geometrías óptimas de todas las moléculas que participan en los mecanismos de reacción con el *software* PCMODEL, se realizaron cálculos a nivel cuántico semiempírico buscando refinar la estructura molecular. En este punto se utilizó el programa ICON-8 [33] (ver apéndice B) que es una versión del Extended Hückel (EH). Se tomó como geometría óptima aquella que se encontró en el mínimo de energía del estado base.

En la tarea de refinar la geometría molecular con EH, se optimizaron únicamente las distancias de enlace. Esta optimización se aplicó a cada uno de los enlaces a excepción de los C-H, en el supuesto de que su contribución energética, por una variación en su distancia, es relativamente pequeña dentro del sistema. El primer enlace trabajado en todos los casos fue C-C, continuando con los de los átomos unidos directamente a éstos. La distancia óptima de cada enlace fue la que se encontró en el mínimo del pozo de potencial de interacción atómica.

Una vez que se encontró la geometría óptima con Extended Hückel se alimentó a los cálculos cuánticos *ab-initio*, utilizando el sistema *Gaussian 90*. Se repitió el mismo procedimiento de optimización de enlaces empleado en los cálculos EH para encontrar la mínima energía molecular del estado base. Posteriormente, para estos últimos también se realizaron

cálculos MP2 (Moller-Plesset a segundo orden). Para los cálculos MP2 se utilizaron las geometrías obtenidas en el nivel Hartree-Fock.

Estado de transición

El estado de transición del mecanismo propuesto en esta investigación se origina en la transformación:



Para estudiar la transferencia del átomo de hidrógeno, desde el hidroxilo hasta el peroxilo, al hidrógeno se le asignaron diferentes posiciones todas dentro de un mismo plano, figura 5. Este plano se formó con las coordenadas del hidrógeno hidroxílico en el radical etilhidroxiperoxilo (0,3), el hidrógeno hidroperoxílico en el radical hidroperoxiletóxilo (6,3) y del oxígeno O'. De esta superficie se tomaron diferentes puntos, que correspondían a diferentes posiciones para el hidrógeno dentro de la misma molécula. En el plano de transferencia se utilizó un sistema de referencia X, Y para asignar una posición al hidrógeno.

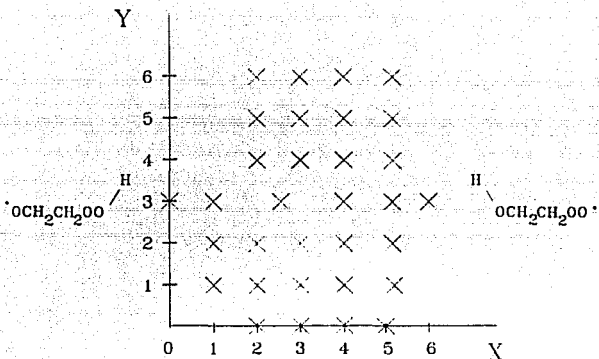


FIG. 5: Plano de transferencia, los puntos señalados son las posiciones que se le asignaron al hidrógeno durante la transferencia, el hidroxílico tiene las coordenadas (0,3) y el hidroperoxílico (6,3).

La figura 5 muestra los puntos que se le asignaron a la posición del hidrógeno, cada punto corresponde a una geometría y para cada una de estas geometrías se calculó la energía. Una vez calculada la energía se generó por interpolación la superficie de potencial [34]. Se supuso que la transferencia del hidrógeno no perturba apreciablemente la estructura del resto del radical, debido al tamaño de átomo y al tipo de enlace.

IV RESULTADOS Y DISCUSION

Las siguientes tablas contienen los parámetros geométricos y las energías de las moléculas y radicales estudiados. Las distancias reportadas están dadas en Angstroms, los ángulos en grados y las energías en unidades atómicas. Los asteriscos (*) indican que el parámetro correspondiente no se determinó por el método señalado.

Debe mencionarse que con los primeros resultados se observó que la geometría de EH alimentada a HF y optimizada tenía gran semejanza a la obtenida con PCMODEL por lo cual se decidió no continuar con los cálculos EH pasando directamente de PCMODEL a los cálculos ab-initio. Cuando es posible se reportan los resultados de los cálculos realizados por métodos similares encontrados en la literatura.

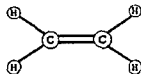


TABLA IV.1: Molécula de etileno (CH₂CH₂).

PARAMETRO	PCMODEL	EH	RHF	MP2	REPORTADO ³⁵
d C-C	1.339	1.339	1.300	1.300	1.325
d C-H	1.102	1.102	1.102	1.102	1.076
< CCH	121.101	121.101	121.111	121.111	121.6
ENERG. (H)	*	*	-77.07219	-77.19237	-78.050702



TABLA IV.2: Radical hidroxilo (•OH).

PARAMETRO	PCMODEL	EH	UHF	MP2	REPORTADO ¹⁶
d O-H	0.950	*	0.997	0.997	1.014
ENERG. (H)	*	*	-74.36359	-74.38133	-74.065



TABLA IV.3: Molécula de oxígeno (O₂).

PARAMETRO	PCMODEL	EH	RHF	MP2	REPORTADO ¹⁶
d O-O	1.211	*	1.211	1.211	1.217
ENERG. (H)	*	*	-147.55132	-147.67385	-147.634



TABLA IV.4: Molécula de formaldehído (HCHO).

PARAMETRO	PCMODEL	EH	RHF	MP2
d C-O	1.209	*	1.209	1.209
d C-H	1.114	*	1.114	1.114
< HCH	115.650	*	115.650	115.650
< OCH	122.174	*	122.174	122.174
ENERG. (H)	*	*	-112.35391	-112.47080

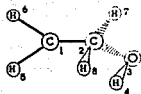


TABLA IV.5: Radical hidroxietilo ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\cdot$).

PARAMETRO	PCMODEL	EH	UHF	MP2
d C1-C2	1.50228	1.802730	1.524090	1.524090
d C1-H5	1.100996	1.100996	1.074177	1.074177
d C1-H6	1.101120	1.101120	1.07662	1.07662
d C2-H8	1.115553	1.115553	1.115553	1.115553
d C2-H7	1.116014	1.116014	1.116014	1.116014
d C2-O3	1.411661	1.764576	1.411661	1.411661
d O3-H4	0.942484	0.942484	0.942484	0.942484
< C1C2O3	111.9542	111.9541	111.9542	111.9542
< C2C1H5	120.2167	120.2167	117.6619	117.6619
< C2C1H6	120.4746	120.4746	118.1802	118.1802
< C1C2H7	110.1903	110.1903	110.1903	110.1903
< C1C2H8	109.8011	109.8011	109.8011	109.8011
< C2O3H4	107.4996	107.4997	107.4996	107.4996
< H5C1H6	118.9663	118.9663	123.7799	123.7799
< O3C2H7	107.8089	107.8088	107.8089	107.8089
< O3C2H8	107.8186	107.8187	107.8186	107.8186
<D O3C2C1H5	-36.428	-36.428	-36.428	-36.428
<D H4O3C2C1	-59.789	-59.789	-59.789	-59.789
ENERG. (H)	*	*	-151.48233	-151.60125

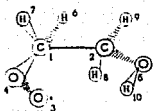


TABLA IV. 6: Radical hidroxietilperoxilo ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}\cdot$).

PARAMETRO	PCMODEL	EH	UHF	MP2
d C1-C2	1.535	1.53492	1.5669	1.5669
d C1-H6	1.117	1.117066	1.1170	1.1170
d C1-H7	1.117	1.117209	1.1172	1.1172
d C1-O4	1.117	1.417751	1.4886	1.4886
d O4-O3	1.116	1.476526	1.3288	1.3288
d C2-H9	1.418	1.116784	1.1008	1.1008
d C2-H8	1.412	1.116510	1.0978	1.0978
d C2-O5	1.476	1.412415	1.4599	1.4599
d O5-H10	0.944	0.944063	0.9910	0.9910
< O4C1H7	107.900	106.7514	106.7514	106.7514
< O4C1H6	106.751	109.6442	109.645	109.645
< C2C1O4	107.572	110.9855	110.9848	110.9848
< C2C1H6	108.685	112.2681	112.2682	112.2682
< C2C1H7	108.006	109.0891	109.0890	109.0890
< C1C2O5	107.056	110.8809	108.3662	108.3662
< C1C2H8	108.366	111.7155	109.1169	109.1169
< C1C2H9	112.268	109.9939	107.5721	107.5721
< C2O5H10	97.846	108.0056	108.549	108.549
< H8C2H9	111.715	108.6846	111.2349	111.2349
< O5C2H9	110.881	107.0565	109.4327	109.4327
< C1O4O3	162.277	107.5729	107.5722	107.5722
<D O4C1C2H9	-172.58	-172.58	-172.58	-172.58
<D O3O4C1C2	-78.96	-78.96	-78.96	-78.96
<D H8C2O5H10	43.08	43.08	43.08	43.08
ENERG. (H)	*	*	-299.18508	-299.38626

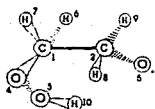


TABLA IV.7: Radical hidroperoxiletóxilo ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$).

PARAMETRO	PCMODEL	EH	HF
d C1-C2	1.532600	1.532600	1.532600
d C1-H6	1.116927	1.116927	1.116927
d C1-H7	1.117084	1.117084	1.117084
d C1-O4	1.419658	1.419658	1.419658
d O4-O3	1.474685	1.474685	1.400952
d O3-H10	0.938806	0.938806	0.938806
d C2-H9	1.116181	1.116181	1.116181
d C2-H8	1.116260	1.116260	1.116260
d C2-O5	1.409455	1.409455	1.479923
< C1C2H9	110.9415	110.9415	110.9415
< C1C2O5	110.2125	110.2125	110.2122
< C2C1H6	112.3125	112.3125	112.3125
< C2C1O4	110.9455	110.9455	110.9455
< C2C1H7	109.0484	109.0484	109.0484
< C1O4O3	109.4646	109.4646	109.4643
< O4O3H10	93.2493	93.2493	93.2492
< C1C2H8	111.7109	111.7109	111.7109
< O4C1H7	106.7530	106.7530	106.7530
< O4C1H6	109.7773	109.7773	109.7773
< O5C2H9	107.1525	107.1525	107.1527
< H8C2H9	108.5922	108.5922	108.5922
<D O4C2C1O5	125.234	125.234	125.234
<D C1O4O3H10	95.992	95.992	95.992
<D C1C2O4O3	50.319	50.319	50.319
ENERGIA (H)	*	*	-299.15794

Para la molécula anterior y la siguiente no se efectuó el cálculo en MP2 porque fue imposible alcanzar el criterio de convergencia.

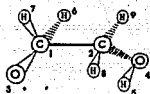


TABLA IV.8: Radical hidroetoxilo ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$).

PARAMETRO	PCMODEL	EH	HF
d C1-C2	1.53127	*	1.53127
d C1-H7	1.116308	*	1.116308
d C1-O3	1.410759	*	1.410759
d C2-H9	1.116595	*	1.116595
d C2-H8	1.116065	*	1.116065
d C2-O4	1.412701	*	1.412701
d O4-H5	0.944198	*	0.944198
< O3C1H7	107.7158	*	107.7158
< O3C1H6	107.9877	*	107.9877
< C2C1H6	111.8647	*	111.8647
< C2C1H7	111.2174	*	111.2174
< C2C1O3	109.0310	*	109.0310
< O4C2H8	108.3114	*	108.3114
< O4C2H9	107.4951	*	107.4951
< C2O4H5	107.6747	*	107.6747
< C1C2H8	111.4232	*	111.4232
< C1C2H9	110.6447	*	110.6447
< H6C2C1O4	109.8231	*	109.8231
< C1C2O4H5	-65.93	*	-65.93
< O3C1C2O4	64.00	*	64.00
ENERGIA (H)	*	*	-225.36088

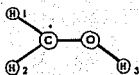


TABLA IV.9: Radical hidroximetilo ($\text{HOCH}_2\bullet$).

PARAMETRO	PCMODEL	EH	RHF	MP2
d C-O	1.3812	*	1.3812	1.3812
d C-H	1.100	*	1.100	1.100
d O-H3	0.9425	*	0.9425	0.9425
< H1CO	119.751	*	119.751	119.751
< H2CH1	119.619	*	119.619	119.619
< COH2	109.904	*	109.904	109.904
<D H1COH3	180.00	*	180.00	180.00
ENERG. (H)	*	*	-112.90897	-112.98321



TABLA IV.10: Radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\bullet$).

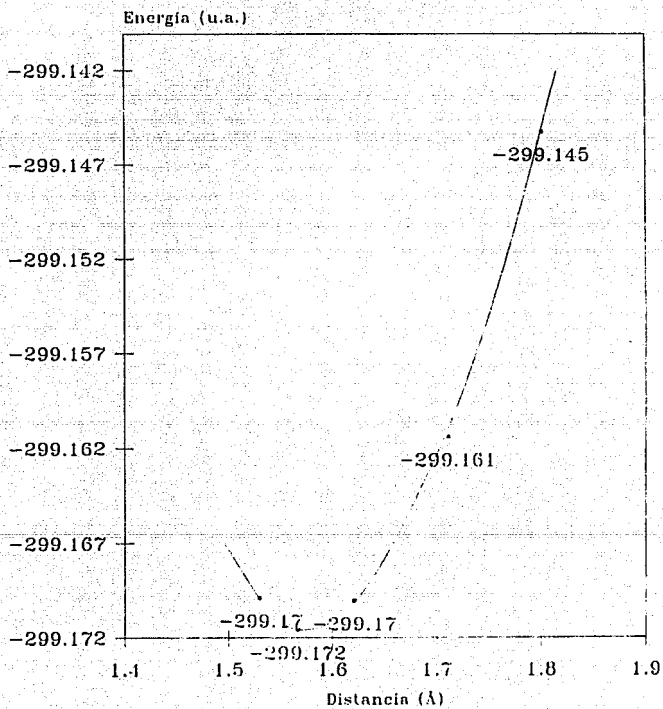
PARAMETRO	PCMODEL	EH	HF	MP2	REPORTADO ¹⁶
d H-O	0.967	*	1.015	1.015	1.0
d O-O	1.53	*	1.377	1.377	1.35
< OOH	104.751	*	104.751	104.751	104
ENERG. (H)	*	*	-148.19603	-148.25822	-148.197

En seguida, en las figura 6 y 6a, se muestran las curvas de potencial obtenidas al optimizar cada una de las distancias de enlace para los radicales $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}\bullet$ y $\bullet\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOH}$ con el método ab initio. Se muestran solo estas curvas por tratarse de la especie

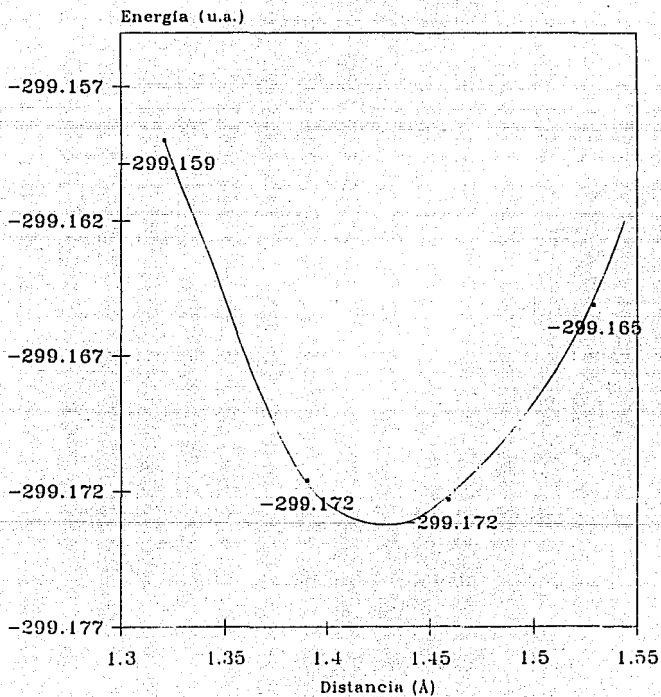
cuya transformación intramolecular origina el intermediario. El orden en que se presentan corresponde al orden de optimización de los enlaces, al pasar de un enlace a otro no se reoptimizó el primero, en el supuesto de que se vería poco afectado ya que se comenzó con el enlace más fuerte y se terminó con el más débil.

FIG. 6: Curvas de potencial para los enlaces optimizados del radical hidroxietilperoxilo.

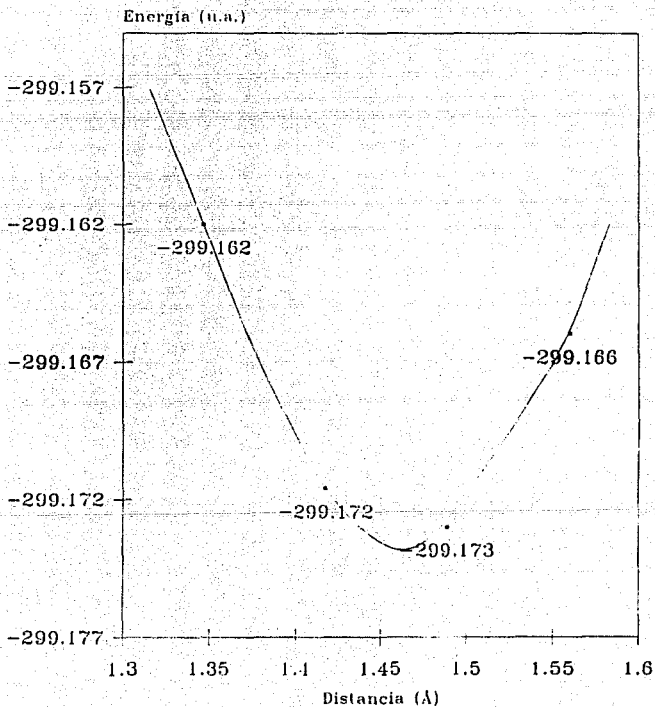
Enlace C-C



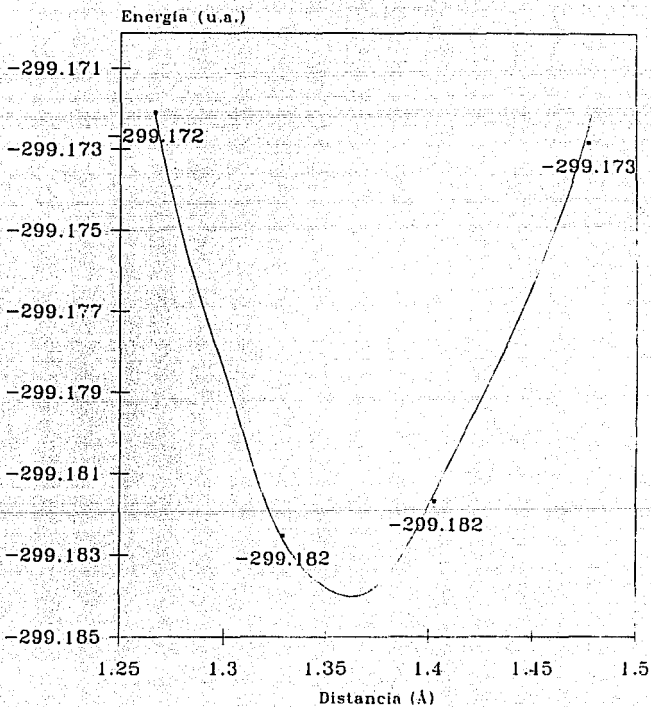
Enlace C-OH



Enlace C-00



Enlace O-O



Enlace O5-H10

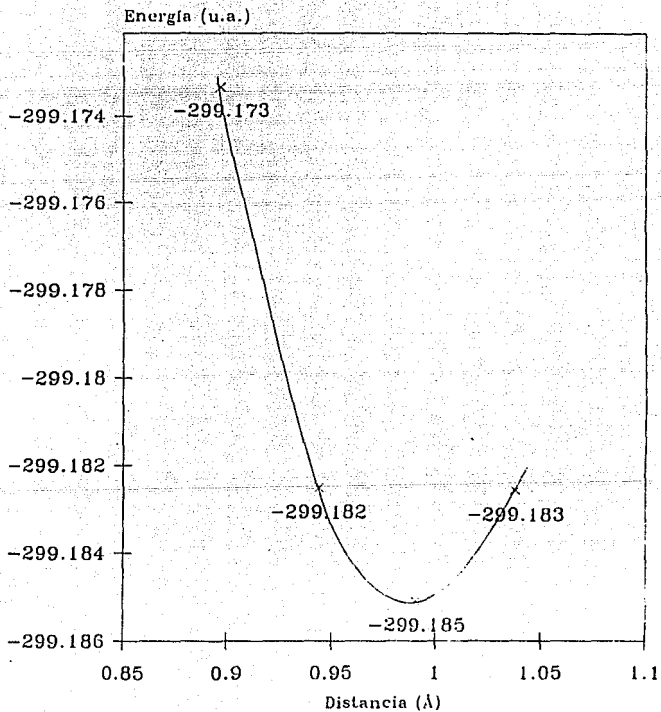
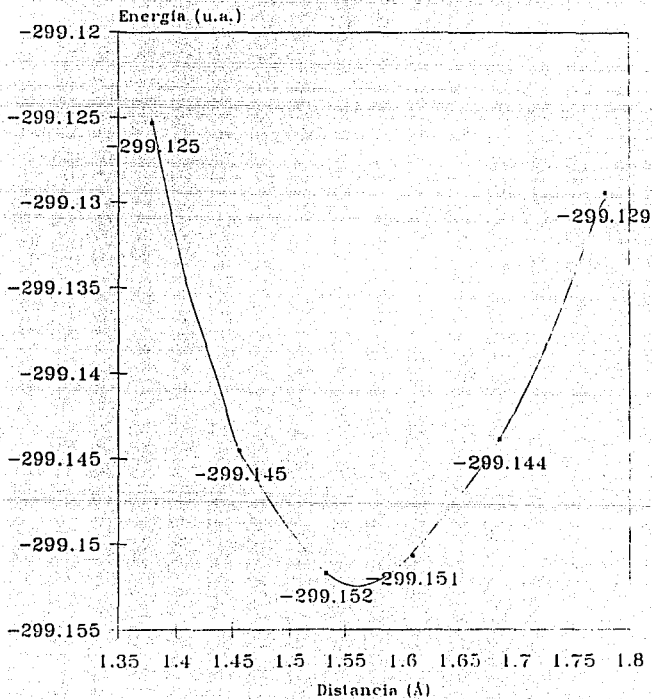
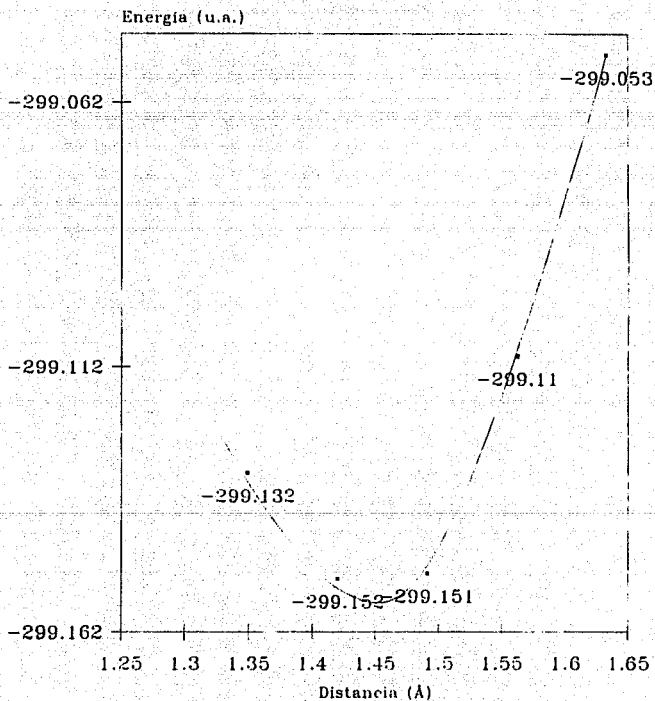


FIG. 6a: Curvas de potencial para los enlaces optimizados del radical hidroperoxiletoxilo.

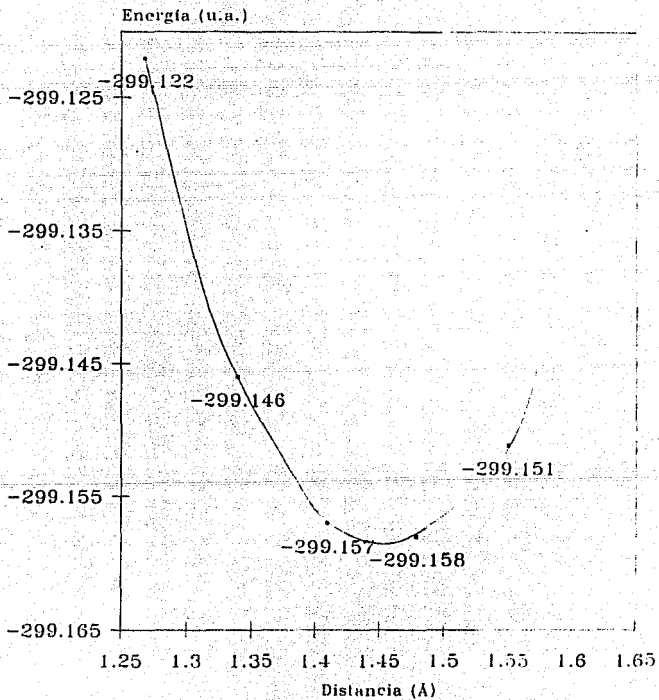
Enlace C-C



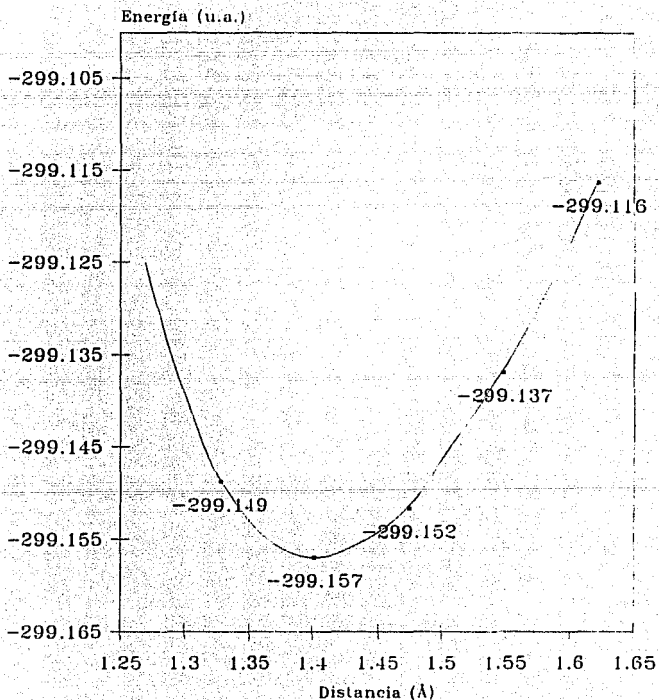
Enlace C-OOH



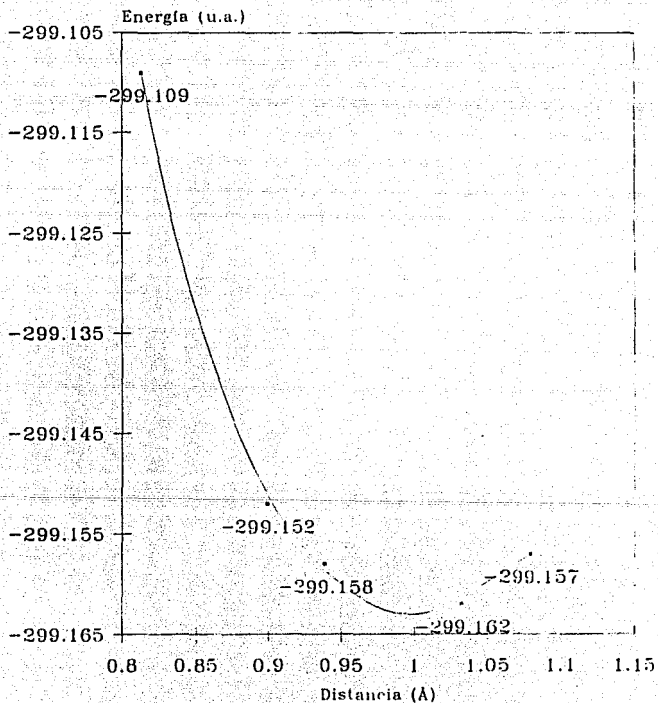
Enlace C-O



Enlace CO-OH



Enlace O-H



En la tabla IV.11 se muestran los resultados de la energía obtenidos para cada una de las posiciones del hidrógeno asignadas como se explicó en la metodología, (Fig. 5) y que corresponden a su transferencia desde el hidroxilo hasta el peroxilo; con estos valores se generó, por interpolación, la figura 7 para la determinación de la energía del intermediario.

X	Y	ENERGIA (u.a.)	X	Y	ENERGIA (u.a.)
0	3	-299.15816	3	6	-299.15499
1	1	-299.11211	4	0	-299.06298
1	2	-299.08301	4	1	-299.18499
1	3	-299.15301	4	2	-299.14700
2	0	-299.13901	4	3	-299.08801
2	1	-299.08499	4	4	-299.07598
2	2	-299.06601	4	5	-299.07400
2	4	-299.15701	4	6	-299.11898
2	5	-299.16101	5	0	-299.93301
2	6	-299.16000	5	1	-299.10000
2.5	3	-299.08599	5	2	-299.18499
3	0	-299.18499	5	3	-299.14801
3	1	-299.14401	5	4	-299.06100
3	2	-299.08701	5	5	-299.07400
3	4	-299.10101	5	6	-299.07901
3	5	-299.14199	6	3	-299.18508

TABLA IV.11: Energías de las diferentes geometrías en la transferencia del hidrógeno para el estado de transición, con el empleo del sistema de coordenadas descrito en el texto.

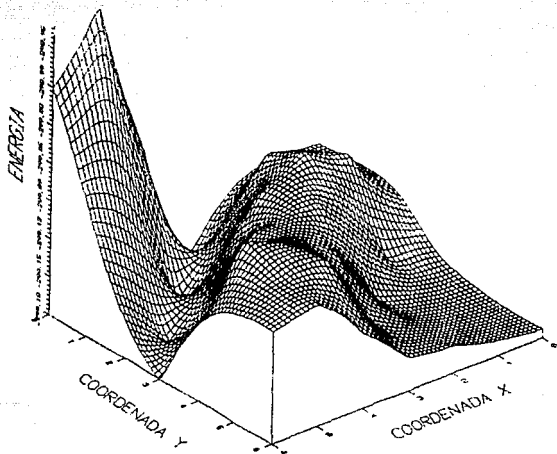


FIG. 7: Superficie de potencial para la transferencia del hidrógeno.

La tabla IV.12 resume los valores de energías encontradas para todas las especies estudiadas, el valor de la energía del intermediario (-299.18528 u.a.) se obtuvo a partir de la figura 7 y corresponde al máximo de la barrera de potencial.

ESPECIE	ENERGIA (u.a)
CH ₂ CH ₂	-77.07219
•OH	-74.36359
O ₂	-147.55132
HCHO	-112.35391
HOCH ₂ CH ₂ •	-151.48233
HOCH ₂ CHOO•	-299.18528
Intermediario	-299.06850
•OCH ₂ CH ₂ OOH	-299.15794
HOCH ₂ CH ₂ O•	-225.36088
HO ₂ •	-148.19603
•CH ₂ OH	-112.90897

TABLA IV.12: Energías moleculares del estado basal para las especies estudiadas.

En la figura 8 se muestra la variación de la energía en función de la coordenada de reacción para las rutas estudiadas (Fig. 4). Las líneas horizontales indican la energía del sistema hasta ese punto de avance de la reacción. Nótese que hasta el tercer paso la ruta es común, comienza con etileno y el radical •OH y terminan con hidroxietilperoxilo, bifurcándose después de este punto. Los valores reportados son el resultado de sumar las energías de todas las especies que participan en la reacción y que son necesarias para el balance de materia, aún cuando no participen en el paso al que se refiere.

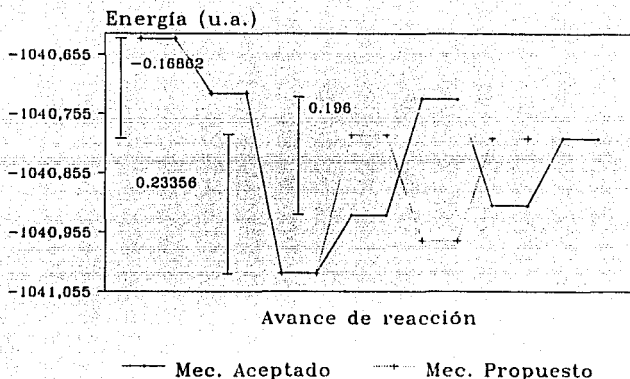


Fig. 8: Variación de la energía como función del avance de las reacciones.

Como se puede observar en la figura 8 la energía requerida para la formación del intermediario, a partir del hidroxietilperoxilo, es mayor (0.23356 u.a.) que la necesaria para la formación del siguiente producto (hidroxietilalcoxilo) en la vía aceptada (0.196 u.a.). Sin embargo, sumando la contribución del siguiente paso, en la vía aceptada, se necesitaría mayor energía que la de la vía propuesta. Por otro lado, la ruta propuesta elimina un paso de reacción para llegar a los productos.

V Conclusiones

El signo negativo de la diferencia de energía entre los productos y reactivos indica que la reacción global es exotérmica.

Se ha establecido la energética de las dos vías estudiadas encontrando que la ruta propuesta está energéticamente favorecida respecto a la aceptada.

La formación del intermediario propuesto es posible y está energéticamente favorecida además, experimentalmente se han observado compuestos de geometrías similares.

Por lo anterior, el mecanismo propuesto en este trabajo debe considerarse en la formulación de la ruta de oxidación del etileno.

APENDICE A

Mecánica Molecular

El método de la Mecánica Molecular (MM) fue introducido por Westheimer en 1956 y refinado por Wiberg en 1965. Puede decirse que la MM es la versión computarizada de los modelos de esferas y barras tan populares para los químicos. Se basa en la separación de Born-Oppenheimer de los movimientos nuclear y electrónico; los electrones no se consideran explícitamente pero generan un potencial efectivo dentro del cual se encuentran los núcleos. De esta forma, la mecánica molecular trata las interacciones entre los núcleos y el potencial generado por los electrones de acuerdo a las leyes de la mecánica clásica.

La suposición fundamental de la MM es que los datos de longitud de enlace, ángulos de enlace, ángulos dihedros, etc., determinados experimentalmente para moléculas pequeñas, pueden ser extrapolados para moléculas más largas [37]. Una molécula se considera como una colección de átomos unidos por un resorte o por fuerzas armónicas. Las fuerzas se definen en términos de una función de energía potencial relacionada con las coordenadas internas de las moléculas. Las fuerzas, colectivamente, generan el llamado campo de fuerzas de la molécula. La energía E de la molécula en el campo de fuerzas proviene de las desviaciones de una conformación estructural ideal y puede ser aproximada como una suma

de contribuciones energéticas

$$E = E_e + E_a + E_t + E_{no} + \dots \quad (\text{A.1})$$

E es la llamada energía estérica. Esta es la diferencia energética entre la molécula de interés y una molécula hipotética donde todos los valores estructurales, tales como longitud de enlace, ángulo de enlace, etc., son exactamente sus valores ideales o naturales. E_e es la energía de un enlace que ha sido alargado o acortado en su longitud original, E_a es la energía debida a las variaciones en el ángulo de enlace a partir de su valor ideal, E_t es la energía torsional debida al giro alrededor de los enlaces, y E_{no} es la energía por interacciones de no enlace. Si hubiera otros mecanismos que afecten la energía, tales como repulsiones electrostáticas o enlaces de hidrógeno, éstas deberán sumarse al campo de fuerzas. No hay reglas estrictas relativas a cuántos o cuáles tipos de funciones de energía potencial deberán usarse y por ello han sido ideados diferentes campos de fuerzas para la Mecánica Molecular [37,38].

Es importante recalcar que E solamente es una medida de la tensión intramolecular relativa a una situación hipotética y por sí sola no tiene ningún significado físico.

Cada término de la suma de E puede ser parametrizado de diferentes maneras con formas funcionales también diferentes. Los campos de fuerza han sido desarrollados de manera tal que reproduzcan energías conformacionales relativas, estructuras geométricas, calores de formación, arreglos de empaquetamiento cristalinos y otras propiedades [37].

En esta sección se presenta el campo de fuerza MM1/MMP1 desarrollado por Allinger [39] por ser el más usado y el antecedente inmediato del campo MM2. La inclusión de una mayor cantidad de átomos, el manejo de metales de transición y estados de transición y el incremento de la base de datos del MM2 generó el campo de fuerzas MMX, utilizado en la formulación PCMODEL [32].

En general, el campo de fuerza [38, 40] para una molécula arbitraria puede ser escrito como:

(A.2)

donde las K_{ij} son las constantes de fuerza cuadráticas, K_{ijk} son las constantes de fuerza cúbicas, etc., y X_i son las coordenadas de los núcleos desplazados de su posición de equilibrio. No todas las constantes de fuerza de la ecuación (A.2) son independientes. Aplicando la ley de Hooke es posible calcular la energía involucrada en las variaciones de la longitud de enlace:

$$E_s = \sum_{i=1}^N \frac{K_i^s}{2} (l_i - l_i^s)^2 \quad (\text{A.3})$$

donde N es el número total de enlaces en la molécula, K^s es la constante de fuerza armónica, l_i es la longitud de enlace, y l_i^s es la longitud de referencia del mismo enlace. Tanto K^s como l_i^s son parámetros ajustables en la determinación del campo de fuerza. Claro está que la ley de Hooke es una buena aproximación para pequeños desplazamientos a partir de la configuración de referencia: para desplazamientos grandes se deberán incluir términos cúbicos, cuárticos, etc.

La energía por variaciones en los ángulos de enlace también se representa con la ley de Hooke, como primera aproximación:

$$E_a = \sum_{i < j} \frac{K_{ij}^A}{2} (\theta_{ij} - \theta_{ij}^A)^2 \quad (\text{A.4})$$

La energía por variaciones en los ángulos de enlace también se representa con la ley de Hooke, como primera aproximación:

$$E_s = \sum_{i,j}^N \frac{K_{ij}^a}{2} (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2 \quad (\text{A.4})$$

En donde M son todos los ángulos entre los enlaces presentes en la molécula y K_{ij} es la constante de fuerza armónica para el ángulo entre los enlaces i y j . Como en el caso de las variaciones en la longitud de enlace, K_{ij} y θ_{ij}^0 son parámetros ajustables.

Es bien sabido que se necesita más energía para variar la distancia de enlace que el ángulo entre enlaces, y de hecho K'_i es generalmente 10 veces más grande que K_{ij} . Las distorsiones en los ángulos son casi siempre grandes por lo que es común adicionar términos cúbicos y elevados a la cuarta potencia:

$$E_s^3 = \frac{1}{3!} K'_{ij}{}^3 (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^3, \quad E_s^4 = \frac{1}{4!} K'_{ij}{}^4 (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^4 \quad (\text{A.5})$$

Un punto importante que hay que señalar es el reconocimiento del hecho físico de que cuando se comprime un ángulo de enlace, las longitudes de enlace crecen; así, deberá agregarse un término de no enlace que contribuye a la energía estérica. La manera más sencilla es incluir un término de parámetros cruzados. MM1/MMP1 usa la ecuación (A.6):

$$E_{na} = \sum_{i,j} \frac{K'_{ij}{}^{ab}}{2} (l_i - l_i^0 + l_j - l_j^0) (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0) \quad (\text{A.6})$$

El ángulo de torsión, también conocido como *dihedro*, es de gran importancia en la química estructural. Para un conjunto de cuatro átomos, generalmente unidos por enlace covalente, A-B-C-D,

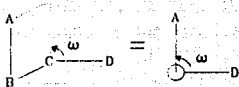


Figura 10 El ángulo dihedro es positivo en sentido contrario a las manecillas del reloj.

PCMODEL asigna el signo positivo al ángulo A-B-C-D cuando mirando a través de B hacia C, D está en sentido contrario a las manecillas del reloj a partir de A. La expresión matemática más común usada para describir la energía de la molécula con un ángulo torsional ω es una serie de Fourier:

$$\sum \left[\frac{1}{2} V_1 (1 + \cos \omega) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos 2\omega) + \frac{1}{2} V_3 (1 + \cos 3\omega) + \dots \right] \quad (\text{A.7})$$

la suma es sobre todas las secuencias de átomos enlazados de forma A-B-C-D en la molécula. Un punto de distinción entre MM1 y MM2 es la inclusión de valores diferentes de cero para V_1 y V_2 en rotaciones alrededor de ciertos ángulos simples. Tanto en MM1 como en MM2 el término V_2 describe la dificultad de rotar alrededor de enlaces dobles, por ello el parámetro de V_2 es alto para esos enlaces.

Generalmente se necesita menor energía para distorsionar un ángulo dihedro a partir de un valor prefijado que la requerida para modificar un enlace o un ángulo desde su valor normal.

El cuarto término de la ecuación (A.1) es la energía potencial relativa a las interacciones entre pares de átomos no enlazados y es función de la distancia entre los núcleos. Las funciones de

relativa a las interacciones entre pares de átomos no enlazados y es función de la distancia entre los núcleos. Las funciones de energía potencial más comunes para describir estas interacciones son los potenciales de Lennard-Jones y de Buckingham:

$$V_{LJ} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}, \quad V_{Buck} = A'e^{\frac{a'}{r}} - \frac{C}{r^6} \quad (A.8)$$

Ambos describen la parte atractiva de la curva como dependiente de r^6 pero tratan la parte repulsiva de manera diferente. El potencial de Lennard-Jones supone una dependencia inversa a la doceava potencia de r , mientras el de Buckingham establece que la curva se incrementa exponencialmente. En general, podría usarse cualquiera de estas u otras funciones; la forma exacta de la función tampoco es crítica.

La aproximación para construir el campo de fuerza de un sistema molecular dado permite calcular la energía del sistema para cualquier arreglo de átomos componentes que no varíe significativamente de la conformación de referencia. Frecuentemente es necesario minimizar la energía del sistema respecto a los grados de libertad internos, para así obtener una estimación de la estructura de equilibrio de la molécula. Sin embargo, no se tratará detalladamente el método de minimización de las estructuras empleado por PCMODEL. Una explicación detallada de cómo se ataca este problema se puede encontrar en [38].

APENDICE B

Mecánica cuántica

El principal objetivo de cualquier teoría de la estructura molecular es el de explicar, a partir de las leyes físicas fundamentales, la constitución química de las moléculas. Hoy en día se comprenden muy bien, en términos de la teoría cuántica basada en la ecuación de Schrödinger, las leyes físicas fundamentales que gobiernan las interacciones de los electrones y los núcleos atómicos; por lo tanto, en principio, debería ser posible dar una descripción cuantitativa precisa de la estructura de las moléculas y de sus propiedades químicas [41]. Sin embargo, en la práctica las complejidades matemáticas y el tiempo de cómputo hacen difícil lograr este objetivo, por lo que la solución de la estructura molecular se lleva a cabo con métodos aproximados a diferentes niveles.

Realizar un cálculo en química cuántica molecular significa resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\Psi = E\Psi \quad (B.1)$$

El modelo molecular más simple y comúnmente usado, es aquel que considera los núcleos y los electrones como cargas puntuales no relativistas que actúan solamente a través de fuerzas electrostáticas. La fuerza entre las cargas q_1 y q_2 separadas por

una distancia r es $q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 r^2$, donde ϵ_0 es la permitividad del vacío.

Consideremos un molécula que tiene μ núcleos, con carga $Z_\alpha e$ y masas M_α ($\alpha=1, 2, 3, \dots, \mu$), y N electrones, con cargas $-e$ y masa m_e . Sea R_α el vector de posición del núcleo α , cuyas componentes son sus coordenadas dentro de un sistema referencial fijo, y sea r_i el vector de posición del electrón i ($i=1, 2, \dots, N$). El Hamiltoniano de este sistema de cargas puntuales es:

$$H = \sum_{\alpha=1}^{\mu} -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta=1}^{\mu} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \quad (\text{B.2})$$

donde la distancia $r_{i\alpha} = |R_\alpha - r_i|$. El Hamiltoniano (B.2) contiene términos que describen no solamente el movimiento de los electrones respecto al núcleo, sino también el movimiento de los electrones, unos respecto de otros y de la molécula como un todo en el espacio. El problema de la solución de la ecuación de Schrödinger se simplifica considerablemente suponiendo que es posible separar los movimientos nuclear y electrónico. Esta separación puede hacerse si se propone que los núcleos dentro de la molécula tienen masas mucho mayores que las de los electrones y por tanto se encuentran en posiciones fijas respecto al sistema de coordenadas. Esta aproximación es conocida como aproximación Born-Oppenheimer [42]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{\alpha} \sum_{\beta=1}^{\mu} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \quad (\text{B.3})$$

La solución de la ecuación de Schrödinger correspondiente depende de las posiciones de los núcleos, y deberán realizarse cálculos por separado de los estados electrónicos para cada geometría molecular supuesta. La geometría más estable para cualquier estado, dentro de la aproximación Born-Oppenheimer, será la de menor energía.

La ecuación de Schrödinger con la forma (B.3) del hamiltoniano puede reescribirse sustituyendo los valores de las cantidades constantes e , h , ϵ_0 y m_e :

$$H = \frac{m_e e^4}{4h^2 \epsilon_0^2} H' \quad , \quad E = \frac{m_e e^4}{4h^2 \epsilon_0^2} E' \quad \text{y por ejemplo: } r_{ij} = \frac{e_0 h^2}{\pi m_e e^2} r'_{ij} \quad (\text{B.4})$$

Los factores de conversión son a menudo tratados como unidades atómicas (u.a.). Estas son el radio de Bohr a_0 y el Hartree de energía H_a :

$$a_0 = \frac{e_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 5.2918 \times 10^{-11} \quad m \quad H_a = \frac{m_e e^4}{4h^2 \epsilon_0^2} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} = 4.3598 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (\text{B.5})$$

El resultado es una ecuación de Schrödinger y un Hamiltoniano adimensionales:

$$H'\Psi' = E'\Psi'$$

$$H' = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{B.6})$$

La ecuación de Schrödinger da un número infinito de soluciones, pero solamente algunas son aceptables. Si solo interesan los estados estacionarios del sistema la función de onda Ψ , para ser físicamente razonable, deberá ser continua, univaluada y valer cero en infinito. Las soluciones aceptables se presentan

solo para ciertos valores de energía. Los valores discretos de energía pueden designarse como E_1, E_2, \dots , y sus funciones correspondientes serán Ψ_1, Ψ_2, \dots así que:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (\text{B.7})$$

de acuerdo a la nomenclatura usada en ecuaciones diferenciales las energías E_i son los valores propios del operador H y las Ψ_i son las funciones propias. Puede suceder que dos o más funciones propias tengan energías idénticas; tales soluciones son llamadas degeneradas.

Las funciones propias del Hamiltoniano (B.4) para una molécula describe los estados electrónicos del sistema. Estas son funciones de las coordenadas de los electrones, y pueden ser siempre elegidas de tal manera que sean normalizadas y ortogonales (ortonormales); Si Ψ_m y Ψ_n son dos funciones propias:

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 1 \quad \text{si } m=n \quad \text{condición de normalización} \quad (\text{B.8})$$

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 0 \quad \text{si } m \neq n \quad \text{condición de ortogonalidad}$$

donde Ψ_m^* es la compleja conjugada de Ψ_m y la integración es sobre todas las coordenadas de los electrones. Una propiedad importante de las funciones propias es que forman un conjunto completo de funciones (forman un espacio vectorial) y por ello cualquier función arbitraria Ψ que no sea función propia de H pero que satisfaga las condiciones límite puede expresarse como una combinación lineal de las funciones propias:

$$\Psi = \sum_n C_n \Psi_n \quad (\text{B.9})$$

Si las funciones propias son ortonormales los coeficientes pueden

calcularse por:

$$C_n = \int \Psi_n^* \Psi d\tau \quad (\text{B.10})$$

El principio variacional

Casi todos los métodos para encontrar una solución aproximada para la ecuación de Schrödinger se basan en el principio variacional que indica:

"Dado un sistema con Hamiltoniano H si ϕ es cualquier función normalizada, bien comportada, que satisface las condiciones a la frontera requeridas, se cumple que:

$$\int \phi^* H \phi d\tau \geq E_0 \quad (\text{B.11})$$

donde E_0 es el menor de los valores propios de H [43].

Supóngase que Ψ es la función que describe al sistema en consideración en el estado basal, o sea:

$$H\Psi = E_0\Psi$$

El principio variacional asegura que si se emplea cualquier función ϕ , el valor esperado de la energía siempre es una cota superior de E_0 .

En los métodos variacionales siempre se busca una función ϕ mediante la cual se minimice la integral:

$$E = \int \phi^* H \phi d\tau \quad (\text{B.12})$$

ya que de esta forma se obtiene un valor propio más aproximado al

real E_0 .

Una consecuencia del principio variacional es que si una función prueba depende de un número de parámetros arbitrarios, $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$,

$$\Phi = \Phi(r; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \quad (\text{B.13})$$

donde r representa la dependencia de Φ con las coordenadas de los electrones; entonces los valores de estos parámetros pueden ser elegidos para dar el valor más bajo posible, y por tanto el más aproximado, de la energía. La energía es entonces una función de los parámetros y los valores de los parámetros que dan el mínimo valor de la energía se obtienen resolviendo la ecuación:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (\text{B.14})$$

El tipo más general de función de onda aproximada, comúnmente usada, tiene la forma:

$$\Phi = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 + \dots + C_n \phi_n = \sum_{j=1}^n C_j \phi_j \quad (\text{B.15})$$

donde los coeficientes C_j son los parámetros y las ϕ_j son funciones de onda para n -electrones que, por supuesto, satisfacen las condiciones límite de Φ y las cuales pueden o no depender de otros parámetros. Si la base de funciones es linealmente independiente, el método variacional conduce directamente al conjunto de energías y funciones propias aproximado. Esta aproximación es la base de los cálculos sistemáticos de funciones de onda electrónicas vía la teoría del orbital molecular.

El método de Hückel

El método de Hückel simple fue desarrollado alrededor de 1930 para tratar moléculas insaturadas como el etileno o el benceno. Hückel encontró que tratando explícitamente solo los electrones π es posible reproducir muchas de las propiedades observadas para moléculas insaturadas.

Claramente se observa que la suposición de separación entre electrones σ y π es una aproximación poco fina pero sin embargo funciona bastante bien. Físicamente la aproximación de Hückel puede verse como una situación en la que los electrones π se mueven en un campo de potencial generado por los núcleos y un "core σ ". Matemáticamente la aproximación es:

$$E_T = E_\sigma + E_\pi \quad (\text{B.16})$$

Donde E_T es la energía electrónica más la energía de repulsión internuclear. Si la ecuación (B.16) es válida la función de onda deberá tener la forma:

$$\Psi(1, \dots, n) = \Psi_\pi(1, \dots, k) \Psi_\sigma(k+1, \dots, n) \quad (\text{B.17})$$

y el Hamiltoniano podrá separarse en una parte π y una parte σ :

$$H(1, \dots, n) = H_\pi(1, \dots, k) + H_\sigma(k+1, \dots, n) \quad (\text{B.18})$$

las ecuaciones (B.17) y (B.18) conducen a:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int \Psi_\pi^* \Psi_\sigma^* (H_\pi + H_\sigma) \Psi_\pi \Psi_\sigma d\tau(1, \dots, n)}{\int \Psi_\pi^* \Psi_\sigma^* \Psi_\pi \Psi_\sigma d\tau(1, \dots, n)} = \\ &= \frac{\int \Psi_\pi^* H_\pi \Psi_\pi d\tau(1, \dots, k)}{\int \Psi_\pi^* \Psi_\pi d\tau(1, \dots, k)} + \frac{\int \Psi_\sigma^* H_\sigma \Psi_\sigma d\tau(k+1, \dots, n)}{\int \Psi_\sigma^* \Psi_\sigma d\tau(k+1, \dots, n)} = \\ &= E_\pi + E_\sigma \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Si la ecuación (B.19) fuera válida se podría ignorar Ψ_n y minimizar E , variando Ψ , sin ningún problema, pero no es válida porque no es posible satisfacer rigurosamente la ecuación (B.18). De aquí se ve claramente que el método de los Orbitales Moleculares de Hückel (OMH) no considera explícitamente las interacciones entre los electrones σ y π lo cual deberá tomarse en cuenta para ciertas aplicaciones.

La suposición del método es que las funciones de onda Ψ_n son un producto de funciones monoeléctricas y el Hamiltoniano H_n es una suma de operadores monoeléctricos. Para el caso de n electrones π :

$$\Psi_n(1, \dots, n) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad (\text{B.20})$$

$$H_n(1, \dots, n) = H_n(1) + H_n(2) + \dots + H_n(n) \quad (\text{B.21})$$

El valor esperado para la energía monoeléctrica es:

$$E_i = \frac{\int \phi_i^*(1) H_n(1) \phi_i(1) d\tau(1)}{\int \phi_i^*(1) \phi_i(1) d\tau(1)} \quad (\text{B.22})$$

Entonces la energía total π , es la suma de energías monoeléctricas:

$$E_\pi = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (\text{B.23})$$

Esto significa que los electrones π han sido considerados como si fueran partículas independientes, en el sentido de que E_i depende solo de ϕ_i y no se ve afectada por ϕ_j . Desde luego esto no es correcto y el método OMH deberá tener en cuenta tales interacciones, si no de manera explícita, sí de forma implícita. Debe señalarse que hasta el momento no se ha escrito ninguna expresión detallada del Hamiltoniano $H_n(i)$, este es debido a que

$H_e(i)$ se considera como un operador monoeléctrico "efectivo" que de alguna manera incluye las interacciones interelectrónicas, de forma tal que el valor de la energía E_i es razonablemente correcto sin ser matemáticamente formal. Finalmente, el método OMH da un valor para E_i vía parámetros que son evaluados recurriendo a experimentos. De ahí que este método se clasifique dentro de los semiempíricos. Puesto que los números resultantes de los experimentos obviamente incluyen las interacciones interelectrónicas, la manera implícita de tomarlas en cuenta es por medio de dichos parámetros. Por otra parte, el principio de exclusión de Pauli se toma en cuenta asignando solamente dos electrones por cada OM dentro del método OMH.

Las funciones monoeléctricas se expanden como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) χ_p , y se tiene:

$$\phi_i = \sum_{p=1}^N C_{ip} \chi_p \quad (\text{B.24})$$

En este caso las funciones χ_p son orbitales atómicos $2p$, centrados en cada átomo que contribuye con uno o dos electrones al sistema π . El número total de tales átomos es N y el índice p denota un átomo dado. De esta manera la ecuación (B.22) puede escribirse como:

$$E_i = \frac{\sum_p \sum_q C_{ip}^* C_{iq} \int \chi_p H_\pi(i) \chi_q d\tau}{\sum_p \sum_q C_{ip}^* C_{iq} \int \chi_p \chi_q d\tau} = E_i(C_{ip}, C_{iq}) \quad (\text{B.25})$$

Definiendo:

$$H_{pq} = \int \chi_p H_n \chi_q d\tau \quad (\text{B. 26})$$

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q d\tau \quad (\text{B. 27})$$

La utilización del principio variacional para minimizar la energía respecto a los coeficientes C_{ip}^* , o al equivalente C_q conduce a la expresión:

$$\frac{\partial E_i}{\partial C_{i1}^*} = \frac{\partial E_i}{\partial C_{i2}^*} = \dots = \frac{\partial E_i}{\partial C_{ip}^*} = \dots = \frac{\partial E_i}{\partial C_{iN}^*} = C \quad (\text{B. 28})$$

se tiene:

$$E_i \left(\sum_p \sum_q C_{ip}^* C_{iq} S_{pq} \right) = \sum_p \sum_q C_{ip}^* C_q H_{pq} \quad (\text{B. 29})$$

diferenciando respecto a C_{ip}^* (29):

$$\frac{\partial E_i}{\partial C_{ip}^*} \left(\sum_p \sum_q C_{ip}^* C_{iq} S_{pq} \right) + E_i \left(\sum_q C_{iq} S_{pq} \right) = \sum_q C_{iq} H_{pq} \quad (\text{B. 30})$$

donde $p=1, 2, \dots, N$. Haciendo las derivadas parciales de E_i respecto a C_{ip}^* iguales a cero se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} C_{i1} (H_{i1} - E_i S_{i1}) + C_{i2} (H_{i2} - E_i S_{i2}) + \dots + C_{iN} (H_{iN} - E_i S_{iN}) &= 0 \\ C_{21} (H_{21} - E_i S_{21}) + C_{22} (H_{22} - E_i S_{22}) + \dots + C_{iN} (H_{2N} - E_i S_{2N}) &= 0 \\ \dots & \\ C_{i1} (H_{N1} - E_i S_{N1}) + C_{i2} (H_{N2} - E_i S_{N2}) + \dots + C_{iN} (H_{iN} - E_i S_{iN}) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B. 31})$$

lineales homogéneas con $N+1$ incógnitas, a saber, los N coeficientes C_{i1}, \dots, C_{iN} y el valor propio E_i . Estas ecuaciones solo tienen soluciones no triviales si el determinante de los coeficientes es igual a cero:

$$\begin{vmatrix} (H_{11}-E_i S_{11}) & (H_{12}-E_i S_{12}) & \dots & (H_{1N}-E_i S_{1N}) \\ (H_{21}-E_i S_{21}) & (H_{22}-E_i S_{22}) & \dots & (H_{2N}-E_i S_{2N}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (H_{N1}-E_i S_{N1}) & (H_{N2}-E_i S_{N2}) & \dots & (H_{NN}-E_i S_{NN}) \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{B.32})$$

Este determinante se denomina determinante secular. En general existirán N soluciones para E_i . A cada valor propio E_n le corresponde una función propia ϕ_n . Para calcular los coeficientes C_p se debe utilizar la condición de normalización:

$$\int \phi_n^* \phi_n dt = 1 \quad (\text{B.33})$$

Las suposiciones clave de la teoría de Hückel implican las integrales de (B.32). La integral H_{pp} se supone que tiene el mismo valor para todos los átomos de carbono de la molécula. La integral H_{pq} se supone que tiene el mismo valor para dos átomos de carbono cualesquiera enlazados entre sí y que se anula para todos los carbonos no enlazados. La integral S_{pp} es igual a 1 ya que los orbitales atómicos están normalizados. La integral S_{pq} se anula para toda p diferente de q. Se tiene entonces:

$$H_{pp} = \alpha, \quad H_{pq} = \beta \quad \text{para } C_p \text{ y } C_q \text{ enlazados}$$

$$H_{pq} = 0 \quad \text{para } C_p \text{ y } C_q \text{ no enlazados}$$

$$S_{pq} = 1 \quad \text{si } p=q$$

$$S_{pq} = 0 \quad \text{si } p \neq q$$

La integral α se llaman integral de Coulomb (este nombre también es utilizado para otra integral, pag. 60) y la integral β se denomina integral de enlace, aunque algunos autores citan a β como integral de resonancia. La integral S_{pq} se conoce como integral de traslape.

El significado de la integral H_{11} , es la energía promedio que un electrón en un orbital atómico χ_1 tendría en un campo de potencial debido a toda la molécula. En este caso se esperaría que la mayor contribución al potencial se generará por las interacciones con el átomo local, jugando un papel secundario los átomos más alejados. Las integrales de resonancia β , se interpretan como las energías de traslape de carga entre χ_p y χ_q .

Las soluciones son:

Valores Propios Vectores Propios Coeficientes

$$\begin{array}{lll}
 E_1 & \phi_1 = \sum_p C_{1p} \chi_p & C_{11}, C_{12}, \dots, C_{1N} \\
 E_2 & \phi_2 = \sum_p C_{2p} \chi_p & C_{21}, C_{22}, \dots, C_{2N} \\
 \vdots & \vdots & \vdots \\
 E_N & \phi_N = \sum_p C_{Np} \chi_p & C_{N1}, C_{N2}, \dots, C_{NN}
 \end{array} \quad (\text{B.34})$$

Estrictamente hablando y desde el punto de vista variacional, solo las soluciones de menor energía son físicamente aceptables. Sin embargo, dentro de la aproximación de Hückel en general todas las soluciones se consideran significativas [43].

El método *Extended Hückel*

El método EH es muy parecido al método de Hückel simple en muchas de sus suposiciones y limitaciones. Sin embargo, éste es de aplicabilidad más general, puesto que toma en cuenta todos los electrones de valencia σ y π .

El método EH supone la aproximación de tratar los electrones de valencia separadamente del resto. El Hamiltoniano de los electrones de valencia se toma como la suma de Hamiltonianos de un

electrón:

$$H_{val} = \sum_i H_{ef}(i) \quad (B.35)$$

donde $H(i)$ no se especifica explícitamente. En este caso los OM se aproximan como combinaciones lineales de los OA de valencia χ_i' de los átomos:

$$\phi_i = \sum_p C_{ip} \chi_p' \quad (B.36)$$

En la teoría simple de Hückel de hidrocarburos, cada OM ϕ_i contiene contribuciones de un OA $2p_z$ de cada átomo de carbono mientras que en el tratamiento EH cada OM de valencia contiene contribuciones de cuatro OA por cada átomo de carbono (un $2s$ y tres $2p$) y un OA $1s$ de cada átomo de hidrógeno. Los OA son habitualmente orbitales tipo Slater, que tienen la forma normalizada:

$$\frac{[2\zeta/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r/a_0} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

con exponentes orbitales (ζ) fijos. Para el Hamiltoniano simplificado (B.35), el problema es separable en varios problemas de un electrón [44]:

$$H_{ef}(i) \phi_i = E_i \phi_i \quad (B.37)$$

$$E_{val} = \sum_i E_i \quad (B.38)$$

La aplicación de teorema variacional a la función lineal de prueba (B.36) conduce a la ecuación secular y las ecuaciones para los coeficientes de los OM:

$$\det(H_{pq}^{ef} - E_i S_{pq}) = 0 \quad (B.39)$$

$$\sum_k (H_{pq}^{ef} - E_i S_{pq}) C_{pq} = 0 \quad p=1, 2, \dots \quad (\text{B.40})$$

Todo esto es similar a la teoría de Hückel simple. Sin embargo la teoría EH no desprecia el traslape, sino que todas las integrales de traslape se evalúan explícitamente empleando las formas elegidas para los OA y las distancias internucleares a las que se efectúa el cálculo. Así pues las E_i no diagonales están presentes en el determinante secular.

Puesto que no se especifica $E(i)$, aparece el problema de qué forma se emplea para las integrales H_{pq} . Generalmente, las integrales con $p=q$ se aproximan mediante los potenciales de ionización del estado de valencia atómico apropiado, cambiando de signo (los potenciales de ionización del estado de valencia difieren de los potenciales de ionización atómicos ordinarios). Para los átomos de carbono e hidrógeno, la parametrización de los potenciales de ionización del estado de valencia nos da:

$$\begin{aligned} \langle \text{C}2s | H | \text{C}2s \rangle &= -20.8 \text{ eV} \\ \langle \text{C}2p | H | \text{C}2p \rangle &= -11.3 \text{ eV} \\ \langle \text{H}1s | H | \text{H}1s \rangle &= -13.6 \text{ eV} \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

Para los elementos matriz no diagonales H_{pq} , $p \neq q$, Wolfberg y Helmholtz escribieron:

$$H_{pq}^{ef} = K \frac{H_{pp}^{ef} \cdot H_{qq}^{ef}}{2} S_{pq} \quad (\text{B.42})$$

donde K es una constante comprendida entre 1 y 3 (en particular, ICON-8 usa $K=1.75$) y donde las cantidades restantes se calculan como se ha dicho.

Una vez evaluadas las integrales H_{pq} y S_{pq} , de la ecuación

secular se obtienen las energías orbitales y luego se calculan los coeficientes OM. La energía total para los electrones de valencia está dada por (B.38). Para predecir la geometría molecular empleando el método EH, se efectúa una serie de cálculos sobre un intervalo de distancias y ángulos de enlace y se busca la configuración nuclear que minimiza (B.38). Nótese que en (B.38) se omiten las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo, por lo que podría pensarse que tal teoría no es útil para predecir la geometría molecular. Pero no es así, como puede comprobarse a partir de la comparación con mediciones experimentales.

El programa ICON-8 realiza cálculos EH en moléculas que contienen 50 o menos átomos con electrones s; s y p y s, p y d.

El método Hartree-Fock

Es importante recordar que el producto de orbitales (B.20) no incluye información acerca del espín ni tampoco la condición de antisimetría (i.e. la invarianza del Hamiltoniano ante la permutación de las coordenadas de los electrones). Generalmente una mejor aproximación de un sistema de N electrones es aquella en la cual el movimiento o estado de cada electrón se describe por un orbital-espín es cual es una función de las coordenadas de ese electrón solamente. Usualmente se supone que tal orbital-espín tienen la forma:

$$\phi_n(r, \sigma) = \psi_n(r) \eta_n(\sigma) \quad (\text{B.43})$$

en el cual el orbital ψ_n describe el movimiento en el espacio del electrón y la función espín η_n ($=\alpha$ o β) describe su estado de espín, α para $m_s = \frac{1}{2}$ y β para $m_s = -\frac{1}{2}$ con las propiedades de ortogonalidad: $\int \alpha' \alpha d\sigma = \int \beta' \beta d\sigma = 1$ y $\int \alpha' \beta d\sigma = \int \beta' \alpha d\sigma = 0$, donde σ es la coordenada de espín. La función de onda total para un sistema de N-electrones es un producto antisimetrizado de N orbitales-espín;

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = M' A_n [\phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)] \quad (\text{B.44})$$

donde $\phi_n(i) = \psi_n(i) \eta_n(i)$ es una función de las coordenadas del electrón i , M' es la constante de normalización y A_n es el operador de antisimetría ($A_n = \frac{1}{N!} \sum_{P_i} P_i$).

Esta función de onda es una combinación lineal de $N!$ productos de orbitales-espín correspondientes a las $N!$ maneras de distribuir los electrones en los N orbitales-espín.

De esta manera la función de onda puede ser descrita en forma de un determinante, un determinante de Slater:

$$\Psi(1, \dots, N) = M \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} = M \det [\phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)] \quad (\text{B.45})$$

En particular, puede elegirse un conjunto de orbitales-espín que sea ortogonal, así como normalizado:

$$\int \phi_m^* \phi_n d\tau = \delta_{mn} \quad (\text{B.6})$$

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{si } m=n \\ 0 & \text{si } m \neq n \end{cases}$$

$d\tau$ implica la integración sobre todas las variables involucradas; para este caso $d\tau = d\mathbf{v} d\sigma$.

Un determinante de Slater de N orbitales-espín ortonormales está normalizado cuando $M = (N!)^{-1/2}$ y entonces se denota por:

$$\Psi = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N| \quad (\text{B.46})$$

Si se considera un determinante normalizado de Slater como una función de onda aproximada para algunos estados del sistema de N electrones cuyo Hamiltoniano es (B.6), la energía correspondiente del sistema (en u.a.) es el valor esperado del Hamiltoniano:

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad (B.46)$$

$$= \sum_{n=1}^N f_n + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N (J_{mn} - K_{mn}) + \sum_{\alpha, \beta=1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$

la cantidad f_n representa la energía cinética y la energía de atracción nuclear de un electrón en un orbital ψ_n :

$$f_n = \int \phi_n^* f \phi_n d\tau = \int \psi_n^* f \psi_n dV \quad (B.47)$$

donde f es el Hamiltoniano para el movimiento de un solo electrón en presencia de núcleos estacionarios.

$$f = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (B.47A)$$

La segunda integral en (B.47) se ha obtenido de la primera por integración sobre el espín. J_{mn} es llamada la integral de Coulomb y representa la energía coulombica de interacción de dos distribuciones de carga con densidades $|\psi_m|^2$ y $|\psi_n|^2$; esto es, de dos electrones en los orbitales ψ_m y ψ_n :

$$J_{mn} = \int \phi_m^*(1) \phi_n^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_n(1) \phi_m(2) d\tau(1) d\tau(2) \quad (B.48)$$

$$= \int \psi_m^*(1) \psi_n^*(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_n^*(2) \psi_m(2) dV_1 dV_2$$

K_{mn} es la integral de intercambio y representa la interacción de dos electrones en el intercambio de distribución de carga $|\psi_m \psi_n|$:

$$\begin{aligned}
 K_{nm} &= \int \phi_m^*(1) \phi_n^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_n(1) \phi_m(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= \int \psi_m^*(1) \psi_n(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_n^*(2) \psi_m(2) dv_1 dv_2 \left| \int \eta_m^* \eta_n d\sigma \right|^2
 \end{aligned}
 \tag{B.49}$$

Y K_{nn} y J_{nn} . La integral de intercambio K_{nn} es diferente de cero solamente si los orbitales-espín tienen el mismo factor de espín; esto es si $\eta_n = \gamma_n$. Puesto que las integrales de intercambio no son negativas, se ve que las interacciones por el intercambio de electrones con los mismos espines conduce a un mínimo de energía y a la estabilización del estado.

Hemos visto que en ausencia de interacción electrónica los orbitales son funciones propias del operador f el cual contiene, además del operador de energía cinética, solamente la energía potencial de atracción entre un electrón y el núcleo. El determinante de Slater resultante, que es una función propia de H_0 ($H_0 = \Sigma f$), puede ser considerado como una función de onda aproximada para algunos estados del sistema cuyo Hamiltoniano es (B.6). En general, sin embargo, esta función da una descripción pobre del estado, puesto que no reconoce ninguna interacción entre los electrones. Una mejor descripción, dentro de la aproximación orbital, se obtiene conservando la forma (B.45) de la función de onda total, pero usando el principio variacional para calcular los orbitales. Así, dado un determinante de Slater en el cual los orbitales contienen un número de parámetros arbitrarios, los mejores orbitales pueden calcularse minimizando la energía (B.46) con respecto a las posibles variaciones de los orbitales; esto es, con respecto a los parámetros. Incrementando el número de parámetros variacionales en los orbitales se logra una mejor aproximación a la energía. Como el número de parámetros se incrementa indefinidamente, tanto la energía como las funciones de onda convergen a un valor límite bien definido el cual es la mejor aproximación posible dentro de la aproximación orbital.

La minimización de la energía (B.45) con respecto a todas las posibles variaciones de los orbitales, sujeta a la condición de que los orbitales-espín sean ortonormales, conduce generalmente a una ecuación de valores propios monoeléctronica de la forma:

$$h^{HF}\phi_n = E_n\phi_n \quad (\text{B.50})$$

y el cálculo de los orbitales se reduce a la determinación de las funciones monoeléctronicas propias del Hamiltoniano Hartree-Fock h^{HF} . Los valores propios correspondientes:

$$E_n = \int \phi_n^* h^{HF} \phi_n d\tau \quad (\text{B.51})$$

se interpretan como energías orbitales. La función de onda total resultante $\psi = |\psi_1, \psi_2, \psi_n\rangle$ es entonces una función propia del Hamiltoniano Hartree-Fock:

$$H^{HF} = \sum_{i=1}^N h^{HF}(i)$$

y los correspondientes valores propios son las sumas de las energías orbitales, ΣE_n . El operador h^{HF} difiere del operador f en que éste contiene términos que describen la interacción promedio entre un electrón y todos los otros electrones en el sistema:

$$h^{HF} = f + J - K \quad (\text{B.52})$$

donde J es el operador de Coulomb:

$$J(1) = \sum_{n=1}^N \int \frac{\phi_n^*(2)\phi_n(2)}{r_{12}} d\tau_2 \quad (\text{B.53})$$

y el operador de intercambio se define por su operación sobre el orbital-espín:

$$K(1)\phi_m(1) = \sum_{n=1}^N \phi_n(1) \int \frac{\phi_n^*(2)\phi_m(2)}{r_{12}} d\tau_2 \quad (\text{B.54})$$

El campo autoconsistente

Las expresiones (B.53) y (B.54) muestran que la ecuación (B.50) es formalmente una ecuación de valores propios puesto que h^{HF} es una función desconocida de los orbitales-espín ocupados. La ecuación (B.50) representa un conjunto de N ecuaciones simultáneas no lineales, las ecuaciones Hartree-Fock.

El método más empleado para resolver la ecuación de Hartree-Fock es el método del campo autoconsistente (SCF) el cual puede resumirse como:

$$\dots \phi_n^{(j)} - h^{(j)} - \phi_n^{(j+1)} - h^{(j+1)} \dots$$

Se calcula inicialmente un hamiltoniano, llamado h^0 , para alguna situación por la elección un conjunto inicial de orbitales-espín $\phi_n^{(0)}$. Las funciones propias $\phi_n^{(1)}$ de $h^{(0)}$ son entonces usadas para construir un nuevo operador $h^{(1)}$ cuyas funciones propias son $\phi_n^{(2)}$. Este ciclo iterativo se continúa hasta que las soluciones sean autoconsistentes; esto es, hasta que las funciones propias $\phi_n^{(i)}$ y los valores propios $E_n^{(i)}$ sean los mismos que $\phi_n^{(i-1)}$ y $E_n^{(i-1)}$, para la precisión requerida.

VI BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ehhalt, D. H., *Free Rad. Res. Comms.*, 3 (1987) 153.
- 2.- Carter, W. P. L.; K. R. Darnall; A. C. Lloyd; A. M. Winer y J. N. Pitts Jr., *Chem. Phys. Lett.*, 42 (1976) 22.
- 3.- Cox, R. A.; K. F. Patrick y S. A. Chant, *Environ. Sci. Technol*, 15 (1981) 587.
- 4.- Carter, W. P. L.; Fedrick W. Lurman; Roger Atkinson y A. C. Lloyd, *Development and testing of a surrogate species chemical reaction mechanism*, University of California, EPA, California, 1986.
- 5.- Gutman, D.; N. Sanders y J. E. Butler, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 66.
- 6.- Niki, H.; P. D. Maker; C. M. Savage y L. P. Breitenbach, *J. Phys. Chem*, 82 (1978) 132.
- 7.- Herron, J. T.; R. I. Martínez y R. E. Huie, *Int. J. Chem. Kin.*, 14 (1982) 201.
- 8.- Altshuller A. P., *J. Atmos. Chem.*, 13 (1991) 131.
- 9.- Baldwin, A. C.; J. R. Baker; D. M. Golden y D. G. Hendry, *J. Phys. Chem.*, 81 (1991) 2351.
- 10.- Willam, A. Glasson y Alan M. Dunker, *Environ. Sci. Technol.*, 23 (1989) 970.
- 11.- Winer, A. M.; K. R. Darnall; R. Atkinson y J. N. Pitts, Jr., *Environ. Sci. Technol.*, 13 (1979) 822.
- 12.- Carter, W. P. L.; R. Atkinson; A. M. Winer y J. N. Pitts Jr., *Atmos. Environ.*, 19 (1985), 385.
- 13.- Falls, A. H.; J. H. Seinfeld, *Environ. Sci. Technol.*, 12

(1978) 1378.

- 14.- Carter, W. P. L.; A. C. Lloyd; J. L. Strung y J. J. Pitts Jr., *Int. J. Chem. Kinet.*, 11 (1979) 45.
- 15.- Hendry, D. G.; A. C. Baldwin; J. R. Barker; D. H. Golden, "Computer Modeling of Simulated Photochemical smog", Environmental Protection Agency (1978) 600 p.
- 16.- Carter, W. P. L.; R. Atkinson; A. M. Winer y J. N. Pitts Jr., *Int. J. Chem. Kinet.*, 14 (1982) 1071.
- 17.- Besemer, A. C. y H. Nieboer, *Atmos. Environ.*, 19 (1982) 507.
- 18.- Carter, W. P. L.; K. R. Darnall; R. A. Graham; A. Winer y J. N. Pitts, Jr. *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 2305.
- 19.- Seinfeld, J. H., *Science*, 243 (1981) 745.
- 20.- Murrells, T. P.; M. E. Jenkin; S. J. Shelliker y G. D. Hayman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 2325.
- 21.- Alistair, Kerr J. y D. W. Stocker, *J. Atmos. Chem.*, 4 (1986) 253.
- 22.- Anastasi, C. y V. J. Simpson, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 6327.
- 23.- Anastasi, C.; D. J. Muir y V. J. Simpson, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 5791.
- 24.- Jenkin, M. E. y R. A. Cox, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 3229.
- 25.- Nesbitt, F. L.; W. A. Payne y L. J. Stief, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 4030.
- 26.- Anastasi, C.; V. J. Simpson; P. Pagsberg y J. Munk, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 5162.
- 27.- Niki, H.; P. D. Maker; C. M. Savage y L. P. Breitenbach, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 135.
- 28.- Niki, H.; P. P. Maker; C. M. Savage y L. P. Breitenbach, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2698.
- 29.- Atkinson, R. y W. P. L. Carter, *J. Atmos. Chem.*, 13 (1991) 195.
- 30.- Gutman, D. y H. H. Nelson, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 3902.
- 31.- Gaussian 90, Revisión F: M. J. Frisch; M. Head-Gordon; G. W. Trucks; J. B. Foresman; H. D. Schlegel; González, D. J. Defrees; D. J. Fox; R. A. Whiteside; R. Seeger; C. F. Melius; J. Baker; R. L. Martin; L. R. Kahn; J. J. P.

- Stewart; S. Topiol y J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1990.
- 32.- Molecular Modeling Software, Versión 3.0, Serena Software, (1989).
- 33.- ICON Versión 8.0, Program for Performing Extended Hückel Calculations, (1974).
- 34.- Programa de interpolación: Surfer.
- 35.- Dupuis, M.; J. J. Wendoloski y W. A. Lester Jr., *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 481.
- 36.- Rao, C. N. R.; G. V. Kulkarni; A. Muralikrishna Rao y V. Chandrasingh, *J. Molecular Structure*, 108 (1984) 113.
- 37.- Boyd, D. B. y Kenny B. Lipkowitz, *J. Chem. Educ.*, 59 (1982) 269.
- 38.- Stephen Wilson, *Chemistry by computer*, Plenum Press., New York, (1986) 85.
- 39.- Allinger, N. L., *Adv. Phys. Org. Chem.*, 13 (1976) 1.
- 40.- Cox, J. Philip, *J. Chem. Educ.*, 59 (1982) 275.
- 41.- Pople, J. A. y D. L. Beveridge, *Aproximate molecular orbital theory*, McGraw-Hill, New York, (1970) 1.
- 42.- Erich Steiner, *The determination and interpretation of molecular wave functions*, Cambridge University Press, Great Britain, (1976) 2.
- 43.- Wagnière G. H., *Introducción a la teoría del orbital molecular y a los métodos semiempíricos*, Conferencia presentada en el Seminario de Química Cuántica, México D. F. y San Miguel Regla, (1974) 119.
- 44.- Levine I. N., *Química cuántica*, Editorial AC., Madrid, (1977) 615p.
- 45.- Grotheer, H. H.; G. Riekert; D. Walter y T. Just, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 4028.
- 46.- Hunziker, H. E.; H. Knepe y H. R. Wendt, *J. Photochemistry*, 17 (1981) 377.
- 47.- Finlayson-Pitts, B. J. y J. N. Pitts Jr., *Atmospheric Chemistry*, New York, John Wiley y Sons, (1986) 380.
- 48.- Joseph, J. Bufalini; Theodore A. Walter y Marijon M. Bufalini,

Environ. Sci. Technol., 11 (1977) 1181.

49.- Bulewicz, E. M. y E. Janicka, *Archivum Combustionis*, 8 (1988) 219.

50.- Dupuis, M.; J. J. Wendolski, T. Tokada, y W. A. Lester, Jr., *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 481.

51.- Cremer, D. y C. W. Bock, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3375.

52.- Yamaguchi, K.; S. Yabshita y T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, 70 (1980) 27.

53.- Bufalini, J. J.; T. A. Walker y M. M. Bufalini, *Environ. Sci Technol*, 11 (1977) 1181.

54.- Carter, W. P. L.; K. R. Darnall; A. C. Lloyd; A. M. Winer y J. N. Pitts Jr., *Chem. Phys. Lett.*, 42 (1972) 22.

55.- Glasson, W. A. y A. M. Dunker, *Environ. Sci. Technol*, 23 (1989) 970.

56.- Santoyo, M. E. R. y X. C. Nuñez, *Ciencia*, 42 (1991) 99.

57.- Nelson, A. Kelly y Richard F. Gunst, *Atmos. Environ.*, 24A (1990) 2991.

"TRABAJANDO POR LA PATRIA Y LA HUMANIDAD"

Rodolfo Gómez Balderas