



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DEL MECANISMO DE
REACCIÓN PARA LA ABSTRACCIÓN DE
HIDRÓGENO EN ALDEHÍDOS POR EL
RADICAL HIDROXILO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C A
PRESENTA
ROMINA CASTAÑEDA ARRIAGA



MÉXICO, D. F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE:	Profesora: Elvira Santos Santos
VOCAL:	Profesor: Roberto Rene Salcedo Pintos
SECRETARIO:	Profesor: Juan Raúl Álvarez Idaboy
1er. SUPLENTE:	Profesora: Silvia Elena Castillo Blum
2do. SUPLENTE:	Profesor: Daniel Méndez Iturbide

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

Departamento de Física y Química Teórica. Facultad de
Química. UNAM.

Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy
ASESOR

Romina Castañeda Arriaga.
SUSTENTANTE

Agradecimientos

Mi vida no hubiera sido la misma sin las dos personas que me han guiado a través de todo este camino, mis padres. Y gracias a los cuales este proyecto es realidad. Mis logros son los suyos también y decir que les ofrezco mi vida es poco. La vida me dio la oportunidad de crecer, disfrutar, amar, reír, soñar y creer en un mundo color de rosa a través de dos seres que llenaron de luz mis pasos. Las palabras no son suficientes para describir la grandeza de su ser y mi profundo agradecimiento.

Sin compañeros de juegos, confidentes y personas que recibían junto a mí los regaños, la vida hubiera sido muy aburrida, por eso agradezco a mis hermanos el compartir grandes experiencias conmigo.

Agradezco de igual forma al autor intelectual de esta obra, mi asesor Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy, por la oportunidad de participar en actividades nuevas dentro de mis estudios, su apoyo y por ser la base de lo que haré el resto de mi vida y si no, durante mucho tiempo.

Un agradecimiento especial para las personas que coincidieron conmigo en algún punto de la vida, mis amigos, compañeros, profesores y personas que cambiaron, de alguna forma, parte de mi destino.

Finalmente, agradezco todo el apoyo aportado por la Facultad de Química, la Universidad Nacional Autónoma de México y al Centro de Cómputo de esta universidad, a lo largo de este proyecto y, en general, de mi carrera profesional.

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Antecedentes	5
2.1 La atmósfera	5
2.1.A Estratificación de la atmósfera	6
2.2 Radicales libres en la troposfera	8
2.2.A Radical hidroxilo	9
2.3 Formación de aldehídos en la troposfera	11
2.3.A Oxidación de metano a metanal	11
2.3.B Obtención de etanal, propanal y butanal a partir de alquenos	12
2.4 Química computacional	14
2.5 Química cuántica	14
2.6 Función de onda	15
2.7 El método Hartree – Fock de campo autoconsistente	16
2.8 Métodos <i>ab initio</i>	18
2.9 Tratamiento de OM de campo autoconsistente de moléculas poliatómicas	19

2.10 Teoría de Cúmulos Acoplados	19
2.11 Teoría de funcionales de la densidad	21
2.12 Funciones de base	22
2.12.A Tipos de funciones de base	22
2.12.B Elección de las funciones de base	25
2.12.C Bases polarizadas	26
2.12.D Bases con funciones difusas	26
2.13 Optimización de geometría	27
2.13.A Superficie de energía potencial	27
2.13.B Métodos para la optimización de la geometría molecular	28
2.14 Cinética química	31
2.14.A Teoría del Estado de Transición	33
2.14.B Teoría Variacional del Estado de Transición	34
2.15 Técnicas experimentales en la determinación de constantes de velocidad	36
2.15.A Técnicas para constantes de velocidad absoluta	36
2.15.B Técnicas para constantes de velocidad relativa	37
2.16 Efecto túnel	38
2.16.A Correcciones de tunelaje	38
Capítulo 3. Metodología computacional	41
Capítulo 4. Resultados y discusión	45

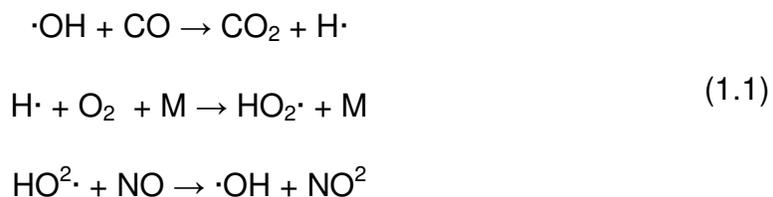
4.1 Geometrías optimizadas para los diferentes canales de abstracción	46
4.1.A Abstracción de hidrógeno en el metanal	46
4.1.B Abstracción de hidrógeno en el etanal	47
4.1.C Abstracción de hidrógeno en el propanal	48
4.1.D Abstracción de hidrógeno en el butanal	49
4.2 Diferencias de energía	52
4.2.A Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el metanal	53
4.2.B Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el etanal	54
4.2.C Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el propanal	57
4.2.D Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el butanal	59
4.2.E Comparaciones energéticas entre aldehídos	61
4.3 Estudios cinéticos	64
4.3.A Aplicación de la Teoría del Estado de Transición	64
4.3.B Aplicación de la Teoría Variacional del Estado de Transición	70
Capítulo 5. Conclusiones	79
Apéndice	81
Bibliografía	84

Capítulo 1

Introducción

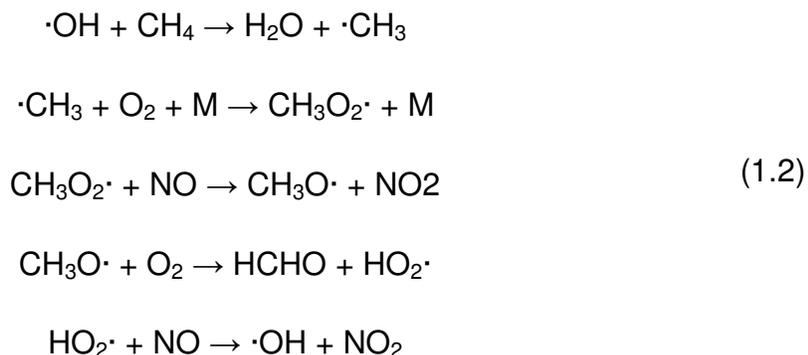
Con respeto a la química atmosférica, Leighton¹ fue el primero en sugerir, en 1961, que el radical OH pudiera ser una especie intermedia jugando un papel importante en la contaminación atmosférica fotoquímica. Posteriormente, fueron obtenidos los primeros datos cinéticos para la reacción de radicales OH con compuestos orgánicos (para una serie de alcanos) por Greiner^{2,3} en la que usa una técnica de espectroscopia cinética de fotólisis por destello. Con base en esto, y respecto a datos subsecuentes, Greiner postuló que estas reacciones podrían ser importantes en la formación de contaminación atmosférica fotoquímica.

Heicklen y colaboradores y Weinstock y colegas sugirieron que la reacción de radicales OH con CO pudiera conducir a una reacción en cadena consumiendo CO, convirtiendo NO a NO₂ (que es un gas tóxico, irritante y precursor de la formación de partículas de nitrato las cuales llevan a la producción de ácido en el ambiente. Afecta principalmente al sistema respiratorio), y regenerando el radical OH.



Estudios subsecuentes mostraron, sin embargo, que esta reacción en cadena es sólo significativa en concentraciones de CO suficientemente altas para que la velocidad de la reacción del radical OH con CO sea comparable con la reacción de

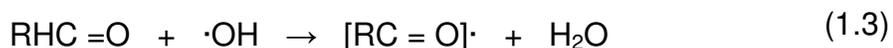
éste radical con compuestos orgánicos. En presencia de compuestos orgánicos, las reacciones en cadena también ocurren hasta cierto punto, siendo iniciadas por la reacción del radical OH y propagadas por varios compuestos orgánicos de tipo peroxilo y radicales alcoxilo, como se muestra para el metano, el compuesto orgánico más simple, bajo condiciones ricas en NO.



Las reacciones del radical hidroxilo con compuestos orgánicos, como los aldehídos, pueden ser el inicio para la formación de sustancias que son contaminantes atmosféricos como el CO₂ y el NO₂.

Los compuestos carbonílicos se encuentran presentes en la atmósfera, principalmente en la troposfera, debido a su emisión por una amplia variedad de agentes biogénicos y antropogénicos⁴, aunque también son formados en grandes concentraciones como productos finales de las reacciones de oxidación de hidrocarburos.

Las reacciones del radical hidroxilo con compuestos orgánicos oxigenados, los cuales no contienen dobles enlaces C = C, proceden por abstracción de un átomo de hidrógeno⁵ análogas a las reacciones con alcanos. Como fue discutido por Atkinson⁶, en 1985, para aldehídos, la abstracción del hidrógeno aldehídico débilmente enlazado (la fuerza del enlace C – H es ~ 87 Kcal / mol) ocurre acorde a la siguiente reacción:



Las constantes de velocidad bimoleculares para las reacciones del radical hidroxilo con una serie de aldehídos han sido bien medidas y sus parámetros de Arrhenius han sido reportados^{5,7}, pero existen serias incertidumbres en cuanto al mecanismo de reacción.

Es bien establecida la dependencia negativa con la temperatura de la constante de velocidad, excepto en el metanal, para el cual la energía de activación es conocida por ser casi cero, con los datos experimentales variando entre +0.4 y -0.4 Kcal / mol⁷. Esto sugería la posibilidad que la reacción de aldehídos con el radical hidroxilo, en general ocurra por un modo de adición – eliminación^{8,9}, dado que muchas reacciones de adición del radical OH muestran una dependencia negativa en la temperatura.

En el caso del metanal, HCHO, por ejemplo, ocurre solo la abstracción de hidrógeno; una reacción de desplazamiento de hidrógeno^{10,11}, para formar HC(O)OH + H, ha sido excluida al igual que la reacción de adición del radical hidroxilo a este aldehído¹² por presentar una energía de activación mucho mayor a la de abstracción.

Mientras la reacción global presenta como resultado final la abstracción de un hidrógeno aldehídico, Semmer y colaboradores¹³ (1985) sugieren, basado en sus estudios cinéticos de las reacciones de ·OH con una serie de aldehídos, que la reacción puede llevarse a cabo mediante la formación de un complejo de alta vida media mejor que por una reacción bimolecular concertada. Recientes trabajos experimentales de Butkovskaya y Setser¹⁴ usando quimiluminiscencia infrarroja confirman que los resultados son consistentes con muchas reacciones poliatómicas en las que un átomo de hidrógeno es directamente abstraído. Para el etanal, Michael y colaboradores⁹ han presentado una completa discusión mecanística de sus datos experimentales de la reacción con ·OH en el intervalo de 244 – 528 K. Ellos concluyen que el proceso preferido parece ser la abstracción del átomo de hidrógeno aldehídico. Atkinson¹⁵ postula que la reacción procede totalmente por la vía de abstracción del átomo de hidrógeno, aunque la reacción inicial envuelve, posiblemente, la adición del radical OH al enlace >C=O.

Se ha comprobado, con la utilización de la química computacional, la existencia de un complejo prereactivo para las reacciones de abstracción de hidrógeno por el radical hidroxilo en el metanal y el etanal, de esta forma la reacción sigue un mecanismo como el siguiente:



Así, la velocidad total de estas reacciones depende de la velocidad de dos reacciones competitivas: la reversa del primer paso (con energía E_{-1}) y la reacción del segundo paso (de energía E_2)¹². Este mecanismo propuesto provee una clara explicación del comportamiento experimental. Si E_{-1} es mayor que E_2 la reacción reversa del primer paso es relativamente más favorecida por un incremento en la temperatura, y la velocidad total decrecería.

Las evidencias experimentales sugieren que las cetonas reaccionan con el radical hidroxilo por medio de un mecanismo de abstracción de hidrógeno, como ocurre con los aldehídos, dando una molécula de agua y un nuevo radical. Sin embargo, hay una peculiaridad en las reacciones, cetona + $\cdot\text{OH}$, los átomos de hidrógeno presentes en los átomos de carbono en la posición beta al grupo ceto son los preferidos para ser atacados por el radical¹⁶. Esto debido a la posición que pueden adoptar estos hidrógenos por la geometría de la cetona favoreciendo el ataque del radical, es decir, al encontrarse en el mismo plano que el átomo de oxígeno del grupo ceto, formaría un complejo prereactivo muy estable con el radical, tal como se muestra en la siguiente figura:

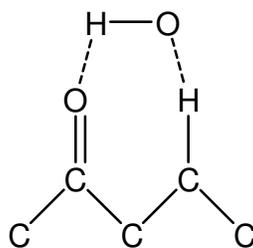


Figura1.1. Complejo prereactivo formado entre una acetona y el radical hidroxilo

Siguiendo el mecanismo propuesto por las reacciones 1.4 y 1.5, se analizaron, con métodos computacionales, las reacciones de abstracción de hidrógeno por el radical hidroxilo para el metanal, etanal, propanal y butanal. Con esto, se pretende analizar todas las posibles reacciones de abstracción de hidrógeno, dentro de un mismo aldehído y, sus porcentajes de reacción por medio de cálculos de constantes de velocidad. Además, se busca conocer si el hidrógeno del carbono β al carbonilo en el butanal, por su geometría, presenta la formación de un complejo de gran estabilidad con el radical hidroxilo, dentro de su reacción de abstracción, tal como sucede con las cetonas.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 La atmósfera

La atmósfera es una capa gaseosa que protege a la Tierra de las hostilidades ambientales del espacio exterior. Dentro de las funciones principales de la atmósfera se encuentra la de absorber los rayos cósmicos provenientes del espacio exterior y proteger a los organismos de sus efectos. Ésta también absorbe parte de la radiación electromagnética del sol, permitiendo la transmisión de cantidades significativas de radiación solamente en la región de 300 – 2500 nanómetros (ultravioleta cercano, visible e infrarrojo cercano) y 0.01 – 40 metros (ondas de radio).

Además, es el recurso de dióxido de carbono para las plantas fotosintéticas y, de oxígeno para la respiración. Ésta provee el nitrógeno que las bacterias nitrificantes y plantas productoras de amoníaco usan para producir moléculas nitrogenadas esenciales para la vida. Es una parte básica del ciclo hidrológico. Desafortunadamente también ha sido utilizada como un depósito de sustancias que dañan la vegetación, acortan el ciclo de vida humana y altera las características de la misma atmósfera.

La composición actual de la atmósfera es debida a la actividad de la biosfera, controla el clima y el ambiente en el que vivimos y engloba dos de los tres elementos esenciales para la vida (nitrógeno, carbono y oxígeno).

esto sucediera el hidrógeno producido podría escaparse de la atmósfera terrestre y perderse.

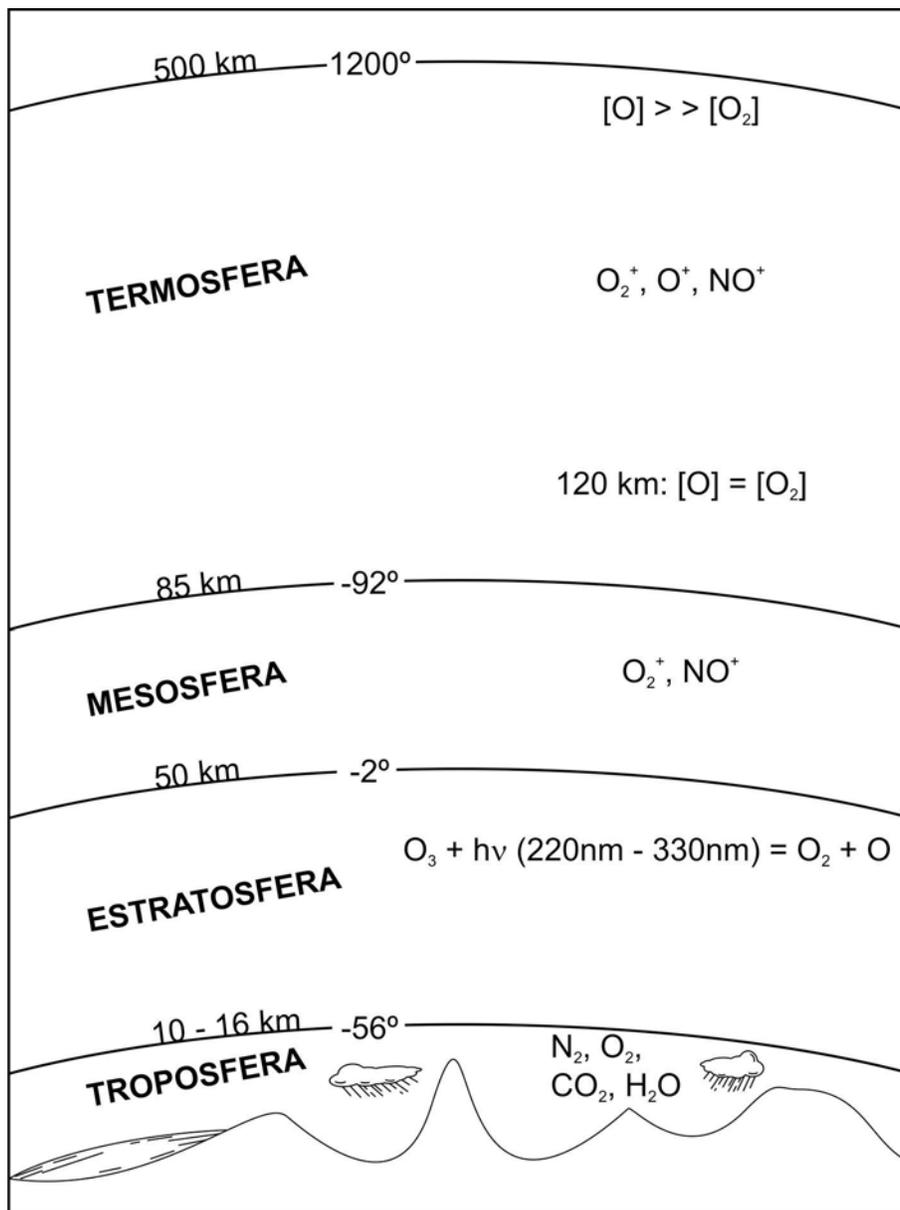


Figura 2.1 Regiones de la atmósfera (no a escala)

La capa atmosférica directamente encima de la troposfera es la estratosfera, en la cual la temperatura asciende, a un máximo de cerca de -2° C, con el incremento de la altura. Esta temperatura máxima es debido a la presencia de ozono, O_3 , el cual puede alcanzar una concentración de alrededor de 10 ppm por volumen en un intervalo medio de la estratosfera. El efecto calórico es causado por la

absorción de radiación ultravioleta por el ozono y sus reacciones de disociación y formación.

La ausencia de altos niveles de especies capaces de absorber la radiación en la mesosfera, que se encuentra inmediatamente encima de la estratosfera, resulta en un mayor decremento de la temperatura en cerca de -92° C en una altura de alrededor de 85 km. Las regiones superiores de la mesosfera definen una región llamada exosfera en la cual moléculas e iones pueden escapar completamente de la atmósfera. Extendiéndose al extremo más alejado alcanzado por la atmósfera está la termosfera, en la cual se alcanzan temperaturas de hasta 1200° C por la absorción de un alta cantidad de radiación de longitud de onda corta de aproximadamente 200 nm.

2.2 Radicales libres en la troposfera.

La absorción de luz por especies químicas puede ocasionar una gran número de reacciones llamadas reacciones fotoquímicas, las cuales, de otra manera, no pueden ocurrir bajo las condiciones (particularmente la temperatura) del medio en ausencia de luz. Las reacciones fotoquímicas, las cuales son inducidas por una intensa radiación solar, juegan un papel muy importante en la determinación de la naturaleza y destino final de las especies químicas en la atmósfera.

Moléculas electrónicamente excitadas son unas de las tres especies relativamente reactivas e inestables que son encontradas en la atmósfera y están fuertemente involucradas con procesos químicos atmosféricos. Otra, de estas tres especies, son átomos o fragmentos moleculares con electrones desapareados, llamados radicales libres.

Los radicales libres están involucrados con muchos fenómenos químicos atmosféricos y son de máxima importancia en la atmósfera debido a su alta reactividad ocasionada por sus electrones desapareados. A grandes altitudes, los radicales pueden tener tiempos de vida media de varios minutos. Los radicales pueden tomar parte en cadenas de reacciones en las cuales uno de los productos de cada reacción es otro radical. Eventualmente, a través de la reacción de dos radicales se producen compuestos neutros.

2.2.A Radical hidroxilo

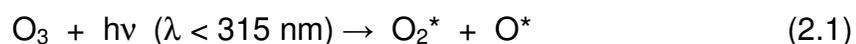
Regularmente la atmósfera recibe de fuentes biogénicas y antropogénicas aportaciones de gases parcialmente oxidados como monóxido de carbono, CO, y dióxido de azufre, SO₂, así como una gran cantidad de gases que son simples compuestos de hidrógeno como el amoníaco.

Tabla 2.2 Algunos gases emitidos en la atmósfera de fuentes naturales

Compuesto	Fuentes naturales importante
CH ₄	Descomposición biológica anaerobia
NH ₃	Descomposición biológica anaerobia
H ₂ S	Descomposición biológica anaerobia
HCl	Descomposición biológica anaerobia, volcanes
CH ₃ Cl	Océanos
CH ₃ Br	Océanos
CH ₃ I	Océanos
CO	CH ₄ atmosférico, fuegos
SO ₂	Volcanes
NO	Rayos

Aunque la mayor parte de los gases se oxida gradualmente en aire, ninguno de ellos reacciona directamente con oxígeno diatómico. En su lugar, las reacciones de estos compuestos empiezan cuando son atacados con el radical hidroxilo, ·OH,

incluso cuando la concentración de esta especie en el aire sea sumamente pequeña. En el aire troposférico limpio, igual que en la estratosfera, el radical hidroxilo se produce cuando una fracción de átomos excitados de oxígeno resultante de la descomposición fotoquímica de cantidades traza de ozono, reacciona con agua en estado gaseoso para abstraer un átomo de hidrógeno de cada una de las moléculas de ésta.



El * denota una molécula o átomo electrónicamente excitado.

El radical hidroxilo es más reactivo en comparación con los hidruros de carbono, nitrógeno y azufre y, con respecto a muchas moléculas que contienen enlaces múltiples, como el dióxido de azufre y monóxido de carbono. La gran importancia del radical hidroxilo en la química troposférica es debido a que es esta especie, y no el O_2 , la que inicia la oxidación de los gases presentes en la Tabla 2.2, excepto el HCl. Sin el $\cdot\text{OH}$ y la reactividad relativa de la especie $\cdot\text{OOH}$, estos gases no se eliminarían tan eficientemente de la troposfera, ni tampoco los gases contaminantes, como los hidrocarburos no quemados emitidos de los vehículos. De hecho, el $\cdot\text{OH}$ ha sido llamado “la aspiradora troposférica”.

El radical hidroxilo, a grandes altitudes es producido por la fotólisis del agua:



En presencia de materia orgánica, el radical hidroxilo es producido en abundantes cantidades como un intermediario en la formación de sustancias contaminantes por reacciones fotoquímicas. En una cierta proporción en la atmósfera, y para experimentación en laboratorios, el radical hidroxilo es hecho por la fotólisis de vapor de ácido nitroso:



En condiciones ambientales, se estima que hay en el intervalo de $\sim 10^5 - 10^7$ radicales cm^{-3} durante el día, sin embargo, se encuentra que hay $\sim 10^9 - 10^{12}$, radicales cm^{-3} , también durante el día, por medio de estudios cinéticos^{18,19}. Debido

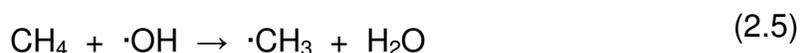
a que la alta humedad y alta incidencia de luz solar resultan en altos niveles de O^* , la concentración de radicales hidroxilo es más alta en regiones tropicales.

2.3 Formación de aldehídos en la troposfera

Los aldehídos se encuentran en la troposfera a causa de agentes biogénicos y antropogénicos y, además debido a la oxidación de hidrocarburos.

2.3.A Oxidación de metano a metanal

El metano gaseoso, CH_4 , es emitido a la atmósfera en grandes cantidades como resultado de procesos biológicos anaerobios y del uso de carbón, petróleo y, específicamente, gas natural. Debido a su poca solubilidad en agua, a que no absorbe luz solar y a que no tiene enlaces múltiples, el metano inicia su secuencia de oxidación por abstracción de uno de sus átomos de hidrógeno por parte de un radical hidroxilo²⁰, dando un radical metilo, $\cdot CH_3$, y agua:



Se deduce que la siguiente reacción es la adición de O_2 , produciendo el radical metilperoxilo:



Además, ya que el radical $CH_3OO\cdot$ es de tipo peroxi, se asume que éste reacciona con moléculas de $NO\cdot$ en el aire para oxidarlas mediante la transferencia de un átomo de oxígeno:

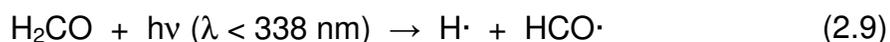


El radical $CH_3O\cdot$ contiene un enlace $C - O$ que puede transformarse a $C = O$ después de perder un hidrógeno, con lo que, la última etapa podría ser la abstracción de un átomo de H por el O_2 y, de éste modo, generar metanal:

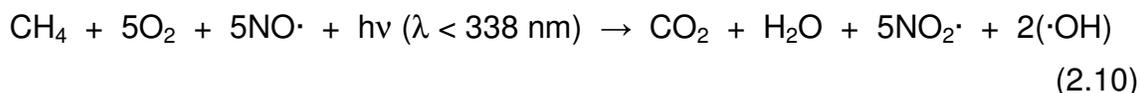


De hecho, el mecanismo aún no está del todo completo, ya que el metanal es una sustancia reactiva en la atmósfera. Después de varios días la mayor parte de las moléculas de metanal se descomponen fotoquímicamente por la absorción de

radiación ultravioleta de la luz solar, dando lugar a la rotura del enlace C – H, y la consiguiente formación de dos radicales:



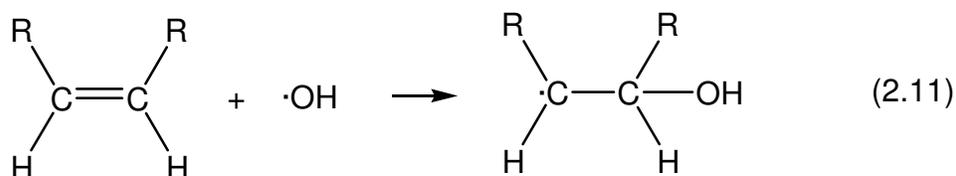
La oxidación del metano puede continuar hasta la formación de dióxido de carbono, la reacción global es entonces:



2.3.B Obtención de etanal, propanal y butanal a partir de alquenos

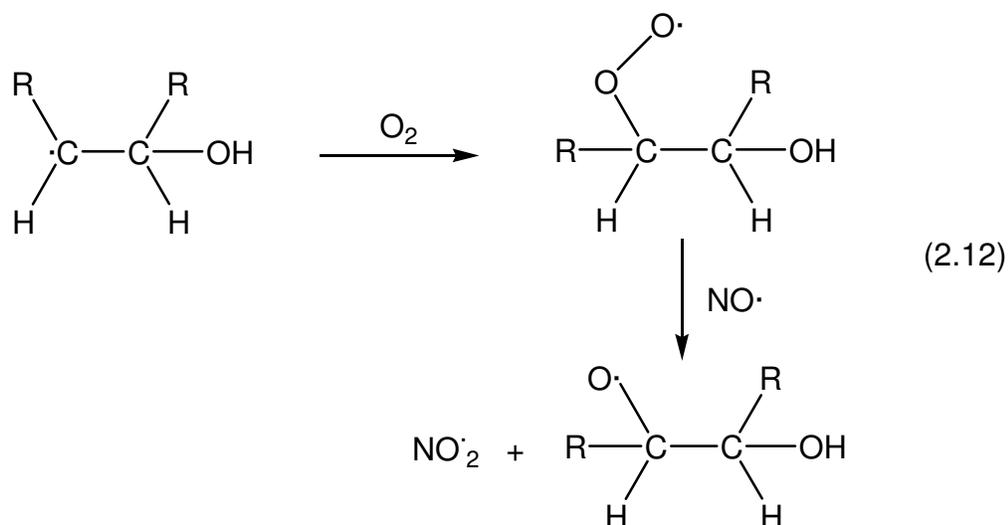
Los aldehídos de dos o más átomos de carbono, saturados, pueden estar presentes en la troposfera a causa de la oxidación de ciertos alquenos, siguiendo el siguiente mecanismo; **Error! Marcador no definido.:**

Considérese un hidrocarburo general del tipo RHC = CHR. En el aire, reacciona con el radical hidroxilo por adición al enlace C = C:

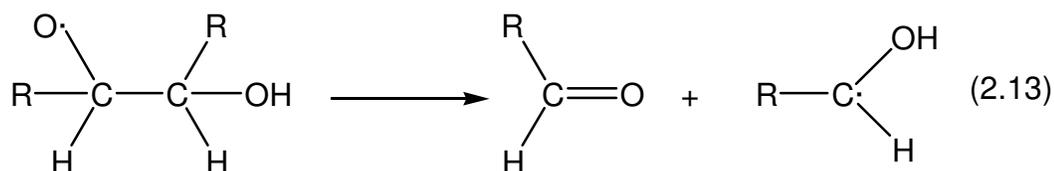


Esta reacción de adición es un proceso más rápido (ya que posee una energía de activación más baja) que la alternativa reacción de abstracción de hidrógeno. Debido a que la reacción de adición de $\cdot\text{OH}$ al enlace múltiple es más rápida que la abstracción de hidrógeno del metano y de otros alcanos, las moléculas RHC = CHR, en general, reaccionan más rápidamente que los alcanos.

El radical formado adiciona O_2 para dar un radical peroxi, el cual a su vez oxida al $\text{NO}\cdot$ a $\text{NO}_2\cdot$:

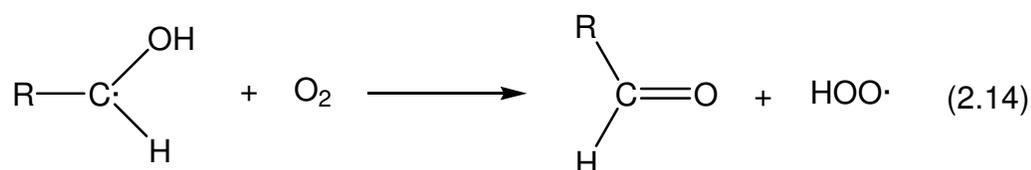


Se podría anticipar a partir de los principios de reactividad que el radical de dos carbonos podría perder hidrógeno por abstracción por medio de O_2 , pero en lugar de ello se descompone espontáneamente por rotura del enlace $\text{C} - \text{C}$ para dar una molécula de aldehído y un radical:



Ocurre que esta reacción no requiere una aportación de energía, es decir, ΔH es cercano a cero, debido a que, en este caso, la formación de un enlace $\text{C} = \text{O}$ a partir de $\text{C} - \text{O}$ compensa energéticamente la pérdida del enlace $\text{C} - \text{C}$. Puesto que la descomposición de este radical no es un proceso endotérmico, su energía de activación no es alta, por otra parte por ser un reacción de disociación ocurre con creación de entropía, por lo que la reacción es exergónica y, por tanto, ocurre espontáneamente en el aire.

El radical $\text{RHCOH} \cdot$, producido en la reacción anterior, reacciona con una molécula de O_2 , ya que la pérdida del hidrógeno hidroxílico permite al enlace $\text{C} - \text{O}$ transformarse en $\text{C} = \text{O}$, la molécula de oxígeno abstrae el átomo de hidrógeno:



2.4 Química computacional

A finales de los años setenta apareció un nuevo campo del conocimiento orientado al diseño de moléculas asistido por computadora: la química computacional. Esta disciplina fue impulsada por las principales compañías farmacéuticas del mundo interesadas en la química medicinal y por el vertiginoso desarrollo del cómputo. De éste modo, una revolución similar a la industrial del siglo XIX, la revolución computacional, iniciaba su impacto en la química al cambiar la idea fundamental de que para obtener conocimiento en esta disciplina científica había que realizar experimentos. Hoy en día, la predicción teórica de propiedades químicas rivaliza con determinaciones experimentales²¹.

La definición de química computacional puede parecer arbitraria y subjetiva por lo que es necesario proponer una muy general: la disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación en química que se benefician con la aplicación de las computadoras. Ésta definición incluye desde la utilización del cómputo para controlar un espectrómetro de resonancia magnética nuclear o un espectrofotómetro de infrarrojo hasta el manejo de bancos de información, pasando desde luego por las aplicaciones que impactan la descripción de la estructura de moléculas. En un sentido más restrictivo, el núcleo de la química computacional implica el uso de modelos matemáticos para la predicción de propiedades químicas y físicas de compuestos empleando computadoras; **Error! Marcador no definido..**

2.5 Química cuántica

Los físicos del siglo XX se dieron cuenta que las leyes de la mecánica clásica, propuestas por Isaac Newton, no describían correctamente el comportamiento de partículas pequeñas tales como electrones y núcleos de átomos y moléculas. Estas partículas son descritas por leyes de la mecánica cuántica, las cuales pueden ser aplicadas en el estudio de la química, constituyendo la llamada química cuántica.

La influencia de la química cuántica la podemos encontrar en todas las ramas de la química. En fisicoquímica, por ejemplo, es utilizada para calcular propiedades termodinámicas de gases como entropía y capacidad calorífica; interpretar espectros moleculares, lo que permite la determinación de propiedades moleculares como distancias y ángulos de enlace, momentos dipolares, barreras

de rotación interna, diferencias de energía entre isómeros conformacionales, entre otras; calcular teóricamente propiedades moleculares; calcular propiedades de estados de transición en reacciones químicas y así estimar constantes de velocidad. Mientras, en química orgánica, la mecánica cuántica es usada para estimar estabilidades relativas de moléculas, calcular propiedades de intermediarios de reacción, investigar los mecanismos de reacción, por mencionar algunas²².

2.6 Función de onda

Para describir el *estado* de un sistema en mecánica cuántica, se postula la existencia de una función de las coordenadas llamada función de onda o función de estado, Ψ . La función de onda contiene toda la información acerca del sistema. Para una partícula en un sistema unidimensional tenemos:

$$\Psi = \Psi(x, t) \quad (2.15)$$

Para conocer el estado futuro de un sistema mecánico-cuántico es necesario contar con una función de onda que cambie con el tiempo. Para una partícula en un sistema unidimensional esta ecuación es postulada de la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t) \quad (2.16)$$

Donde la constante \hbar (h barra) es definida como:

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \quad (2.17)$$

El concepto de función de onda y la ecuación gobernando sus cambios con el tiempo fueron descubiertos en 1926 por el físico australiano Erwin Schrödinger. En esta ecuación, conocida como la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, $i = \sqrt{-1}$, m es la masa de la partícula y $V(x, t)$ es la función de energía potencial del sistema.

Para muchas aplicaciones de mecánica cuántica, en química, no es necesario contar con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, como en el caso de los estados estacionarios; razón por la cual se formuló la ecuación de

Schrödinger independiente del tiempo, que para una partícula de masa m moviéndose en una dimensión es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.18)$$

Donde E es la energía total del sistema.

2.7 El método Hartree – Fock de campo autoconsistente

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

El operador Hamiltoniano para un átomo de n electrones es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^{i2}}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^{i2}}{r_{ij}} \quad (2.19)$$

La primera parte de la suma contiene los operadores de energía cinética para n electrones. La segunda parte es la energía potencial para la atracción entre los electrones y los núcleos de carga Ze' ; para un átomo neutro $Z = n$. La última parte de la suma es la energía potencial debida a las repulsiones interelectrónicas.

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

$$\psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (2.20)$$

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

$$\psi(1,2,3,\dots,n) = \psi_1(1) \psi_1(2) \psi_2(3) \psi_2(4) \dots \psi_{n/2}(n-1) \psi_{n/2}(n) \quad (2.21)$$

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

$$\phi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \phi_1) s_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots s_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (2.22)$$

Se trata ahora, no de variar ciertos parámetros de la función, sino la función en sí, de forma que minimice la integral variacional. La única condición que se mantendrá será que sea el producto de una función radial y una angular.

Para resolver, de cierta manera, el problema de la repulsión electrónica, el método Hartree, calcula la repulsión de un electrón con el promedio de otro, lo que es equivalente a considerar el segundo electrón fijo. Haciendo esto tenemos un potencial unielectrónico que en principio depende de las tres coordenadas.

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi} \quad (2.23)$$

Esto permite plantear una ecuación de Schrödinger monoeléctrica:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (2.24)$$

De esta forma podemos conocer la energía aproximada del electrón 1 y mejorar su función de onda con respecto a la función de prueba. Esto mismo se hace para el resto de los electrones que forman el sistema. Una vez resueltas las n ecuaciones de Schrödinger monoeléctricas se tienen n funciones de onda mejoradas y, se empieza de nuevo con el electrón 1, se comparan las energías y las funciones de onda con las anteriores y se repite hasta que no haya cambio entre dos iteraciones. Por esto se denomina método de campo autoconsistente.

La energía total se calcula como:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{e'^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j \quad (2.25)$$

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

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

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

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.26)$$

2.8 Métodos *ab initio*

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

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

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

2.9 Tratamiento OM de campo autoconsistente de moléculas poliatómicas

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

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.27)$$

Si se desprecian las repulsiones interelectrónicas, la función de onda de orden cero es el producto de funciones espaciales de un electrón (orbitales moleculares). Teniendo en cuenta el espín del electrón y el Principio de Pauli, se obtiene una función de orden cero que es un producto antisimetrizado de espín orbitales moleculares, siendo cada espín orbital producto de un orbital molecular espacial y una función de espín. La mejor función variacional posible que tiene la forma de un producto antisimetrizado de espín orbitales es la función Hartree – Fock de campo autoconsistente, sin embargo, las mejoras más allá del escenario Hartree – Fock requieren de algún método que considere la energía de correlación electrónica. Los OM se expresan, usualmente, como combinaciones lineales de funciones de base, obteniéndose los coeficientes mediante la resolución de las ecuaciones de Roothaan. Si se usa una base suficientemente amplia, los orbitales moleculares son aproximaciones precisas a los orbitales moleculares de Hartree – Fock. Si se usa una base mínima, los orbitales moleculares son una aproximación tosca a los orbitales moleculares de Hartree – Fock, pero aún así se denominan orbitales moleculares de campo autoconsistente. El método de OM de campo autoconsistente se usa ampliamente en los cálculos de estructuras poliatómicas.

2.10 Teoría de Cúmulos Acoplados

El método Hartree–Fock (HF) tiene errores en los cálculos de energías pues no considera la correlación electrónica. La energía asociada a esta se denomina energía de correlación y se define como la diferencia entre la energía real del sistema y la energía resultado de un cálculo HF.

Cuando se considera la correlación electrónica dentro de un cálculo *ab-initio* se habla de métodos posHartree–Fock. Existen varios métodos que permiten calcular la energía de correlación, entre los que destacan:

- Interacción de configuraciones

- Métodos perturbativos
- Cúmulos acoplados

El tercero de ellos es el que ocupará nuestra atención para los fines que persigue este proyecto.

El método de cúmulos acoplados (CC) para tratar un sistema de partículas interactuantes fue introducido en torno a 1958 por Coester y Kümmel, en el contexto del estudio del núcleo atómico. Los cálculos CC para cálculos electrónicos moleculares fueron desarrollados por Čížek, Paldus, Sinanoglu y Nesbet en 1960, y por Pople y colaboradores y, Bartlett y colaboradores en 1970.

Los métodos de CC utilizan una función de onda expandida en términos de las excitaciones de los electrones de los orbitales HF ocupados a los orbitales vacíos de esta manera, la función de onda se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\psi_{CC} = \psi_0 + \sum_{\substack{i,a \\ j,b}} t_{i,j}^{a,b} \psi_{i,j}^{a,b} + \sum_{\substack{i,a \\ j,b \\ k,c \\ l,d}} t_{i,j,k,l}^{a,b,c,d} \psi_{i,j,k,l}^{a,b,c,d} + \dots \quad (2.28)$$

El primer término es la función de onda del estado basal, el segundo muestra la excitación de dos electrones de los orbitales i y j a los orbitales a y b . El operador que realiza la excitación es $t_{i,j}^{a,b}$ (T). El tercer término realiza una excitación cuádruple con un operador $t_{i,j,k,l}^{a,b,c,d}$ (T^2) que cambia cuatro electrones de orbitales. Estos operadores se aplican a la función de onda del estado basal, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\psi_{CC} = \exp(T) \psi_0 = \left(1 + T + \frac{1}{2!} T^2 + \frac{1}{3!} T^3 + \dots \right) \psi_0 \quad (2.29)$$

Donde T es la suma de operadores de cúmulos:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad (2.30)$$

Para aplicar el método CC, se hacen dos aproximaciones. En la primera, en lugar de usar una serie completa, y por tanto infinita, de funciones de base, se usa una base finita para expresar los espín orbitales de la función de onda de campo

autoconsistente. De esta forma, solamente se dispone de un número finito de orbitales para usar en la formación de los determinantes excitados. Como es usual tenemos un error de truncamiento de base. En la segunda, en lugar de incluir todos los operadores $T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$, se aproxima el operador T incluyendo solamente algunos de estos operadores.

Cabe señalar que el método CC es consistente con el tamaño. El inconveniente de este método es que el cálculo resulta muy costoso y no es frecuente verlo aplicado en la optimización de geometrías moleculares.

2.11 Teoría de Funcionales de la densidad

La función de onda electrónica de una molécula de n electrones depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín. Ya que el operador Hamiltoniano contiene solamente términos espaciales de uno y dos electrones, la energía molecular se puede escribir en términos de integrales que implican solamente seis coordenadas espaciales. En este sentido, la función de onda de una molécula polielectrónica contiene más información que la que es necesaria, y falta un significado físico directo. Esto ha incitado la búsqueda de funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que se puedan utilizar para calcular la energía y otras propiedades.

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, una función solamente de tres variables. Se dice que la energía electrónica del estado fundamental, E_0 , es un funcional de ρ_0 y se escribe $E_0 = E_0[\rho_0]$, donde los corchetes denotan la relación funcional. La teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica de dicho estado, ρ_0 .

2.12 Funciones de base

El conjunto de funciones de bases permite obtener una representación de los orbitales de un sistema químico (átomos y moléculas), siendo parte del modelo químico junto con el método teórico. La mayoría de las implementaciones de los métodos basados en la función de onda, los métodos semiempíricos y los métodos DFT usan conjuntos de base.

2.12.A Tipos de funciones de base

Los dos tipos de funciones de base más utilizados, también llamados orbitales atómicos (OA), aún cuando en general no son soluciones a la ecuación de Schrödinger de un átomo, son los orbitales de tipo Slater (STO) y los de tipo gaussiano (GTO)²³.

Una diferencia entre estas funciones es que las gaussianas decaen más rápidamente al alejarse del núcleo que una función tipo Slater y, por tanto, las propiedades asintóticas de la función de onda no se describen adecuadamente (Figura 2.2)

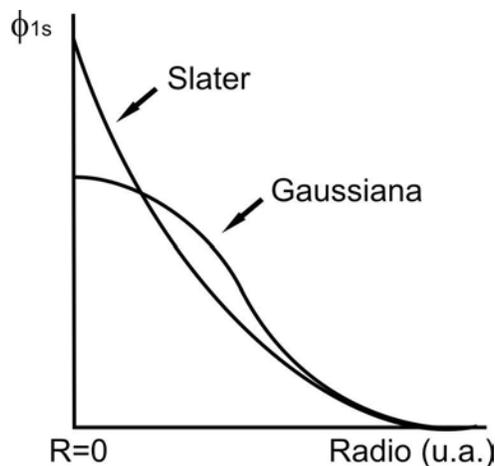


Figura 2.2 Diferencias entre una función de Slater y una gaussiana

Para el desarrollo de cálculos que emplean la función de onda serían más adecuadas las funciones de Slater, ya que describen mejor las propiedades de los orbitales moleculares ψ_i que los orbitales gaussianos y se necesitan menos funciones de base de Slater para el mismo nivel de aproximación. En particular, la

solución exacta para el orbital 1s del átomo de hidrógeno es la función tipo Slater: $\pi^{1/2} e^{-r}$.

La razón del porqué se emplean funciones gaussianas en la mayoría de los cálculos es consecuencia de que las integrales bielectrónicas siempre se pueden calcular en forma analítica. Esto simplifica el problema, ya que se deben calcular del orden de $M^4/8$ integrales (donde M es el número de funciones de base. Estas integrales tienen la forma:

$$\langle \mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D \rangle = \int dr_1 dr_2 \phi_\mu^A(r_1) \phi_\nu^B(r_1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^C(r_1) \phi_\sigma^D(r_1) \quad (2.31)$$

Donde ϕ_μ^A es la función de base centrada en el núcleo A, es decir, en R_A y así sucesivamente para los centros R_B , R_C , y R_D .

La integral implica cuatro centros diferentes: R_A , R_B , R_C , y R_D , desafortunadamente, la evaluación de estas integrales es muy difícil cuando emplean funciones de tipo Slater, por lo que su solución consume bastante tiempo y recursos de cómputo.

Por otro lado, las funciones gaussianas permiten un manejo más simple del problema. La razón principal es que el producto de dos funciones 1s, centradas en diferentes puntos, es otra función gaussiana localizada en un tercer punto. Un ejemplo se muestra en la Figura 2.3.

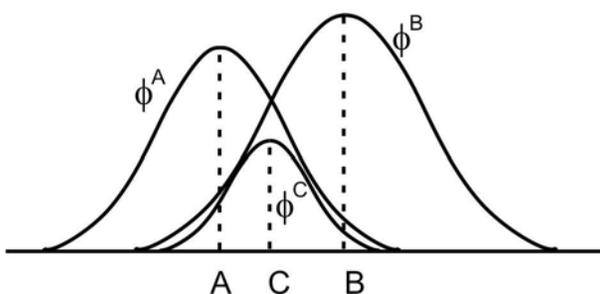


Figura 2.3 El producto de dos funciones gaussianas es una tercera gaussiana

Como resultado, el problema de la integral de cuatro centros para orbitales gaussianos se transforma en una integral de dos centros:

$$\langle \mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D \rangle = K_{AB} K_{CD} \int dr_1 dr_2 \phi_{1s}^{GF}(p, r_1 - R_P) r_{12}^{-1} \phi_{1s}^{GF}(q, r_2 - R_Q) \quad (2.32)$$

Así, las integrales bielectrónicas se calculan en forma rápida y eficiente mediante funciones gaussianas, aunque éstas no son las óptimas desde el punto de vista de la representación física. Para obtener mejores funciones de base se utilizan combinaciones lineales de funciones gaussianas preestablecidas, conocidas como funciones primitivas ϕ_p^{GF} . Esta combinación lineal permite obtener funciones denominadas gaussianas contraídas:

$$\phi_{\mu}^{CGF}(r - R_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{GF}(\alpha_{p\mu} r - R_A) \quad (2.33)$$

Donde L es el tamaño de la contracción (que es el número de funciones gaussianas primitivas que se incorporan en la función gaussiana contraída y cuyo valor varía por lo general entre 1 y 10) y las constantes $d_{p\mu}$ son el coeficiente de la contracción.

Con la selección apropiada de los parámetros de contracción es posible tener funciones de base que constituyen buenas aproximaciones a funciones atómicas de Hartree – Fock o del tipo Slater entre otras, manteniendo las ventajas de poder evaluar las integrales con funciones gaussianas. La solución al problema se tiene al obtener orbitales tipo Slater mediante la combinación lineal de un conjunto creciente de funciones gaussianas primitivas ($L = 1, 2, 3, 4, \dots$). A este procedimiento se le denomina STO – NG, así:

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.0, \text{STO} - 1G) = \phi_{1s}^{CGF}(\alpha_{11}) \quad (2.34)$$

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.0, \text{STO} - 2G) = d_{12}\phi_{1s}^{CGF}(\alpha_{12}) + d_{22}\phi_{1s}^{CGF}(\alpha_{22}) \quad (2.35)$$

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.0, \text{STO} - 3G) = d_{13}\phi_{1s}^{CGF}(\alpha_{13}) + d_{23}\phi_{1s}^{CGF}(\alpha_{23}) + d_{33}\phi_{1s}^{CGF}(\alpha_{33}) \quad (2.36)$$

Donde $\phi_{1s}^{CGF}(x = 1.0, \text{STO} - NG)$ son las funciones de base que se aproximan mejor a la función de Slater con $x = 1.0$, siendo necesario calcular los coeficientes $d_{p\mu}$ y los exponentes $\alpha_{p\mu}$ que proporcionen el mejor ajuste (figura 2.4)

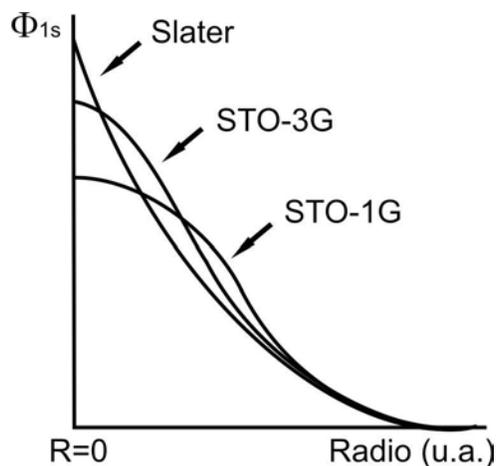


Figura 2.4 Aproximación a orbitales tipo Slater mediante combinación lineal de funciones gaussianas

2.12.B Elección de las funciones de base

Por lo descrito anteriormente, el factor más importante que se debe considerar en la elección de un conjunto de base es el número de funciones y la precisión deseada. La base más pequeña disponible se denomina base mínima, ya que sólo incorpora las funciones de base necesarias para contener todos los electrones de los átomos neutros. Esta base mínima permite hacer cálculos rápidos de moléculas pequeñas y abordar sistemas moleculares con poca precisión.

Una mejora que se puede incorporar es aumentar el tamaño de la base duplicando todas las funciones para producir lo que se llama base doble zeta (o doble- ζ). El término ζ proviene de que ζ es el exponente de las funciones de base tipo Slater.

Una variante de la bases doble ζ consiste en duplicar sólo el número de orbitales tipo Slater de valencia para producir las llamadas bases de valencia dividida, por lo que en la actualidad es poco común encontrar cálculos donde se duplique los orbitales internos.

El camino hacia bases más complejas lleva a las bases triple ζ (TZ), que triplican la base mínima. Este tipo de multiplicación de base puede evitar tocar a los orbitales internos, generando las bases triple ζ de valencia dividida; la progresión continúa a las bases cuádruple ζ (QZ) y quántuple ζ (5Z).

Las funciones de base desarrolladas por Pople se describen de la manera $k\text{-}n\text{lmG}$ y pertenecen al tipo de valencia dividida. El número k antes del guión indica el número de funciones gaussianas primitivas que se usan para representar a los orbitales internos y los números $n\text{lm}$ tanto el número de funciones en que se dividen los orbitales de valencia como la cantidad de funciones gaussianas que son empleadas para su representación. La base de Pople 3-21G es una de valencia dividida, donde los electrones internos se representan como el producto de la contracción de tres gaussianas primitivas, seguidas de funciones de base dos tamaños diferentes respectivamente para representar cada orbital de valencia. La primera parte de los orbitales de valencia es el producto de la contracción de dos gaussianas primitivas, mientras que la segunda se representa mediante la contracción de una²⁴.

2.12.C Bases polarizadas

La división de valencia permite cambiar el tamaño de los orbitales pero no su forma. Las bases con polarización evitan esta limitación al adicionar orbitales con mayor momento angular respecto al requerido para la descripción del estado basal de cada átomo. Así los orbitales p pueden incorporar polarización a los orbitales s , los d a los p y así sucesivamente. Así la base 6-31G(d), también denominada 6-31G*, es una base doble ζ de valencia desdoblada con polarización d para describir átomos pesados.

Para funciones de onda obtenidas mediante un solo determinante de Slater y que no consideran la correlación electrónica, la contribución más importante en cuanto a la polarización se debe al primer componente: orbitales p para los hidrógenos y orbitales d para los átomos pesados. Si se emplean métodos que incorporan correlación electrónica, se hace necesario incorporar orbitales con alto momento angular.

2.12.D Bases con funciones difusas

La incorporación de funciones difusas permite a los orbitales ocupar un espacio mayor. Son importantes por que al describir mejor la parte final de la función de onda también describen mejor a los electrones que se encuentran distantes del núcleo. Por ejemplo, estas funciones son básicas para representar apropiadamente aniones, moléculas con pares electrónicos no compartidos, estados excitados, moléculas con elevada carga negativa, sistemas con

potenciales de ionización bajos, etc. La base 6-311++G(2d,2p) es una base triple ζ de valencia dividida con funciones difusas en átomos pesados y ligeros y un alto momento angular: dos orbitales d para describir a los átomos pesados y dos orbitales p para los hidrógenos. Este tipo de base es útil para describir interacciones entre electrones cuando se emplean métodos correlacionados.

2.13 Optimización de geometría

Dos de las propiedades moleculares que se obtienen directamente de un cálculo son la energía y la geometría. Por lo general, un cálculo se inicia con una geometría de partida, constituida por datos geométricos disponibles (tablas de longitudes de enlace o datos obtenidos a partir de determinaciones estructurales con difracción de rayos X o neutrones) e intuición química. Esta geometría de partida se optimiza de tal manera que se encuentra un punto estacionario en la superficie de energía potencial.

2.13.A Superficie de energía potencial

Debido a que los electrones son, por mucho, más ligeros que los núcleos, la parte electrónica de la función de onda puede responder en forma instantánea a cualquier movimiento nuclear. En la aproximación de Born – Oppenheimer es posible tener una superficie de energía potencial obteniendo la energía electrónica para cada conjunto de arreglos nucleares.

El concepto de superficie de energía potencial es fundamental en la discusión de la estructura molecular y en el proceso de optimización de la geometría, que es el proceso para encontrar la geometría de mínima energía. Esta superficie, también llamada superficie de potencial describe la energía de la molécula en función de su geometría: longitudes de enlace, ángulos de valencia, ángulos torsionales o cualquier otro parámetro para definir geometría.

Dado que las moléculas por lo general contienen varios átomos y se requieren muchos parámetros para describir la geometría, es difícil calcular y dibujar este tipo de superficies; sin embargo, una superficie de tres dimensiones puede visualizarse como una sábana con crestas y valles, que son puntos estacionarios (Figura 2.5).

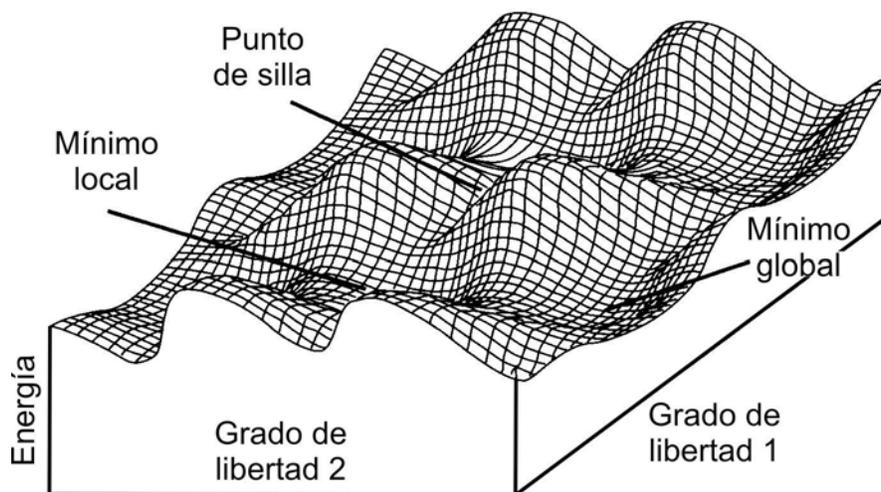


Figura 2.5. Esquema de superficie de energía potencial

Es posible observar puntos en la superficie que son mínimos, uno es un mínimo global, y existen otros que son mínimos locales. Una característica de los puntos de mínima energía es que cualquier cambio pequeño en las coordenadas de los átomos repercute en un aumento de la energía molecular. También se presentan puntos que son mínimos en una dirección pero máximos en otro, se les conoce como puntos de silla; estos puntos unen dos valles.

En estas superficies complejas de varias dimensiones se pueden tener diversos mínimos que representan diferentes conformeros e isómeros de moléculas o reactivos, intermediarios y productos en una reacción, y estados de transición que se asocian a puntos de silla. Si el valle asociado a una geometría es profundo se tendrá una estructura rígida, por lo tanto bien definida; sin embargo, si el valle está aplanado, la molécula será muy flexible y el concepto de estructura molecular resulta cuestionable en términos de su descripción por medio de un solo conjunto de parámetros estructurales.

2.13.B Métodos para la optimización de la geometría molecular

En la medida que aumenta en número de enlaces, ángulos de enlace y ángulos torsionales en una molécula, se incrementa la dificultad para calcular con precisión una superficie de energía potencial. Sólo las moléculas pequeñas pueden ser abordadas en su descripción total y construir la superficie de energía potencial completa. La mayoría de los métodos que permiten localizar estos puntos estacionarios (estructuras en equilibrio y estados de transición) lo hacen

directamente, sin requerir construir toda la superficie. Los métodos más frecuentes para efectuar la optimización de geometría utilizan la primera derivada de la energía potencial respecto a los parámetros geométricos (coordenadas). Por lo general se obtienen de forma analítica o numérica. Algunos algoritmos de optimización emplean también las segundas derivadas.

El vector gradiente de la energía respecto a las coordenadas nucleares se forma con las primeras derivadas de la superficie de energía potencial:

$$g(q) = [\partial E(q) / \partial q_1 \dots \partial E(q) / \partial q_{3N-6(5)}] \quad (2.37)$$

En mecánica clásica, el negativo del gradiente del potencial es la fuerza: $-\partial V / \partial x = F_x$. A los puntos en la superficie de potencial donde el gradiente o las fuerzas son cero, se denominan puntos estacionarios o puntos críticos.

A la matriz que contiene las segundas derivadas de la energía potencial respecto a los parámetros geométricos se le conoce como matriz del hessiano o simplemente hessiano o bien matriz de constantes de fuerzas.

$$Hessiano = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial xy} & \frac{\partial^2 V}{\partial xz} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial xy} & \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial yz} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial xz} & \frac{\partial^2 V}{\partial yz} & \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

En un punto crítico, la diagonalización de la matriz de fuerza genera las frecuencias vibracionales y los modos normales. El número de valores propios negativos en el hessiano (número de segundas derivadas en la diagonal de la matriz que son negativas) o el número de frecuencias imaginarias en un punto estacionario se denomina índice de punto crítico. Un índice de cero indica que la estructura corresponde a un mínimo, ya que en un mínimo las segundas derivadas son todas positivas; mientras que un índice de uno señala que el punto estacionario analizado en la superficie de energía potencial corresponde a un punto de silla de primer orden o estado de transición. Los puntos de silla de primer orden son máximos en una dirección, por lo que en esta dirección la segunda derivada es negativa; en el resto de las direcciones el punto de silla es un mínimo, por lo que las segundas derivadas son positivas.

Para que un punto en la superficie de potenciales sea un mínimo debe satisfacer dos condiciones: 1) El gradiente de las fuerzas debe ser cero. Si la primera derivada de la energía respecto a las coordenadas moleculares no es cero, existen puntos próximos de menor energía. 2) Debe tener un índice de cero o, lo que es lo mismo, todos los valores propios del hessiano deben ser positivos; esto también implica que todas las frecuencias son reales. Si uno o más valores propios son negativos, entonces el punto crítico es un máximo en esas direcciones y es también un punto de silla, aquel que tiene sentido químico es el que tiene una sola frecuencia negativa y es llamado estado de transición.

El vector propio del hessiano corresponde al valor propio de signo negativo, o el modo normal de vibración asociado a la frecuencia imaginaria, representa el movimiento asociado a lo largo de la trayectoria de reacción y se denomina vector de transición.

Encontrar una geometría de equilibrio en la superficie de energía potencial requiere la optimización completa sin restricciones a la geometría. Al igual que en cualquier otro proceso de optimización de funciones no lineales de diversas variables, existen varios algoritmos²⁵. Estos algoritmos pueden clasificarse en tres categorías: algoritmos que emplean sólo energía, como el método de iteración axial²⁶; algoritmos basados en el gradiente y algoritmos que emplean segundas derivadas como el método Newton – Raphson; **Error! Marcador no definido..**

El objetivo de un algoritmo de optimización es encontrar un mínimo en la superficie de energía potencial mediante la determinación de una serie de puntos que permitan explorarla y continuar progresivamente hasta encontrar el mínimo local. Con frecuencia, la superficie se modela mediante un polinomio cuadrático, como el que se muestra en la ecuación 2.37, e inicialmente se tiene una estimación burda para los coeficientes de este polinomio.

$$E(q) = E(q^0) + \sum_i A (q_i - q_i^0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} B_{ij}(q_i + q_i^0)(q_j - q_j^0) \quad (2.39)$$

El objetivo del algoritmo de optimización es ajustar la superficie calculada a la superficie que se desea modelar (real). Los diferentes procedimientos varían dependiendo de los datos disponibles y la manera en la que la superficie modelo se ajusta a estos datos. Es difícil determinar cuantitativamente la efectividad de un algoritmo de optimización, pero algunos parámetros evaluables es la rapidez de

convergencia, su estabilidad, la reproducibilidad del método y el costo total de optimización.

En términos de recursos de cómputo requeridos por un proceso de optimización, se pueden hacer comparaciones con el tiempo necesario para el cálculo de la energía de un sistema empleando un método a primeros principios, *ab initio*. El cálculo de las primeras derivadas por métodos analíticos requiere aproximadamente el mismo tiempo que el cálculo de la energía. Las derivadas numéricas de N – dimensiones requieren N – veces el tiempo empleado para calcular la energía. Las segundas derivadas consumen de 5 a N veces más tiempo que las primeras. Mientras que un método basado en segundas es muy rápido en término de número total de pasos, cada paso requiere mucho más tiempo de cómputo si se le compara con los métodos que emplean sólo la energía, o la energía y el gradiente, por lo que en la elección del método se deben considerar tanto el número de pasos como el costo por paso. La prueba fundamental para un algoritmo de optimización es que pueda localizar el mínimo de un problema real.

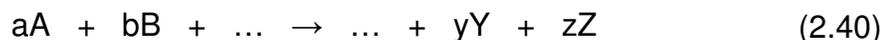
2.14 Cinética química

La ciencia de la termodinámica trata con sistemas químicos en equilibrio, lo cual por definición significa que sus propiedades no cambian con el tiempo. Los sistemas reales no están en equilibrio y sufren cambios, así buscan aproximarse al estado de equilibrio. La cinética química trata con los cambios en las propiedades químicas en el tiempo. Así como la termodinámica, la cinética química puede ser entendida en términos de un modelo continuo, sin referencia a la naturaleza atómica de la materia.

Un cálculo, en principio, de las constantes de velocidad para reacciones elementales ha sido considerado como uno de los principales objetivos de la química teórica. Los cálculos significan construcciones teóricas de superficies de energía potencial exactas para los sistemas de reacción. Mientras que tal superficie esté disponible, uno puede calcular el número de sistemas que reaccionan y fluyen del estado inicial al estado final por unidad de tiempo (1 s^{-1}), y de la misma forma las velocidades de la reacción dada. El flujo, así como, la velocidad de tal flujo de la partícula que ocurre en un sistema, en el cual los

reactivos son restringidos a una unidad de concentración (1 molécula / cm³) es la constante de velocidad.

La velocidad de una reacción, v , puede ser definida tanto en términos de velocidad de la disminución en la concentración de uno de los reactivos o, de la velocidad de incremento en la concentración de alguno de los productos. Por tanto, para la siguiente reacción química hipotética,



y asumiendo que el volumen no cambia durante el curso de la reacción, una definición general de v puede ser dada como:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots \\ &= \dots = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt} \end{aligned} \quad (2.41)$$

En muchos casos v puede también escribirse de la siguiente manera:

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots \quad (2.42)$$

donde k , α y β son independientes de la concentración y del tiempo. Los parámetros α y β , los cuales no necesariamente son números enteros, son los órdenes parciales de reacción con respecto a los componentes A y B, respectivamente. La constante de velocidad k es única para cada reacción química.

Muchas expresiones que relacionan las constantes de velocidad y la temperatura han sido propuestas. Para un amplio número de reacciones se encontró, empíricamente, la siguiente:

$$k = Ae^{-B/T} \quad (2.43)$$

donde A y B son constantes. Esta relación fue propuesta originalmente por van't Hoff²⁷ y Arrhenius²⁸ en la forma:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.44)$$

donde R es la constante de los gases y A y E_a son conocidos como el factor pre-exponencial y la energía de activación, respectivamente. Esta es conocida como la ecuación de Arrhenius. El intervalo de aplicación de la ecuación de Arrhenius es asombrosamente amplio.

2.14.A Teoría del Estado de Transición

La Teoría del Estado de Transición, introducida por Eyring²⁹ y por Evans y Polyani³⁰ en 1935, provee el primer intento teórico para determinar velocidades de reacción absoluta. En esta teoría, un estado de transición separando reactivos y productos es usado para formular una expresión para la constante de velocidad térmica. La relación entre la Teoría del Estado de Transición y las teorías dinámicas fueron discutidas por primera vez por Wigner quien enfatizó que la teoría fue un modelo esencialmente basado en la mecánica clásica. Varias suposiciones fueron derivadas a partir de la expresión de velocidad de la Teoría del Estado de Transición. Las dos principales son, la separación de los movimientos electrónico y nuclear, equivalente a la aproximación de Born – Oppenheimer, en mecánica cuántica; y el asumir que las moléculas de reactivos son distribuidas entre sus estados, en concordancia con la distribución de Maxwell – Boltzmann. Sin embargo, las siguientes suposiciones adicionales³¹, las cuales son únicas en esta teoría, también son requeridas:

1. Sistemas moleculares que han cruzado el estado de transición en la dirección hacia productos no pueden regresar a formar los reactivos nuevamente.
2. En el estado de transición, el movimiento a lo largo de la coordenada de reacción puede ser separado de los otros movimientos y tratado clásicamente como una translación.
3. Incluso en la ausencia de un equilibrio entre reactivos y productos los estados de transición que llegan a ser productos son distribuidos a lo largo de sus estados de acuerdo con las leyes de Maxwell – Boltzman.

En síntesis, esta teoría asume la existencia de un agregado molecular denominado “complejo activado”, X^\ddagger , el cual es usado como un sinónimo del estado de transición. Se asume que este complejo hipotético está en cuasi-

equilibrio con el estado inicial durante el curso entero de la reacción. Así, para una reacción elemental como la siguiente:



donde X^\ddagger es el estado de transición, A y B son reactivos y C productos, la constante de velocidad, a una temperatura T, está dada por:

$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \frac{Q_{X^\ddagger}}{Q_A Q_B} \right) \exp(E_a / RT) \quad (2.46)$$

k_B representa la constante de Boltzman, h la constante de Plank y Q^\ddagger , Q_A y Q_B las funciones de partición para el estado de transición y los reactivos A y B, respectivamente y, E_a , el cambio de energía entre productos y reactivos.

2.14.B Teoría Variacional del Estado de Transición

Como ya se mencionó, la Teoría del Estado de Transición asume que todos los sistemas moleculares que tienen superada la barrera en la dirección de productos no pueden regresar a formar reactivos de nuevo. Ésta también asume que las estructuras del estado de transición pueden ser calculadas usando la teoría del equilibrio. Sin embargo, como se muestra en la Figura 2.6, hay muchos caminos en que un sistema puede cruzar una superficie de energía potencial de reactivos a productos.

La línea sólida muestra el estado de transición que divide a la superficie en el punto de silla, mientras que la línea punteada representa un estado de transición alternativo dividiendo a la superficie

Las trayectorias 1 y 4 envuelven un cruce directo de la barrera, sin regreso, mientras que las demás trayectorias cruzan dividiendo la superficie más de una vez. Si todas las posibles trayectorias fueran similares a 1 y 4, no habría error en la hipótesis de cuasi-equilibrio de la Teoría de Estado de Transición. En la Figura 2.6, los puntos del a al f indican seis cruces de izquierda a derecha. La Teoría del Estado de Transición cuenta todos estos como contribuciones a la reacción, aunque sólo las trayectorias 1 y 3 representan una conversión exitosa de reactivos a productos. Así, en este ejemplo la constante de velocidad dada por esta teoría es mayor en un factor de tres.

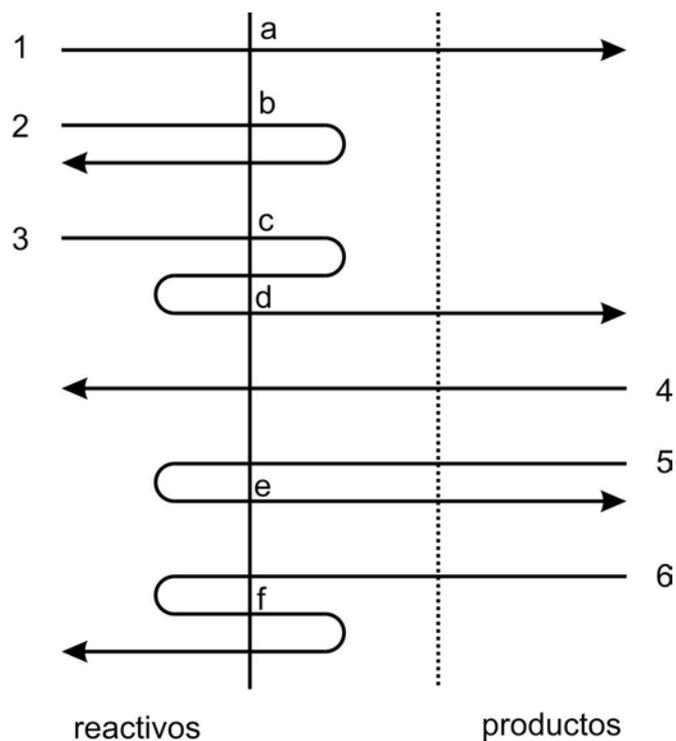


Figura 2.6 trayectorias esquemáticas, mostrando caminos alternativos de cruces que dividen la superficie de energía potencial separando a los reactivos de los productos

Mientras la Teoría clásica del Estado de Transición da las constantes de velocidad exactas (en un universo clásico) si la velocidad neta de reacción iguala la velocidad en que las trayectorias pasan a través del estado de transición. Estas dos velocidades son iguales, sin embargo, sólo si las trayectorias no cruzan de nuevo el estado de transición: cualquier nuevo cruce hace el flujo de reacción más pequeño que el flujo por el estado de transición. Así, la constante de velocidad mostrada por la teoría de estado de transición clásica puede ser vista con un valor superior a la constante de velocidad clásica correcta.

El estado de transición alternativo sugiere la forma de cómo la teoría del estado de transición puede ser mejorada. Hay sólo tres cruces para el estado de transición alternativo en la dirección de reactivos a productos, comparado con las dos trayectorias de reacción. Así, este estado de transición da una constante de velocidad que es solo 50% mayor. De acuerdo a esto, uno puede considerar diferentes posiciones para el estado de transición a lo largo del camino de reacción y calcular las constantes de velocidad asociadas a cada una. La

velocidad mínima así obtenida es la más cercana a la verdadera. Este proceso es llamado Teoría Variacional del Estado de Transición.

La Teoría Variacional del Estado de Transición es una extensión de la Teoría del Estado de Transición que reduce al mínimo los errores debido a las trayectorias que se cruzan de nuevo con eficacia moviendo la superficie que se divide a lo largo del camino de reacción para reducir al mínimo la velocidad. Esto ha sido mostrado por Garret y Truhlar^{32,33,34}, que la Teoría Variacional del Estado de Transición es equivalente a localizar el estado de transición en la posición de energía de Gibbs máxima antes que en la energía potencial máxima.

2.15 Técnicas experimentales en la determinación de constantes de velocidad

Las técnicas experimentales usadas para estudios cinéticos de reacciones del radical hidroxilo con compuestos orgánicos pueden ser separadas en dos, denominadas, técnicas para constantes de velocidad absoluta y, relativa. Los métodos absolutos han implicado principalmente el flujo de descarga y técnicas de fotólisis de destello, y métodos de radiólisis pulsada que son usados en sólo un número limitado de estudios, mientras hasta el momento una variedad de técnicas de velocidades relativas ha sido usada.

2.15.A Técnicas para constantes de velocidad absoluta

a. Flujo de descarga.

La detección del radical OH por Oldenberg³⁵ a partir de una descarga eléctrica en agua usando absorción ultravioleta formó la primera base para la determinación de datos cinéticos para el radical OH. Avramenko y Lorenzo³⁶ posteriormente desarrollaron un sistema de flujo rápido con una descarga eléctrica de vapor de agua como fuente de radicales OH. Los productos de esta región de descarga entonces fluyen a lo largo de un tubo diseñado para permitir la adición de reactivos siguiendo la dirección del flujo. La intensidad de absorción a 306.4 nm debido a los radicales OH fue monitoreada a lo largo del eje del tubo de flujo, y la diferencia en la intensidad de la absorción fue relacionada con la constante de velocidad bimolecular para la reacción de radicales OH con el reactivo. La conclusión, tanto por Oldenberg como Avramenko y Lorenzo, fue que el tiempo de vida media del radical OH en tal sistema era ~0.1 s.

La detección de radicales OH ha sido perfeccionada con la utilización de técnicas de Absorción por Resonancia, Fluorescencia por Resonancia, Resonancia Paramagnética de Electrón, Espectroscopia de Masa y Resonancia Magnética Láser. Las siguientes concentraciones de radicales OH son las empleadas típicamente para estos sistemas de detección: Absorción por Resonancia, $\sim 10^{12} - 10^{14}$ moléculas cm^{-3} ; Fluorescencia por Resonancia, $\sim 10^9 - 10^{12}$ moléculas cm^{-3} ; Resonancia Paramagnética de Electrón, $\sim 10^{11} - 10^{13}$ moléculas cm^{-3} ; Espectroscopia de Masas, $\sim 10^{12} - 10^{13}$ moléculas cm^{-3} ; y Resonancia Magnética Láser, $\sim 10^9 - 10^{11}$ moléculas cm^{-3} .

Niki y colaboradores³⁷ usaron satisfactoriamente una técnica que combina flujo de descarga y espectroscopia de masas para determinar las constantes de velocidad, de pseudo primer orden, para las reacciones del radical OH con una serie de compuestos orgánicos, monitoreando la desaparición del reactivo orgánico en presencia de una concentración en exceso conocida de radical OH y, así, evitar correcciones estequiométricas.

b. Fotólisis por destello.

La técnica de fotólisis de destello, reportada, primeramente, por Norrish y Porter³⁸ en 1949, fácilmente fue adaptada para supervisar a los radicales OH. Con el trabajo de Horne y Norrish y de Greiner, la fotodisociación de H_2O y H_2O_2 en el vacío y ultravioleta lejano, respectivamente, fue usada para producir radicales OH. Las concentraciones de radicales hidroxilo fueron monitoreados por espectroscopia cinética, usando placas fotográficas para supervisar la absorción de líneas rotatorias en la banda $A^2\Sigma^+ (v' = 0) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 0)$.

El uso de fluorescencia por resonancia para monitorear radicales OH como una función del tiempo después de la fotólisis por destello fue promovido por Stuhl y Niki^{39,40} y ha sido usado, desde entonces, por numerosos grupos para determinar datos cinéticos para las reacciones de radicales OH con una amplia variedad de reactivos inorgánicos y orgánicos.

2.15.B Técnicas para constantes de velocidad relativa

Numerosos métodos han sido empleados para obtener valores de constantes de velocidad relativas para las reacciones de radicales OH con compuestos orgánicos. La técnica general, principal, usada ha sido la del monitoreo de las

velocidades relativas de la desaparición de dos o más compuestos orgánicos en sistemas químicos que contienen radicales OH.

Claramente, para obtener datos de la constante de velocidad significativos de esta técnica experimental, la pérdida de los compuestos orgánicos debe ser únicamente debida a la reacción con el radical OH o, si ocurre otro proceso de pérdida (por ejemplo, la fotólisis), su efecto debe ser considerado con exactitud.

2.16 Efecto túnel

El efecto túnel es el paso de una partícula a través de una barrera de potencial cuya altura es superior a la energía de la partícula. Puesto que el efecto túnel es un efecto cuántico, la probabilidad de que ocurra es mayor cuanto menos clásico es el comportamiento de la partícula. El túnel mecánico-cuántico depende de:

El ancho de la barrera energética (tiende a cero cuando el ancho de la barrera tiende a infinito)

La altura de la barrera energética (tiende a cero cuando la altura de la barrera tiende a infinito)

La masa de la partícula (tiende a cero cuando la masa de la partícula tiende a infinito)

El factor de tunelaje (κ) se define como el cociente entre las constantes de velocidad mecánico-cuántica y la mecánico-clásica:

$$\kappa = \frac{k_{cuántica}}{k_{clásica}} \quad (2.47)$$

$$k_{cuántica} = \kappa k_{clásica} \quad (2.48)$$

2.16.A Correcciones de tunelaje

La exactitud del cálculo del factor de tunelaje depende de la cantidad y la calidad de información que se tenga acerca de la superficie de energía potencial. Si solamente se conocen los puntos estacionarios pueden emplearse únicamente los métodos más simples: Wigner y Eckart. Sin embargo, si se cuenta con información acerca del camino intrínseco de reacción es posible realizar cálculos SCT (Small Curvature Tunneling).

A. Corrección de Wigner

La corrección de Wigner⁴¹ para el efecto túnel asume una barrera potencial parabólica correspondiente al movimiento nuclear cerca del estado de transición y sólo depende de la frecuencia imaginaria del estado de transición.

La corrección de Wigner viene dada por:

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{hc\omega^\ddagger}{k_B T} \right) \quad (2.49)$$

donde h es la constante de Planck, ω^\ddagger es la frecuencia imaginaria del estado de transición, k_B es la constante de Boltzman, c es la velocidad de la luz y T es la temperatura.

Es conocido que esta corrección subestima (en muchos casos, dramáticamente) el efecto túnel, ya que sólo tiene en cuenta las contribuciones cercanas a la cima de la barrera. Para un tratamiento más exacto del efecto túnel se requiere información de la energía potencial a lo largo del camino de reacción.

B. Corrección de Eckart

Esta metodología⁴² sólo requiere cálculos ab-initio de los puntos estacionarios (reactivos, productos y estado de transición), por lo que no implica cálculos adicionales a los necesarios para calcular k empleando la Teoría del Estado de Transición. En este caso la forma de la barrera queda determinada por la siguiente expresión:

$$V(x) = \frac{AY}{1+Y} + \frac{BY}{(1+Y)^2} + C \quad (2.50)$$

donde:

$$Y = e^{\frac{x-x_0}{\beta}} \quad (2.51)$$

$$A = V(x = +\infty) - V(x = -\infty) \quad (2.52)$$

$$B = (2E^* - A) + 2\sqrt{E(E^* - A)} \quad (2.53)$$

$$C = \sum E_{React} \quad (2.54)$$

$$x_0 = -\beta \ln \left(\frac{A+B}{B-A} \right) \quad (2.55)$$

$$\beta = \sqrt{-\frac{2E^*(E^* - A)}{\mu(v^*)^2 B}} \quad (2.56)$$

En las formulas de arriba E^* es la altura de la barrera incluyendo correcciones a cero Kelvin, E_{React} es la energía a cero Kelvin de cada reactivo, v^* es la frecuencia imaginaria del estado de transición, μ es la masa reducida, A , B y β son parámetros, x_0 determina la ubicación del máximo de $V(x)$ a lo largo del eje x (se suele ubicar en $x = 0$).

C. Corrección SCT (*Small Curvature Tunneling*)

Esta corrección, es mucho más compleja que las anteriores y se considera la más exacta de las desarrolladas hasta el momento. Para su empleo es necesario conocer más información de la superficie de energía potencial que la correspondiente a los estados estacionarios, por lo que en general es necesario realizar cálculos del camino intrínseco de reacción, de la reacción estudiada, y luego de reconocer los puntos relevantes (relacionados con los cambios de curvatura) realizar cálculos de frecuencia para ellos. Además, es necesario utilizar programas para su cálculo debido a la complejidad matemática de las ecuaciones que se generan.

Capítulo 3

Metodología computacional

Como primer paso se modelaron computacionalmente, para cada canal de abstracción de hidrógeno en el metanal, etanal, propanal y butanal, los principales puntos estacionarios que intervienen en el mecanismo de reacción, es decir, reactivos, complejo prereactivo, estado de transición y productos. Esto teniendo en cuenta las posibles interacciones entre los reactivos, establecidas por intuición química.

A cada una de las estructuras modeladas se les realizó un cálculo de optimización de geometría con el programa Gaussian 03⁴³ usando la base 6-311++G(2d,2p) y el funcional BHandHLYP. Por medio de un cálculo de frecuencias, realizado a todos los puntos estacionarios, se identificaron los mínimos locales y estados de transición mediante el número de frecuencias imaginarias, es decir, cero para un mínimo local y uno para un estado de transición. Así mismo, su energía fue mejorada usando el método CCSD(T) y las geometrías BHandHLYP y la misma base mencionada anteriormente. Se utilizó la teoría de cúmulos acoplados para el cálculo de la energía debido a que en estudios anteriores se obtuvieron buenos resultados con éste método.

Las constantes de velocidad de todos los canales de abstracción de los diferentes aldehídos, fueron calculadas de dos formas, utilizando la Teoría Convencional del Estado de Transición (TET) implementada en el programa "Computational Science and Engineering"⁴⁴. La primera de ellas es asumiendo que la reacción es elemental, la formación del complejo prereactivo es ignorado y la constante de velocidad es calculada como:

$$k = \left(\kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{ET}}{Q_R} \right) \exp [(E_R - E_{ET}) / RT] \quad (3.1)$$

La segunda forma es considerando el complejo prereactivo formado, obteniendo los valores para el efecto túnel a diferentes temperaturas, esto siguiendo el mecanismo formado por las reacciones 1.4 y 1.5. Si k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad para el primer paso y k_2 correspondiente al segundo paso, un análisis de esto no lleva a la constante de velocidad para la reacción total, la cual puede ser escrita de la siguiente manera:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \left(\frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \right) \exp [- (E_1 + E_2 - E_{-1}) / RT] \quad (3.2)$$

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

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

Donde E_R , E_{CP} y E_{ET} son las energías totales de los reactivos, complejo prereactivo y estado de transición, respectivamente. Aplicando los principios básicos de termodinámica estadística, la constante de equilibrio entre los reactivos y el complejo prereactivo pueden ser obtenidos como:

$$k_{eq} = \frac{Q_{CP}}{Q_R} \exp [(E_R - E_{CP}) / RT] \quad (3.3)$$

La fórmula convencional de la Teoría del Estado de Transición puede ser aplicada para calcular k_2 :

$$k_2 = \left(\kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{ET}}{Q_{CR}} \right) \exp [(E_{CR} - E_{ET}) / RT] \quad (3.4)$$

Donde κ es el factor túnel y, Q_R , Q_{CP} , Q_{ET} son las funciones de partición de los reactivos, complejo prereactivo y estado de transición, respectivamente, obtenidas por el programa a partir de las constantes rotacionales y las frecuencias vibracionales de los cálculos DFT, las diferencias energía, incluidas las correcciones en el punto cero. La constante de velocidad total será:

$$k = k_{eq} k_2 \quad (3.5)$$

Para realizar una mejor estimación de las constantes de velocidad asociadas a las reacciones de abstracción del hidrógeno aldehídico de todos los aldehídos analizados, así también, para la reacción de abstracción del hidrógeno del carbono β al carbonilo en el butanal, se hicieron cálculos de Coordenada de Reacción Intrínseca (IRC por sus siglas en inglés). Con éstos además de confirmar que las estructuras de los estados de transición conectaban apropiadamente con los reactivos y productos, nos produjeron una serie de puntos indicando el camino de mínima energía a lo largo de la coordenada de reacción. De dichos puntos se seleccionaron algunos cercanos al estado de transición y se modificaron con cálculos de frecuencias y energía basándose en la geometría que ya se tenía de cada uno de ellos, usando el mismo nivel de teoría, CCSD(T)//BHandHLYP/6-311++G(2d,2p). Esta nueva serie de cálculos nos fue de utilidad para encontrar el valor dentro de la coordenada de reacción al cual correspondía el mayor valor en energía libre de Gibbs y así, calcular las constantes de velocidad por medio de la Teoría Variacional del Estado de Transición (TVET).

Todas las constantes de velocidad se multiplicaron por el número de hidrógenos equivalentes dentro de cada aldehído.

Se calculó el porcentaje de abstracción de cada tipo de hidrógeno dentro de un aldehído siguiendo la fórmula:

$$\Gamma_{Hald (H\alpha, H\beta \text{ o } H\gamma)} = \frac{k_{Hald (H\alpha, H\beta \text{ o } H\gamma)}}{k_{total}} \times 100 \quad (3.6)$$

Finalmente, por medio de la ecuación de Arrhenius, se calcularon las energías de activación para cada reacción, así como los factores preexponenciales.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.7)$$

Graficando el logaritmo natural de las constantes de velocidad, a diferentes temperaturas, en función del inverso de la temperatura. Así, la pendiente de la recta nos indica los valores de E_a / R y, la ordenada al origen, el $\ln A$. Dado que para algunas reacciones estas graficas representaban una curva, se tomaron los valores de la parte lineal, en el rango de las constantes reportadas

experimentalmente y que son de importancia atmosférica, teniendo cuidado de considerar el mismo intervalo de temperatura para todas las reacciones.

Capítulo 4

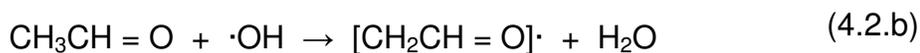
Resultados y discusión

Las reacciones de abstracción de hidrógeno que se modelaron y analizaron fueron las siguientes:

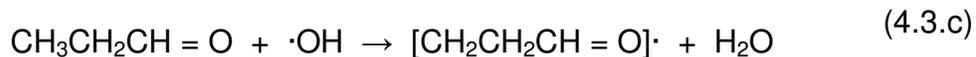
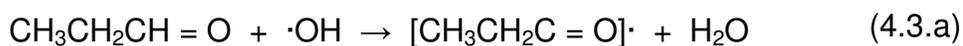
Metanal



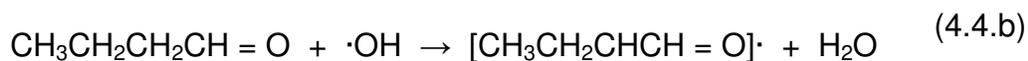
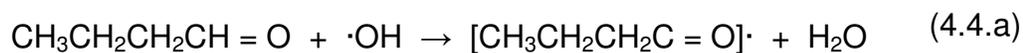
Etanal

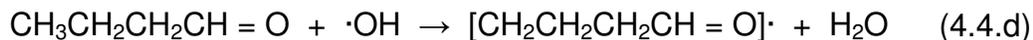
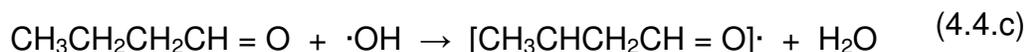


Propanal



Butanal





4.1 Geometrías optimizadas para los diferentes canales de abstracción

4.1.A Abstracción de hidrógeno en el metanal

Para el aldehído más sencillo analizado, el metanal, existe un único canal de abstracción de hidrógeno y para el cual se presentan las estructuras optimizadas, así como sus parámetros más importantes, en la Figura 4.1.

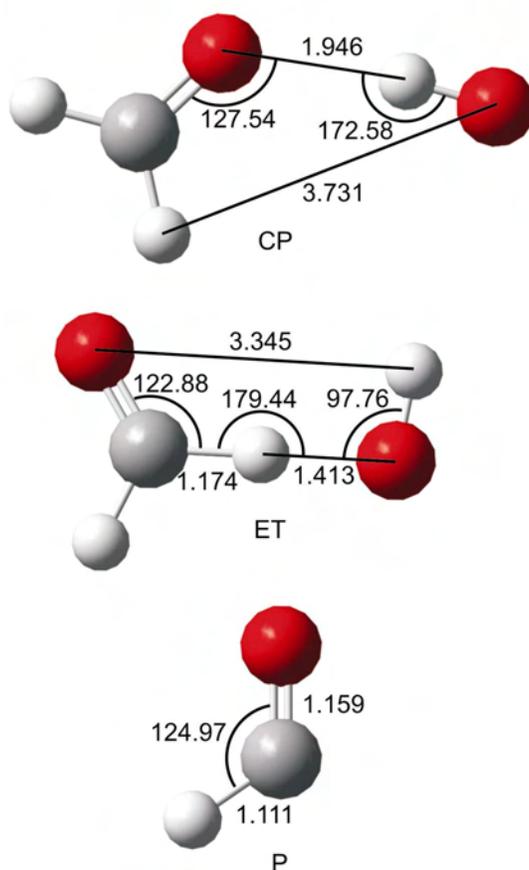


Figura 4.1. Estructuras optimizadas para la reacción de abstracción de hidrógeno en el metanal, con el nivel BHandHLYP/6-311++G(2d,2p). CP (complejo prereactivo), ET (estado de transición) y P (producto).

El ataque del radical hidroxilo a los aldehídos ocurre, aparentemente, cuando el átomo de hidrógeno del radical que se encuentra cargado positivamente se aproxima al par solo de electrones del átomo de oxígeno para formar un complejo

prereactivo muy estable, es decir, con una energía menor que la energía de los reactivos. Para la reacción de metanal – OH se identificaron diversos complejos prereactivos⁹ pero el más estable es aquel en el que el radical OH se aproxima en el plano del grupo CHO, del aldehído, a una distancia de alrededor de 2Å. A partir de esta estructura, el oxígeno del radical puede estar “tirando”, en el mismo plano, del hidrógeno para ser abstraído con un incremento de energía a un máximo en el estado de transición.

4.1.B Abstracción de hidrógeno en el etanal

En el etanal se encuentran dos tipos de hidrógeno, el carbonílico y el metílico, por tanto habrá dos diferentes reacciones de abstracción de hidrógeno. Así, tenemos las estructuras optimizadas, para ambos canales de abstracción las cuales son mostradas en la Figura 4.2.

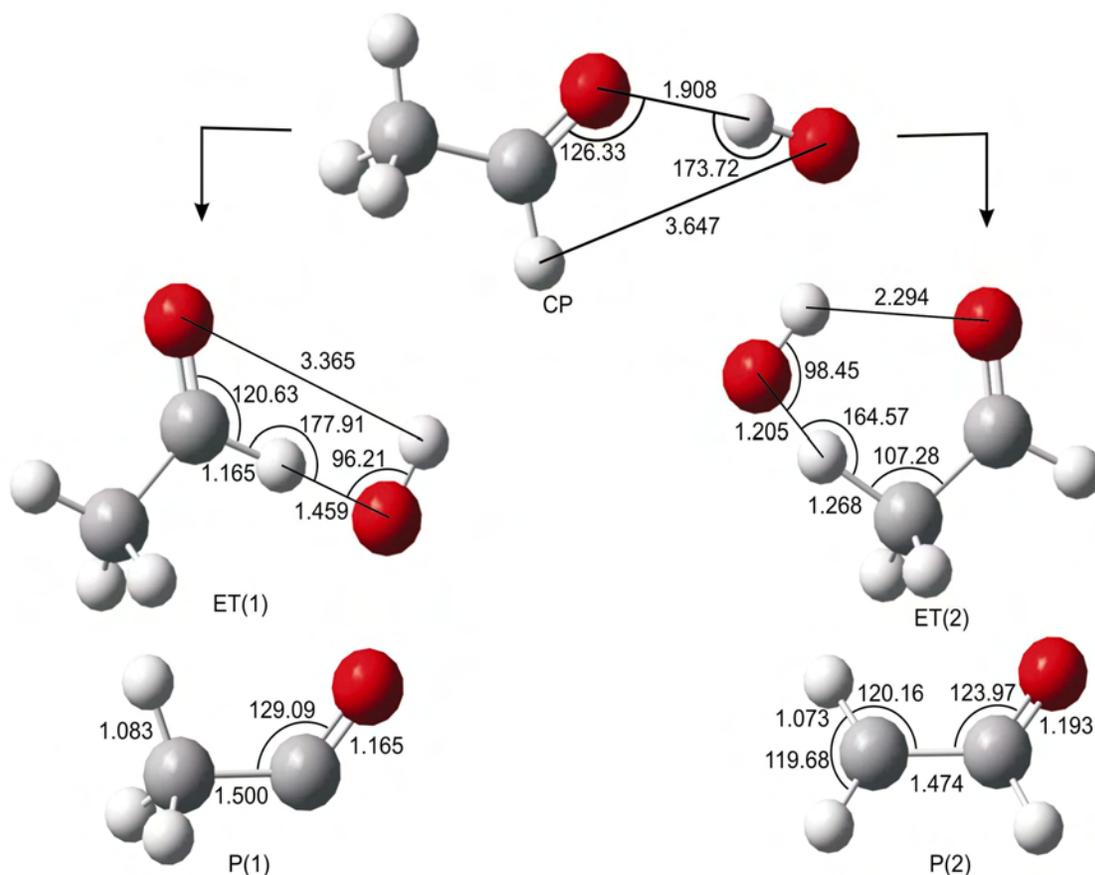


Figura 4.2. Estructuras optimizadas para la reacción de abstracción de hidrógeno en el etanal, con el nivel BHandHLYP/6-311++G(2d,2p).

Dada la geometría que presentan los hidrógenos del grupo metilo, dentro del etanal, podríamos decir que existen dos tipos de hidrógeno en éste, el que se encuentra en el mismo plano que el átomo de oxígeno y los dos que se encuentran opuestos a éste, por tanto se podrían presentar dos diferentes reacciones de abstracción (Figura 4.3). Sin embargo, la presencia del átomo de oxígeno permite que el estado de transición para la reacción de abstracción de aquel hidrógeno que se encuentra en el mismo plano que éste, tenga una energía menor (dada la interacción que tiene con el átomo de hidrógeno del radical hidroxilo) que la reacción de abstracción asociada a los otros dos hidrógenos y, por tanto, sea más factible de llevarse a cabo. Por esta razón se consideraron equivalentes los tres hidrógenos metílicos. Esta misma aproximación se hizo en el propanal y el butanal.

Ya que la diferencia entre el porcentaje de abstracción del hidrógeno carbonílico y el metílico es muy alta, hace que la diferencia en cuanto a la abstracción de los hidrógenos antes mencionados, sea insignificante.

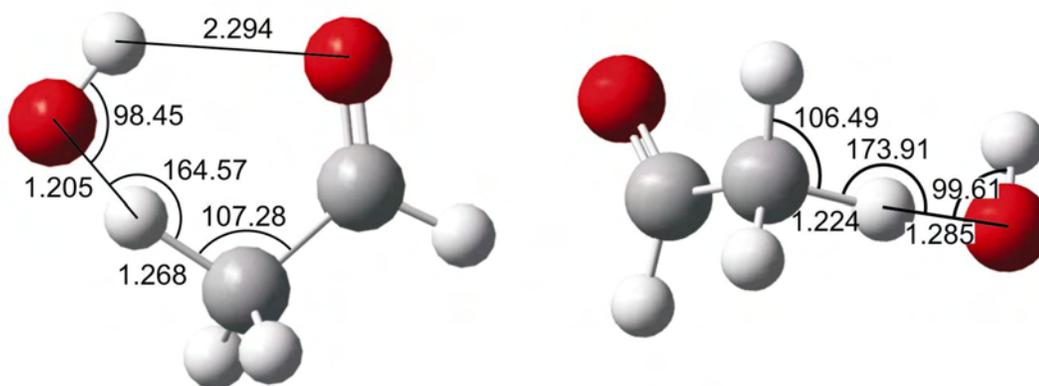


Figura 4.3. Estados de transición para las reacciones de abstracción de los hidrógenos del grupo metilo en diferente ambiente, en el etanal.

4.1.C Abstracción de hidrógeno en el propanal

Las diferentes abstracciones de hidrógeno que se pueden dar en el propanal son tres, la del hidrógeno carbonílico (Figura 4.4), con un mecanismo de reacción similar al presentado para el metanal y el etanal; la de los hidrógenos α al carbonilo y, finalmente, la de los hidrógenos metílicos, o bien β al carbonilo (Figura 4.5).

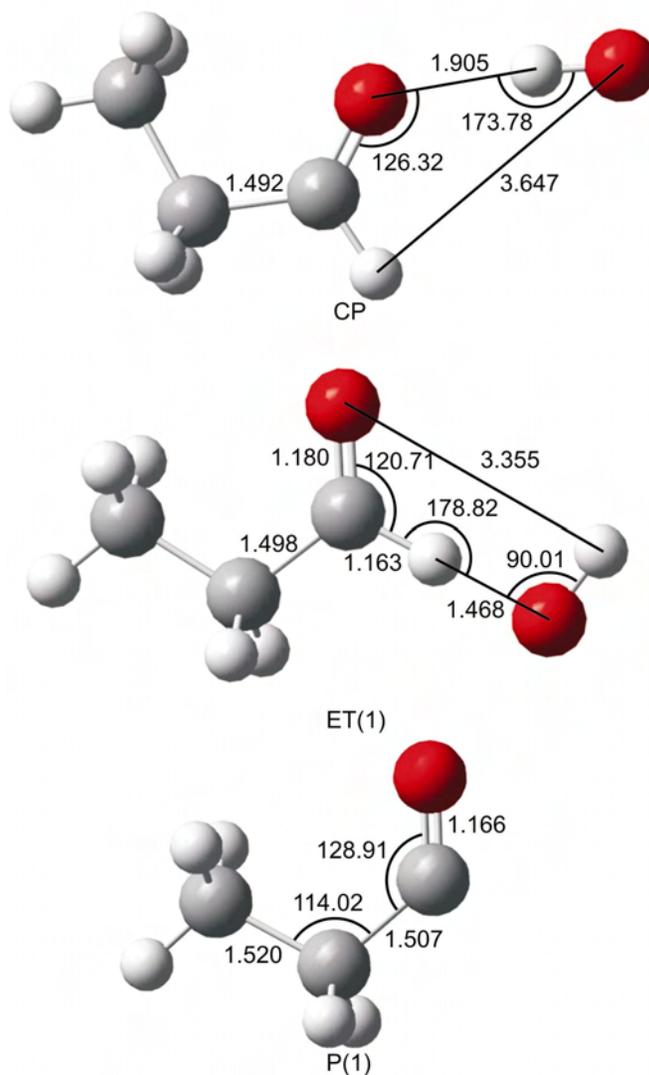


Figura 4.4. Estructuras optimizadas para la reacción de abstracción del hidrógeno carbonílico en el propanal, con el nivel BHandHLYP/6-311++G(2d,2p).

4.1.D Abstracción de hidrógeno en el butanal

Las reacciones de abstracción para el butanal, tanto del hidrógeno carbonílico como del metílico se encuentran representadas en la Figura 4.6.

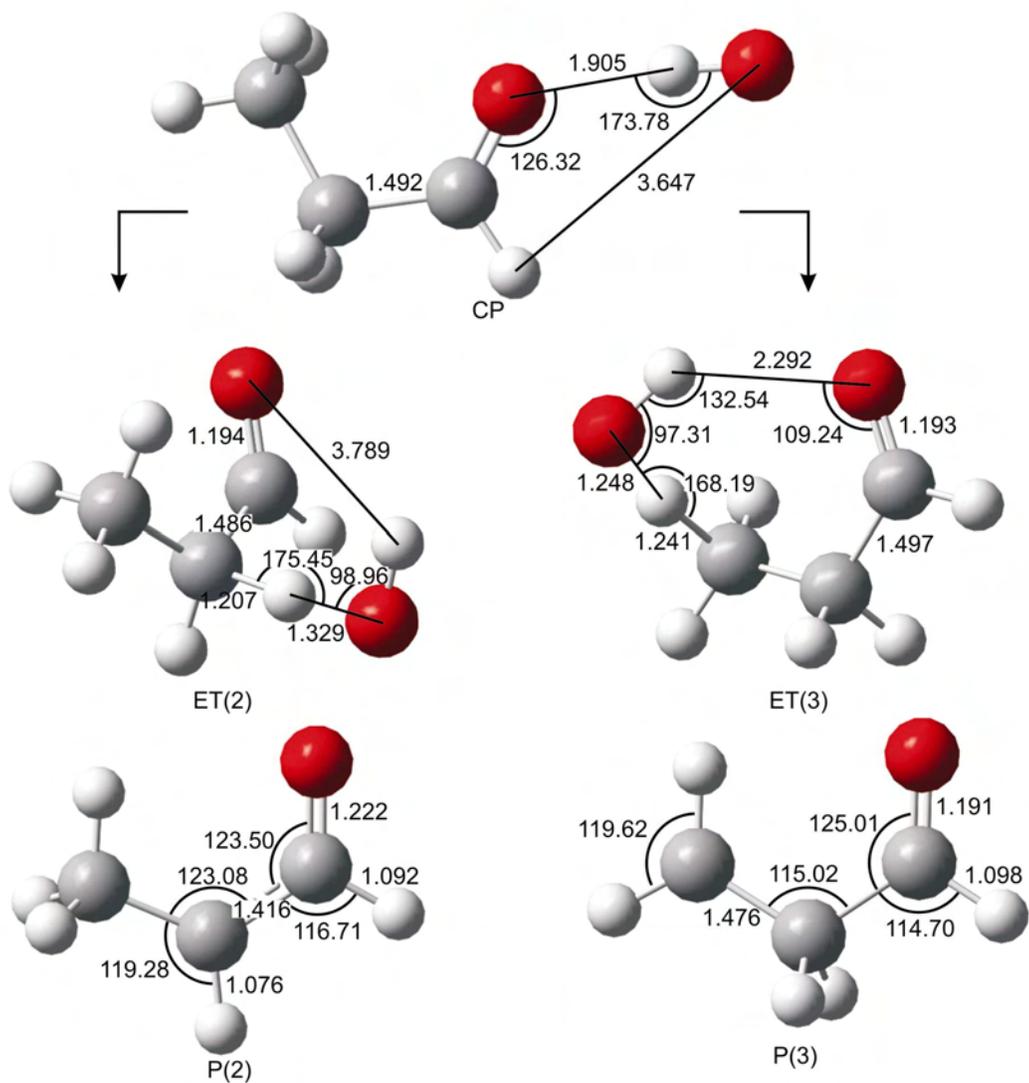


Figura 4.5. Estructuras optimizadas para las reacciones de abstracción de los hidrógenos α y β al carbonilo, con el nivel BHandHLYP/6-311++G(2d,2p).

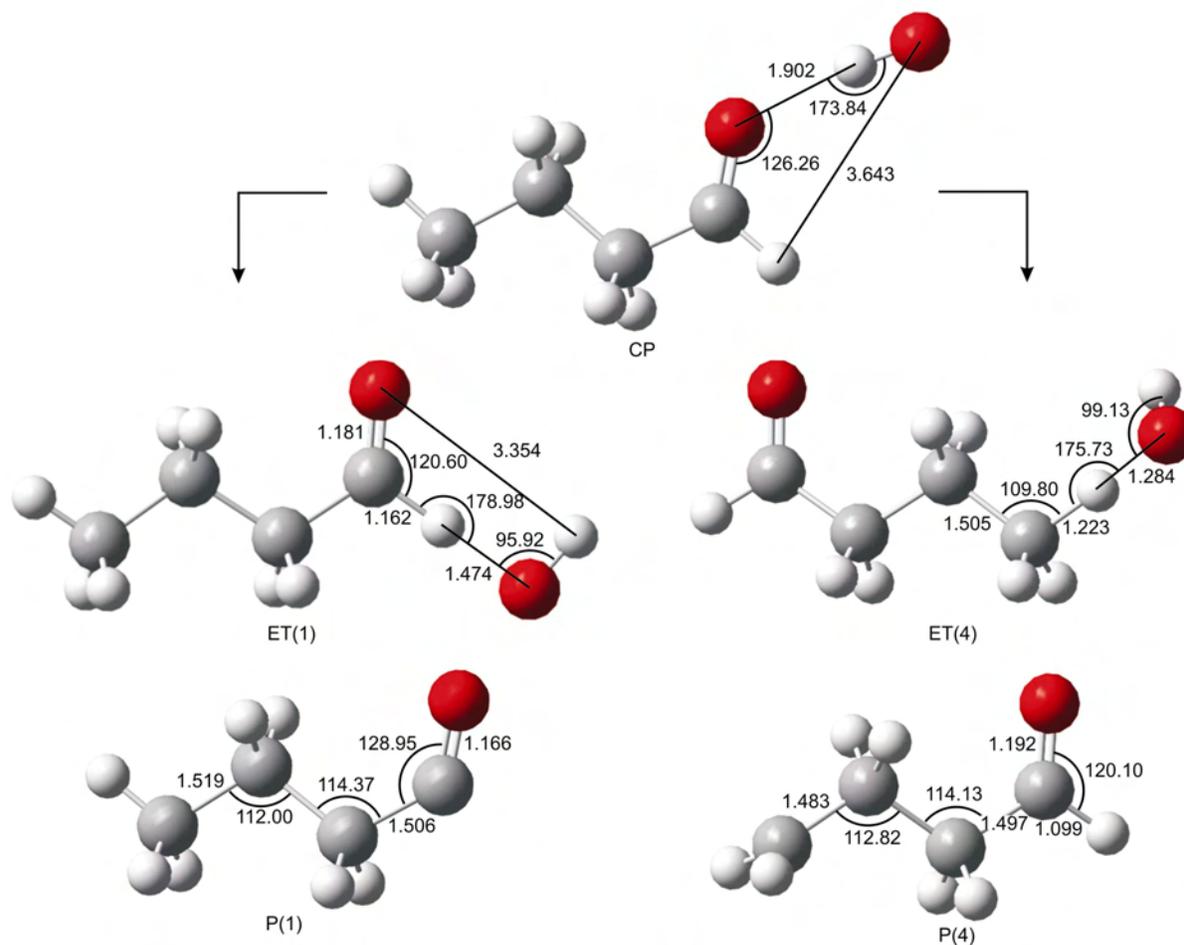


Figura 4.6. Estructuras optimizadas para las reacciones de abstracción de los hidrógenos carbonílico y metílico en el butanal, con el nivel BHandHLYP/6-311++G(2d,2p).

Puesto que este aldehído contiene dos tipos de hidrógenos metilénicos en ambientes distintos ocasionado por su geometría, dividimos a éstos en dos reacciones: abstracción del hidrógeno α al carbonilo y abstracción del hidrógeno β al carbonilo (Figura 4.7). En esta última se pondrá un interés mayor por la interacción que tiene el hidrógeno del radical hidroxilo con el átomo de oxígeno del aldehído, en el estado de transición formado.

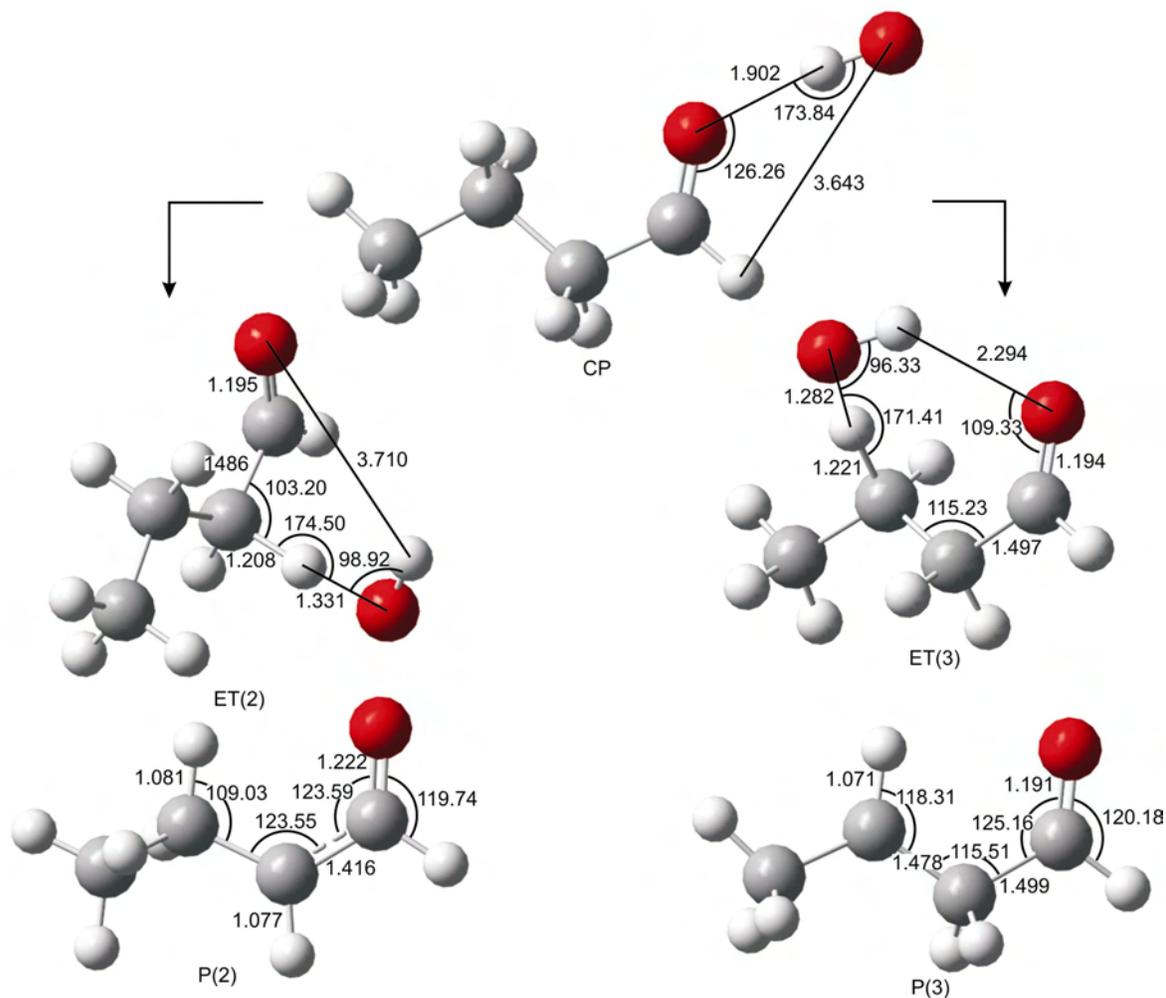


Figura 4.7. Estructuras optimizadas para las reacciones de abstracción de los hidrógenos α y β al carbonilo en el butanal, con el nivel BHandHLYP/6-311++G(2d,2p).

4.2 Diferencias de energía

Los cálculos realizados mediante la metodología descrita en el capítulo 3 con la utilización del funcional BHandHLYP y el programa Gaussian 03, nos dan como resultado la presentación de cuatro tipos de energía para cada una de las estructuras moleculares, energía a cero Kelvin (energía electrónica), energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs (las tres últimas a 298 K); así como las correcciones para cada una de éstas. Con la intención de mejorar los valores de estas energías, se realizaron los cálculos con el método de cúmulos acoplados al nivel CCSD(T), con los que se obtuvieron un solo valor de energía para cada

estructura, al cual se le sumó el valor de la corrección termodinámica correspondiente para cada tipo de energía y obtener así la energía total.

Sin embargo, la energía obtenida para cada estructura, por separado, no nos da la información que se requiere para analizar la reacción completa, es por esto que se calcula la energía relativa, es decir, la energía de cada estructura es comparada con la de un punto de referencia, en nuestro caso con la de la suma de los reactivos. En concreto, la energía relativa es: la energía de cada estructura menos la energía de la suma de los reactivos (aldehído y radical hidroxilo), de esta forma los reactivos toman el valor, en su energía relativa, de cero.

4.2.A Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el metanal

Así, para la reacción de abstracción de hidrógeno en el metanal tenemos la siguiente gráfica, donde podemos apreciar las principales diferencias entre los cuatro tipos de energía obtenidos:

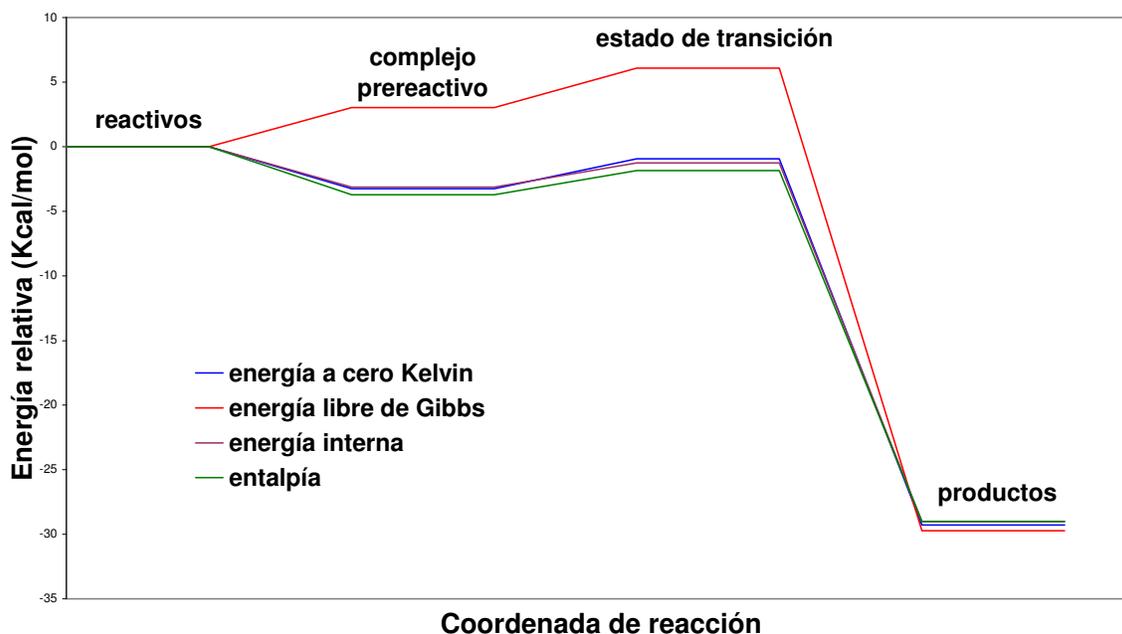


Figura 4.8. Perfil de reacción para la abstracción de hidrógeno, en el metanal, por el radical hidroxilo

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

Tabla 4.1. Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética, para la reacción de abstracción de hidrógeno en el metanal.

Δ energía (Kcal/mol)	Kcal / mol	Δ energía (Kcal/mol)	Kcal / mol
ΔE	-29.3033365	ΔE [‡]	-0.95256018
ΔU	-29.0090343	ΔU [‡]	-1.25062743
ΔH	-29.0096618	ΔH [‡]	-1.84362438
ΔG	-29.7382009	ΔG [‡]	6.10253475

Esta y todas las reacciones analizadas son exotérmicas y exergónicas. Tanto en la Figura 4.8 como en la Tabla 4.1, podemos observar que todos los tipos de energía tienen valores similares en todas las estructuras, excepto la energía libre de Gibbs, la cual es mayor para el complejo prereactivo y el estado de transición, esto es debido al factor entrópico de la reacción.

A pesar de que podemos contar con los valores de estos cuatro tipos de energía, para el propósito de explicar el comportamiento de cada reacción, es suficiente considerar solo la energía a cero Kelvin y la energía libre de Gibbs, además, es esta una forma típica de mostrar los resultados en los estudios computacionales.

4.2.B Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el etanal

Como se describió anteriormente, existen dos canales de abstracción para el etanal, la del hidrógeno aldehídico y la del metílico.

El perfil para la abstracción del hidrógeno aldehídico es mostrado en la figura 4.9, donde vemos un comportamiento similar al descrito para el metanal, es decir, los valores en la energía libre de Gibbs relativa, para el complejo prereactivo y el estado de transición, son mayores a los obtenidos en la energía a cero kelvin.

La reacción de abstracción del hidrógeno metílico dio como resultados los mostrados en la Figura 4.10, en los cuales se puede notar que la diferencia de energía entre el estado de transición y los reactivos es mayor a la observada en la abstracción del hidrógeno aldehídico, es decir, esta última presenta una barrera energética menor, lo que indica que el estado de transición para el canal de abstracción del hidrógeno aldehídico tiene una mayor estabilidad. Esta diferencia es posible observarla mejor en las figuras 4.11 y 4.12. Esto es debido al efecto

inductivo del grupo metilo, el cual incrementa la densidad electrónica del carbono carbonilo, favoreciendo la abstracción del átomo de hidrógeno aldehídico.

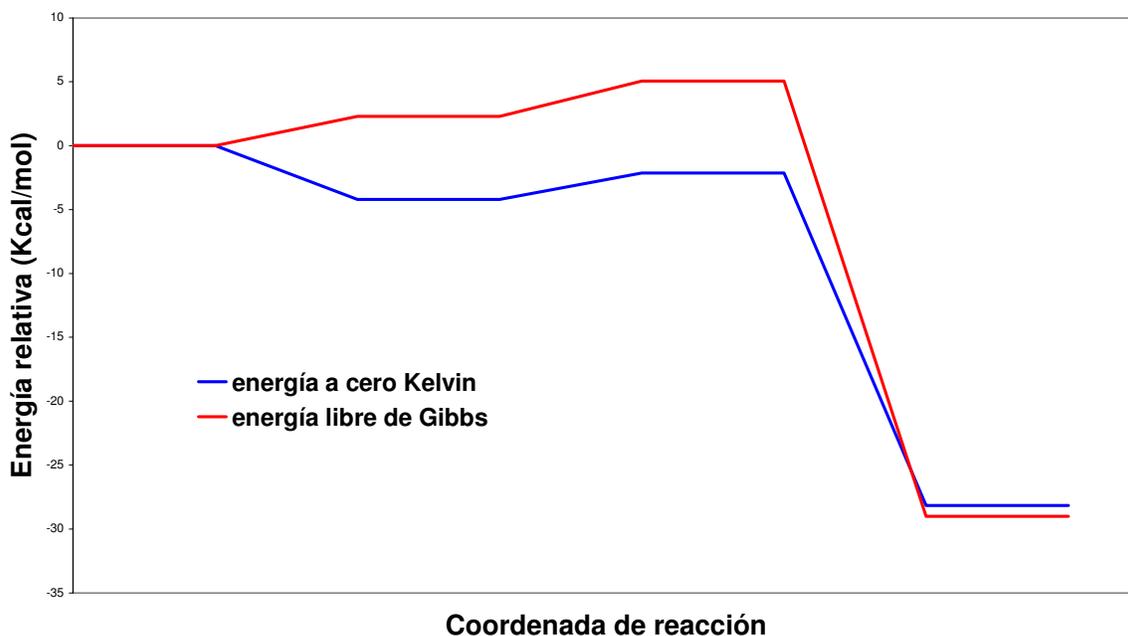


Figura 4.9. Perfil de reacción para la abstracción del hidrógeno aldehídico, en el etanal, por el radical hidroxilo

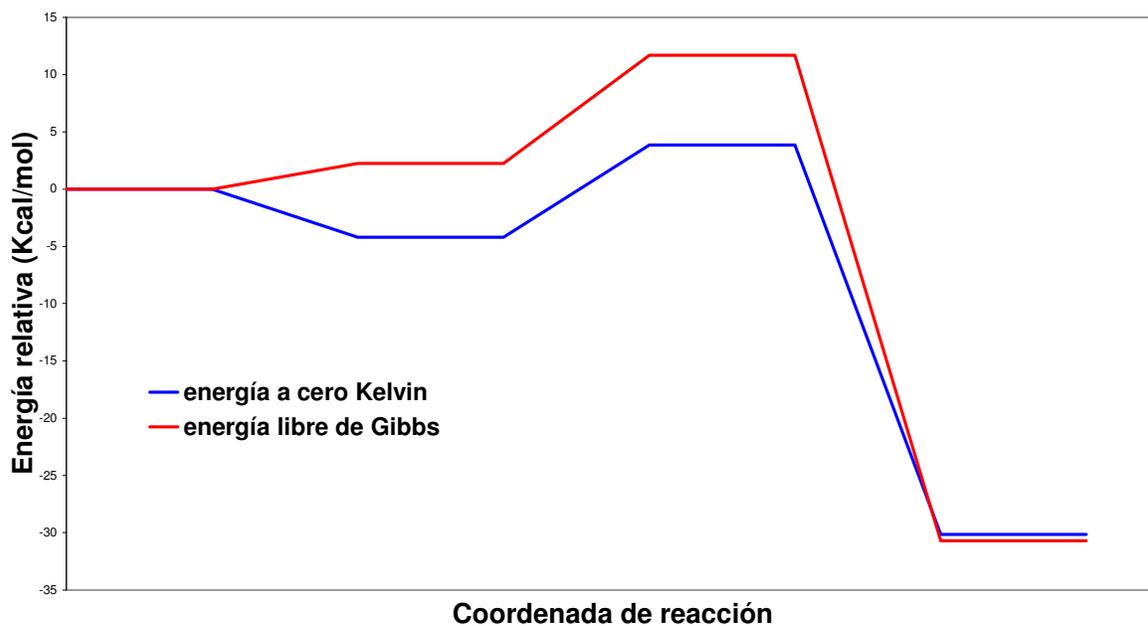


Figura 4.10. Perfil de reacción para la abstracción del hidrógeno metílico, en el etanal, por el radical hidroxilo

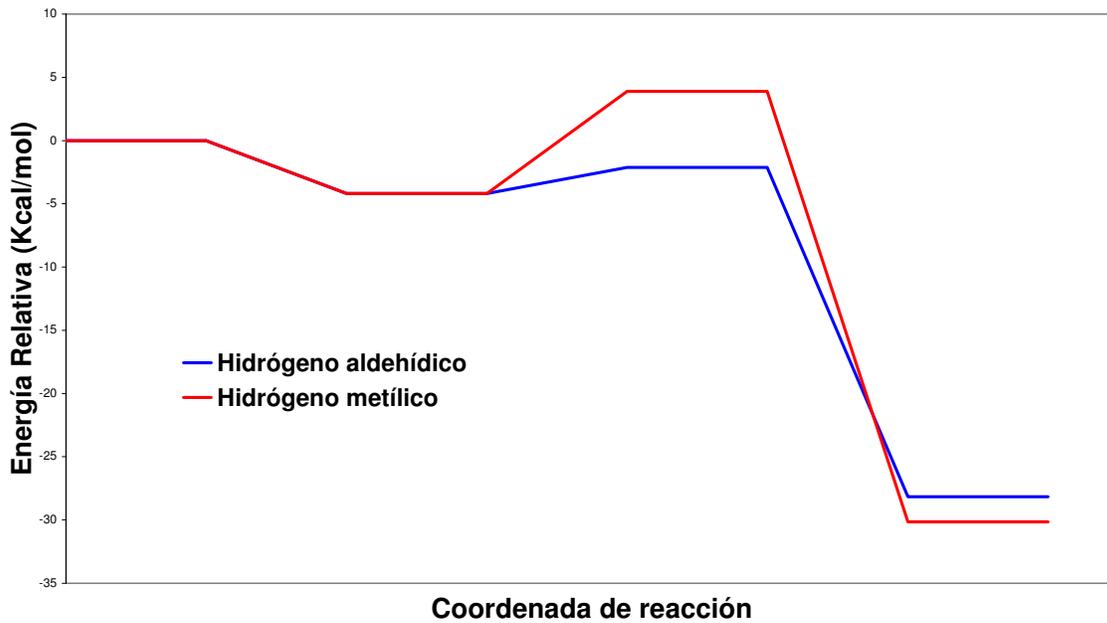


Figura 4.11. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno en el etanal, por el radical hidroxilo. Energía a cero Kelvin.

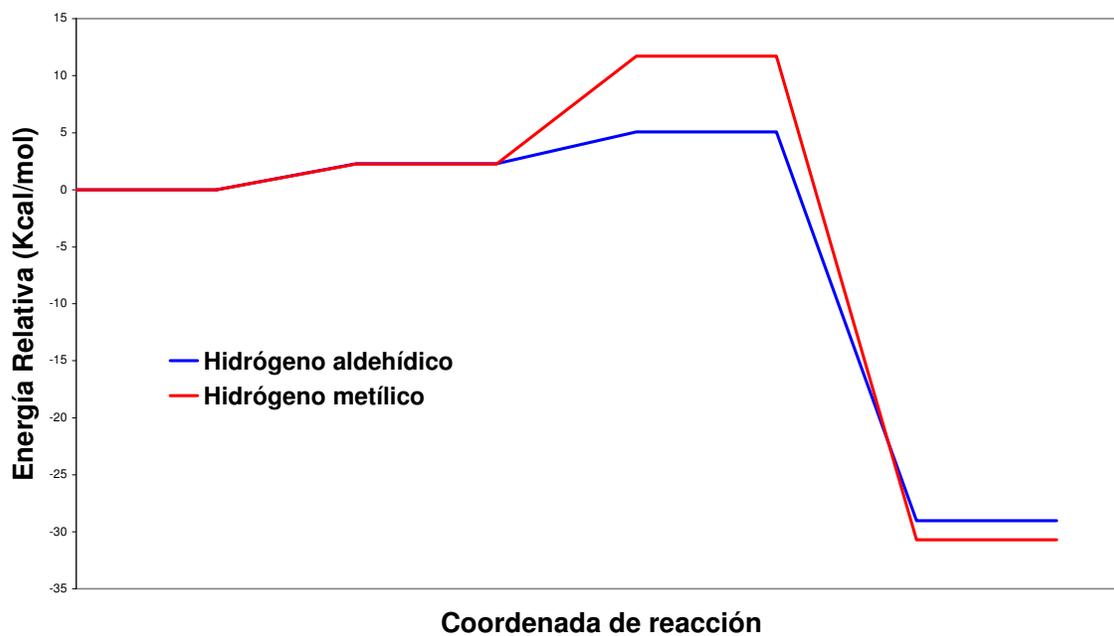


Figura 4.12. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno en el etanal, por el radical hidroxilo. Energía libre de Gibbs.

Por medio de las gráficas anteriores podemos determinar los valores en las diferencias de energía para la reacción total y en la barrera energética, mostrados en la tabla 4.2, (se muestran la ΔU y la ΔH aunque sus gráficas respectivas no se muestren).

Tabla 4.2. Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética, para las reacciones de abstracción de hidrógeno en el etanal.

Δ energía (Kcal/mol)	H. aldehídico	H. metílico
ΔE	-28.1512281	-30.1511025
ΔU	-27.8079801	-30.0067752
ΔH	-27.8086077	-30.0074027
ΔG	-29.0209570	-30.7020563
Δ energía (Kcal/mol)	H. aldehídico	H. metílico
ΔE^\ddagger	-2.1405621	3.8758155
ΔU^\ddagger	-2.2472388	3.4936619
ΔH^\ddagger	-2.8402358	2.9012925
ΔG^\ddagger	5.0795679	11.7152979

4.2.C Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el propanal

Los perfiles para las tres distintas reacciones de abstracción de hidrógeno para el propanal, son descritos en las figuras 4.13 y 4.14, donde se muestra una comparación de estas tanto a cero Kelvin como en la energía libre de Gibbs. Las diferencias de energía se presentan en la tabla 4.3.

La barrera energética para la reacción de abstracción del hidrógeno aldehídico es la más pequeña de las tres, debido al efecto inductivo que el grupo etilo tiene sobre el grupo carbonilo, mientras, los valores de energía relativa de los estados de transición para las abstracciones de los hidrógenos α y β al carbonilo son similares, tanto a cero Kelvin como en la energía libre de Gibbs. Sin embargo, la estabilidad del producto de la abstracción del hidrógeno β al carbonílico, o metílico, es menor a las demás lo que haría que la cuantitatividad de ésta reacción disminuyera. Este hecho también es observable en los valores de Δ energía de la Tabla 4.3.

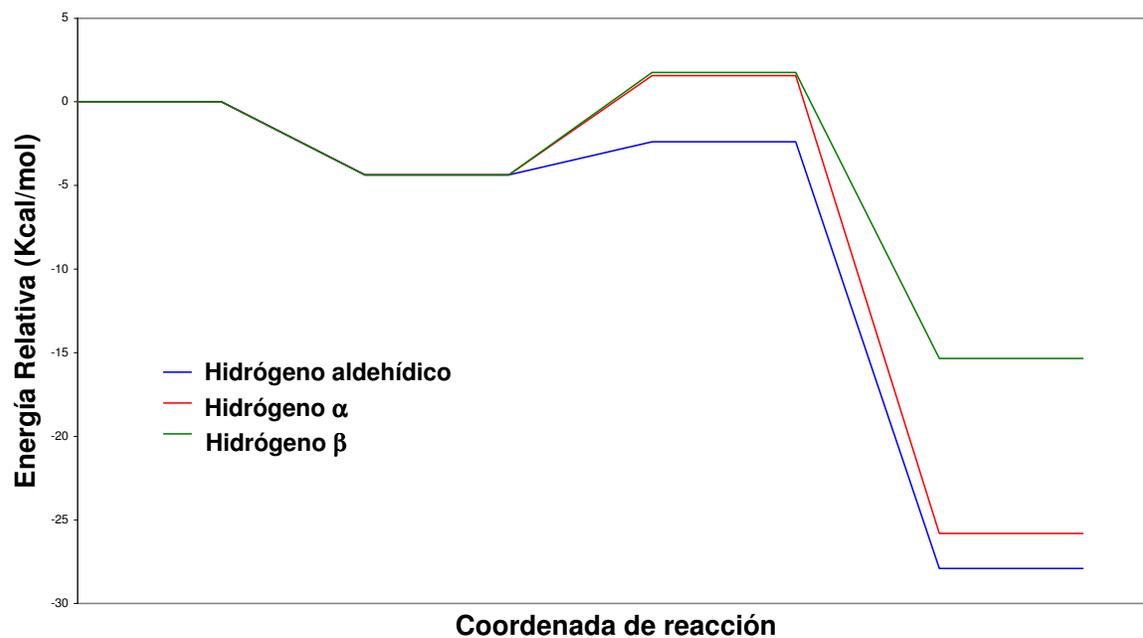


Figura 4.13. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno en el propanal, por el radical hidroxilo. Energía a cero Kelvin.

Tabla 4.3. Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética, para las reacciones de abstracción de hidrógeno en el propanal.

Δ energía (Kcal/mol)	H. aldehídico	H. α al carbonilo	H. β al carbonilo
ΔE	-27.9007261	-25.81795768	-15.34770233
ΔU	-27.576303	-25.579504	-14.868285
ΔH	-27.576931	-25.580131	-14.868912
ΔG	-28.8093606	-26.60422771	-16.29461492
Δ energía (Kcal/mol)	H. aldehídico	H. α al carbonilo	H. β al carbonilo
ΔE^\ddagger	-2.38209071	1.566390462	1.7695782
ΔU^\ddagger	-2.424134	1.530622	1.322164
ΔH^\ddagger	-3.017131	0.937625	0.729794
ΔG^\ddagger	4.939068459	9.168046602	10.17068208

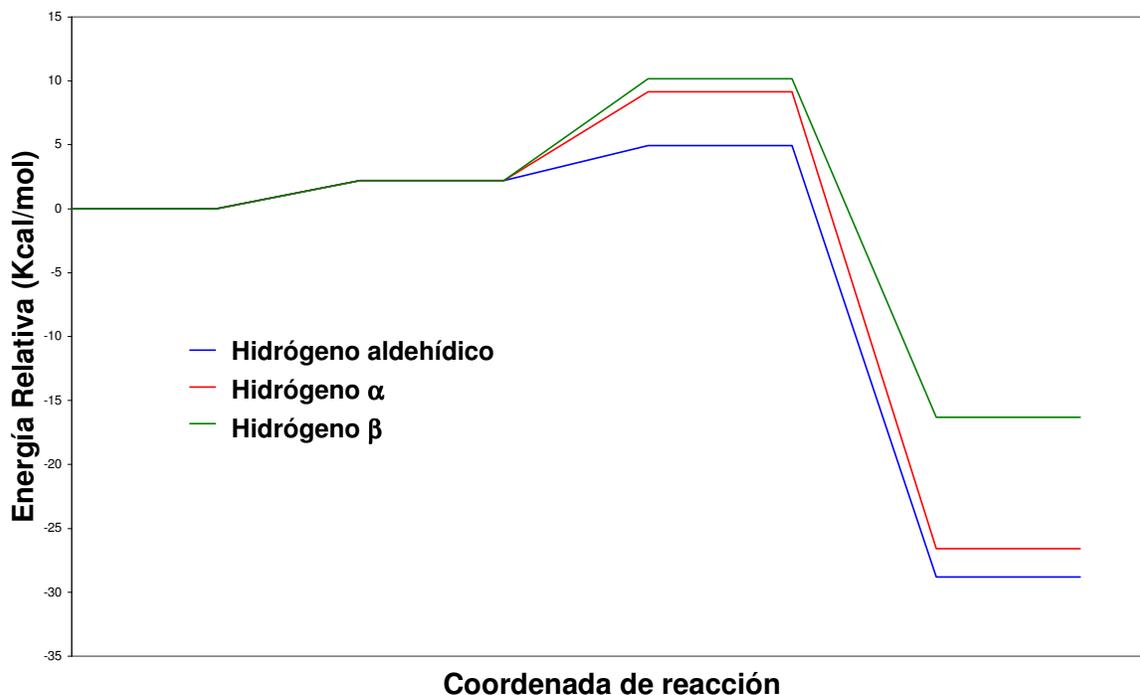


Figura 4.14. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno en el propanal, por el radical hidroxilo. Energía libre de Gibbs.

4.2.D Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el butanal

Al igual que en los tres aldehídos anteriores, de las cuatro reacciones de abstracción posibles, en el butanal, la que presenta una barrera energética menor es la abstracción del hidrógeno aldehídico. Tanto a cero Kelvin como en la energía libre de Gibbs (Figuras 4.15 y 4.16).

Sin embargo, es evidente que la reacción de abstracción del hidrógeno β al carbonilo no sigue la tendencia de todos los demás hidrógenos dentro de este aldehído sino que la barrera energética asociada a este canal de abstracción es mayor que la del hidrógeno aldehídico pero menor a la del hidrógeno α al carbonillo y por ende menor a la del hidrógeno γ al carbonilo, o metílico. Esta evidencia nos hace pensar que es una reacción que puede competir con la abstracción del hidrógeno aldehídico.

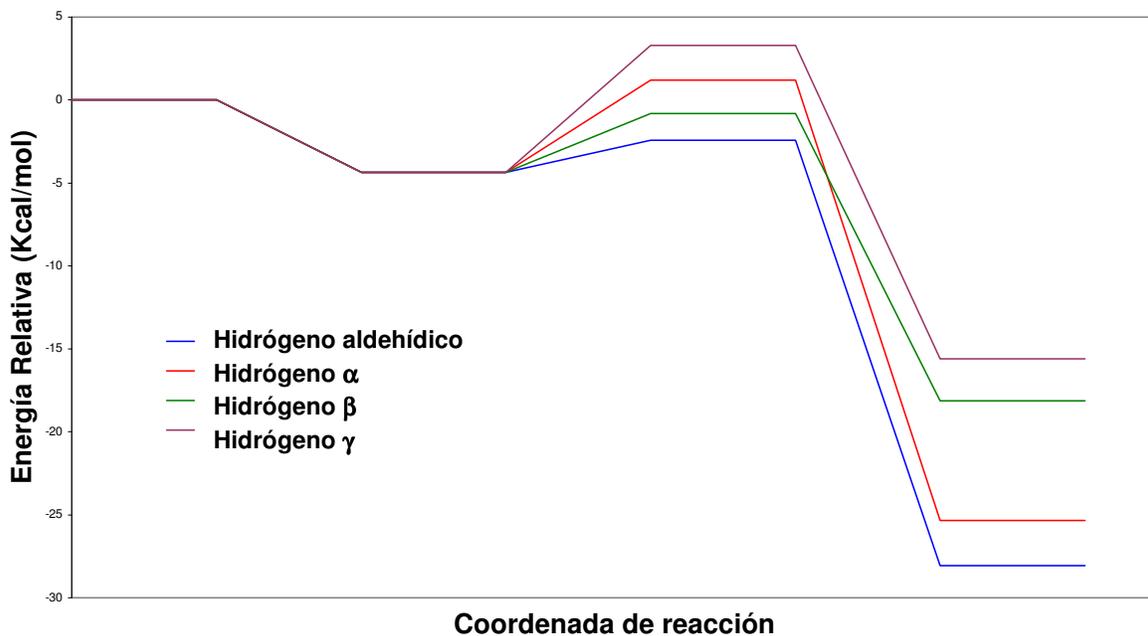


Figura 4.15. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno en el butanal, por el radical hidroxilo. Energía a cero Kelvin.

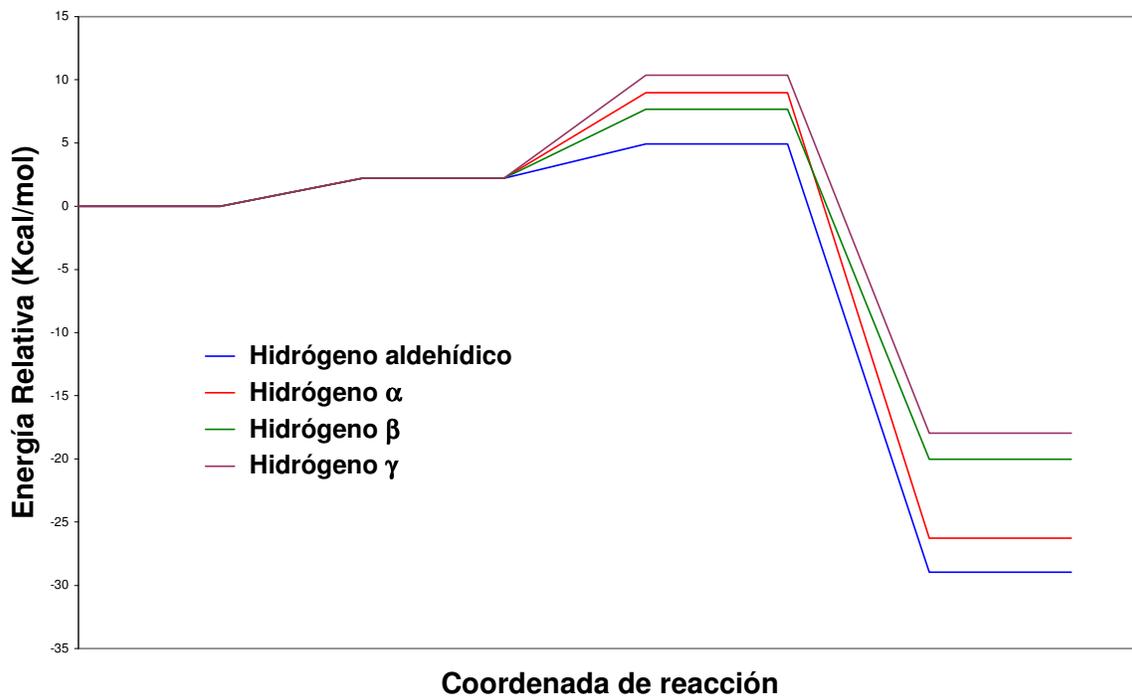


Figura 4.16. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno en el butanal, por el radical hidroxilo. Energía libre de Gibbs.

Tabla 4.4. Diferencias de energía de reacción y en la barrera energética, para las reacciones de abstracción de hidrógeno en el butanal.

Δ Energía (Kcal/mol)	H. aldehídico	H. α al carbonilo	H. β al carbonilo	H. γ al carbonilo
ΔE	-28.058984	-25.345756	-18.124560	-15.603852
ΔU	-27.742719	-25.167544	-17.374685	-14.936181
ΔH	-27.742092	-25.167544	-17.374685	-14.936181
ΔG	-28.963226	-26.259411	-20.035892	-17.978350
Δ Energía (Kcal/mol)	H. aldehídico	H. α al carbonilo	H. β al carbonilo	H. γ al carbonilo
ΔE [‡]	-2.434864	1.203250	-0.828250	3.288403
ΔU [‡]	-2.468750	1.137989	-1.140750	3.314131
ΔH [‡]	-3.061119	0.545620	-1.733120	2.721762
ΔG [‡]	4.913278	8.997552	7.665097	10.356676

4.2.E Comparaciones energéticas entre aldehídos

Una vez analizadas las diferencias entre las reacciones de abstracción de los diferentes hidrógenos presentes en un mismo aldehído, compararemos aquellas diferencias entre los canales de abstracción entre aldehídos.

La principal reacción de abstracción que puede ser comparada para todos los aldehídos es la del hidrógeno aldehídico. En la Figura 4.17 se aprecia que el valor para la barrera energética para la reacción en el metanal es la mayor de las cuatro. Este fenómeno se debe a que, como se mencionó, el grupo metilo, del etanal, ejerce un efecto inductivo sobre el grupo carbonilo favoreciendo la abstracción del hidrógeno aldehídico, este efecto es ligeramente mayor si es ejercido por un grupo etilo, como el del propanal y, prácticamente el mismo para el grupo propilo del butanal. En la Figura 4.18, las diferencias entre los valores en energía relativa se pueden observar mejor.

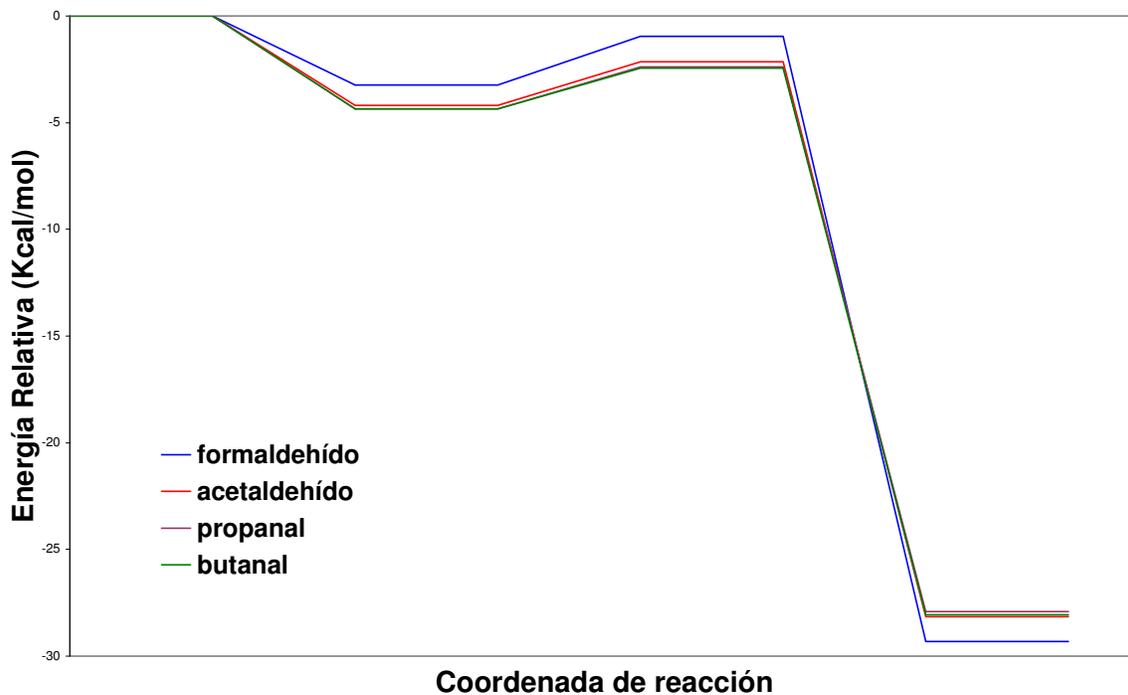


Figura 4.17. Comparación entre las reacciones de abstracción del hidrógeno aldehídico para el metanal, etanal, propanal y butanal. Energía a cero Kelvin

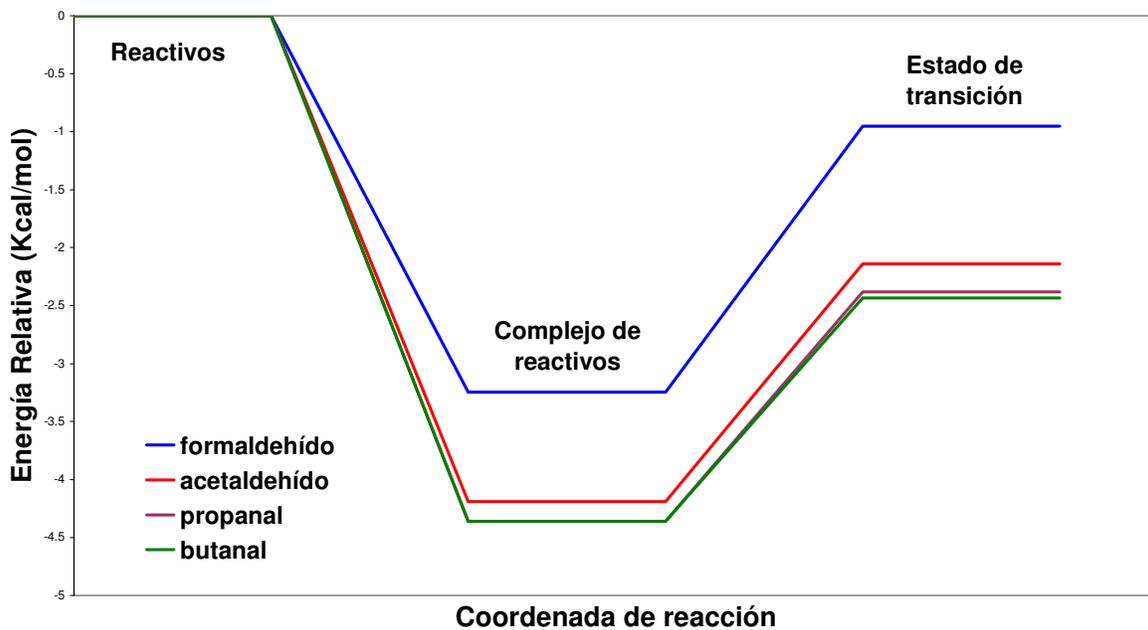


Figura 4.18. Comparación entre las reacciones de abstracción del hidrógeno aldehídico (reactivos, complejo prereactivo y estado de transición) para el metanal, etanal, propanal y butanal. Energía a cero Kelvin

Las mismas consecuencias del efecto inductivo, en los aldehídos, es observado cuando graficamos la energía libre de Gibbs, como se muestra en las figuras 4.19 y 4.20.

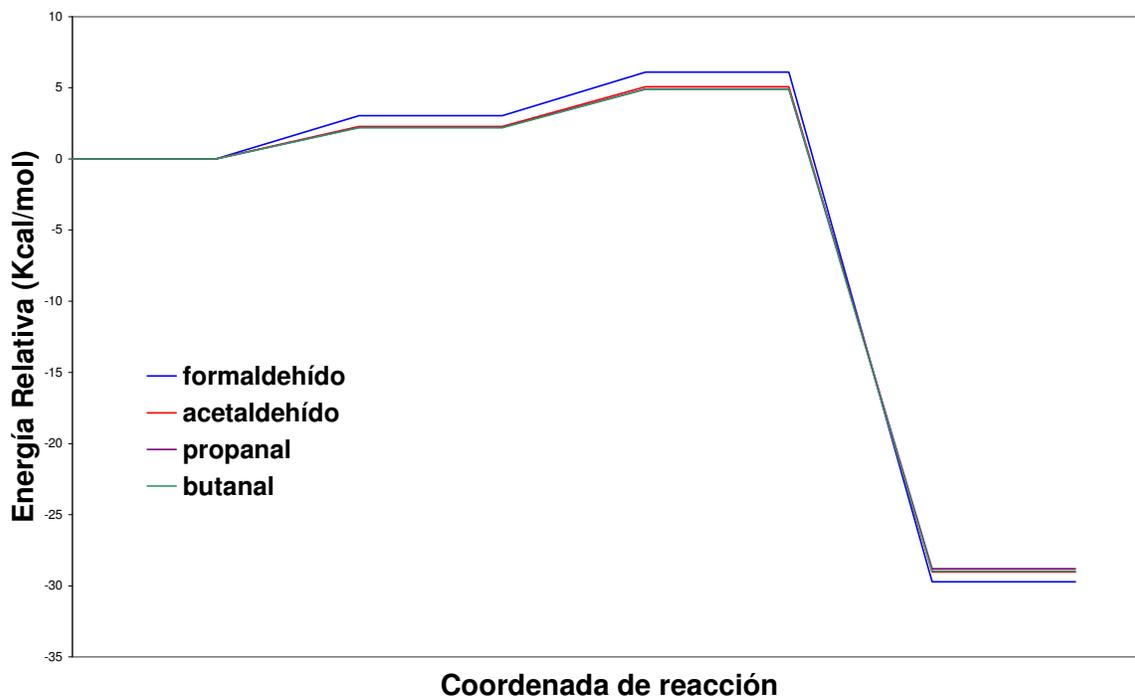


Figura 4.19. Comparación entre las reacciones de abstracción del hidrógeno aldehídico para el metanal, etanal, propanal y butanal. Energía libre de Gibbs.

En las Figuras 4.17 y 4.18, también, es evidente que los valores de las barreras energéticas para las reacciones de abstracción de los hidrógenos aldehídicos tienen un valor negativo, es decir, menor a cero. Este hecho nos indica que es una reacción que varía inversamente proporcional a la temperatura.

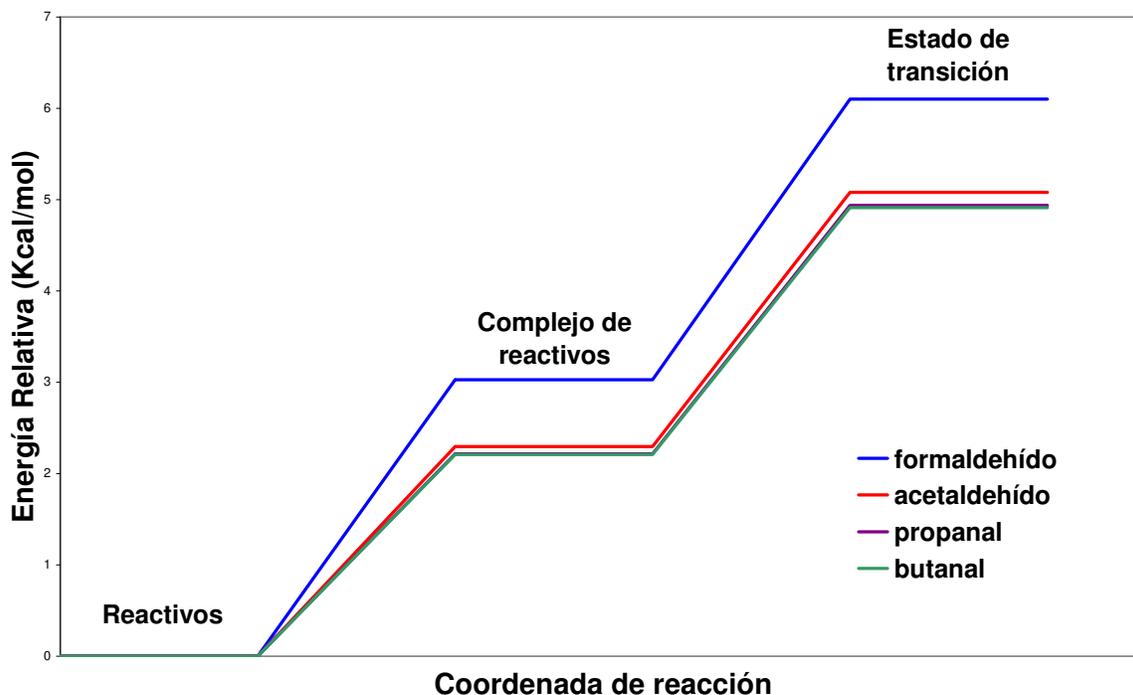


Figura 4.20. Comparación entre las reacciones de abstracción del hidrógeno aldehídico (reactivos, complejo prereactivo y estado de transición) para el metanal, etanal, propanal y butanal. Energía libre de Gibbs.

4.3 Estudios cinéticos

Para poder hacer una comparación cuantitativa de los diferentes canales de abstracción de hidrógeno estudiados, es necesario conocer las constantes de velocidad asociadas a cada una de ellas.

4.3.A Aplicación de la Teoría del Estado de Transición

Para la reacción de abstracción de hidrógeno en el metanal, las constantes de velocidad calculadas, a distintas temperaturas, con el método descrito por la Teoría del Estado de Transición, con y sin efecto túnel, son mostradas en la Tabla 4.5. En los cálculos mecánico-cuánticos es necesario tener en cuenta el efecto túnel, pues este es un factor que influye directamente en el valor de la constante de velocidad por considerar las características de la barrera energética y el tamaño de las partículas de los reactivos. El efecto túnel varía, al igual que las constantes de velocidad, con la temperatura, por lo que se incluye en los datos mostrados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Constantes de velocidad, a distintas temperaturas, para la reacción de abstracción de hidrógeno en el metanal.

T (K)	$k_{\text{sin túnel}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	túnel	$k_{\text{con túnel}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
248	6.598×10^9	2.494	1.646×10^{10}
273	5.703×10^9	2.194	1.251×10^{10}
298	5.115×10^9	1.989	1.017×10^{10}
323	4.721×10^9	1.842	8.697×10^9
348	4.457×10^9	1.731	7.714×10^9
373	4.281×10^9	1.644	7.039×10^9
398	4.172×10^9	1.576	6.575×10^9
423	4.113×10^9	1.520	6.252×10^9
448	4.093×10^9	1.474	6.033×10^9
473	4.105×10^9	1.435	5.891×10^9

Los valores de la Tabla 4.5 muestran que, en esta reacción, la constante de velocidad disminuye con el aumento de la temperatura, razón por la cual el valor de la barrera energética es negativo.

Los valores a 298 K, se encuentran enfatizados por ser de relevancia para cálculos posteriores, además de ser una temperatura estándar para la presentación de valores de este tipo.

En el caso de las reacciones de abstracción de hidrógeno, para el etanal, las constantes de velocidad asociadas a cada una, en función de la temperatura, se encuentran en las tablas 4.6 y 4.7, del mismo modo que para el metanal.

Tabla 4.6. Constantes de velocidad, a distintas temperaturas, para la reacción de abstracción del hidrógeno aldehídico, en el etanal.

T (K)	$k_{\text{sin túnel}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	túnel	$k_{\text{con túnel}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
248	5.22×10^{10}	1.548	8.08×10^{10}
273	3.74×10^{10}	1.467	5.49×10^{10}
298	2.88×10^{10}	1.406	4.05×10^{10}
323	2.33×10^{10}	1.359	3.17×10^{10}
348	1.97×10^{10}	1.322	2.60×10^{10}
373	1.72×10^{10}	1.291	2.22×10^{10}
398	1.54×10^{10}	1.266	1.95×10^{10}
423	1.41×10^{10}	1.245	1.75×10^{10}
448	1.31×10^{10}	1.227	1.61×10^{10}
473	1.24×10^{10}	1.211	1.50×10^{10}

Tabla 4.7. Constantes de velocidad, a distintas temperaturas, para la reacción de abstracción del hidrógeno metílico, en el etanal.

T (K)	$k_{\text{sin túnel}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	túnel	$k_{\text{con túnel}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
248	1.01×10^5	670.5	6.78×10^7
273	2.11×10^5	217.7	4.59×10^7
298	3.93×10^5	90.67	3.57×10^7
323	6.75×10^5	45.60	3.08×10^7
348	1.08×10^6	26.44	2.87×10^7
373	1.65×10^6	17.10	2.82×10^7
398	2.41×10^6	12.03	2.90×10^7
423	3.39×10^6	9.026	3.06×10^7
448	4.64×10^6	7.125	3.30×10^7
473	6.18×10^6	5.853	3.62×10^7

Lo que podemos notar, al comparar las Tablas 4.5 y 4.6 es que las constantes de velocidad para la reacción de abstracción del hidrógeno aldehídico en el etanal son mayores que para la abstracción es metanal, puesto que la barrera energética de esta última es mayor y por tanto la reacción es más lenta. Del mismo modo vemos que los valores de las constantes de velocidad, para la reacción de abstracción en el etanal, disminuyen al aumentar la temperatura.

Si ahora la comparación la hacemos entre las Tablas 4.6 y 4.7, es decir, entre las abstracciones de los dos diferentes tipos de hidrógeno en el etanal, notamos que los valores de las constantes de velocidad asociadas a la reacción de abstracción del hidrógeno metílico son, por tres ordenes, menores a los de la abstracción del hidrógeno aldehídico, lo que nos hace pensar que esta última es prácticamente la única reacción que ocurre, en el etanal, sin embargo, más adelante se concluirá sobre esto con la ayuda de otros resultados. Los valores de las constantes de velocidad para el canal de abstracción del hidrógeno metílico, sin túnel, varían directamente proporcional con la temperatura, es decir, en tanto ésta aumenta, las constantes lo hacen también.

Otra diferencia que se encontró es que, para el cálculo de las constantes de velocidad de la abstracción del hidrógeno aldehídico, el túnel es menor por lo que no tiene gran efecto sobre la constante de velocidad respectiva, como lo tiene en las constantes asociadas a la abstracción del hidrógeno metílico. Esto ocurre debido a que, a mayor altura en la barrera energética mayor es el túnel. Este fenómeno también lo encontramos en las reacciones de abstracción en el

propanal y en el butanal (Apéndice 1.1 y 1.2), aunque en el butanal, el túnel para la reacción de abstracción del hidrógeno β al carbonilo es mayor que en la abstracción del hidrógeno aldehídico pero menor a las abstracciones de los hidrógenos α y γ al carbonilo, dado que estas dos tienen una barrera energética mayor.

Las constantes de velocidad asociadas a las reacciones de abstracción, tanto para el propanal como para el butanal se encuentran en las tablas 4.8 y 4.9, respectivamente.

Tabla 4.8. Constantes de velocidad, a distintas temperaturas, para las reacciones de abstracción de hidrógeno, en el propanal.

T(K)	$k_{\text{sin túnel}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$		
	H. aldehídico	H. α al carbonilo	H. β al carbonilo
248	7.019×10^{10}	1.459×10^7	2.862×10^6
273	4.874×10^{10}	2.104×10^7	3.994×10^6
298	3.646×10^{10}	2.896×10^7	5.333×10^6
323	2.887×10^{10}	3.847×10^7	6.887×10^6
348	2.391×10^{10}	4.969×10^7	8.663×10^6
373	2.050×10^{10}	6.273×10^7	1.068×10^7
398	1.809×10^{10}	7.766×10^7	1.294×10^7
423	1.633×10^{10}	9.469×10^7	1.546×10^7
448	1.503×10^{10}	1.140×10^8	1.825×10^7
473	1.404×10^{10}	1.355×10^8	2.134×10^7
	$k_{\text{con túnel}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$		
248	1.032×10^{11}	4.200×10^8	3.749×10^8
273	6.838×10^{10}	3.301×10^8	2.332×10^8
298	4.933×10^{10}	2.891×10^8	1.662×10^8
323	3.791×10^{10}	2.726×10^8	1.315×10^8
348	3.065×10^{10}	2.701×10^8	1.119×10^8
373	2.575×10^{10}	2.768×10^8	1.008×10^8
398	2.232×10^{10}	2.898×10^8	9.454×10^7
423	1.986×10^{10}	3.083×10^8	9.153×10^7
448	1.805×10^{10}	3.315×10^8	9.073×10^7
473	1.667×10^{10}	3.587×10^8	9.155×10^7

Tabla 4.9. Constantes de velocidad, a distintas temperaturas, para las reacciones de abstracción de hidrógeno, en el butanal.

T(K)	$k_{\text{sin túnel}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$			
	H. aldehídico	H. α al carbonilo	H. β al carbonilo	H. γ al carbonilo
248	7.441×10^{10}	2.222×10^7	4.559×10^8	1.069×10^6
273	5.122×10^{10}	2.980×10^7	4.014×10^8	2.146×10^6
298	3.805×10^{10}	3.861×10^7	3.660×10^8	3.893×10^6
323	2.996×10^{10}	4.873×10^7	3.428×10^8	6.526×10^6
348	2.468×10^{10}	6.020×10^7	3.280×10^8	1.029×10^7
373	2.107×10^{10}	7.314×10^7	3.191×10^8	1.543×10^7
398	1.852×10^{10}	8.759×10^7	3.146×10^8	2.222×10^7
423	1.666×10^{10}	1.037×10^8	3.136×10^8	3.094×10^7
448	1.527×10^{10}	1.214×10^8	3.153×10^8	4.189×10^7
473	1.423×10^{10}	1.410×10^8	3.193×10^8	5.537×10^7
T(K)	$k_{\text{con túnel}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$			
	H. aldehídico	H. α al carbonilo	H. β al carbonilo	H. γ al carbonilo
248	1.063×10^{11}	5.615×10^8	8.698×10^9	1.307×10^8
273	7.012×10^{10}	4.249×10^8	4.953×10^9	1.064×10^8
298	5.038×10^{10}	3.591×10^8	3.212×10^9	9.815×10^7
323	3.859×10^{10}	3.271×10^8	2.296×10^9	9.847×10^7
348	3.110×10^{10}	3.138×10^8	1.765×10^9	1.045×10^8
373	2.604×10^{10}	3.121×10^8	1.437×10^9	1.151×10^8
398	2.254×10^{10}	3.181×10^8	1.222×10^9	1.297×10^8
423	1.999×10^{10}	3.302×10^8	1.076×10^9	1.481×10^8
448	1.811×10^{10}	3.467×10^8	9.735×10^8	1.706×10^8
473	1.671×10^{10}	3.673×10^8	9.011×10^8	1.972×10^8

Los resultados mostrados en la tabla 4.8, para las constantes de velocidad, sin túnel, en la abstracción del hidrógeno aldehídico del propanal, nos dan a conocer que, al igual que en el metanal y en el etanal, dichas constantes disminuyen al aumentar la temperatura. Este mismo fenómeno ocurre para la abstracción del hidrógeno aldehídico y el hidrógeno β al carbonilo, en el butanal (Tabla 4.9), ambas reacciones presentan una barrera energética negativa. Dado que el efecto túnel varía inversamente proporcional a la temperatura en todas las reacciones estudiadas, no en todas ellas se muestra una clara tendencia para las constantes de velocidad en las que se considera el túnel.

En síntesis, a 298 K las constantes de velocidad calculadas por el método descrito por la Teoría del Estado de Transición, mediante las dos formas descritas en el capítulo 3, es decir, con túnel y sin él se encuentran en las tablas 4.10 y 4.11.

Tabla 4.10. Constantes de velocidad a 298 K, considerando el efecto túnel.

Aldehído	Hidrógeno	No. Hidrógenos equivalentes	K_e	k_2	$k_{\text{con túnel}}$ ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Metanal	aldehídico	2	1.468×10^{-1}	4.172×10^{31}	2.035×10^{10}
Etanal	aldehídico	1	5.065×10^{-1}	4.804×10^{31}	4.042×10^{10}
	α	3	5.351×10^{-1}	4.014×10^{28}	1.070×10^8
Propanal	aldehídico	1	5.827×10^{-1}	5.097×10^{31}	4.933×10^{10}
	α	2	5.827×10^{-1}	2.987×10^{29}	5.782×10^8
	β	3	5.827×10^{-1}	1.720×10^{29}	4.994×10^8
Butanal	aldehídico	1	5.890×10^{-1}	5.148×10^{31}	5.037×10^{10}
	α	2	5.890×10^{-1}	3.670×10^{29}	7.182×10^8
	β	2	5.890×10^{-1}	3.283×10^{30}	6.424×10^9
	γ	3	5.890×10^{-1}	1.003×10^{29}	2.944×10^8

Tabla 4.11. Constantes de velocidad a 298 K, sin considerar el efecto túnel.

Aldehído	Hidrógeno	No. Hidrógenos equivalentes	$k_{\text{sin túnel}}$ ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Metanal	aldehídico	2	1.023×10^{10}
Etanal	aldehídico	1	2.875×10^{10}
	α	3	1.180×10^6
Propanal	aldehídico	1	3.646×10^{10}
	α	2	5.792×10^7
	β	3	1.600×10^7
Butanal	aldehídico	1	3.805×10^{10}
	α	2	7.722×10^7
	β	2	7.319×10^8
	γ	3	1.168×10^7

4.3.B Aplicación de la Teoría Variacional del Estado de Transición

Los cálculos de Coordenada de Reacción Intrínseca, realizados para las reacciones de abstracción de los hidrógenos aldehídicos y del hidrógeno β al carbonilo, en el butanal, dieron como resultado los caminos de mínima energía, mostrados en las Figuras 4.21 y 4.22.

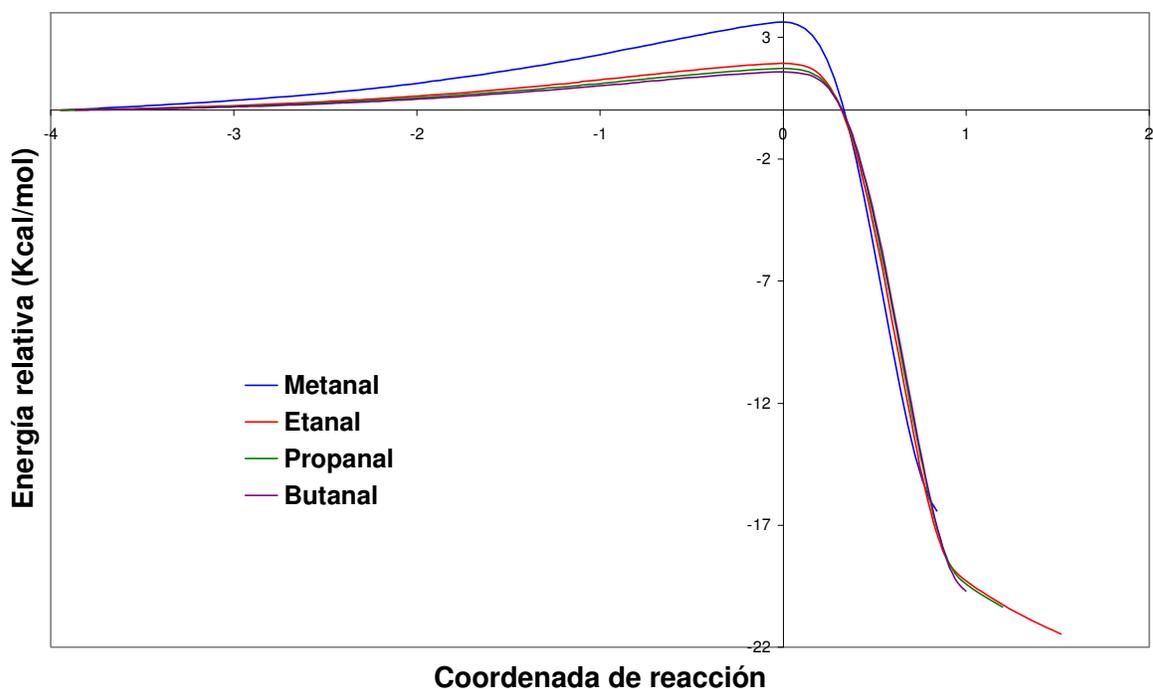


Figura 4.21. Camino de mínima energía a partir de cálculos de coordenada de reacción intrínseca de las reacciones de abstracción de los hidrógenos aldehídicos.

Tabla 4.12. Valores de energía libre de Gibbs máxima para las reacciones de abstracción del hidrógeno aldehídico en la Teoría Variacional del Estado de Transición.

Aldehído	Coordenada	E. libre de Gibbs máxima (Kcal/mol)
Metanal	-0.35788	7.1661014
Etanal	-0.35774	5.8496482
Propanal	-0.19784	5.4757778
Butanal	-0.19770	5.2391437

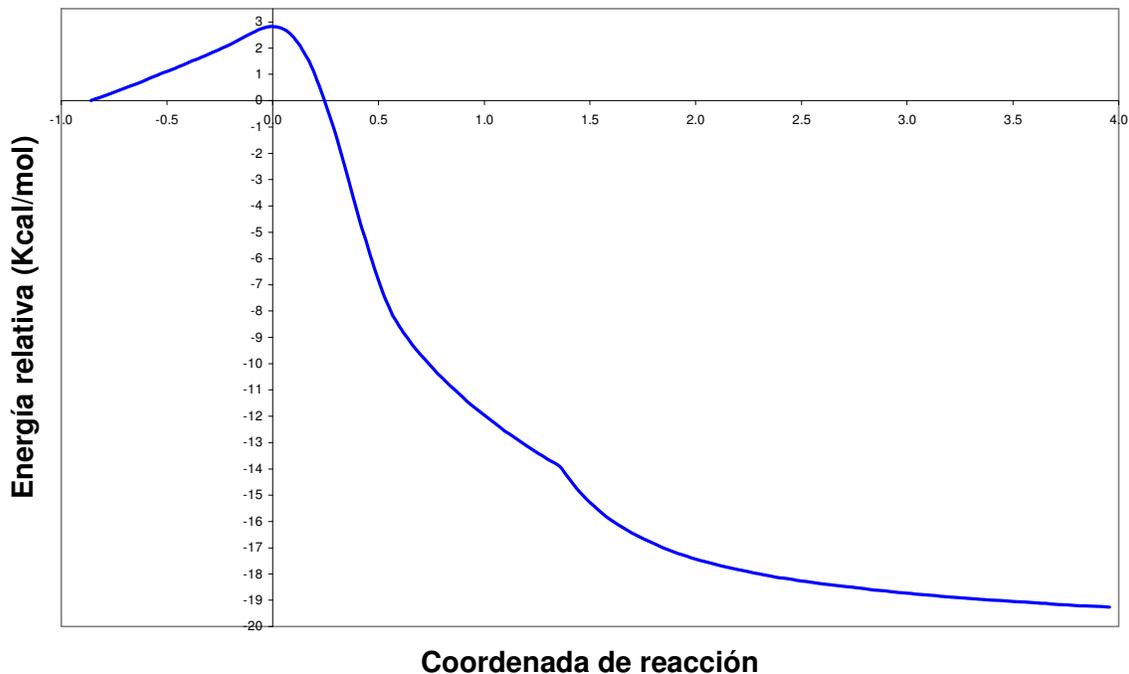


Figura 4.22. Camino de mínima energía a partir de cálculos de coordenada de reacción intrínseca de la reacción de abstracción del hidrógeno β al carbonilo en el butanal.

Una mejor forma de apreciar las diferencias de los perfiles de reacción mostrados en la Figura 4.21, se encuentra en la Figura 4.23. En la cual, solo se encuentran los valores de energía relativa que son positivos. Los valores para la barrera energética en estas dos figuras presentan la misma tendencia a la mostrada en las Figuras 4.19 y 4.20.

Los cálculos de Coordenada de Reacción Intrínseca para las reacciones de abstracción de los hidrógenos aldehídicos terminaron satisfactoriamente hacia el lado de los reactivos, sin embargo, esto no fue así para el lado de los productos, en los cuales lanzó sólo algunos puntos (alrededor de 20 a 30). Esto es debido al programa utilizado, pues no cuenta con el método ideal para este tipo de cálculos, pero para los fines que se persiguen, los puntos obtenidos son suficientes. Por otra parte, para los cálculos de Coordenada de Reacción Intrínseca realizados en la abstracción del hidrógeno β al carbonilo, los resultados se obtuvieron de forma contraria, es decir, terminaron en su totalidad hacia el lado de productos y no así hacia reactivos.

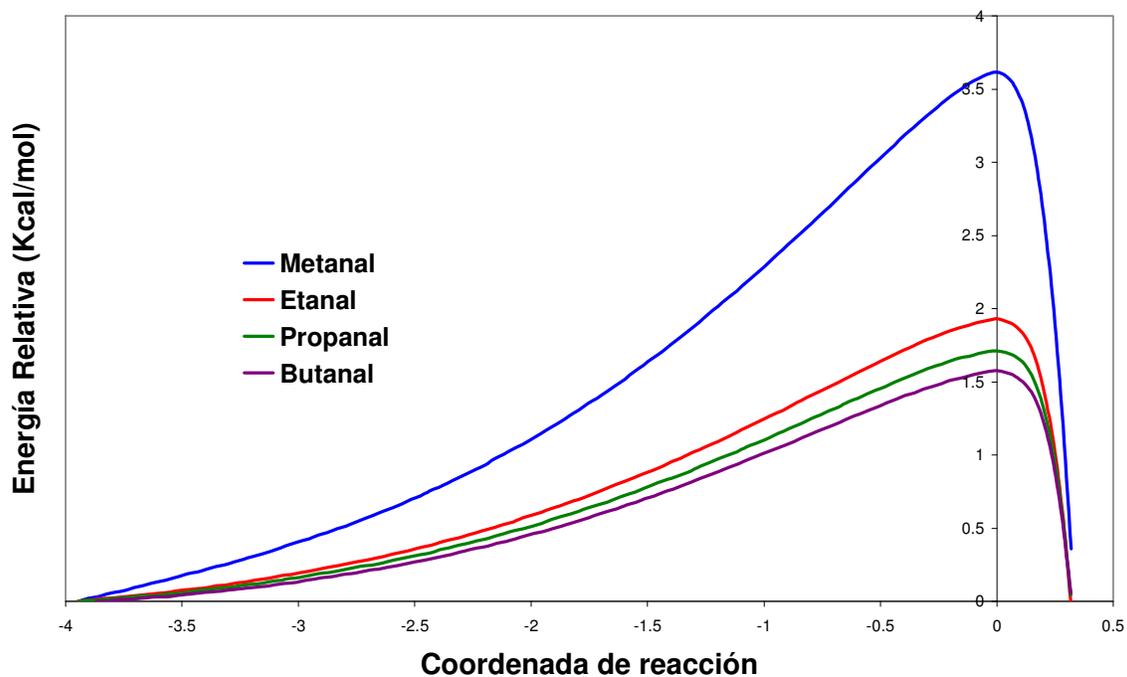


Figura 4.23. Perfiles para la coordenada de reacción intrínseca del las reacciones de abstracción de los hidrógenos aldehídicos.

Con los puntos seleccionados, tanto hacia reactivos como a productos, a los cuales se les realizaron cálculos de frecuencia y energía, se obtuvo el valor para la barrera energética a 298 K, según la Teoría Variacional del Estado de Transición, es decir, el punto máximo de energía libre de Gibbs. Un ejemplo de este tipo de cálculos lo encontramos en la Figura 4.24, para la abstracción del hidrógeno aldehídico en el metanal (las gráficas de los demás aldehídos, así como para la abstracción del hidrógeno β al carbonilo en el butanal, se encuentran en el apéndice 1.3 – 1.6). Donde vemos que el punto de máxima energía libre de Gibbs se desplaza hacia reactivos, quedando en la coordenada con valor de -0.35788. Esto mismo ocurrió para todos los demás aldehídos (Tabla 4.12).

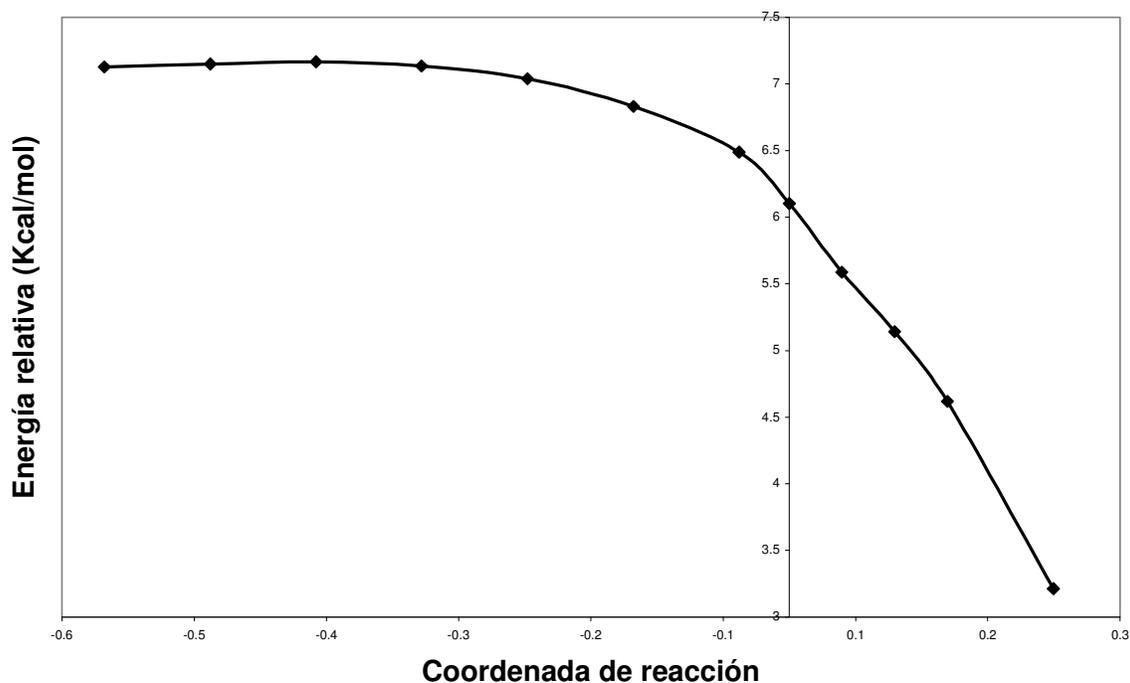


Figura 2.24. Energía libre de Gibbs para los puntos seleccionados del camino de mínima energía en la reacción de abstracción del hidrógeno aldehídico en el metanal.

En el caso de la reacción de abstracción del hidrógeno β al carbonilo en el butanal, el valor máximo de energía libre de Gibbs es de 8.44565709 kcal /mol, en la coordenada con el valor de -0.17975. De igual manera, el desplazamiento se dio hacia reactivos.

Con estos resultados se calcularon nuevamente las constantes de velocidad, asociadas a estas reacciones y los porcentajes de abstracción asociados a éstas, los cuales son mostrados en la Tabla 4.15. En ésta se encuentra una comparación de estos resultados con los obtenidos mediante la Teoría del Estado de Transición. Se puede ver que las constantes calculadas mediante esta teoría son mayores que con la teoría variacional, excepto para el metanal. Con los valores de los porcentajes de abstracción vemos que el mayor corresponde a la abstracción del hidrógeno aldehídico, en todos los aldehídos analizados y, disminuye conforme el hidrógeno se encuentre más alejado del grupo carbonilo; esto excepto en el butanal, donde la reacción de abstracción del hidrógeno β al carbonilo presenta una barrera energética menor a la abstracción de los hidrógenos α y γ y, por tanto, la constante de velocidad tiene un valor mayor a éstas.

Tabla 4.13. Constantes de velocidad experimentales promedio y constantes de velocidad globales calculadas. Relación entre constantes calculadas y experimentales. TET.

Aldehído	k_{calc} (TET) (L mol⁻¹ s⁻¹)	$k_{\text{calc}} / k_{\text{exp}}$	k_{exp} (L mol⁻¹ s⁻¹)
Metanal	2.035327×10^{10}	3.61	5.643551×10^9
Etanal	4.052276×10^{10}	4.52	8.974270×10^9
Propanal	5.040699×10^{10}	4.25	1.186531×10^{10}
Butanal	5.780132×10^{10}	4.08	1.415405×10^{10}

Tabla 4.14. Constantes de velocidad experimentales promedio y constantes de velocidad globales calculadas. Relación entre constantes calculadas y experimentales. TVET.

Aldehído	k_{calc} (TVET) (L mol⁻¹ s⁻¹)	$k_{\text{calc}} / k_{\text{exp}}$	k_{exp} (L mol⁻¹ s⁻¹)
Metanal	3.383027×10^9	0.60	5.643551×10^9
Etanal	1.109951×10^{10}	1.24	8.974270×10^9
Propanal	2.104235×10^{10}	1.77	1.186531×10^{10}
Butanal	3.181274×10^{10}	2.25	1.415405×10^{10}

En las tablas 4.13 y 4.14 se encuentran comparaciones entre las constantes de velocidad globales calculadas con ambas teorías (la suma de las constantes de velocidad de todos los hidrógenos, dentro de un mismo aldehído) con las constantes de velocidad experimentales promedio. Es evidente que los cálculos hechos con la TVET son mejores que los de la TET, pues las relaciones entre constantes calculadas y experimentales son menores lo que nos indica una mejor correlación entre las constantes (Figuras 2.25 y 2.26).

El efecto túnel baja el valor en la energía de activación y en el factor preexponencial, como se observa en las tablas 4.16 y 4.17, por tanto, entre mayor sea el valor del efecto túnel, mayor será la disminución de éstos parámetros de Arrhenius. El efecto variacional provoca que la energía de activación aumente, así como también el factor preexponencial.

Tabla 4.15. Constantes de velocidad calculadas, con túnel y sin él, con la Teoría del Estado de Transición y la Teoría Variacional del Estado de Transición. Porcentajes de abstracción y túnel. A 298 K.

Aldehído	Hidrógeno	TET			túnel	TVET		
		$k_{\text{sin túnel}}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{\text{con túnel}}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Γ		$k_{\text{sin túnel}}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{\text{con túnel}}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Γ
Metanal	Aldehídico	1.02280 x 10 ¹⁰	2.03533 x 10 ¹⁰	100.00	2.0	1.70005 x 10 ⁹	3.38303 x 10 ⁹	100.00
Etanal	Aldehídico	2.87515 x 10 ¹⁰	4.04157 x 10 ¹⁰	99.74	1.4	7.81998 x 10 ⁹	1.09925 x 10 ¹⁰	99.04
	α	1.18022 x 10 ⁶	1.07045 x 10 ⁸	0.26	90.7			0.96
Propanal	Aldehídico	3.64571 x 10 ¹⁰	4.93293 x 10 ¹⁰	97.86	1.4	1.47550 x 10 ¹⁰	1.99647 x 10 ¹⁰	94.88
	α	5.79244 x 10 ⁷	5.78247 x 10 ⁸	1.15	10.0			2.75
	β	1.59994 x 10 ⁷	4.99411 x 10 ⁸	0.99	31.2			2.37
Butanal	Aldehídico	3.80524 x 10 ¹⁰	5.03651 x 10 ¹⁰	87.13	1.3	2.19971 x 10 ¹⁰	2.91147 x 10 ¹⁰	91.52
	α	7.72246 x 10 ⁷	7.18223 x 10 ⁸	1.24	9.3			2.26
	β	7.31912 x 10 ⁸	6.42360 x 10 ⁹	11.11	8.8	1.92038 x 10 ⁸	1.68542 x 10 ⁹	5.30
	γ	1.16794 x 10 ⁷	2.94381 x 10 ⁸	0.51	25.2			0.93

Tabla 4.16. Parámetros de Arrhenius para las reacciones de abstracción de hidrógeno, sin efecto túnel.

Aldehído	Hidrógeno	TET		TVET	
		E _a (Kcal/mol)	A	E _a (Kcal/mol)	A
Metanal	Aldehídico	-0.6628632	5.57349 x 10 ⁻¹²	1.1041759	1.82839 x 10 ⁻¹¹
Etanal	Aldehídico	-1.6589463	2.91544 x 10 ⁻¹²	-0.1402822	1.02782 x 10 ⁻¹¹
	α	4.0767279	1.92518 x 10 ⁻¹²		
Propanal	Aldehídico	-1.835988	2.73743 x 10 ⁻¹²	-0.6827332	7.69077 x 10 ⁻¹²
	α	2.1135719	1.55794 x 10 ⁻¹⁶		
	β	1.9083148	6.69664 x 10 ⁻¹³		
Butanal	Aldehídico	-1.8800994	2.65122 x 10 ⁻¹²	-1.0197284	6.47547 x 10 ⁻¹²
	α	1.7217355	2.36085 x 10 ⁻¹²		
	β	-0.5535782	4.79516 x 10 ⁻¹³	0.5688781	8.36124 x 10 ⁻¹³
	γ	3.8955135	1.40275 x 10 ⁻¹¹		

Tabla 4.17. Parámetros de Arrhenius para las reacciones de abstracción de hidrógeno, con efecto túnel.

Aldehído	Hidrógeno	TVET		TET	
		Ea (Kcal/mol)	A	Ea (Kcal/mol)	A
Metanal	Aldehídico	0.490789	1.29232×10^{-11}	-1.2764488	3.93937×10^{-12}
Etanal	Aldehídico	-0.4083285	9.18913×10^{-12}	-1.9271913	2.60653×10^{-12}
	α			-1.4065973	1.69078×10^{-14}
Propanal	Aldehídico	-0.9152122	7.02884×10^{-12}	-2.068467	2.50183×10^{-12}
	α			-0.6761761	3.12554×10^{-13}
	β			-2.0136258	2.81564×10^{-14}
Butanal	Aldehídico	-1.2335296	5.97761×10^{-12}	-2.0939006	2.44739×10^{-12}
	α			-0.9215706	2.56153×10^{-13}
	β	-1.5752936	1.97507×10^{-13}	-2.6977499	1.13270×10^{-13}
	χ			-0.2791735	3.13179×10^{-13}

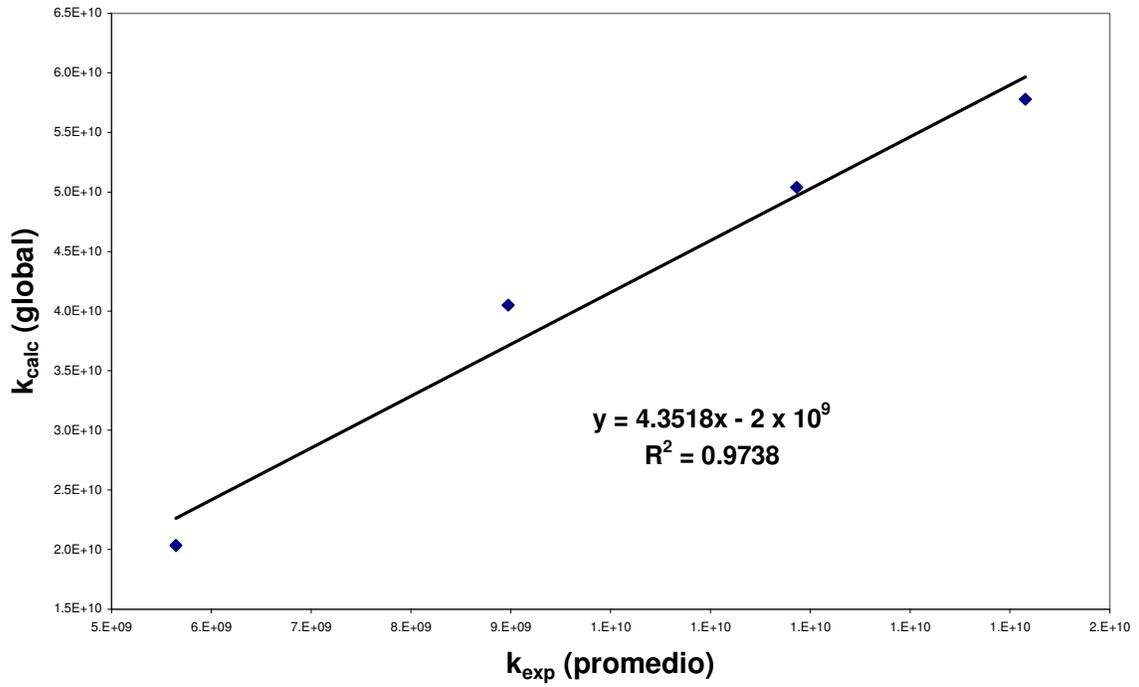


Figura 2.25. Correlación entre constantes calculadas, con la TET, y experimentales.

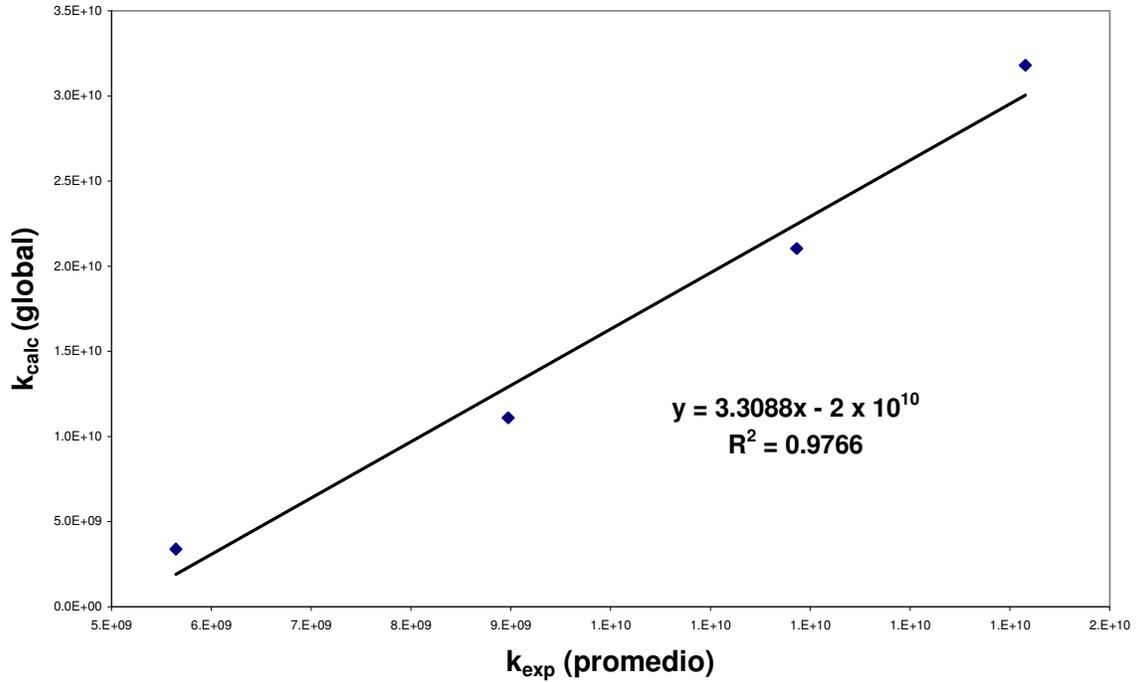


Figura 2.26. Correlación entre constantes calculadas, con la TVET, y experimentales.

Capítulo 5

Conclusiones

Fueron modelados diferentes canales de abstracción de hidrógeno en los aldehídos, metanal, etanal, propanal y butanal.

La abstracción del hidrógeno aldehídico, en todos los aldehídos estudiados, así con la abstracción del hidrógeno β al carbonilo, presentan una energía de activación negativa puesto que son reacciones en las que la constante de velocidad disminuye mientras la temperatura aumenta, razón por la cual es importante considerar la formación de un complejo prereactivo en el cálculo de las constantes de velocidad.

La abstracción del hidrógeno aldehídico en el etanal presenta una barrera energética menor a la abstracción, del mismo tipo de hidrógeno, en el metanal, y por tanto una constante de velocidad mayor, debido al efecto inductivo que el metilo ejerce sobre el carbono carbonílico, ocasionando una mayor densidad electrónica lo que permite que el hidrógeno sea abstraído por el radical hidroxilo con mayor facilidad. Este efecto es ligeramente mayor si es ejercido por un grupo etilo, como el del propanal y prácticamente el mismo para el grupo propilo del butanal.

Los resultados obtenidos muestran que la reacción de la abstracción del hidrógeno aldehídico es prácticamente la única que ocurre en cada uno de los aldehídos estudiados, excepto en el butanal, donde se observa una pequeña pero apreciable

competencia con el hidrógeno del carbono β al carbonilo, del 11.11% aplicando la Teoría del Estado de Transición y 5.30% con la Teoría Variacional del Estado de Transición. La concordancia entre las constantes globales calculadas y las medidas experimentalmente validan tanto el mecanismo como las constantes parciales obtenidas.

Puesto que el efecto túnel depende de la forma de la barrera energética de la reacción estudiada, éste tiene valores mayores para las reacciones de abstracción de los hidrógenos no aldehídicos en comparación con los hidrógenos aldehídicos. Se comprobó, además, que a medida que el efecto túnel aumenta, los valores de la energía de activación y del factor preexponencial disminuyen.

La aplicación de la Teoría Variacional del Estado de Transición, al cálculo de las constantes de velocidad, nos permitió tener una mejor correlación con las constantes experimentales.

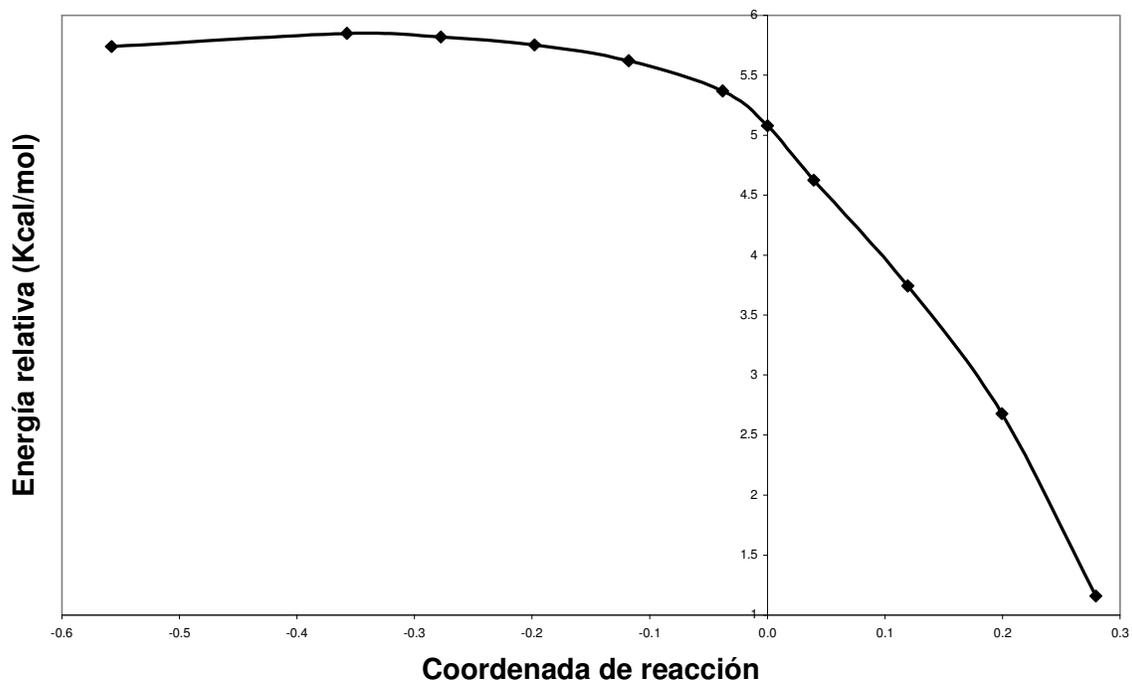
Apéndice

1.1 Efecto túnel para las reacciones de abstracción de hidrógeno en el propanal.

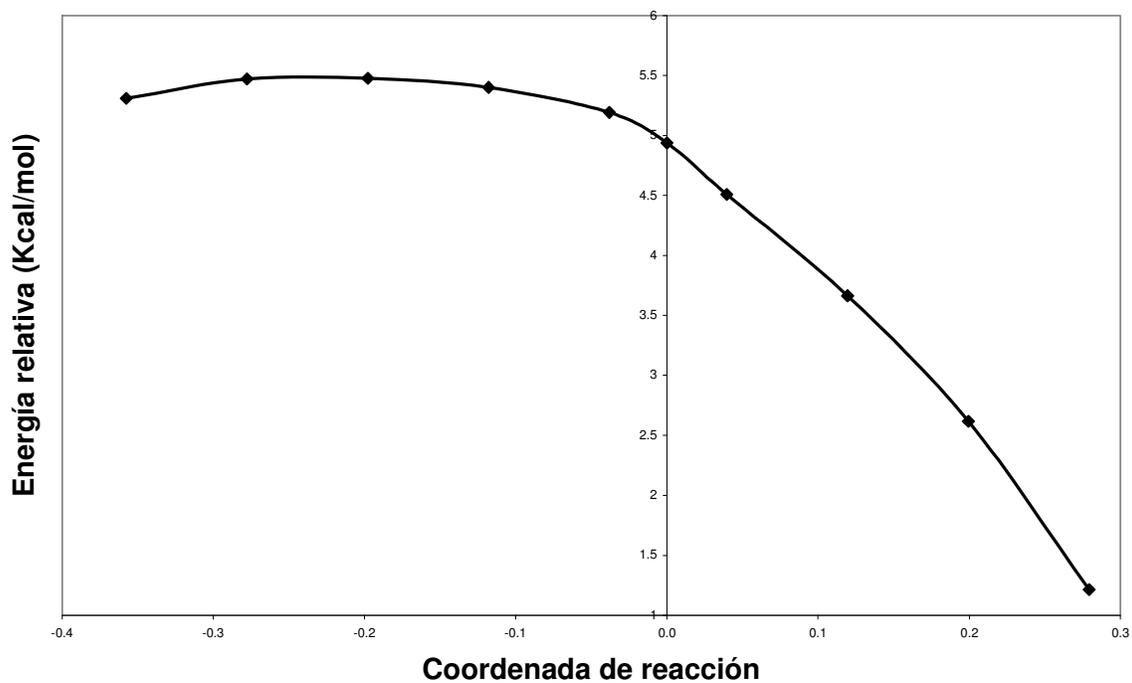
T(K)	H. aldehídico	H. α al carbonilo	H. β al carbonilo
248	1.470	28.780	131.000
273	1.403	15.690	58.390
298	1.353	9.983	31.170
323	1.313	7.086	19.090
348	1.282	5.436	12.920
373	1.256	4.412	9.436
398	1.234	3.732	7.308
423	1.216	3.256	5.921
448	1.201	2.909	4.971
473	1.187	2.647	4.290

1.2 Efecto túnel para las reacciones de abstracción de hidrógeno en el butanal.

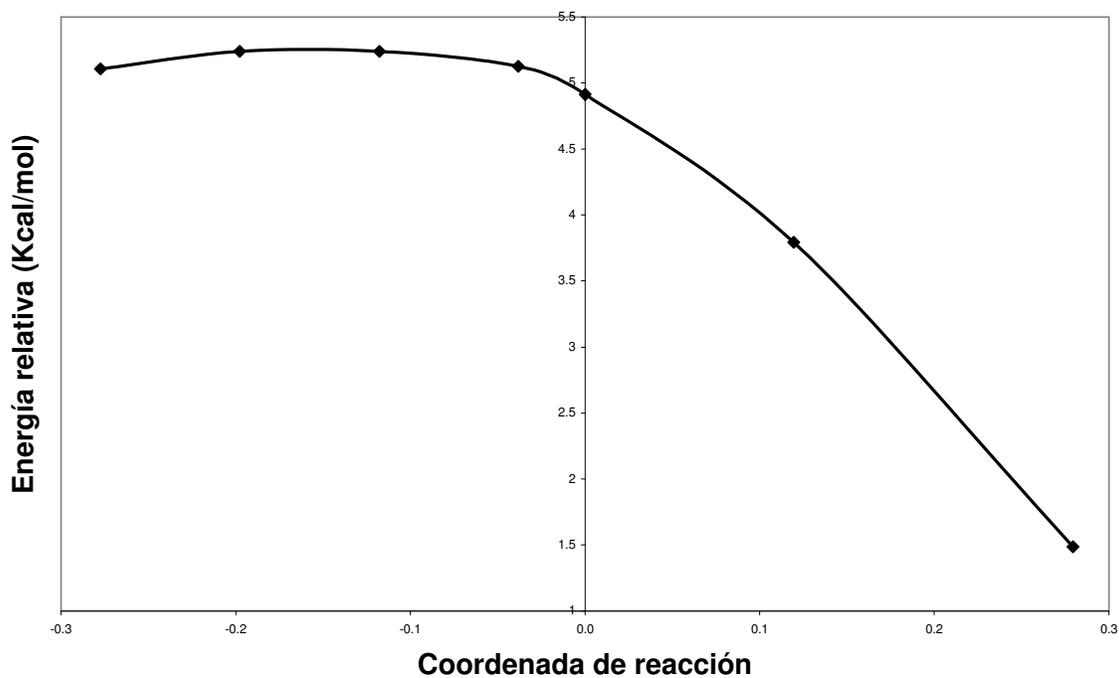
T(K)	H. aldehídico	H. α al carbonilo	H. β al carbonilo	H. γ al carbonilo
248	1.428	25.270	19.080	122.300
273	1.369	14.260	12.340	49.580
298	1.324	9.300	8.777	25.210
323	1.288	6.714	6.696	15.090
348	1.260	5.213	5.382	10.160
373	1.236	4.267	4.502	7.460
398	1.217	3.632	3.883	5.836
423	1.200	3.185	3.430	4.788
448	1.186	2.855	3.088	4.073
473	1.174	2.605	2.822	3.561



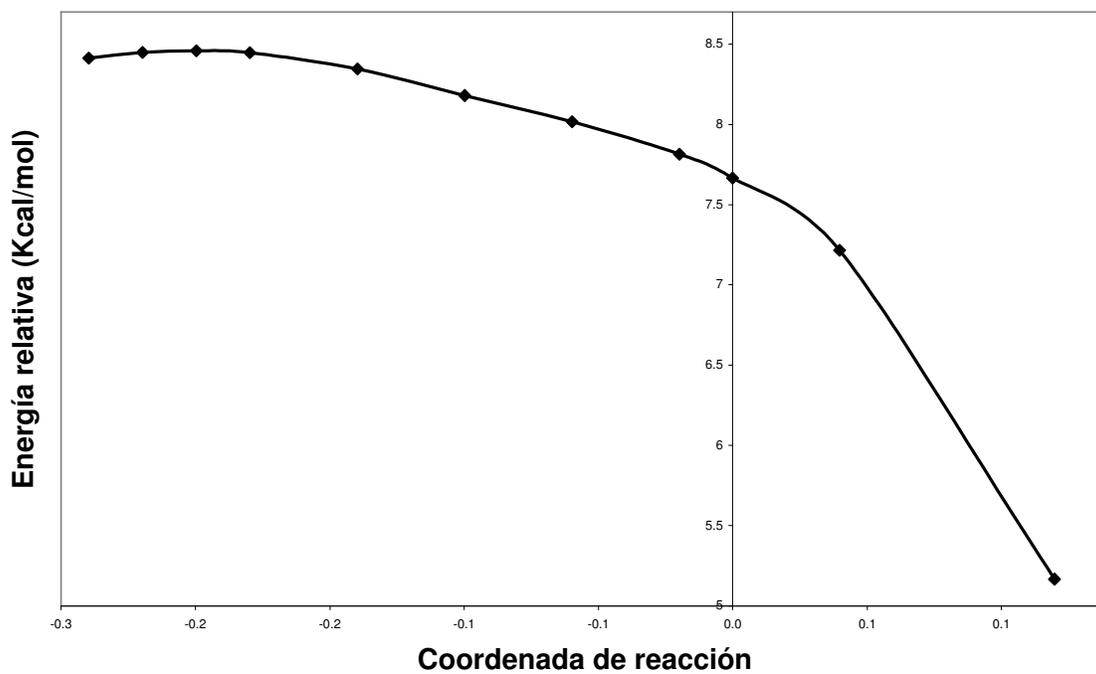
1.3 Energía libre de Gibbs para los puntos seleccionados del camino de mínima energía en la reacción de abstracción del hidrógeno aldehídico en el etanal.



1.4 Energía libre de Gibbs para los puntos seleccionados del camino de mínima energía en la reacción de abstracción del hidrógeno aldehídico en el propanal.



1.5 Energía libre de Gibbs para los puntos seleccionados del camino de mínima energía en la reacción de abstracción del hidrógeno aldehídico en el butanal.



1.6 Energía libre de Gibbs para los puntos seleccionados del camino de mínima energía en la reacción de abstracción del hidrógeno β al carbonilo en el butanal.

Bibliografía

1. Leighton, P. A. *Photochemistry of Air Pollution*. Academic Press. New York. 1961.
2. Greiner, N. R. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 2795.
3. Greiner, N. R. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3389.
4. Pagani, C.; J. Arey y R. Atkinson. *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, 32, 79.
5. Finlayson – Pitts, B. J.; N. Pitts. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. Wiley–Interscience. New York. 1986.
6. Atkinson, R. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 69.
7. The NIST Chemical Kinetics Data Base, NIST Standard Reference Database; U. S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD. 17-2Q98.
8. Taylor, P. H.; M. S. Rahman; M. Arif; B. Dellinger y P. Marshal. *Symp. Int. Comb. Pros.* 1996, 26, 497.
9. Michael, J. V.; P. G. Keil y R. B. Klemm. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1630.
10. Morrison, B. M. Jr. y J. Heicklen. *J. Photochem.* **1980**, 13, 189.
11. Niki, H.; P. D. Maker; C. M. Savage; y L. P. Breitenbach. *J. Phys. Chem.* **1987**, 88, 5342.
12. Álvarez-Idaboy, J. R.; N. Mora-Diez; R. J. Boyd y A. Vivier-Bunge. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2018.

13. Semmes, D. H.; A. R. Ravishankara; C. A. Gump-Perkins y P. H. Wine. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1985**, 17, 303.
14. Butkovskaya, N. L.; D. W. Setser. *J. Phys. Chem. A*. **1998**, 102, 9715.
15. Atkinson, R. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **1994**, Monograph 2, 61.
16. Alvarez-Idaboy, J. R.; A. Cruz-Torres; A. Galano; y M. E. Ruiz-Santoyo. *J. Phys. Chem.* **2004**, 108, 2740.
17. Manahan, Stanley E. *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Lewis Publisher. USA. 1993.
18. Chan, C. V.; R. J. Q'Briend; T. M. Hard y T. B. Cook. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2929.
19. Davis, D. D.; J. D. Bradshaw y M. O. Rodgers. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2923.
20. Baird, Colin. *Química Ambiental*. Editorial Reverté. España. 2001.
21. Cuevas, Gabriel y Fernando Cortés. *Introducción a la Química Computacional*. Fondo de cultura Económica. México. 2003.
22. Levine, Ira N. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall. New Jersey. 1991.
23. Jensen, F. *Introduction to Computacional Chemistry*. Wiley. Nueva York. 1999.
24. Binkley, J. S.; J. A. Pople. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939
25. Deniss, J. E. y R. B. Schnabel. *Numerical Methods of Unconstrained Optimization and Non-linear Equations*. 1983. Prentice Hall. 1983.; Englewood Cliffs, N. J. y L. E. Scales. *Introduction to Non-linear Optimization*. 1985.
26. Fletcher, R. *Practical Methods of Optimization*. Wiley. Nueva York. 1981. Bunday, B. D. *Basic Optimization Methods*. Edward Arnold Press. 1984.
27. van't Hoff, J. H. *Etudes de Dynamique Chimique*. Muller. Amsterdam. 1884.
28. ¹ Arrhenius, S. *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 226.
29. Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107.
30. Evans, M. G.; M. Polany. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 875.

31. Steinfeld, J. I., J. S. Francisco, W. L. Hase. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall. New Jersey. 1989.
32. Garret, B. C.; D. G. Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5207.
33. Garret, B. C.; D. G. Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2559
34. Truhlar, D. G.; B. C:Garret. *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 440.
35. Oldenberg, O. J. *Chem. Phys.* **1935**, 3, 266
36. Avramenko, L. I.; Lorenzo, R. V. *Dokl. Akad. Nauk SSR.* **1949**, 67, 867.
37. Morris, E. D., Jr.; Stedman, D. H.; Niki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3570.
38. Norrish, R. G. W.; Porter, G. *Nature (London)*. **1949**, 164, 658.
39. Stuhl, F.; Niki, H. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 3671.
40. Stuhl, F.; Niki, H. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 3677.
41. Wigner, E., *J. Chem. Phys.* **1937**, 5, 720.
42. Truong, T. N. y D. G. Truhlar. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 1761.
43. Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
44. Zhang, S.; Truong, T. N. *VKLab version 1.0*; Universidad of Utah, 2001.