



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

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

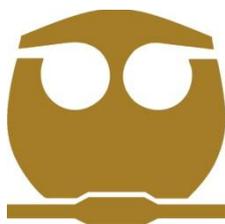
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

PRESENTA

Eli Antonio Alonso Fernández de Gortari



MÉXICO, D. F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente José Manuel Méndez Stivalet

Vocal Carlos Amador Bedolla

Secretario Juan Raúl Álvarez Idaboy

1er suplente Luis Emilio Orgaz Baque

2do suplente Fernando Colmenares Landin

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

Asesor

Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy

Sustentante

Eli Antonio Alonso Fernández de Gortari

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Atmósfera	4
2.1.1. Estratificación de la atmósfera	6
2.1.2. La tropósfera	8
2.1.3. Presencia de O ₃ y formación de radicales hidroxilo en la tropósfera	9
2.2. COV	11
2.2.1. Los compuestos orgánicos volátiles (COV's)	11
2.2.2. Procesos de transformación troposférica de los compuestos orgánicos	13
2.2.3. Impacto de la degradación troposférica de los COV's	14
2.2.4. COV's oxigenados	16
2.3. Diéteres	17
2.4. Química computacional	19
2.5. Química cuántica	19
2.5.1. Ecuación de Schrödinger	20
2.5.2. Método variacional y teoría de perturbaciones	24
2.5.3. Métodos Hartree- Fock	26
2.5.4. Correlación y métodos post Hartree- Fock	28
2.5.5. Teoría de los funcionales de la densidad	29
2.5.6. Funciones de base	29

2.5.7. Tipos de base	30
2.5.8. Elección de la base	30
2.5.9. Superficie de energía potencial	32
2.6. Propiedades termodinámicas	33
2.7. Teoría del estado de transición	34
2.8. Efecto túnel	37
2.8.1. Corrección por tunelaje	37
3. Metodología computacional	40
4. Resultados y discusión	41
4.1. Geometrías optimizadas para los distintos caminos de reacción	42
4.1.1. Abstracción de hidrógeno en el 2,4-dioxa pentano	42
4.1.2. Abstracción de hidrógeno en el 3,5-dioxa heptano	46
4.1.3. Abstracción de hidrógeno en el 2,5-dioxa hexano	49
4.1.4. Abstracción de hidrógeno en el 3,6-dioxa octano	52
4.1.5. Abstracción de hidrógeno en el 2,6-dioxa heptano	56
4.2. Diferencias de energía	61
4.2.1. Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el 2,4-dioxa pentano	61
4.2.2. Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el 3,5-dioxa heptano	64
4.2.3. Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el 2,5-dioxa hexano	66

4.2.4. Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el 3,6-dioxa octano	68
4.2.5. Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el 2,6-dioxa heptano	70
4.3. Comparaciones energéticas entre diéteres	72
4.3.1. Comparación energética por el efecto del aumento en el tamaño de la cadena lateral.	72
4.3.2. Comparación energética para las abstracciones sobre las posiciones en beta respecto a oxígeno etéreo de las cadenas laterales, variando el tamaño de la cadena central	79
4.3.3. Comparación energética para las abstracciones sobre las posiciones alfa laterales respecto al oxígeno etéreo, variando el tamaño de la cadena central	80
4.3.4. Comparación energética para las abstracciones sobre los hidrógenos de las cadenas centrales.	83
4.4. Estudios cinéticos	85
4.4.1. Constantes de velocidad para las abstracciones de hidrógeno sobre el 2,4-dioxa pentano, por el radical hidroxilo	86
4.4.2. Constantes de velocidad para las abstracciones de hidrógeno sobre el 3,5- dioxa heptano, por el radical hidroxilo	88
4.4.3. Constantes de velocidad para las abstracciones de hidrógeno sobre el 2,5 dioxa hexano, por el radical hidroxilo	92

4.4.4. Constantes de velocidad para las abstracciones de hidrógeno sobre el 3,6-dioxa octano, por el radical hidroxilo	94
4.4.5. Constantes de velocidad para las abstracciones de hidrógeno sobre el 2,6-dioxa heptano, por el radical hidroxilo	97
5. Conclusiones	102
6. Bibliografía	104

1. Introducción

En los últimos años, uno de los temas de mayor relevancia ha sido la discusión sobre el papel que juega el ser humano como responsable en el fenómeno de cambio climático global. Si somos o no totalmente responsables es un tema que no se tratará, sin embargo es más que probable que debido a nuestra actividad productiva cooperemos en algún grado en dicho fenómeno que está haciendo cambiar a nuestro planeta en una dirección que no conocemos a ciencia cierta. Aunado a esto se encuentra la creciente disminución de la calidad de vida, debido a la emisión de contaminantes hacia suelo, agua y aire, generados como subproductos de la imparable voracidad con la que las empresas y los gobiernos actúan para satisfacer nuestro “estilo de vida”. Una de las esferas ambientales más afectadas debido a dicha actividad, es la atmosfera, que según el Panel Intergubernamental de Cambio Climático, sólo en el caso de los gases de efecto invernadero existe un incremento del 70% desde 1970, con un total de 49 Giga toneladas de CO₂ equivalente. Aún cuando el efecto de dichos gases es de gran importancia, no solo emitimos gases de efecto invernadero, sino también compuestos que afectan directamente la salud de los seres vivos, interfiriendo con sus ciclos biológicos y por lo tanto con el equilibrio ecológico del cual dependemos.

Dentro de la gran variedad de contaminantes que generamos y vertimos en la atmósfera, se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (VOC por sus siglas en inglés), que pueden ser gases a temperatura ambiente o moléculas relativamente menos volátiles y que sin embargo se integran al aire (llamados también compuestos orgánicos semi-volátiles). Dentro de estos compuestos se encuentran los COV's oxigenados, los cuales presentan en su estructura orgánica grupos funcionales como los éteres, ácidos carboxílicos, aldehídos, ésteres, cetonas, etc.

La emisión de COV termina inicialmente en la parte de la atmosfera más cercana a la superficie, que comprende aproximadamente entre 10 y 16 km, y que recibe el nombre de troposfera. En este estrato atmosférico se llevan a cabo gran cantidad fenómenos físicos y químicos, que continuamente transforman a los

contaminantes, tanto en su composición, como en su distribución. En los esfuerzos por resolver los problemas antes mencionados, es de suma importancia que las ciencias naturales realicen esfuerzos con el propósito de conocer cada vez mejor a este complejo sistema. De su conocimiento depende que tan efectivas sean las medidas que en un futuro se puedan tomar para amortiguar sus posibles consecuencias.

Dentro de los fenómenos que a la química atañe dentro de este sistema, están las transformaciones químicas que se llevan a cabo entre las distintas sustancias que se encuentran dentro de la troposfera. Por lo que este trabajo nos centramos en las reacciones de abstracción que se pueden llevar a cabo entre distintas clases de diéteres y el radical hidroxilo, el cual es el oxidante troposférico más activo y generalmente el protagonista en la deshidrogenación de compuestos oxigenados.

Las constantes de velocidad y los parámetros de Arrhenius para las reacciones de OH• con una gran variedad de diéteres han sido medidos y reportados experimentalmente, aun cuando estas propuestas pueden ser factibles no cabe duda que es necesario depurar estas propuestas por medio modelos químico cuánticos, los cuales han demostrado ser una excelente herramienta para la determinación de parámetros cinéticos y mecanismos de reacción de sustancias en estado gaseoso.

A partir de estas herramientas, y en especial por medio del paquete de programas Gaussian 03, con el método de cálculo mpwb1k/6-311++g(d,p), este trabajo pretende determinar el mecanismo de reacción de la abstracción de hidrógeno que se lleva a cabo entre el radical hidroxilo y los siguientes diéteres: 2,4-dioxa pentano, 2,5-dioxa hexano, 2,6-dioxa heptano, 3,5-dioxa heptano, y 3,6-dioxa octano.

Se ha propuesto que la abstracción en este tipo de moléculas se puede dar principalmente por dos tipos de mecanismo de reacción, la abstracción directa y la abstracción compleja, por lo que nuestra hipótesis parte de este hecho. El mecanismo de reacción complejo se da cuando la interacción entre los reactivos es tal que se genera la formación de puentes de hidrógeno entre el radical

hidroxilo y los distintos diéteres, promoviendo la formación de un complejo de reacción estabilizado por la formación de un ciclo y que se presenta con anterioridad al estado de transición correspondiente, por lo que se dice que la reacción se lleva a cabo en dos pasos, en general, estas características le brindan una gran estabilidad a los intermediarios de reacción, y que a su vez favorecerían el camino de reacción en el que intervienen. Por otro lado, en el mecanismo de reacción directo no se da la formación de un complejo de reacción, por lo que solamente es relevante el estado de transición correspondiente a dicho camino de reacción. Por lo que una de las metas de este trabajo, es el demostrar que uno de los factores más relevantes en este tipo de reacciones, es la formación de un complejo de reacción, donde se dé este tipo de interacción entre los reactivos.

2. Antecedentes

2.1. La atmósfera

La atmósfera es una capa gaseosa que envuelve a la Tierra, protegiéndola de las hostilidades del espacio exterior. Comenzó a formarse hace unos 4600 millones de años, con el nacimiento de la Tierra. Aunque la mayor parte de la atmósfera primitiva probablemente se perdió en el espacio, nuevos gases y vapor de agua se fueron liberando de las rocas que forman nuestro planeta.

Inicialmente, la atmósfera estaba formada por vapor de agua, dióxido de carbono y nitrógeno, junto con muy pequeñas cantidades de hidrógeno y monóxido de carbono, pero en ausencia de oxígeno. Era una atmósfera ligeramente reductora, hasta que, hace unos 2500 o 2000 millones de años, la actividad fotosintética de los seres vivos introdujo oxígeno y ozono. Se considera que hace unos 1000 millones de años la atmósfera llegó a tener una composición similar a la actual.

Dentro de sus funciones principales se encuentra la de absorber los rayos cósmicos provenientes del espacio exterior y proteger a los organismos de sus efectos. También absorbe parte de la radiación electromagnética del sol, permitiendo la transmisión de cantidades significativas de radiación en la región de 300-2500 nm (ultravioleta cercano, visible e infrarrojo cercano) y 0.01-40 m (ondas de radio).

Actualmente, los seres vivos siguen desempeñando un papel fundamental en el funcionamiento de la atmósfera, pues ésta representa el recurso de CO₂ para las plantas y otros organismos fotosintéticos, quienes devuelven O₂ a la atmósfera; y de O₂ para la respiración de los animales y la quema de bosques o combustibles fósiles, procesos que a su vez devuelven CO₂ a la atmósfera. Además, la atmósfera provee el nitrógeno que las bacterias nitrificantes y plantas productoras de amoníaco usan para producir moléculas nitrogenadas esenciales para la vida. Es decir, la atmósfera engloba dos de los tres elementos esenciales para la vida, nitrógeno y oxígeno. Desafortunadamente, también ha sido utilizada como un depósito de sustancias que dañan la vegetación, acortan el ciclo de vida humana y alteran las características de la misma atmósfera.

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

Tabla M1. Composición química de la atmósfera terrestre.

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

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

La mezcla de los gases que llamamos aire mantiene la proporción de sus distintos componentes casi invariable hasta los 85 km de altura, aunque cada vez el aire es menos denso conforme aumenta la altitud. Aproximadamente a partir de los 85 km, la composición se hace variable^{1,2}.

2.1.1. Estratificación de la atmósfera

La atmósfera terrestre es estratificada con base en los perfiles de temperatura y de densidad, los cuales se establecen como consecuencia de las interrelaciones, a diferentes altitudes, de procesos físicos y fotoquímicos.

La capa más baja de la atmósfera, la cual se extiende desde el nivel de mar hasta una altura de 10–16 km, es la *troposfera*. Se caracteriza por una composición generalmente homogénea de abundantes gases (componentes atmosféricos y compuestos orgánicos) y por un decremento en la temperatura con el incremento de la altitud (aproximadamente, 6.5 °C por km). El límite superior de la troposfera, el cual tiene una temperatura mínima de cerca de -56°C , varía en un kilómetro o más en función de la posición geográfica, la temperatura atmosférica y el clima, la subyacente superficie terrestre, y la época del año. La composición homogénea de la troposfera resulta de la constante mezcla por circulación de masas de aire. Sin embargo, el vapor de agua contenido en la troposfera es extremadamente variable debido al ciclo hidrológico y la cercanía de la hidrósfera.

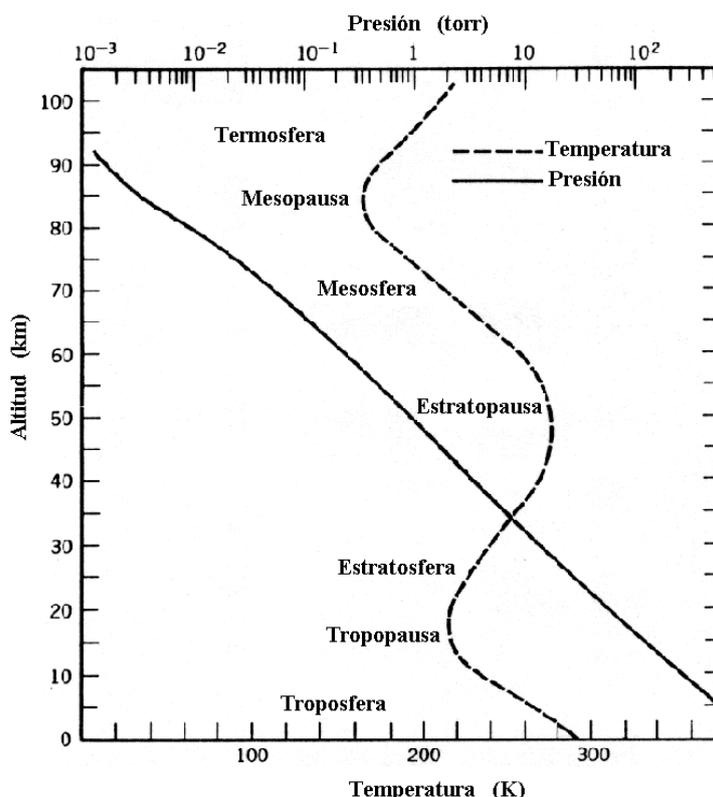


Figura M2. Perfiles de temperatura y presión atmosférica respecto de la altitud.

La baja temperatura de la *tropopausa*, capa que se encuentra en la parte superior de la troposfera, sirve como una barrera que causa que el vapor de agua se condense para formar hielo, y así éste no pueda alcanzar altitudes a las cuales podría foto-disociarse debido a la intensa acción de la radiación ultravioleta. Si esto sucediera, el hidrógeno así producido podría escaparse de la atmósfera terrestre y perderse.

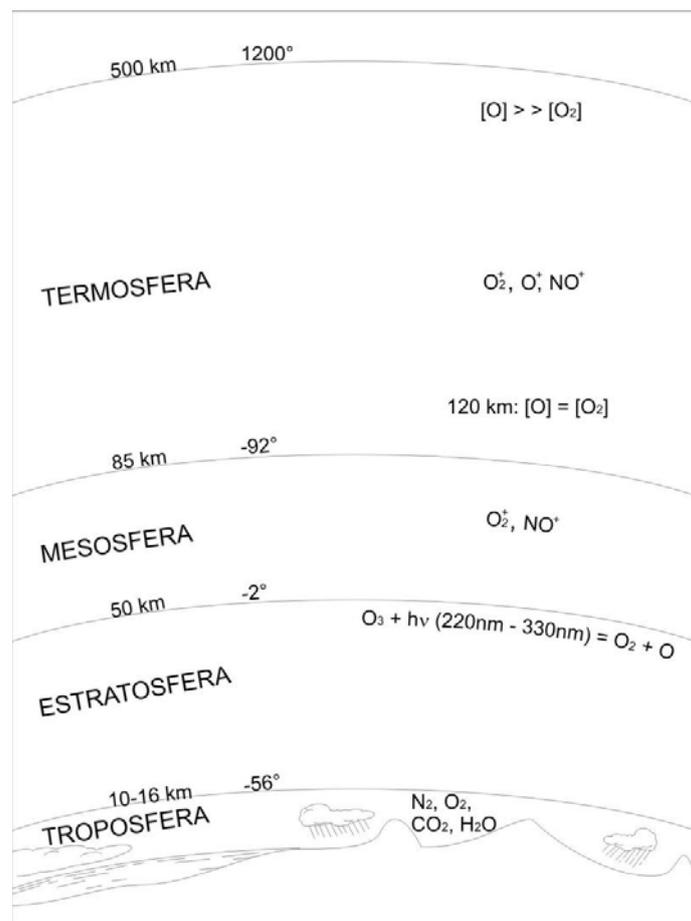


Figura M3. Representación gráfica, no a escala, de las regiones de la atmósfera terrestre.

La capa atmosférica directamente sobre la tropopausa es la *estratosfera*, la cual llega hasta un límite superior llamado *estratopausa*, que se sitúa a los 50 km de altitud. En la estratósfera la temperatura asciende con el incremento de la altura,

hasta un máximo de aproximadamente -2°C en la estratopausa. Esta temperatura máxima se debe a la presencia de ozono, O_3 (el cual puede alcanzar una concentración de alrededor de 10 ppm por volumen en un intervalo medio de la estratosfera, específicamente, entre los 15 y 35 km de altura, formando una capa que también se denomina ozonósfera), y al efecto calórico causado por la absorción de radiación ultravioleta por parte de dicha especie y sus consecuentes reacciones de disociación y formación. En la estratósfera prácticamente no hay movimientos verticales de aire, pero los vientos horizontales llegan a alcanzar frecuentemente los 200 km/h, lo que facilita que cualquier sustancia que llega a la estratosfera se difunda rápidamente, tal y como ocurre con los clorofluorocarbonos (CFC) que destruyen la ozonósfera.

La ausencia de altos niveles de especies capaces de absorber la radiación en la *mesosfera*, que se encuentra inmediatamente encima de la estratopausa y se extiende hasta los 85 km de altitud, resulta en un mayor decremento de la temperatura, hasta cerca de -92°C a una altura de alrededor de 85 km. Las regiones superiores de la mesosfera definen una región llamada *exosfera*, a partir de la cual las moléculas e iones pueden escapar completamente de la atmósfera.

Extendiéndose al extremo más alejado de la atmósfera (de 85 a 500 km de altitud) está la *termosfera*, en la cual se alcanzan temperaturas de hasta 1200°C . En la parte inferior de la termosfera se encuentra la *ionosfera*, que es una capa eléctricamente activa, en la cual es absorbida la mayor parte de la radiación de longitudes de onda cortas del sol (aproximadamente de 200 nm). En esa región, el aire está tan enrarecido que la densidad es muy baja. Son los lugares en donde se producen las auroras boreales y en donde se reflejan las ondas cortas de radio; su actividad, en general, afecta muy poco a los seres vivos³⁻⁵.

2.1.2. La tropósfera

La tropósfera es la región de la atmósfera terrestre en la cual vivimos y hacia la cual se emiten compuestos químicos provenientes de las actividades humanas y de procesos biológicos característicos de otras especies, plantas en su mayoría. De esta manera, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's), óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos oxigenados o sulfurados (incluyendo SO_2 y

compuestos con azufre reducido) conducen a una compleja serie de transformaciones químicas y físicas que resultan en efectos tales como la formación de ozono en zonas urbanas y rurales (lo cual tiene un impacto global en la tropósfera), la deposición ácida, y la formación de materia particulada y aerosoles orgánicos secundarios, tanto de los compuestos químicos emitidos como de los productos de las reacciones atmosféricas de COV's, NO_x, SO₂ y compuestos organosulfurados⁶.

La tropósfera se extiende desde la superficie de la Tierra hasta la tropopausa (10-16 km), dependiendo la altura de la tropopausa de la latitud y la estación del año, siendo, durante el invierno, mayor en los trópicos y menor en las regiones polares. La tropósfera se caracteriza por una temperatura que disminuye paulatinamente conforme aumenta la altitud, desde un promedio de 298 K en la superficie terrestre hasta 210-215 K en la tropopausa. En la atmósfera, la presión disminuye monótonamente conforme aumenta la altitud, desde un promedio de 1 atm (1.0132 bar) a nivel del mar hasta 0.138 atm (0.140 bar) a 14 km (la altitud promedio de la tropopausa). La composición de la tropósfera, en general, es constante, con 78% de N₂, 21% de O₂, 1% de Ar, 0.036% de CO₂, cantidades variables de vapor de agua, dependiendo de la altitud y temperatura, y cantidades mínimas de diferentes gases traza (otros gases nobles, óxidos de nitrógeno y azufre, y compuestos orgánicos volátiles)^{2,4}.

2.1.3. Presencia de O₃ y formación de radicales hidroxilo en la tropósfera

El oxígeno molecular, O₂, y el ozono, O₃, presentes en la estratósfera (capa atmosférica que se localiza después de la tropopausa, y que va de 20-25 km de altura), absorben la radiación ultravioleta (longitud de onda menor a 290 nm), y, por consiguiente, a través de la capa de ozono estratosférico sólo se transmite hacia la tropósfera radiación solar de longitud de onda mayor de 290 nm. Evidentemente, cualquier disminución del ozono estratosférico permite que se transmita radiación de menor longitud de onda, lo cual puede aumentar la velocidad de los procesos de fotodisociación troposféricos, cuyos efectos en la química atmosférica todavía no se comprenden totalmente⁶.

De igual manera, debido a la variabilidad en la alta concentración de O₃ en la capa de ozono estratosférica, se presentan corrientes de difusión (conocidas como *eddys*) que establecen un transporte de O₃ desde la estratósfera hacia la tropósfera, aunque el O₃ también se puede formar fotoquímicamente en la tropósfera como consecuencia de la interacción de COV's y óxidos de nitrógeno (NO + NO₂; NO_x) en presencia de luz solar. Estas fuentes de O₃ troposférico son equilibradas mediante la destrucción fotoquímica del ozono de la tropósfera y mediante la deposición seca sobre la superficie de la Tierra. Así, el resultado global de estos procesos es la presencia de ozono a través de toda la tropósfera (en zonas remotas, supuestamente limpias, los niveles de ozono a nivel del suelo se encuentran en el intervalo de 10-40 ppbv, mientras que en zonas urbanas contaminadas, por lo general, estos niveles superan las 100 ppbv)⁷.

Atmosféricamente, la presencia de niveles relativamente bajos de O₃ en la tropósfera es importante debido a que la fotólisis del ozono ocurre a longitudes de onda mayores de 290 nm, las cuales son características de la radiación que se transmite hacia la tropósfera a través de la capa de ozono estratosférica, y, por lo tanto, se forma O(¹D), el átomo de oxígeno excitado. Posteriormente, los átomos de O(¹D) son desactivados hasta oxígeno en estado basal, átomos de O(³P), o reaccionan con vapor de agua para generar radicales OH.



Por lo tanto, la fotólisis del ozono, O₃, en presencia de vapor de agua es la principal fuente troposférica de radicales OH, especialmente en la tropósfera inferior, cuya composición química supone una alta fracción de vapor de agua (a 298 K y presión atmosférica con 50% de humedad relativa, se produce, aproximadamente, un radical OH por cinco átomos de O(¹D) formados). Otras fuentes de radicales OH en la tropósfera incluyen la fotólisis del ácido nitroso

(HONO), la fotólisis del formaldehído y otros carbonilos en presencia de NO, y las reacciones en fase luminosa y oscura (nocturnas) del O₃ con alquenos⁶.

Es importante establecer que el radical hidroxilo es la especie reactiva clave en la tropósfera, pues reacciona con todos los compuestos orgánicos volátiles, con los clorofluorocarbonos (CFCs) y con los haloalcanos que no contienen átomos de H. Estudios recientes, en los que se han utilizado técnicas espectroscópicas directas y métodos analíticos relativos, permiten establecer que la concentración de radicales hidroxilo durante el día, [\cdot OH]_{12h/día}, varía, dependiendo de la hora, el clima y la época del año, entre 10⁶ y 10⁷ molécula cm⁻³.

2.2 COV's

2.2.1. Los compuestos orgánicos volátiles (COV's)

Los COV's son emitidos hacia la atmósfera desde fuentes antropogénicas y biogénicas (el 90% de las emisiones globales de hidrocarburos son emitidas por fuentes terrestres y marinas), e incluso pueden formarse en la atmósfera como productos de las transformaciones atmosféricas de otros COV's^{3,8}.

A nivel mundial, las emisiones de COV's desde fuentes biogénicas (vegetación principalmente, por lo cual la tasa de emisión desde fuentes biogénicas depende, fundamentalmente, de la temperatura y la intensidad de la luz) son mayores en un factor de ~10 respecto de aquellas provenientes de fuentes antropogénicas, aunque en áreas urbanas normalmente dominan las emisiones antropogénicas: mundialmente, se estima que las emisiones de COV's provenientes de la vegetación alcanzan los 1150 Tg C por año, mientras que las emisiones de COV's debidas a las actividades humanas se aproximan a los 100 Tg C por año⁹.

En general, los principales COV's emitidos hacia la atmósfera incluyen alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos y compuestos oxigenados y halogenados. En particular, las emisiones biogénicas están compuestas principalmente por alquenos y COV's oxigenados, mientras que las emisiones

antropogénicas constan principalmente de componentes y residuos de gasolinas y de productos petroquímicos primarios y secundarios, y son consecuencia de la actividad vehicular, de la explotación de recursos naturales, combustibles fósiles, del funcionamiento de basureros públicos y vertederos industriales, y de la operación de instalaciones industriales, refinerías y petroquímicas⁸.

Por ejemplo, en el aire de las grandes urbes del continente americano, los COV's, sin considerar al metano, presentan la siguiente composición relativa: alcanos, 40-45%; alquenos, 10%, hidrocarburos aromáticos, 20%; COV's oxigenados, 10-15%; y COV's no identificados 10-20%. Asimismo, las fracciones de alcanos e hidrocarburos aromáticos en estos COV's urbanos, sin considerar el metano, regularmente establecen una composición muy similar a la de la gasolina^{7,10,11}.

Una característica importante de muchos COV's biogénicos es que su reactividad hacia los principales oxidantes atmosféricos es mayor en comparación con la de los COV's antropogénicos más importantes¹². Así, en presencia de óxidos de nitrógeno, los cuales se encuentran principalmente en emisiones antropogénicas, los COV's biogénicos pueden actuar como el combustible para la producción fotoquímica de ozono en la tropósfera, lo cual causa efectos adversos en la calidad regional del aire¹³.

Esta relación entre las emisiones de hidrocarburos biogénicos, abundancias relativas y las concentraciones de NO_x y ozono en bosques, áreas rurales, zonas costeras y ciudades, se ha estudiado a partir de modelos atmosféricos empíricos —que proponen el cálculo de parámetros numéricos con base en datos cinéticos de los procesos químicos involucrados— y sugiere que, debido al papel de los COV's biogénicos, el control de las emisiones antropogénicas de hidrocarburos podría ser insuficiente para reducir los niveles de ozono tanto en áreas urbanas como rurales. Sin embargo, las emisiones antropogénicas se pueden caracterizar y cuantificar con mayor precisión que las emisiones biogénicas y, aunque están sujetas a las variaciones en el comportamiento y curso de las actividades humanas, el estudio y análisis de su abundancia y mecanismos de reacción resultan muy importantes para determinar el destino atmosférico de los COV's y evaluar su impacto en la química de la tropósfera inferior¹⁴.

2.2.2. Procesos de transformación troposférica de los compuestos orgánicos volátiles

Los COV's emitidos hacia la atmósfera, independientemente de su naturaleza antropogénica o biogénica, experimentan un gran número de procesos físicos y químicos que provocan, respectivamente, su remoción y transformación. Específicamente, en la tropósfera, los COV's pueden ser removidos mediante la deposición húmeda o seca, mientras que sus procesos de transformación implican fotólisis y las reacciones con el radical hidroxilo (OH, típicamente durante las horas de sol), con el radical nitrato (NO_3 , durante las horas de la tarde y de la noche), con el ozono (O_3 , a lo largo de todo el día), y, en zonas costeras, con átomos de Cl (durante las horas de sol)⁶⁻⁸. Evidentemente, la reacción inicial dominante, y sus consecuentes reacciones concatenadas, dependen de la naturaleza de cada COV, mientras que la fotólisis es potencialmente importante para compuestos carbonílicos y nitratos orgánicos —y, por lo tanto, para muchos de los productos de reacción de otros COV's— debido a que se requiere que los COV's absorban radiación de longitud de onda mayor que 290 nm, pues la radiación de menor longitud de onda es absorbida por el O_2 y el O_3 en la estratósfera⁸.

En general, los procesos de transformación de los COV's que ocurren en la tropósfera se clasifican para su estudio en tres etapas: 1) oxidación/degradación primaria, la cual depende de cada COV en específico e implica su reacción inicial con radicales OH, radicales NO_3 , átomos de Cl, u O_3 , pudiendo ocurrir previamente su fotodisociación, pero que, en la mayor parte de los casos, tienen en común el hecho de que dan lugar a la formación de un radical alquilo o alquilo-sustituido u oxoalquilos (que contienen un grupo carbonilo, $\text{C}=\text{O}$); 2) oxidación/degradación secundaria, que implica las reacciones de los respectivos radicales alquilo o alquilo-sustituidos, primero con O_2 , y después con radicales NO_x , o radicales HO_2 , y cuyos intermediarios clave son, respectivamente, los radicales peroxi-alquilo (RO_2) y los radicales alcoxi-alquilo (RO); y 3) formación de productos neutros: en condiciones troposféricas, la mayor parte de estos radicales reaccionan con O_2 (que abstrae un átomo de hidrógeno para formar compuestos

carbonílicos), se descomponen (a través de la ruptura de uno de los enlaces C-C vecinos a la posición del radical alcoxilo), o experimentan una isomerización unimolecular (que por lo general consiste en la migración 1,5 de un átomo de hidrogeno). El comportamiento de los diferentes radicales alcoxil-alquilo depende, en general, de su estructura y de la posición de los grupos funcionales^{6-8,16}.

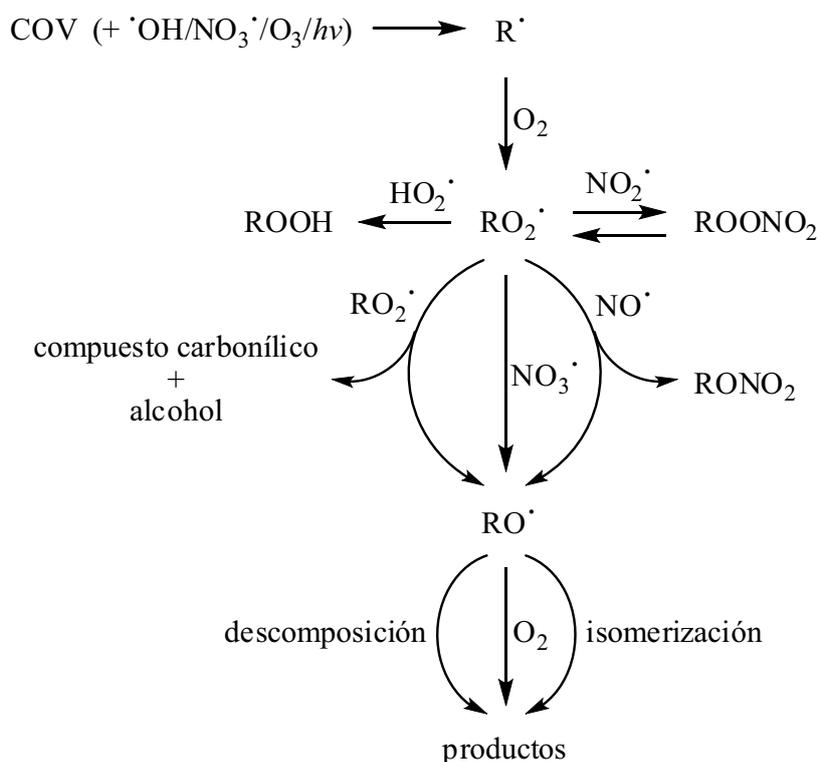


Figura M4. Diagrama de los procesos de degradación troposférica de los COV's.

2.2.3. Impacto de la degradación troposférica de los COV's

Está bien establecido que la degradación de los COV's en la tropósfera, tiene como consecuencia la producción de diversos contaminantes secundarios, tales como ozono, nitratos de peroxiacilos, y aerosoles orgánicos, que pueden tener un impacto pernicioso en la salud humana y en el ambiente^{1,4}.

La oxidación completa en fase gas de los COV's (hasta dióxido de carbono y agua) ocurre predominantemente, aunque no exclusivamente, mediante mecanismos iniciados por fotólisis y radicales atmosféricos (radicales OH, radicales NO₃, y O₃), y como intermediarios produce monóxido de carbono y un

gran número de productos orgánicos oxidados, compuestos carbonílicos principalmente (especies oxigenadas relevantes para la química atmosférica debido a su capacidad para experimentar fotólisis y producir radicales libres), que en cierta proporción pueden estar nitrogenados. Se sabe que estos COV's secundarios que contienen nitrógeno tienen un efecto perjudicial en la salud, pues actúan como carcinógenos y mutágenos. Además, ciertos productos oxidados, particularmente aquellos producidos a partir de COV's grandes y complejos, son poco volátiles como para promover la formación y crecimientos de aerosoles¹⁷.

Sin embargo, la generación de ozono como producto secundario de la oxidación de los COV's en presencia de óxidos de nitrógeno, tiene una importancia particular, pues la concentración de ozono cerca de la superficie terrestre tiene efectos adversos en la salud del género humano y otras especies animales, en la vegetación y en materiales no biológicos de uso común. De hecho, las estrategias modernas para el control de emisiones de COV's todavía se delinean con base en la contribución individual de cada compuesto a la formación fotoquímica de ozono¹⁸.

En seres humanos, la exposición al ozono causa irritación de las mucosas, enfermedades respiratorias y reducción de la resistencia a las infecciones. Se indica que los primeros efectos sobre el hombre aparecen cuando su concentración alcanza 0.10 ppm. Para proteger a la población de la contaminación por ozono, se han establecido estándares que especifican distintos límites, desde 0.060 ppm, para 1 hora de exposición, hasta 0.120 ppm, que no deben excederse más de un día por año. Las plantas son aún más sensibles, y pueden observarse daños en algunas especies a concentraciones de 0.04 ppm; el daño en la vegetación se manifiesta por un deterioro visible en las hojas y reducción en el crecimiento, floración y cosechas. El elevado nivel de ozono en algunas áreas rurales ha sido el responsable de pérdidas cuantiosas en cosechas y del daño observado en florestas de Europa y Estados Unidos¹⁹.

La acción sobre la salud humana y la vegetación continúan siendo objeto de una intensa investigación, pero también es de gran importancia práctica y económica la acción del ozono sobre materiales susceptibles al deterioro por oxidación, entre los que se incluyen elastómeros, como caucho natural y ciertos

polímeros sintéticos, fibras textiles, colorantes y en menor extensión, las pinturas. Estos efectos han sido muy estudiados, y se utilizan diversos antioxidantes u otros medios de protección para reducir la velocidad y magnitud del ataque¹⁹.

2.2.4. COV's oxigenados

Evidentemente, la contribución individual de los COV's a la formación de contaminantes secundarios específicos varía de un compuesto a otro, en virtud de las diferencias en cuanto a estructura y reactividad, pues son estos factores los que influyen en la trayectoria precisa y velocidad de su oxidación (el mecanismo de degradación).

En este sentido, diferentes estudios de campo indican que los COV's oxigenados (especies alifáticas, insaturadas y aromáticas de aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres, ésteres y ácidos orgánicos) representan un componente mayoritario de los gases traza que se encuentran en la tropósfera, pues son emitidos directamente hacia la atmósfera por numerosas especies vegetales y como consecuencia de su uso como materias primas, disolventes y aditivos de combustibles, además de que se forman a partir de la oxidación troposférica de todos los hidrocarburos. Es importante señalar que en la actualidad, se acepta que, debido a su toxicidad y a que favorecen la formación de oxidantes en la tropósfera, es inevitable dejar de utilizar, respectivamente, disolventes aromáticos y halogenados, sustituyéndolos por disolventes oxigenados. Entonces, debido a sus abundantes y cuantitativas fuentes de emisión hasta ahora reportadas, se puede conjeturar que los COV's oxigenados tendrán un papel cada vez más importante en la actividad y capacidad oxidante de la tropósfera, tanto a nivel regional como a escala global¹⁸.

Estimados globales de emisiones biogénicas, sugieren que de la emisión total de COV's oxigenados en las cuencas atmosféricas urbanas, de una quinta parte (promedio anual) a una tercera parte (temporada de crecimiento) corresponde a la oxidación de ácidos grasos que ocurre durante el crecimiento y regeneración de hojas y hierba en áreas verdes, bosques y tierras de agricultura; también se ha demostrado que las altas concentraciones de ozono troposférico,

características de las grandes urbes industrializadas, estimulan la producción de COV's oxigenados²³.

2.3. Diéteres

Los éteres son emitidos a la atmósfera por una gran diversidad de fuentes antropogénicas. Los diéteres alifáticos son ampliamente utilizados en aditivos para gasolinas, como disolventes que remplazan a compuestos aromáticos o cloro carbonados, en la síntesis de resinas artificiales, en la industria de los perfumes, como disolvente de electrolitos en pilas de litio, etc. Además de que su uso se encuentra ampliamente difundido, estos compuestos son generalmente volátiles, lo que tiene como consecuencia su integración continua dentro de la atmósfera. A continuación se describirán algunas características generales sobre los diéteres estudiados en este trabajo. La notación utilizada en este trabajo, denota los números de las posiciones de los oxígenos etéreos dentro de la cadena, considerando a estos como parte de la cadena alifática al momento de nombrar los compuestos.

2,4-dioxa pentano

El 2,4-dioxa pentano, también llamado Metilal (polish), Metilen dimetiléter, dioxapentano, etc., es un líquido incoloro con punto de ebullición de 44 grados Celsius, utilizado como disolvente para la extracción en la producción farmacéuticas, de aerosoles, pinturas, barnices, y limpiadores. También se usa en la manufactura de resinas y resinas de intercambio iónico, en la producción de poliacetal como regulador del tamaño de cadena, en la producción de pegamentos, formulaciones de fragancias y pesticidas, y como aditivo en gasolinas para disminuir la generación de humo.

3,5-dioxa heptano

El 3,5-dioxa heptano, es también llamado etóximetil etil éter, etilal, dietoxi etano, formaldehido dietil acetal, etc. Es un líquido incoloro, con punto de ebullición de 88 grados Celsius. Es utilizado como disolvente en reacciones o extracciones, se

puede utilizar como reemplazo del 1,2-dimetoxi etano y 2,4-dioxa pentano, también es usado como agente metilante y etóximetilante.

2,5-dioxa hexano

El 2,5-dioxa hexano, también llamado 1,2-dimetoxietano, dimetil celosolve, dimetilglicol, Etilenglicol dimetiléter, etc. Es un líquido incoloro con punto de ebullición de 85 grados Celsius. Suele usarse como alternativa al dietil éter, forma quelatos con cationes y actúa como ligando. Es además usado en Química organometálica para la síntesis del reactivo de Grignard, en las reducciones con hidruro y reacciones en las que se usa paladio como catalizador. También es un buen disolvente para oligosacáridos y polisacáridos. Puede usarse como un componente poco viscoso para disoluciones de electrolitos y baterías de litio.

3,6-dioxa octano

El 3,6-dioxa octano, es un líquido incoloro, con punto de ebullición de 121 grados Celsius, también llamado 1, 2 dietoxi etano, etilenglicol dietiléter. Es utilizado como disolvente en síntesis orgánica, en la producción de resinas, caucho, y pinturas, como solvente para detergentes y en productos de limpieza²⁸.

Como se puede apreciar en las características de los compuestos que aquí se enlistan, todos son utilizados como disolventes y aditivos en procesos o productos industriales, lo que aumenta la probabilidad de que moléculas de este tipo sean despedidas a la tropósfera, donde dependiendo de su naturaleza particular, del lugar donde son emitidas, de su movimiento dentro de la atmósfera, y de la presencia de otros compuestos, serán transformadas o se mantendrán estables, afectando así de una u otra forma al equilibrio atmosférico y a los ecosistemas que se encuentran en contacto. De aquí surge la gran importancia que tiene el conocimiento de la cinética de una de las reacciones que se puede llevar a cabo con mayor probabilidad con estos diéteres, la cual se da con el radical hidroxilo.

2.4 Química computacional

A finales de los setentas se comenzó a diseñar moléculas por medio del uso de computadoras. En un inicio fue impulsada por las principales compañías farmacéuticas para su aplicación en el diseño de nuevos fármacos, con la vista puesta en evitar los grandes gastos producidos por la Química experimental.

Lo que hoy llamamos Química Computacional no se encuentra bien definido, y depende mucho de la persona que la utilice, por ejemplo es común usar este término como sinónimo de Química Teórica, y que aun cuando se encuentran cercanas no son lo mismo. En términos generales se puede definir como la disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación química que se benefician con la aplicación de las computadoras.

En este trabajo la Química Computacional juega un gran papel en la determinación de la cinética de reacción, ya que solo la función de onda para el átomo de hidrógeno se encuentra completamente definida. Para sistemas atómicos con mayor número de partículas, no existe una solución exacta, por lo que ha sido necesario generar modelos basados en principios cuánticos que busquen aproximarse cada vez más a la función de onda real de distintos sistemas atómicos y moleculares. La cantidad de cálculos que implica la utilización de dichos modelos es tal, que el intentarlo sin el uso de computadoras es humanamente imposible. Es así, que para encontrar los parámetros necesarios para la determinación de la cinética de reacción, se haga uso de dichos modelos y por lo tanto de una computadora.

2.5. Química cuántica

A finales del siglo XVII Isaac Newton generó las leyes de la mecánica clásica, estas leyes podían describir el movimiento de los objetos macroscópicos casi a la perfección. Sin embargo a partir de los descubrimientos concernientes a la estructura interna de la materia, los científicos encontraron que las leyes de la mecánica clásica no describían con claridad el comportamiento de partículas pequeñas como son los electrones y los núcleos de los átomos.

No fue hasta el siglo XX, cuando se generó, lo que llamamos hoy en día mecánica cuántica, la cual es un conjunto de leyes que describen de manera efectiva el comportamiento de las partículas sub-atómicas.

Ya que gran parte de la reactividad química está regida por el comportamiento de las moléculas, la mecánica cuántica ha encontrado un amplio campo de aplicación dentro de las ramas de la Química. Tanto es así, que en la actualidad existe una rama del conocimiento llamada Química Cuántica, y que trata sobre la aplicación de los principios de la mecánica cuántica como herramienta para solucionar problemas de naturaleza química.

La influencia de esta herramienta, es manifiesta en todas las áreas de la Química. Por ejemplo se tiene que los químicos orgánicos la utilizan para estimar la estabilidad relativa de moléculas, calcular propiedades de intermediarios de reacción, y proponer mecanismos de reacción.

Los químicos inorgánicos utilizan la teoría del campo ligando, el cual es un método aproximado fundamentado en principios cuánticos.

También es común que en casi todas las ramas experimentales de la química se utilicen técnicas espectroscópicas para la determinación de estructuras moleculares, las frecuencias e intensidades de las líneas espectrales sólo pueden ser interpretadas correctamente a partir de la mecánica cuántica.

En fin, la influencia de la Química cuántica dentro de la química se pierde en las múltiples aplicaciones que tiene, siendo así que a cada día tendrá un mayor peso en la interpretación y solución de problemas químicos.

2.5.1. Ecuación de Schrödinger

La mecánica clásica es solo aplicable a partículas macroscópicas. Para describir el comportamiento de los sistemas que contienen partículas microscópicas, como son los electrones, los protones, etc.; es necesario aplicar los principios de la mecánica cuántica. Para describir el estado de los sistemas con estas características, se postula la existencia de una función de las coordenadas de las partículas, llamada función de onda. Puesto que el estado del sistema varía respecto al tiempo, la función de onda dependerá tanto de la posición de las partículas, como del tiempo. Para determinar el estado futuro de un sistema

mecano-cuántico conociendo el estado presente, es necesaria una ecuación que nos diga como varia la función de onda respecto al tiempo:

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

Donde:

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

Esta ecuación nos dice como varia la función de onda respecto al tiempo, y fue descubierta en 1926 por el físico austriaco Erwin Schrödinger, por lo que recibe el nombre de ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

Afortunadamente, en la mayoría de las aplicaciones de la Química Cuántica no es necesario utilizar esta expresión, y es suficiente una simplificación de esta ecuación, llamada ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Esta simplificación se logra considerando que el potencial externo es constante respecto al tiempo, por lo que la ecuación toma la forma:

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

Nótese que el potencial ya solo depende de la posición de la partícula. La solución de esta ecuación, puede escribirse de la siguiente manera:

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x)$$

Donde la función de onda se separa en una función dependiente al tiempo y una función dependiente de la posición. Tomando las derivadas parciales de estas funciones:

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{df(t)}{dt} \psi(x), \quad \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2}$$

Para luego sustituirla ecuación de Schrödinger con potencial constante, nos queda:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{df(t)}{dt} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) f(t) \psi(x)$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)$$

Al observar la última expresión, notamos que el lado izquierdo solo depende del tiempo y que el lado derecho solo de la posición, y ya que se cumple la igualdad, deducimos que tanto la posición como el tiempo deben de ser constantes, por lo que se puede introducir una constante que se denota por E, y que representa la energía del sistema. El siguiente paso es igualar a cada uno de los lados de la última expresión a esta constante e integrarlas, lo que da como resultado dos funciones, una dependiente del tiempo y otra dependiente de la posición:

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

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

La expresión subrayada es la llamada ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Uno de los teoremas de la mecánica cuántica plantea que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se puede expresar como un operador que se aplica a la función de onda y que es igual a un valor propio y a una función

propia del operador. Este operador puede ser obtenido a partir de la expresión clásica, al intercambiar cada coordenada cartesiana por el operador \hat{x} , los momentos lineales de la partícula por:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$$

Si el operador tiene como valor propio un valor de energía observable, es llamado hamiltoniano y se representa como \hat{H} . La parte dependiente de la posición de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo queda como:

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$$

Y que al multiplicarla por la función dependiente del tiempo se obtiene la función de onda total:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Para un sistema de dos partículas no interaccionantes, con una energía potencial que solamente depende de las coordenadas x, y, z , y con un hamiltoniano de la forma $\hat{H} = T_1 + T_2 + V$, donde T_1 y T_2 es la parte del hamiltoniano correspondiente a la energía cinética traslacional de cada partícula, y V a la de energía potencial del sistema, la energía es la suma de las dos partículas $E = E_M + E_\mu$. Una de estas partículas tiene la masa $M = m_1 + m_2$, que es la suma de la masa de cada partícula, y su energía es E_M que es la de una partícula libre. La otra partícula tiene como masa la masa reducida $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, y su energía E_μ se obtiene resolviendo la ecuación para el movimiento interno:

$$\left[\left(-\hbar^2 / 2\mu \right) \nabla^2 + V \right] \psi(x, y, z) = E_\mu \psi(x, y, z).$$

Para el átomo de hidrógeno la energía potencial viene dada por:

$$V = -Ze^2/r$$

Una vez separada la energía traslacional, el movimiento interno en un problema de fuerzas centrales (donde la energía potencial solo depende de r) y la función de onda se puede expresar como:

$$\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Donde el primer término satisface a la ecuación radial y el segundo son los armónicos esféricos. Los estados del continuo tienen energías mayores o iguales a cero, y corresponden al átomo ionizado. Las energías permitidas vienen dadas por las funciones radiales y por:

$$E = -(Z^2/n^2)(e^2/2a)$$

Donde:

$$a \equiv \hbar^2/\mu e^2$$

Los números cuánticos son n , l , y m , donde $n=1, 2, 3, \dots$, y $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, y $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ ³³.

2.5.2. Método variacional y teoría de perturbaciones

Para tratar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de sistemas que contienen partículas interaccionantes entre sí como son los átomos poli-

electrónicos y las moléculas, es necesario utilizar métodos aproximados. Los dos principales métodos que se utilizan son el perturbativo y el variacional.

El método variacional, nos permite una aproximación de la energía del estado fundamental del sistema sin resolver la ecuación de Schrödinger por medio del teorema de variaciones, el cual establece que para un sistema cuyo hamiltoniano es independiente del tiempo, cuya energía del estado fundamental es E_1 , se tiene que cumplir:

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1$$

Donde ϕ es cualquier función que se comporta bien o lo que es lo mismo que sea cuadráticamente integrable (lo que significa que la integral de la densidad de probabilidad en todo el espacio toma valores finitos), y que satisfaga las condiciones límite del problema. Esta función es llamada función variacional de prueba, y el cociente de integrales se denomina integral variacional.

Para obtener un buen valor del estado fundamental del sistema, se utilizan diferentes funciones variacionales de prueba, y se utilizan aquellas que proporcionan el valor más bajo de la integral de variación. Según la desigualdad anterior, entre más bajo sea el valor de la integral variacional mejor será la aproximación que se obtenga para el valor de la energía del sistema en su estado fundamental^{32,33}.

Ahora de hablara de la teoría de perturbaciones. Primero se supone que se tiene un sistema con un hamiltoniano independiente del tiempo, y que no se puede resolver su ecuación de Schrödinger para obtener las funciones y valores propios del estado estacionario:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

Ahora se supone que existe un hamiltoniano que es ligeramente diferente al primero y cuya ecuación de Schrödinger si podemos resolver.

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$$

A este sistema se le llamara sin perturbar, y al sistema cuya ecuación de Schrödinger no podemos resolver lo llamaremos sistema perturbado. De tal forma que la diferencia entre estos hamiltonianos es la perturbación:

$$\hat{H}' \equiv \hat{H} - \hat{H}^0$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$$

El objetivo es relacionar las funciones y valores propios desconocidos del sistema perturbado, con las funciones y valores propios del sistema sin perturbar, los cuales conocemos. Este objetivo se logra produciendo un cambio gradual y continuo desde el sistema sin perturbar al sistema perturbado. Lo cual equivale a introducir un parametro como cociente del hamiltoniano correspondiente al estado sin perturbar:

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

Cuando este parametro (λ) es igual a cero, se tiene al sistema sin perturbar, y conforme aumenta la perturbación aumenta hasta que λ es igual a uno y la perturbación se aplico por completo.³³

2.5.3. Métodos Hartree-Fock

Como ya se comento, solo existe una solución exacta para la función de onda del átomo de hidrógeno. Para encontrar la función de onda aproximada de sistemas con un mayor número de partículas, es necesario aplicar un método aproximado como el método de Hartree.

El operador Hamiltoniano para un átomo con n electrones es:

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

En esta ecuación se supone que el núcleo es una masa puntual infinitamente pesada, el primer término de esta ecuación contiene a los operadores de energía cinética para los n electrones, la segunda es la energía potencial producto de la atracción del núcleo con los electrones, y el último es el correspondiente a la repulsión entre los electrones. La restricción $j > i$ evita contar dos veces al mismo electrón. En esta ecuación no se incluyen los términos correspondientes a la interacción espín-orbita.

El método de campo auto-consistente de Hartree aproxima la función de onda atómica como un producto de orbitales espaciales mono-electrónicos:

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

Y calcula los mejores orbitales posibles de este tipo por medio de iteraciones, buscando la función de prueba que no este restringida a la forma hidrogenoide que minimice la integral variacional, en las cuales se asume que el electrón se mueve en el campo producido por el núcleo (donde se puede usar la carga efectiva) y una nube de carga debida a los otros electrónes.

Ahora, el método de Hartree-Fock, es más preciso al aproximar la función de onda como un producto anti-simétrico (por medio de uno o varios determinantes de Slater a causa del principio de Pauli el cual establece que la función de onda de un sistema de electrones debe ser anti-simétrica respecto al intercambio de electrones) de espín-orbitales mono-electrónicos. Los cálculos Hartree-Fock se hacen desarrollando cada orbital como una combinación lineal de funciones de base, y resolviendo iterativamente la ecuación de Hartree-Fock.^{32,33}

2.5.4. Correlación y métodos post Hartree-Fock

La energía calculada mediante el método de Hartree-Fock, contiene un error al considerar las interacciones entre los electrones solamente de forma promediada. En realidad, se deben considerar las interacciones instantáneas entre los electrones. Al repelerse los electrones, estos tenderán a alejarse unos de otros, estos movimientos se encuentran correlacionados entre sí, a lo cual le llamamos correlación electrónica.

El método Hartree-Fock, al incluir el principio de anti-simetría de Pauli, incluye en cierto modo la correlación, ya que la probabilidad de encontrar a dos electrones con el mismo espín muy próximos entre sí es muy baja.

La energía de correlación es la diferencia entre la energía no relativista exacta y la energía calculada por medio del método Hartree-Fock.

Los métodos post Hartree-Fock, son aquellos que toman en cuenta la energía de correlación. Entre ellos se encuentran el de interacción de configuraciones, los métodos perturbativos, y cúmulos acoplados.

Es necesario un número infinito de determinantes de Slater para expresar la función de onda exacta. El método de *interacción de configuraciones* está basado en la combinación lineal de varios determinantes de Slater con sus respectivos coeficientes. A estos determinantes se les interpreta como las posibles configuraciones electrónicas y excitaciones que se pueden presentar en el sistema. Las posibles formas en las que se acomodan los electrones en los distintos orbitales, se les puede representar como un determinante de Slater. Cuando se pasa a un electrón de un estado basal a un estado de mayor energía, sin que exista un cambio en el espín total, se le llama excitación simple, sin son dos los electrones doble, y así consecutivamente. El límite de configuraciones se da por el número de electrones y orbitales disponibles. Ahora, si se considera la función de onda como la combinación lineal de todas las posibles configuraciones electrónicas, se habla sobre el método de interacción de configuraciones completo. Los coeficientes de esta combinación lineal se optimizan por medio de métodos variacionales. Cuando sólo se utilizan los dos primeros términos, se le llama de excitación simple, los tres primeros doble, y así sucesivamente. Este

método exige de un gran poder de cálculo, por lo que generalmente se utiliza en sistemas con un pequeño número de átomos.

Para el método de cúmulos acoplados, se tiene una base similar a la de interacción de configuraciones, ya que se utiliza una función expandida que incluye las excitaciones de los electrones en orbitales de Hartree-Fock ocupados a orbitales vacíos. Existen operadores que aplican la excitación a la función de onda del estado basal, para obtener la función de onda de cúmulos acoplados. Tomar en cuenta todas las excitaciones del sistema no es posible, por lo que se emplean funciones de onda truncadas.³²

2.5.5. Teoría de los funcionales de la densidad

La función de onda polieletrónica de una molécula depende de $3n$ coordenadas espaciales y de n coordenadas de espín. Ya que la energía molecular se puede describir en términos de integrales que tienen solo seis coordenadas espaciales, la función de onda polieletrónica contiene más información que la que se necesita y no guarda significado físico. Por esta razón se hizo la búsqueda de funciones con menos variables que la primera y que sean efectivas para el cálculo de la energía y otras propiedades moleculares.

Y es en 1964, cuando Pierre Hohenberg y Walter Kohn, probaron un teorema que determinaba que para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x,y,z)$, por lo que la energía del estado basal E_0 , es funcional de la densidad electrónica. $E_0 = E_0[\rho_0]$, los corchetes denotan la relación funcional. En otras palabras se trata de determinar la energía del sistema en su estado basal y sus propiedades electrónicas, a partir de la densidad electrónica de este estado.³²

2.5.6. Funciones de base

Como se habló anteriormente, un conjunto de funciones permite obtener una representación de los orbitales de un sistema químico, siendo parte del modelo químico y del método teórico. La mayoría de las implementaciones de los métodos

basados en funciones de onda, los métodos semiempíricos y DFT usan conjuntos de bases.

La expansión de una función desconocida, en un conjunto de funciones conocidas no es aproximativo si se tiene una base completa, en un espacio vectorial que contiene a los orbitales moleculares, una base completa significaría un número infinito de funciones de base.

La elección la función de base es muy importante, ya que las bases pequeñas permiten cálculos rápidos, a costa de no tener resultados muy exactos, pero que dependiendo del uso que se les dé pueden ser suficientes, o bases muy grandes para cálculos donde se buscan propiedades muy exactas³².

2.5.7. Tipos de base

Existen dos tipos de bases, los de tipo Slater y los de tipo gaussiana. En los de tipo Slater las funciones dependen exponencialmente de la distancia entre los núcleos y el electrón en cuestión. No presentan nodos radiales, por lo que esto se les incorpora mediante combinaciones lineales de varias de estas funciones. La dependencia exponencial asegura una rápida convergencia aun cuando se incremente el número de funciones necesarias. Este tipo de orbitales son usados para calcular propiedades de sistemas atómicos y diatómicos, donde es necesaria mucha exactitud.

Los orbitales de tipo gaussiano se pueden escribir en términos de coordenadas polares o cartesianas. Un orbital tipo d tiene cinco componentes en coordenadas esféricas y seis sus componentes en coordenadas cartesianas. Estas seis funciones pueden transformarse en cinco funciones esféricas de tipo d y una función s adicional. Los programas para realizar cálculos de estructura electrónica transforman las coordenadas cartesianas en funciones esféricas y generan funciones esféricas d mediante la transformación de las componentes cartesianas en las cinco funciones esféricas.³²

2.5.8. Elección de la base

Lo más importante para elegir una base es tomar en cuenta es el número de funciones y la precisión deseada.

A continuación se muestra una tabla con los distintos tipos de funciones de base y sus principales características.³²

Tabla A. Tipos de base y sus principales características

Denominación	Características
Base mínima	Contienen el número necesario de funciones para representar los orbitales de los átomos en las moléculas
Base doble zeta	Contienen el doble del número de funciones que la base mínima
Base <i>split-valence</i>	Es una base mínima para electrones de <i>core</i> y una doble zeta para los de capa de valencia
Base extendida	Contiene un número mayor a dos de funciones para cada orbital atómico.
Base DZ con polarización	Tiene una base doble zeta para el <i>core</i> y valencia e incluye bases que permiten la polarización de la densidad electrónica hacia el enlace
Bases con funciones difusas	Contienen bases que se extienden a zonas lejanas al núcleo, buenas para aniones
STO-NG	Bases simples con N gaussianas en combinaciones fijas para cada una de las funciones de base
3-21G, 6-31G 3-21G* 3-21G(*) 6-31G(d)	Son <i>split-valence</i> con 3 o 6 funciones primitivas para las bases simples de <i>core</i> y 2 o 3 para las doble zeta de valencia Igual que la anterior pero incluye funciones de polarización para la primera fila (no hidrógenos)
6-31G(d,p), 6-31G(2d,2p)	Igual que la anterior pero incluye funciones de polarización para los hidrógenos

2.5.9. Superficie de energía potencial

A partir de la aproximación de Born-Oppenheimer es posible obtener una superficie de energías potenciales, obteniendo la energía electrónica de distintos arreglos nucleares. Esta superficie describe la energía de la molécula en función de su geometría. Generalmente se representa gráficamente, como una sábana con crestas y valles. Una de las características que presenta es la existencia de mínimos locales y globales, los segundos son los puntos correspondientes a las geometrías de menor energía para la molécula. También existen puntos que son mínimos en una dirección y máximos en otra, se les suele llamar puntos de silla, estos puntos unen a dos máximos y a dos mínimos y generalmente corresponden a estados de transición.

Existen distintos métodos para la optimización de las geometrías, estos son: los que solo emplean la energía, basados en el gradiente, y basados en la segunda derivada³².

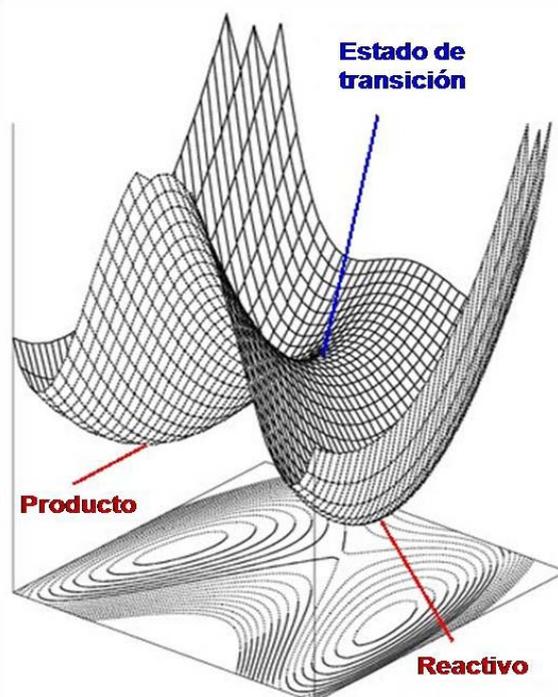


Imagen A. Superficie de energía potencial de una reacción química, donde se muestran el punto correspondiente a un estado de transición, y a dos puntos de mínima energía.

2.6. Propiedades termodinámicas

La energía de disociación del estado fundamental de una molécula, D_0 , es la energía necesaria para disociar a la molécula en su estado fundamental vibracional en átomos en sus respectivos estados fundamentales. D_0 difiere de la energía de disociación de equilibrio, D_e (la diferencia entre el límite de U para una separación inter-nuclear infinita y su valor para R_e , que es la distancia inter-nuclear de equilibrio), en la energía vibracional del punto cero, E_{zpe} :

$$D_0 = D_e - E_{ZPE} \approx D_e - \frac{1}{2}h \sum_{k=1}^{3N-6} \nu_k$$

Donde en E_{zpe} se usan las frecuencias vibracionales fundamentales. Para calcular D_e se calcula la energía molecular para la geometría de equilibrio y se calcula la energía del estado fundamental de cada átomo de la molécula con el mismo método y base usados para el cálculo molecular, se toma la diferencia entre la energía atómica total y la molecular.

Para la disociación un mol de gas ideal de moléculas diatómicas, D_0N_A es la variación de energía interna ΔU^\ominus y de entalpía ΔH^\ominus a cero Kelvins. Se debe de mencionar que para cálculos más precisos es necesaria la inclusión de la correlación electrónica.

Las entalpías de formación se calculan a partir de las energías de atomización predichas y de datos termodinámicos conocidos, por lo tanto, el factor de error dependerá de la energía de atomización calculada.

Los valores a 298 K se calculan a partir de la mecánica estadística. Donde la contribución traslacional a la energía interna molar de un gas ideal es $3/2 RT$ para moléculas no lineales, la contribución rotacional como RT para moléculas lineales y $3/2 RT$ para moléculas no lineales, y la contribución vibracional está dada por:

$$R \sum_{s=1}^{3N-6} \Theta_s / (e^{\Theta_s/T} - 1)$$

Donde $\Theta_s = hv_s/K$ y v_s es la frecuencia vibracional del modo normal s .

La contribución electrónica es despreciable a temperatura ambiente, y solo es considerable para moléculas en estados electrónicos excitados bajos. Se obtiene además, que solamente los modos de vibración con números de onda por debajo de 900cm^{-1} , contribuyen significativamente a la energía interna a temperatura ambiente.

La mecánica estadística da la entropía molar de un gas ideal como la suma de las contribuciones traslacional, rotacional, vibracional y electrónica. La contribución traslacional depende solamente de la masa molar del gas. La contribución rotacional depende del número de simetría y de los momentos principales de inercia; los cuales se obtienen a partir de la geometría de las moléculas. La contribución vibracional, depende de las frecuencias vibracionales moleculares. La contribución electrónica depende de la degeneración del estado electrónico fundamental, y en pocos casos de los estados excitados³³.

2.7. Teoría del estado de transición

Esta teoría se formulo hacia los años de 1935, con la contribución de un grupo de científicos entre los que se encuentran Evans, Eyring, M.polanyi y Wigner.

La utilidad de la teoría del estado de transición (TET) no se limita a una sola fase, y ha resultado ser muy útil en reacciones en fase gaseosa y en disolución. En principio su aplicación no se encuentra restringida a reacciones bimoleculares, pero en la práctica, las reacciones estrictamente trimoleculares son muy raras.

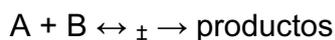
La TET tiene dos postulados:

- 1) Durante la reacción de A con B, en algún momento habrá una configuración de los átomos constituyentes tal que la especie formada

puede espontáneamente dar lugar a reacción, bien hacia productos, o hacia los reactivos, A y B.

2) Esta especie, que suele ser denominada estado de transición de la reacción, se supone en equilibrio con los reactivos.

Estos postulados pueden ser resumidos en la siguiente reacción:



Donde el estado de transición se representa por una doble cruz \ddagger .

El estado de transición se concibe como una especie totalmente inestable, cuya concentración será siempre despreciable respecto a la de A y B. De tal manera que la suposición de equilibrio puede hacerse sin necesidad de considerar la consiguiente disminución de las concentraciones de A y de B. En segundo lugar, el comportamiento del estado de transición difiere del complejo intermedio, en este permanece en equilibrio con los reactivos, independientemente de la velocidad a la que se van formando los productos de reacción.

Para la primer parte del equilibrio anterior, se puede expresar la constante de equilibrio siguiente:

$$K_{\ddagger} = [\ddagger] / [A][B]$$

La velocidad de la reacción, calculada como velocidad de la segunda etapa, cuya constante de velocidad de primer orden es:

$$(d[\text{producto}] / dt) = k_{\ddagger} [\ddagger] = k_{\ddagger} K_{\ddagger} [A][B]$$

La constante de equilibrio de la primera etapa puede expresarse también en función de la correspondiente variación de energía de Gibbs, ΔG^{\ddagger} .

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_\ddagger$$

Este parámetro, es conocido como energía de Gibbs de activación, y es la diferencia entre la energía de Gibbs estándar del estado de transición y la de los reactivos A y B:

$$\Delta G^\ominus = G^\ominus_{\ddagger} - G^\ominus_{A+B}$$

Por lo tanto, la constante de velocidad de segundo orden, que es la velocidad dividida por el producto de las concentraciones de A y B, está dada por:

$$k_2 = k_\ddagger \exp(-\Delta G^\ominus/RT)$$

Y puesto que $G = H - TS$, se puede expresar como:

$$k_2 = k_\ddagger \exp(\Delta S^\ominus/R) \exp(-\Delta H^\ominus/RT)$$

Si el movimiento a lo largo de la coordenada de reacción se trata como un movimiento traslacional, su velocidad media, dada por la teoría cinética es:

$$v = (k_b T / 2\pi m_\ddagger)^{1/2}$$

Donde m_\ddagger representa la masa efectiva moviéndose a lo largo de la coordenada de reacción. Considerando que el estado de transición tiene existencia a lo largo de una distancia finita de la coordenada de reacción (δ), la velocidad de paso por el estado de transición está dada por, v/δ .³⁵

Puesto que el movimiento a lo largo de la coordenada de reacción no se considera como un grado de libertad del estado de transición, se puede introducir la función de partición traslacional del estado de transición, q_\ddagger . Así se tiene:

$$\text{Constante de velocidad} = (v/\delta) * q_\ddagger = (k_b T / 2\pi m_\ddagger)^{1/2} * (1/\delta) * [(2\pi m_\ddagger k_b T)^{1/2} \delta] / h$$

$$\text{Constante de velocidad} = (k_b T / h)$$

2.8. Efecto túnel

El efecto túnel, denota la penetración de una partícula prohibida clásicamente o el paso de una partícula a través de una barrera de energía potencial, cuya altura es superior a la energía de la partícula. Entre menor sea el comportamiento clásico de la partícula, mayor será el efecto túnel que se presente.

El efecto túnel depende de:

- 1) El ancho de la barrera energética, cuando tiende a infinito el efecto túnel tiende a cero.
- 2) La altura de la barrera energética, cuando la altura tiende a infinito el efecto túnel tiende a cero.
- 3) La masa de la partícula, cuando la masa tiende a infinito el efecto túnel tiende a cero.

El factor de tunelaje (κ), está definido como el cociente entre la constante de velocidad mecánico-cuántica y la mecánico-clásica³²:

$$\kappa = K_{\text{cuántica}} / K_{\text{clásica}}$$

2.8.1. Corrección por tunelaje

La exactitud del cálculo del factor de tunelaje depende cantidad y calidad de la información que se tenga sobre la superficie de energía potencial. Si sólo se cuenta con los puntos estacionarios se puede utilizar el método de Wigner y Eckhart.

En este trabajo se utilizó la metodología de Eckhart, la cual necesita los cálculos ab-initio de los puntos estacionarios (reactivos, complejos de reacción, productos y estados de transición), por lo que no implica cálculos adicionales que los que se requieren para calcular la constante de velocidad por medio de la teoría del estado de transición.

En cualquier método para obtener la corrección de tunelaje es necesario conocer la forma de la barrera energía potencial. Una vez obtenida esta se inserta en la ecuación de Schrödinger que representa el movimiento de una partícula en una dimensión (en este caso la coordenada de reacción) Esta ecuación tiene la forma:

$$(d^2\psi/dx^2) + (8\pi^2\mu/h^2)[W - V(x)]\psi = 0$$

Donde $V(x)$ es la variación de energía potencial a los largo de la coordenada de reacción. La diferencia fundamental entre los métodos de túnel unidimensionales (que se basan en la solución de la ecuación anterior) está en la forma de calcular $V(x)$. Para el método de Eckart la barrera energética se expresa como:

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

Donde:

$$Y = e^{\frac{x-x_0}{\beta}}$$

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

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

$$C = \sum E_{reac}$$

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

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

E^* es la altura de la barrera incluyendo la corrección a cero Kelvin, E_{reac} es la energía a cero Kelvin de cada reactivo, ν^* es la frecuencia imaginaria del estado

de transición, μ es la masa reducida, A, B y β son parámetros, xo determina la ubicación del máximo en $V(x)$ a lo largo del eje x.

La solución de la ecuación de Schrödinger unidimensional usando esta barrera da como resultado:

$$\psi = a \exp(2\pi ix/\lambda')$$

Donde:

$$\lambda' = h/(2m[W - A])^{1/2}$$

Se puede calcular entonces la permeabilidad de la barrera $G(W)$, que no es más que la probabilidad de que una partícula con energía W pase la barrera $V(\max)$, como:

$$G(W) = 1 - \rho = \frac{\cosh [2\pi(\alpha + \beta)] - \cosh [2\pi(\alpha - \beta)]}{\cosh [2\pi(\alpha + \beta)] + \cosh [2\pi\delta]}$$

Donde:

$$\alpha = 1/\lambda, \beta = 1/\lambda', C = h^2/8ml^2, \delta = 1/2[(B - C)/C]^{1/2}$$

Conociendo $G(W)$ se puede calcular una constante velocidad cuántica que es proporcional a la constante de velocidad del sistema real según:

$$k_{\text{Cuan}} = \int_0^{\infty} (1/kT)G(W) \exp(-W/kT) dW$$

La constante de velocidad clásica correspondiente para un sistema con energía promedio E a la temperatura T es:

$$k_{\text{clas}} = \exp(E/kT)$$

Y el factor de tunelaje será entonces:

$$\kappa = \frac{k_{\text{cuant}}}{k_{\text{clas}}} = \exp(E/kT) \int_0^{\infty} (1/kT)G(W) \times \exp(-W/kT) dW$$

Que multiplicado por la constante de velocidad obtenida usando la teoría del estado de transición nos da la constante de velocidad corregida por tunelaje⁵⁴.

3. Metodología computacional

Inicialmente se modelaron los principales puntos estacionarios para cada canal de reacción, esto comprende reactivos, productos estados de transición y complejos de reacción. Esto se realizó por medio de una interfase visual llamada Gauss View 5.0.8, esta internase nos permite generar el diseño visual de estructuras moleculares e intermediarios de reacción, así como variar sus parámetros más importantes (ángulos, ángulos diedros, distancias de enlace, etc.). Para el diseño de los puntos estacionarios, es necesario contar con un conocimiento previo sobre fenómenos similares, y de intuición química.

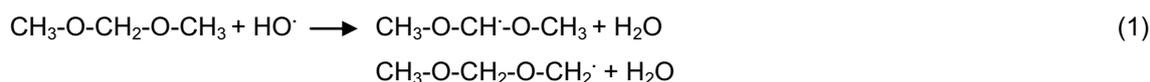
El siguiente paso consta de la optimización de geometrías para cada estructura modelada, esto se realizó por medio del paquete de programas Gaussian 03⁵³, utilizando la base de cálculo 6-311++g(d,p) y el funcional MPWB1K. Ya optimizada la geometría se realiza un cálculo de frecuencias para cada estructura optimizada, esto nos da el parámetro para encontrar cuál de los puntos estacionarios es un mínimo local o un estado de transición, los mínimos locales no tienen frecuencias imaginarias y en los estados de transición existe una sola frecuencia imaginaria. El programa también calcula varios parámetros termodinámicos de los puntos estacionarios, lo cual nos permite comparar las energías de dichos puntos, y finalmente descartar aquellas estructuras que no sean las de mayor estabilidad.

A partir de estos resultados se calcularon las constantes de velocidad de acuerdo a la teoría de estado de transición y el efecto del tunelaje con el método Eckhart, por medio del programa "Computational Science and Engineering".²⁵

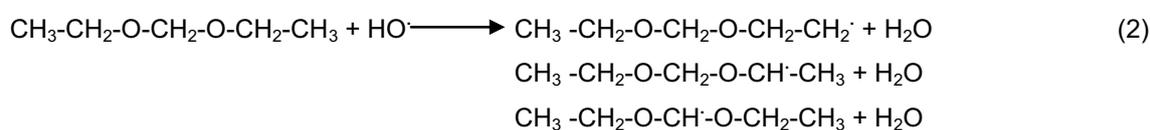
4. Resultados y discusión

Las reacciones estudiadas fueron:

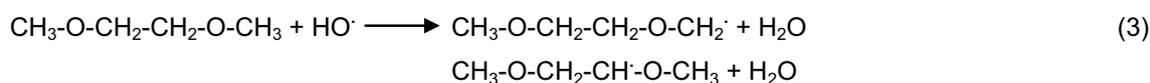
2,4-dioxa pentano



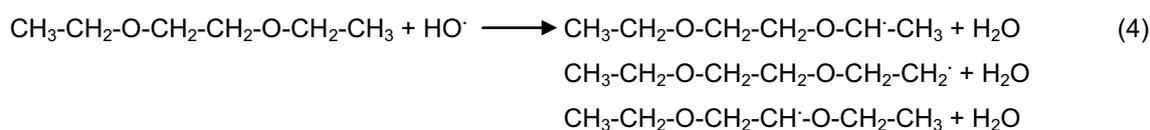
3,5- dioxa heptano



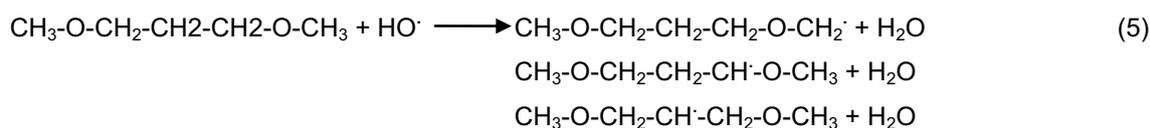
2,5-dioxa hexano



3,6-dioxa octano



2,6-dioxa heptano



4.1. Geometrías optimizadas para los distintos caminos de reacción

4.1.1. Abstracción de hidrógeno en el 2,4-dioxa pentano

Para el más simple de los diéteres analizados, el 2,4-dioxa pentano, el conformero del diéter libre que se tomó para el diseño de los subsecuentes intermediarios, fue el sinclinal con un ángulo diedro de 65 grados, que es aproximadamente 2 kcal más estable que el conformero simétrico.

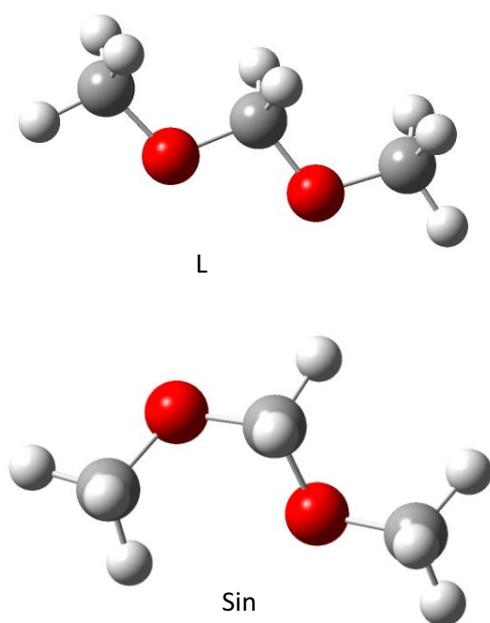


Figura 4. 1 Estructura optimizada para el conformero simétrico (L) y sinclinal (Sin) del 2,4-dioxa pentano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

Por otro lado, existen tres tipos de hidrógeno no equivalentes por simetría: en la posición 3 se encuentran 2 hidrógenos que pueden ser abstraídos de forma compleja, en la posición 1 y 5 existen 5 hidrógenos equivalentes para la abstracción directa y uno susceptible a la abstracción compleja, por lo que en total, habrá tres tipos de reacciones de abstracción sobre la molécula. A continuación se muestran las estructuras optimizadas de los puntos estacionarios, así como sus parámetros más importantes.

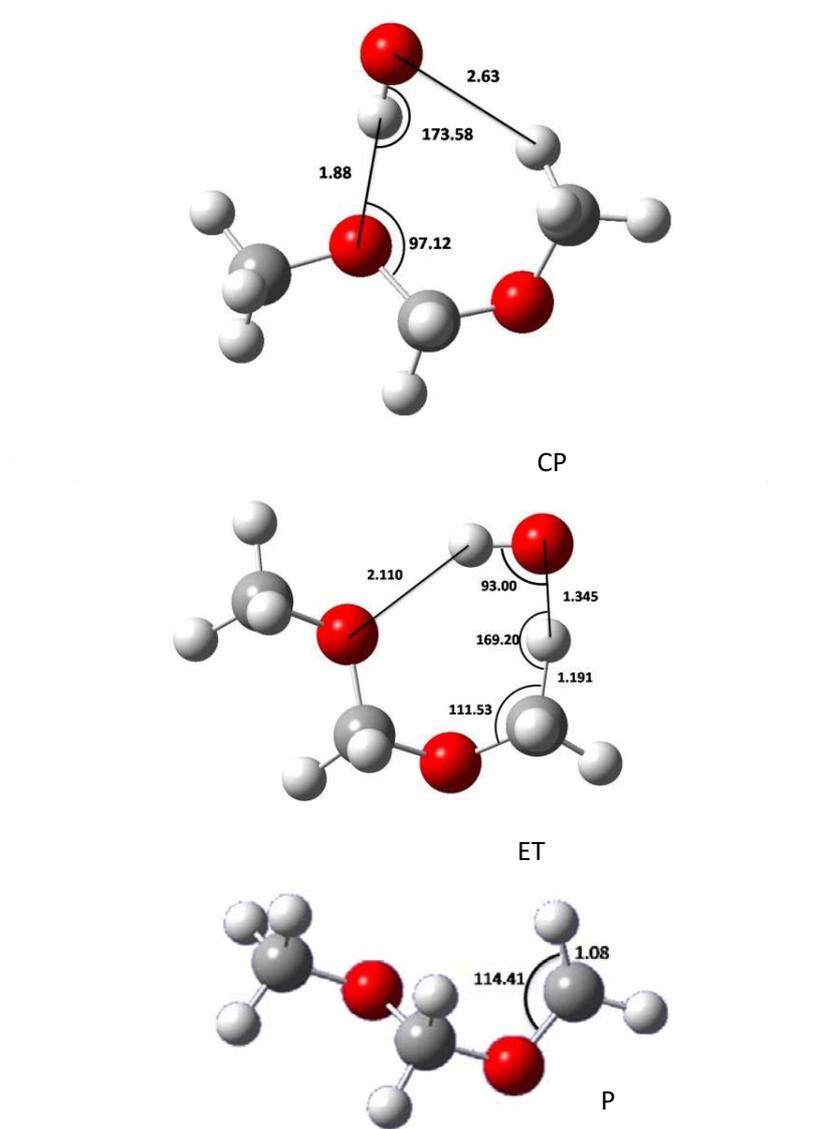


Figura 4. 2 Estructura optimizada del complejo de reacción (CP), estado de transición (ET) y producto (P), con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p), para la abstracción de hidrógeno compleja sobre los hidrógenos en posición 1 o 5.

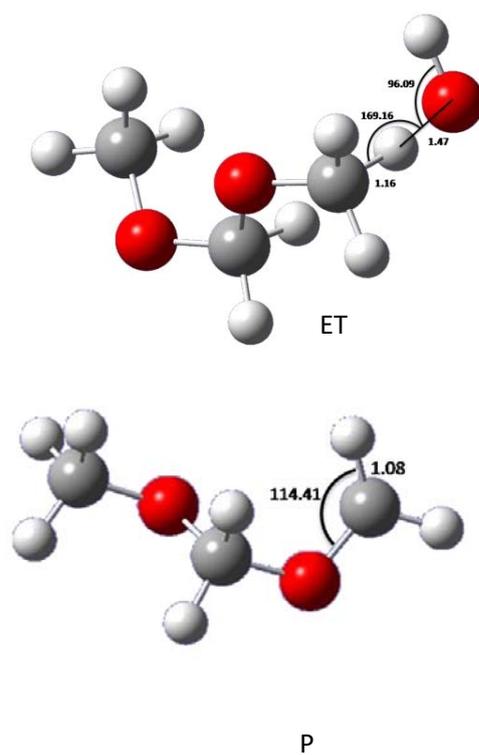


Figura 4.3. Estructura optimizada del estado de transición (ET) y producto (P), con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p), para la abstracción de hidrógeno directa sobre los hidrógenos en posición 1 o 5 .

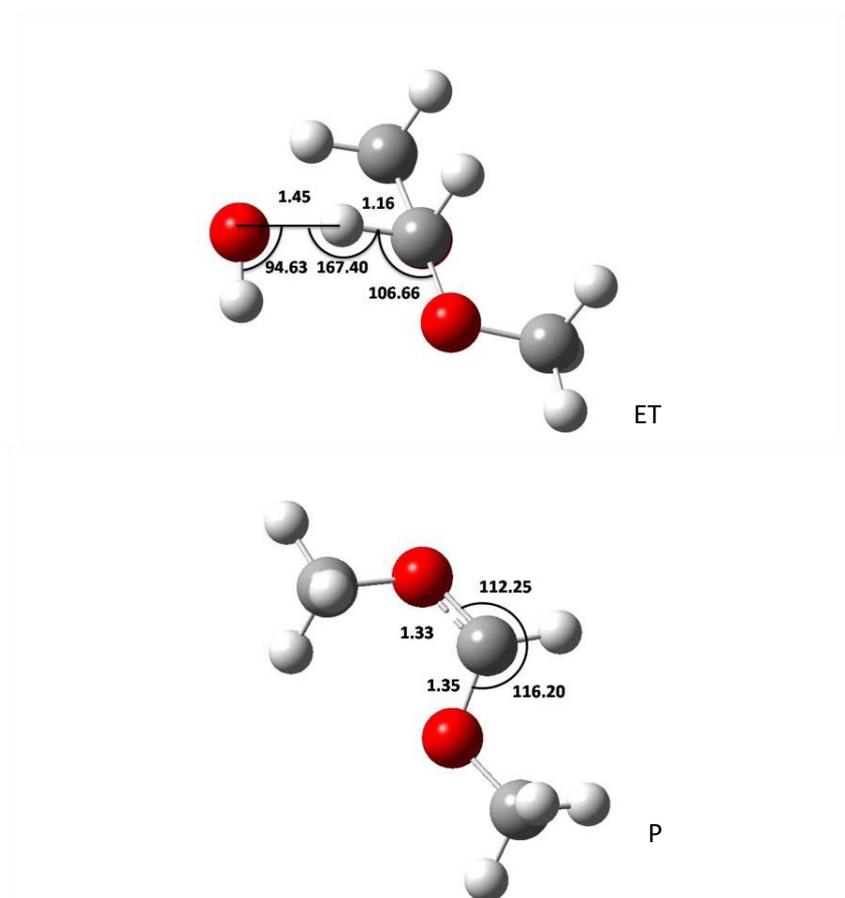


Figura 4.4. Estructura optimizada del estado de transición (ET) y producto (P), con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p), para la abstracción de hidrógeno directa sobre los hidrógenos en posición 3.

Como se muestra en las figuras 4.2 y 4.3, se encontraron dos canales de reacción para la abstracción de hidrógeno sobre los hidrógenos en posición 1 o 5, una compleja, que consiste en la interacción del hidrógeno del radical hidroxilo cargado positivamente con los electrones libres del oxígeno perteneciente al diéter. De esta forma se genera un complejo pre reactivo muy estable, lo que quiere decir que tiene una energía menor a la de los reactivos. A partir de este complejo se forma el estado de transición que finalmente dará lugar a los productos, que es un radical libre del 2,4-dioxa pentano con la ausencia de un hidrógeno en posición 1 o 5. Este producto es el mismo que se da para el canal de reacción donde la abstracción se lleva de manera directa, la diferencia se encuentra en que en ésta, no se forma el complejo pre reactivo y los reactivos pasan directamente al estado

de transición, en el cual el oxígeno del radical hidroxilo interactúa directamente con el hidrógeno que será abstraído.

Para los hidrógenos en posición 3, solo se encontró un canal de reacción directa. En la figura 4.4 se muestran la estructura optimizada del estado de transición y del radical libre que se obtiene como producto de dicha reacción.

Es importante notar que es imposible obtener un complejo prereactivo para la abstracción de los hidrógenos en posición 3, ya que en la geometría del conformero se puede notar que los hidrógenos en estas posiciones se encuentran anticlinales al los oxígenos etéreos, lo cual no permite que el hidrógeno del radical hidroxilo interactúe con alguno de los oxígenos de la molécula cuando éste ataca a estas posiciones.

4.1.2. Abstracción de hidrógeno en el 3,5-dioxa heptano

Para el 3,5- dioxa heptano, el conformero del diéter libre que se tomó para el diseño de los subsecuentes intermediarios, fue el sinclinal con un ángulo diedro de 71 grados.

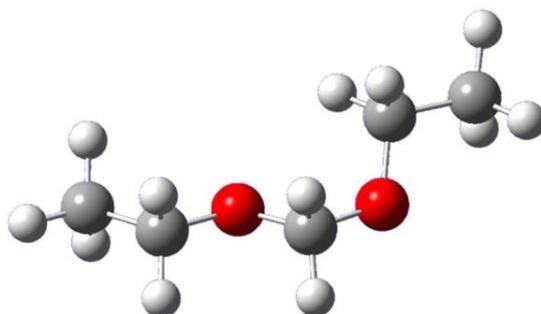


Figura 4.5. Estructura optimizada para el conformero sinclinal del 3,5- dioxa heptano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

En este diéter existen tres tipos de posiciones. Los hidrógenos que ocupan la posición 4 son abstraídos de forma directa y son equivalentes, para los de las posiciones 2 o 6, tres son equivalentes para la abstracción directa y uno para la compleja, y por último los de las posiciones 1 o 7, cuatro son abstraídos de forma compleja y solo dos de forma directa por lo que hipotéticamente existen cinco tipos

de abstracción (tres directas y tres complejas). A continuación se presentan las geometrías optimizadas de los intermediarios de reacción, así como sus parámetros más importantes.

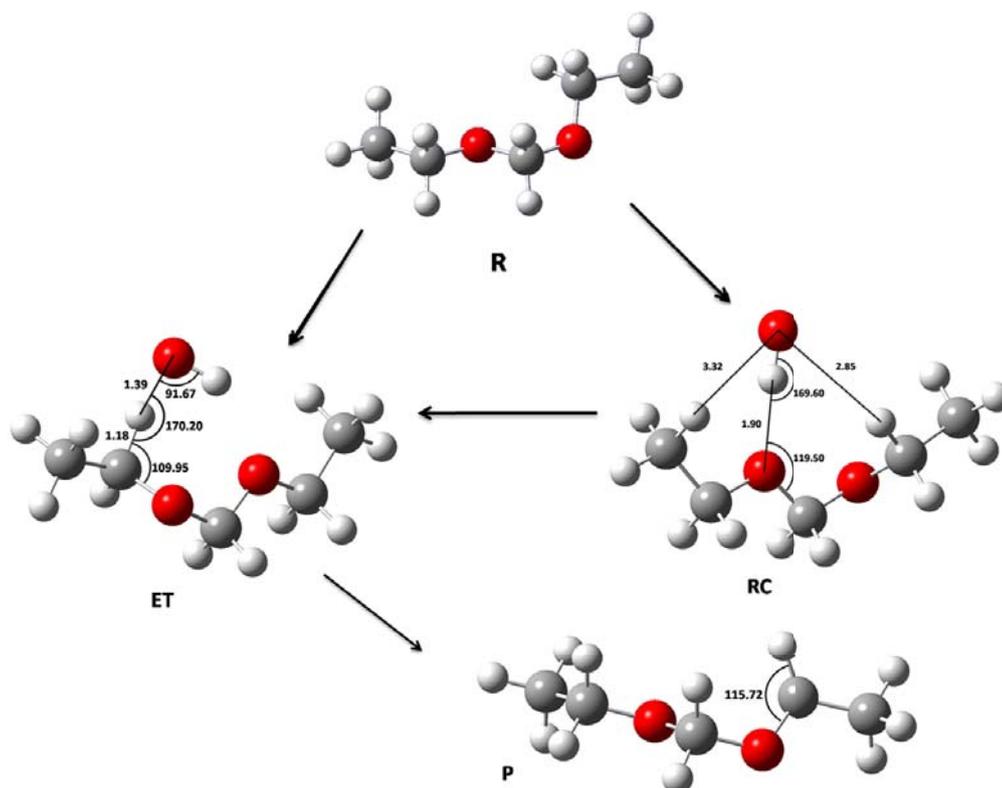


Figura 4.6. Estructura optimizada de reactivo (R), estado de transición (ET), complejo de reacción (RC), y producto (P), para la abstracción compleja y directa por el radical hidroxilo de los hidrógenos en posición 2 o 6 del 3,5- dioxa heptano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

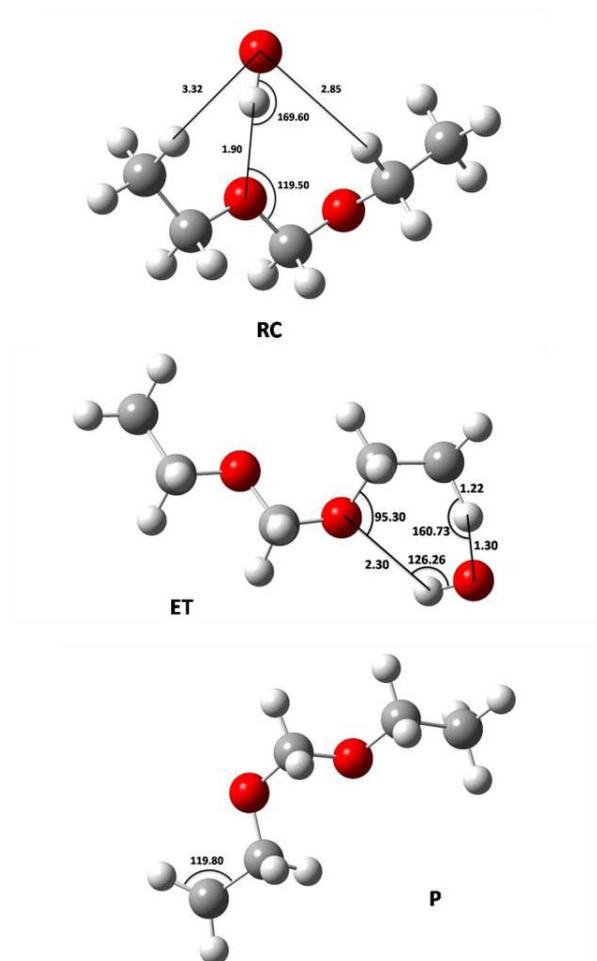


Figura 4.7. Estructura optimizada de estado de transición (ET), complejo de reacción (RC), y producto (P), para la abstracción compleja de los hidrógenos en posición 1 o 7 del 3,5- dioxahexano, por el radical hidroxilo, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

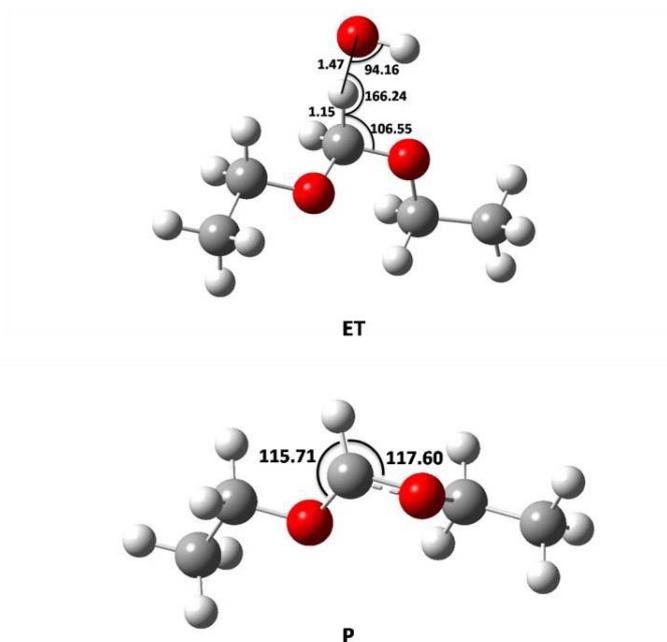


Figura 4.8. Estructura optimizada de estado de transición (ET), y producto (P), para la abstracción directa de los hidrógenos en la posición 4 del 3,5- dioxo heptano, por el radical hidroxilo, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

Se puede notar que para las abstracciones complejas de los hidrógenos en la posición 1, 2, 6 y 7 existe el mismo complejo de reacción, el cual tiene energía menor que los reactivos, esto debido a la interacción que se da entre el hidrógeno del radical hidroxilo cargado positivamente y los pares no enlazantes del oxígeno perteneciente al diéter. De esta misma forma en los distintos estados de transición se encuentra la interacción del hidrógeno del radical hidroxilo con algún oxígeno etéreo, mientras simultáneamente el oxígeno del radical hidroxilo abstrae al hidrógeno correspondiente, para formar como producto una molécula de agua y el radical correspondiente.

4.1.3. Abstracción de hidrógeno en el 2,5-dioxo hexano.

Para el 2,5-dioxo hexano, se compararon los confórmeros del diéter libre sinclinal y lineal, de los cuales el lineal resultó más estable por 0.45 kcal/mol respecto a su confórmero sinclinal, por lo que aun cuando la diferencia con el segundo es

relativamente pequeña se tomó al lineal para el diseño de los subsecuentes intermediarios de reacción.

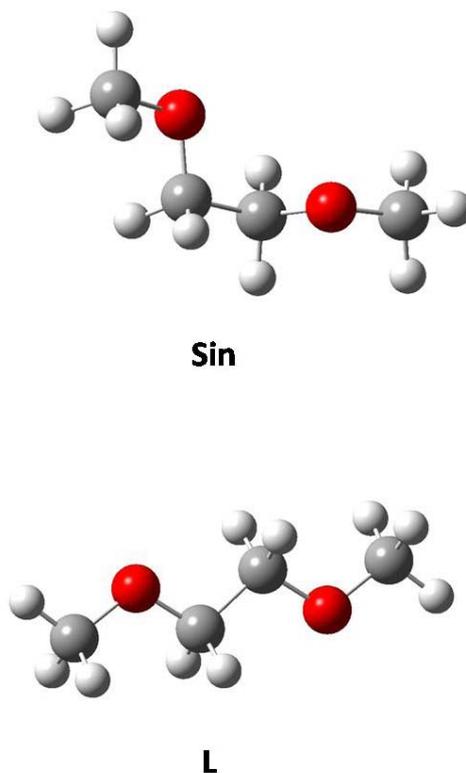


Figura 4.9. Estructura optimizada para los conformeros lineal (L), y sinclinal (Sin) del 2,5-dioxa hexano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

Las abstracciones de hidrógeno sobre el 2,5-dioxa hexano son similares, en lo que respecta a las que ocurren en los grupos metilo del 2,4-dioxa pentano, pero a diferencia del anterior existen mayor número de posiciones entre los oxígenos etéreos, lo cual permite que la geometría de interacción de los reactivos tome una conformación tal, que se produzca un nuevo complejo de reacción de menor energía que los reactivos, y que a la vez favorece la abstracción de uno de los cuatro hidrógenos centrales, que son equivalentes. A continuación se muestran las geometrías optimizadas y los parámetros más importantes de los intermediarios de reacción para la abstracción de los hidrógenos en posición 3 y 4 del 2,5-dioxa hexano.

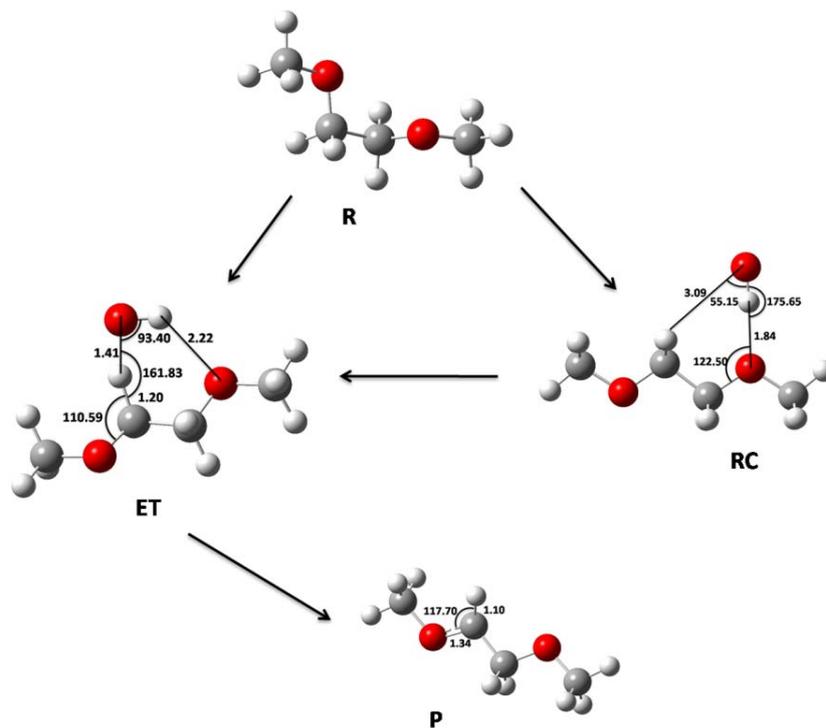


Figura 4.10. Estructura optimizada de reactivo (R), estado de transición (ET), complejo de reacción (RC), y producto (P), para la abstracción compleja y directa por el radical hidroxilo de los hidrógenos en posición 3 o 4 del 2,5-dioxa hexano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

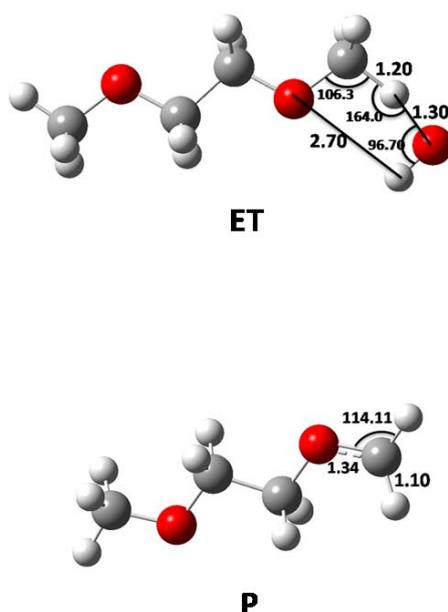


Figura 4.11. Estructura optimizada del estado de transición (ET) y producto (P), para la abstracción directa por el radical hidroxilo de los hidrógenos en posición 1 o 6 del 2,5-dioxa hexano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

De nuevo, se puede ver que para la abstracción de los hidrógenos en posición 1 o 6 se presentan dos hidrógenos equivalentes para la abstracción compleja y cuatro para la directa, si se observa el complejo de reacción, se puede observar que el radical hidroxilo se encuentra a una distancia semejante de dos hidrógenos en la posición 1 o 6, así como de las posiciones 3 y 4, lo cual hace posible que a partir del mismo complejo de reacción se forme el estado de transición en una u otra posición. Como se verá más adelante, para las posiciones 1 y 6, la energía de la barrera para la abstracción directa y compleja, son aproximadamente iguales, aunado al número de hidrógenos equivalentes donde se presentan, y al efecto túnel, tiene como resultado que las constantes de velocidad sean también muy parecidas.

4.1.4. Abstracción de hidrógeno en el 3,6-dioxa octano

Para el 3,6-dioxa octano, se compararon los confórmeros del diéter libre sinclinal y lineal, de los cuales el lineal resultó ser más estable por 0.45 kcal/mol respecto a su confórmero sinclinal, por lo que aun cuando la diferencia con el segundo es

relativamente pequeña se tomó al lineal para el diseño de los subsecuentes intermediarios de reacción.

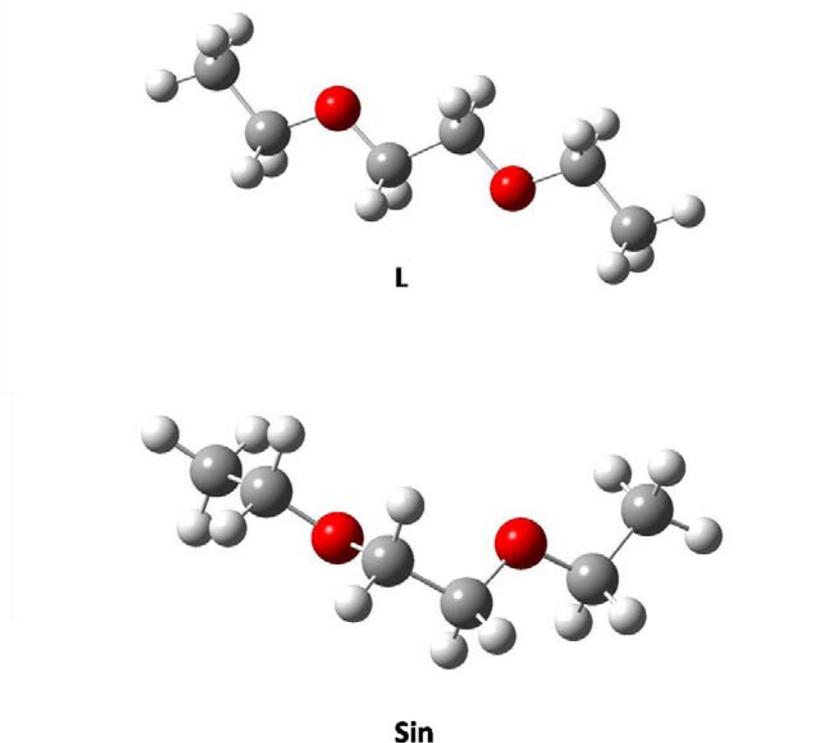


Figura 4.12. Estructura optimizada para los conformeros lineal (L) y sinclinal (Sin) del 3,6-dioxa octano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

Al igual que para el diéter anterior, se encontró que para los hidrógenos centrales que son equivalentes, y que ahora les corresponden las posiciones 4 y 5, se lleva a cabo la abstracción compleja, la diferencia radica en el aumento de un metileno sobre las cadenas laterales, los cuales ocupan las posiciones 2 y 7 y por su posición relativa a los oxígenos etéreos solo se puede dar la abstracción directa. Otra de las diferencias con el diéter anterior, es que para las abstracciones complejas no se comparte el mismo complejo de reacción. A continuación se muestran las geometrías optimizadas y los parámetros más importantes de los intermediarios de reacción para la abstracción de hidrógeno en el 3,6-dioxa octano.

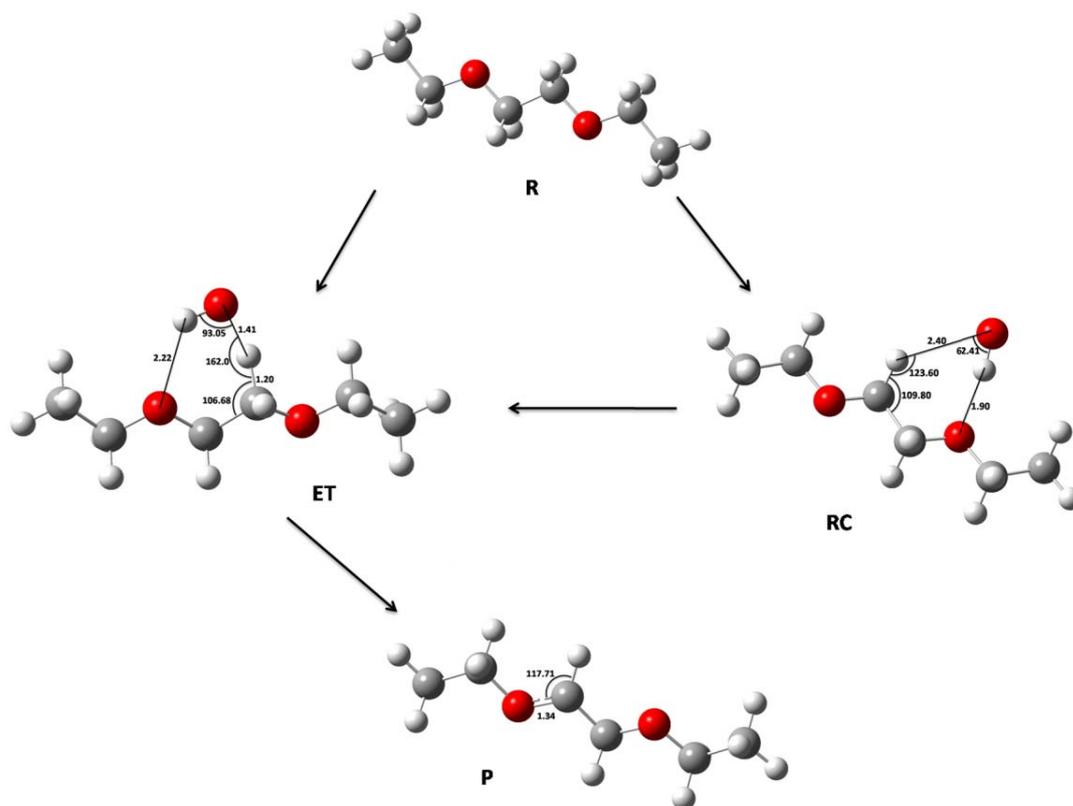


Figura 4.13. Estructura optimizada de reactivo (R), estado de transición (ET), complejo de reacción (RC), y producto (P), para la abstracción compleja y directa por el radical hidroxilo de los hidrógenos en posición 4 o 5 del 3,6-dioxa octano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

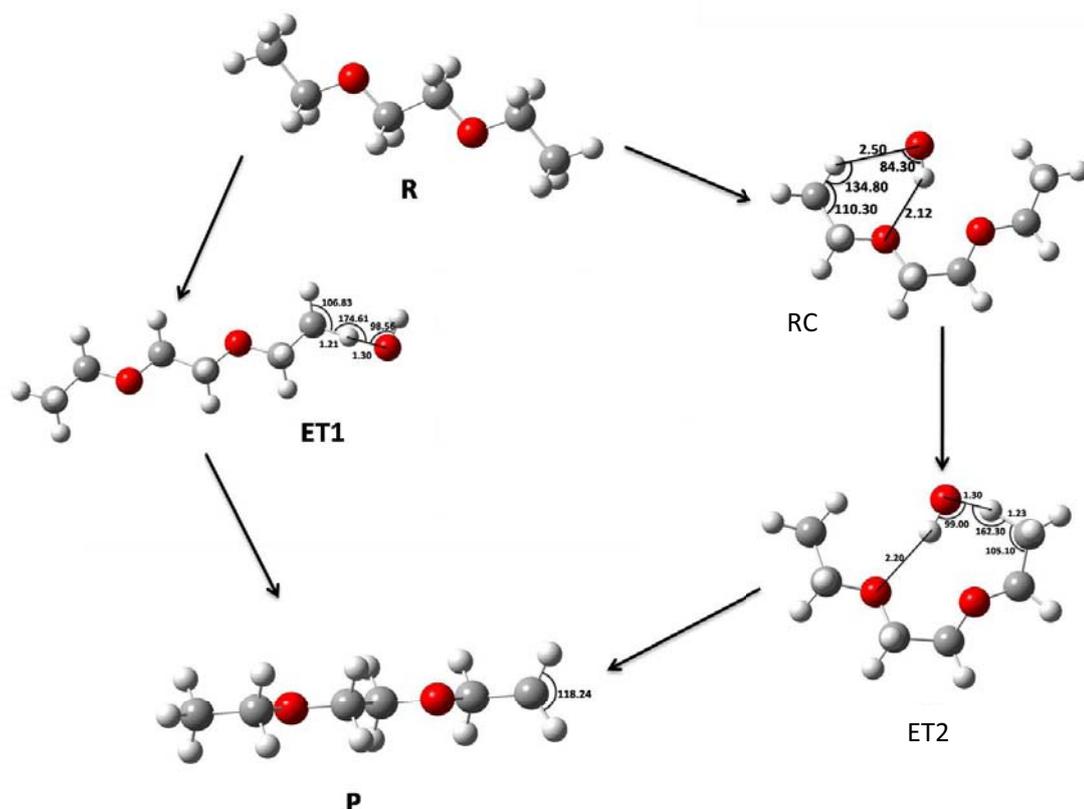


Figura 4.14. Estructura optimizada de reactivo (R), estados de transición (ET1 y ET2), complejo de reacción (RC), y producto (P), para la abstracción compleja y directa por el radical hidroxilo de los hidrógenos en posición 1 u 8 del 3,6-dioxa octano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

En este caso, se puede apreciar que para la abstracción compleja, que se lleva a cabo en la posición 1 y 8, el estado de transición difiere del correspondiente a la abstracción compleja en 4 y 5, esta diferencia se da cuando el 3,6-dioxa octano toma una conformación tipo cis, lo cual tiene como resultado favorecer la interacción entre el hidrógeno del radical hidroxilo y el oxígeno etéreo, formándose así, el complejo de reacción que después dará lugar al estado de transición que se encuentra ilustrado en la figura 4.12 como ET2.

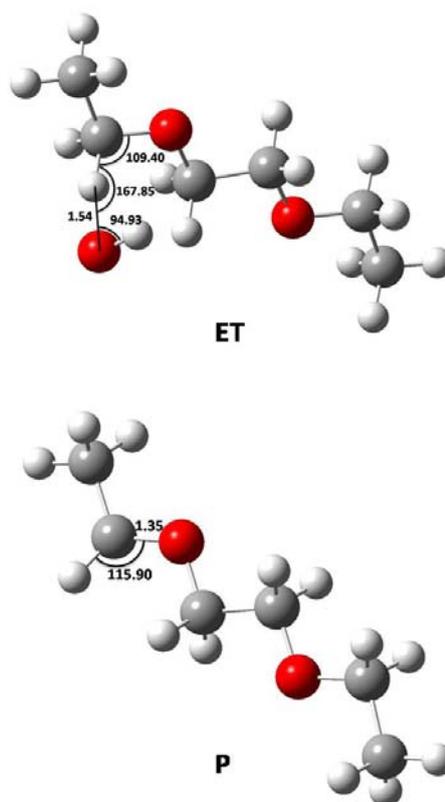


Figura 4.15. Estructura optimizada del estado de transición (ET) y producto(P), para la abstracción directa por el radical hidroxilo de los hidrógenos en posición 2 o 7 del 3,6-dioxa octano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

4.1.5. Abstracción de hidrógeno en el 2,6-dioxa heptano

Para el 2,6-dioxa heptano, el conformero del diéter libre que se tomó para el diseño de los subsecuentes intermediarios, fue el sinclinal con un ángulo diedro de 60, el cual es menor en energía respecto al cis en 1.76 kcal, y respecto al lineal en 0.69 kcal. A continuación se presentan las geometrías optimizadas de los conformeros del 2,6-dioxa heptano.

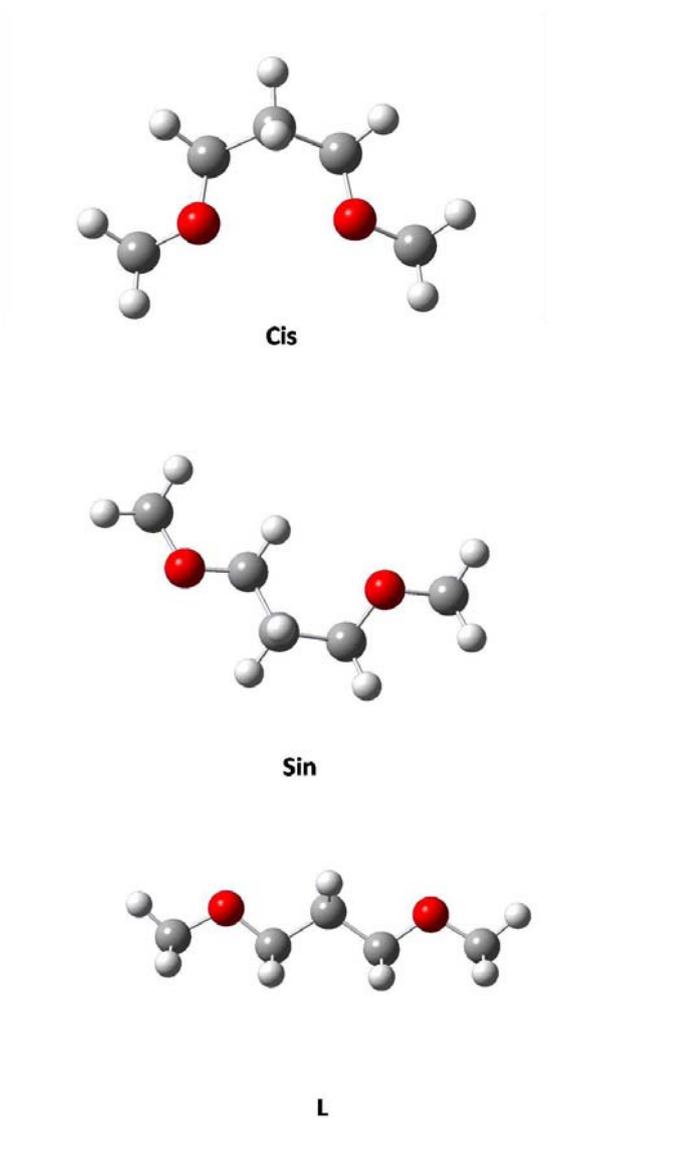


Figura 4.16. Estructura optimizada para los conformeros lineal (L), sinclinal (Sin), y cis (Cis) del 2,6-dioxa heptano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

Para este diéter se encontró que la abstracción en posición 4 se da de forma compleja para los dos hidrógenos, para las posiciones 3 y 5 existe un hidrógeno que es abstraído de forma compleja, mientras los tres restantes son equivalentes para la abstracción directa, por último en las posiciones 1 y 7 se encontró un hidrógeno que es abstraído de forma compleja y tres hidrógenos equivalentes que son abstraídos directamente. A continuación se muestran las geometrías

optimizadas y los parámetros más importantes de los intermediarios de reacción de las distintas rutas de abstracción de hidrógeno en el 2,6-dioxa heptano.

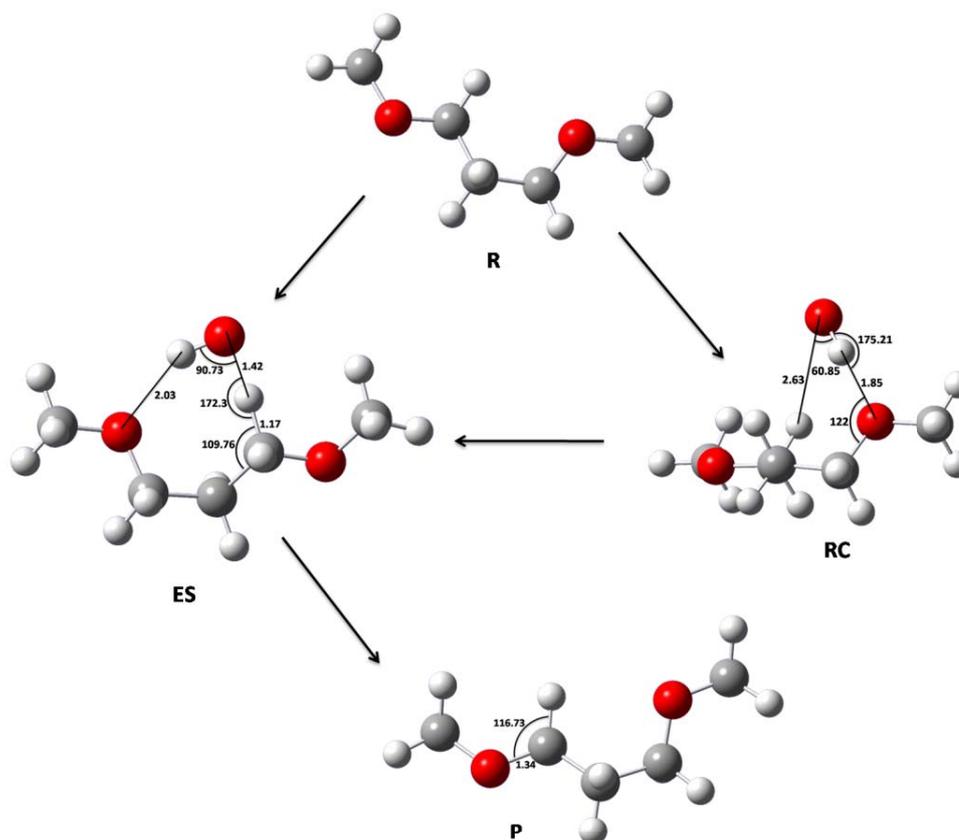


Figura 4.17. Estructura optimizada de reactivo (R), estado de transición (ET), complejo de reacción (RC) y producto(P), para la abstracción directa y compleja por el radical hidroxilo de los hidrógenos en posición 3 o 5 del 2,6-dioxa heptano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

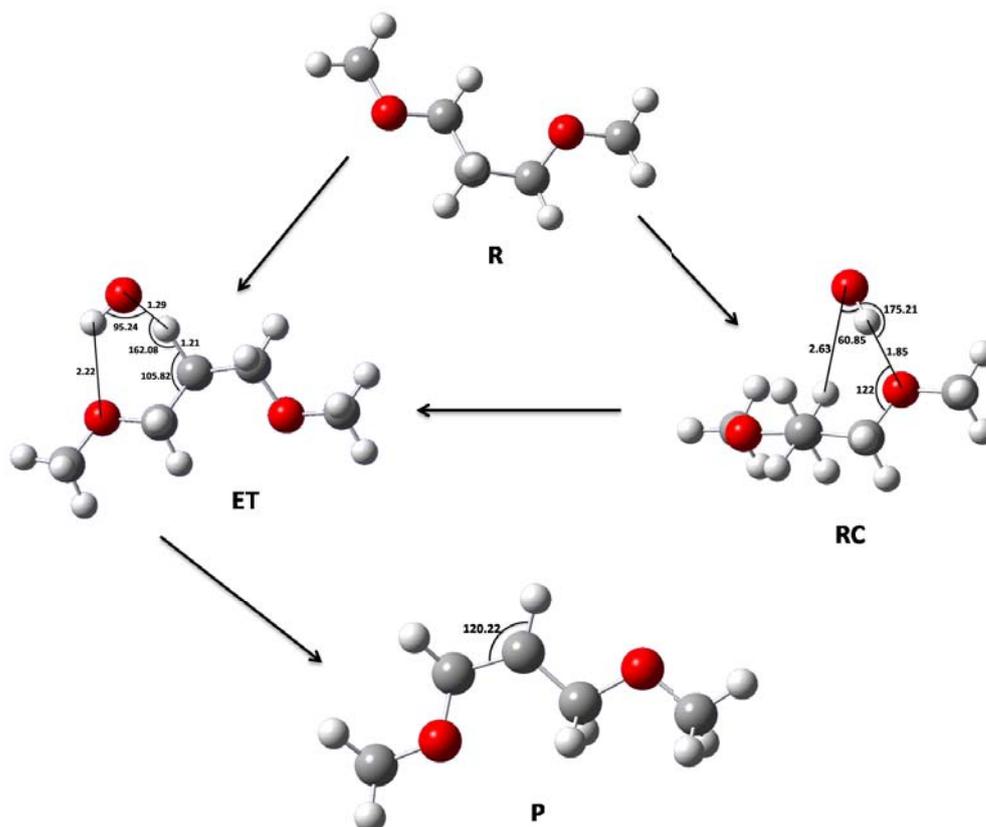


Figura 4.18. Estructura optimizada de reactivo (R), estado de transición (ET), complejo de reacción (RC) y producto(P), para la abstracción directa y compleja por el radical hidroxilo del hidrógeno en la posición 4 del 2,6-dioxa heptano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

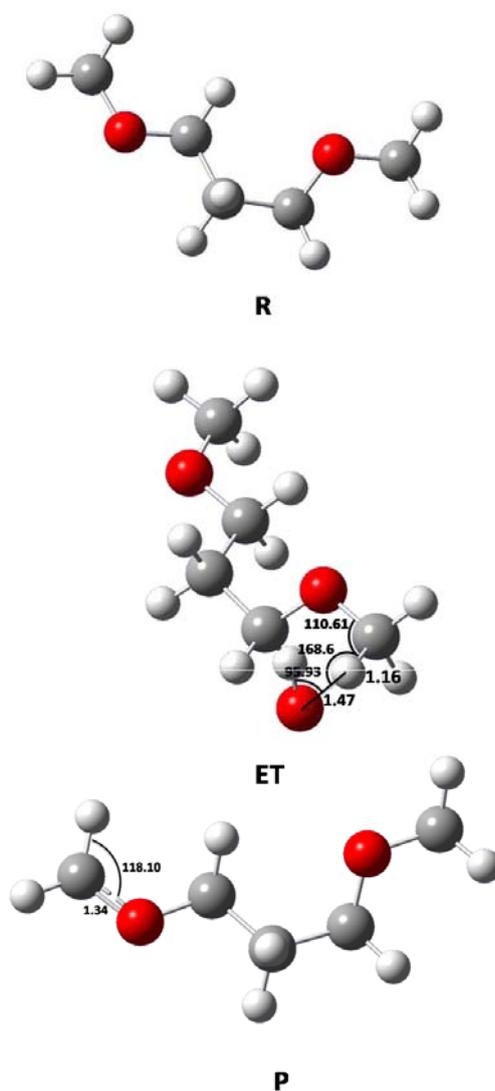


Figura 4.19. Estructura optimizada de reactivo (R), estado de transición (ET) y producto(P), para la abstracción directa por el radical hidroxilo de los hidrógenos en posición 1 o 7 del 2,6-dioxa heptano, con el nivel MPWB1K/6-311++g(d,p).

Aquí se puede observar que tanto para la abstracción de hidrógenos que se da a tres o cuatro enlaces de distancia respecto a uno de los átomos de oxígeno etéreos, el complejo de reacción se encuentra energéticamente favorecida por la interacción electrostática del hidrógeno del radical hidroxilo con los pares de electrones libres del uno de los oxígenos del diéter, aunado a la formación de un anillo de vida corta con 6 o 7 miembros respectivamente. Por otro lado, se mantiene que cuando el hidrógeno que será abstraído se encuentra a dos o a más

de cuatro enlaces de distancia de uno de los oxígenos del diéter no se presente esta interacción, y por lo tanto tampoco la formación un anillo, siendo así, que la estabilidad del complejo de reacción sea menor.

4.2. Diferencias de energía

Los cálculos realizados por medio de la método MPWB1K y la base 6-311++g(d,p), usando el programa Gaussian 03, nos dan como resultado, cuatro parámetros termodinámicos para cada uno de los intermediarios analizados, estos parámetros son: energía libre de Gibbs, entalpía, energía interna (las tres anteriores a 298 K) y energía a cero Kelvin.

Con el propósito de analizar la relación que existe entre los distintos intermediarios de reacción, se realizaron gráficos, llamados perfiles de reacción, donde se muestran las energías relativas de cada intermediario. Esto se logra al restarle la suma de las energías de los reactivos, a la energía correspondiente a cada una de las moléculas en cuestión. Siendo así, que la energía relativa de los reactivos es igual a cero, y las energías de las demás moléculas quedan en referencia a los reactivos.

4.2.1. Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el 2,4-dioxa pentano.

Para la abstracción de hidrógeno en el 2,4-dioxa pentano, se tienen los siguientes gráficos, donde se muestran las diferencias entre los cuatro tipos de energía obtenidos para los principales tipos de abstracción.

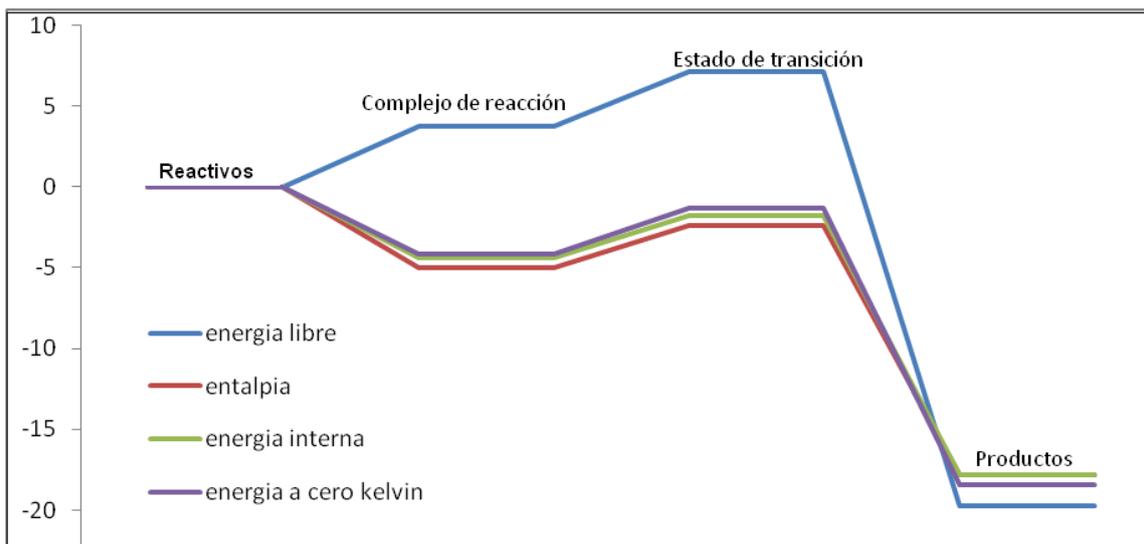


Gráfico 1. Perfil de reacción para la abstracción de hidrógeno compleja, en la posición 1 o 5 del 2,4-dioxa pentano, por el radical hidroxilo (en Kcal/mol).

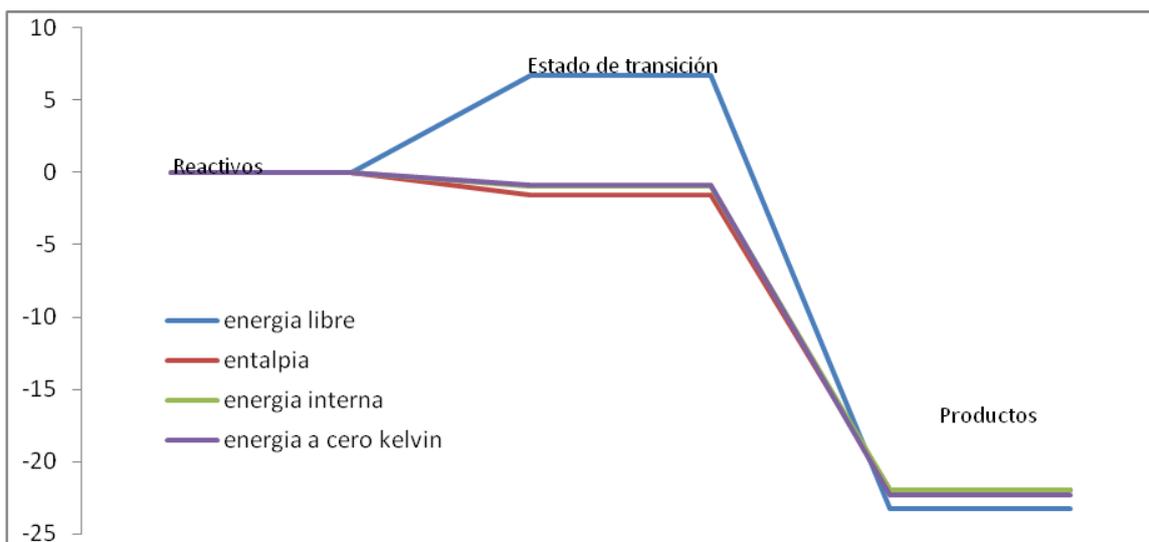


Gráfico 2. Perfil de reacción para la abstracción de hidrógeno directa, en la posición 3, del 2,4-dioxa pentano, por el radical hidroxilo (en Kcal/mol).

Tabla 1. Diferencias de energía para las reacciones totales y las barreras energéticas, para las abstracciones de hidrógeno en el 2,4-dioxa pentano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Variación de energía	en 1 o 5	en 3
ΔE	-18.41	-22.35
ΔU	-17.82	-21.97
ΔH	-17.82	-21.97
ΔG	-19.72	-23.28
Variación de energía en la barrera	en 1 o 5	en 3
ΔE^\ddagger	-1.31	-0.89
ΔU^\ddagger	-1.78	-0.93
ΔH^\ddagger	-2.38	-1.52
ΔG^\ddagger	7.14	6.72

Se puede observar que todas las reacciones analizadas son exotérmicas y exergónicas. También se observa que solo para la energía libre de Gibbs, el valor de energía del estado de transición y del complejo de reacción, difieren considerablemente, esto es debido a factores entrópicos.

La energía de los estados de transición de ambas reacciones, no difiere considerablemente (aproximadamente media kcal/mol), sin embargo, la reacción de abstracción directa sobre la posición 3 esta favorecida, por tener una barrera menor, lo cual es consecuencia de la estabilidad del producto, el cual es un radical secundario que se encuentra estabilizado por la carga de los dos oxígenos etéreos directamente enlazados. El perfil de reacción que corresponde a la abstracción directa en posición 1 y 5, no se muestra, ya que tiene una barrera energética igual a la abstracción compleja sobre estas mismas posiciones, las diferencias entre estas dos abstracciones se verán en la constante de velocidad, donde el efecto túnel y el número de hidrógenos degenerados afectan directamente en su valor.

4.2.2. Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el 3,5-dioxa heptano

Ya que la energía interna, la entropía, y la energía a cero Kelvin toman valores muy cercanos en este tipo de reacciones, y con el propósito de explicar el comportamiento de cada reacción, es suficiente y de uso común considerar solamente la energía libre de Gibbs y la energía a cero Kelvin, por lo que así se hará para las siguientes reacciones.

Para la abstracción de hidrógeno en el 3,5- dioxa heptano, se tienen los siguientes gráficos, donde se muestran la energía a cero Kelvin y la energía libre de Gibbs, para las abstracciones con menor barrera energética en cada posición.

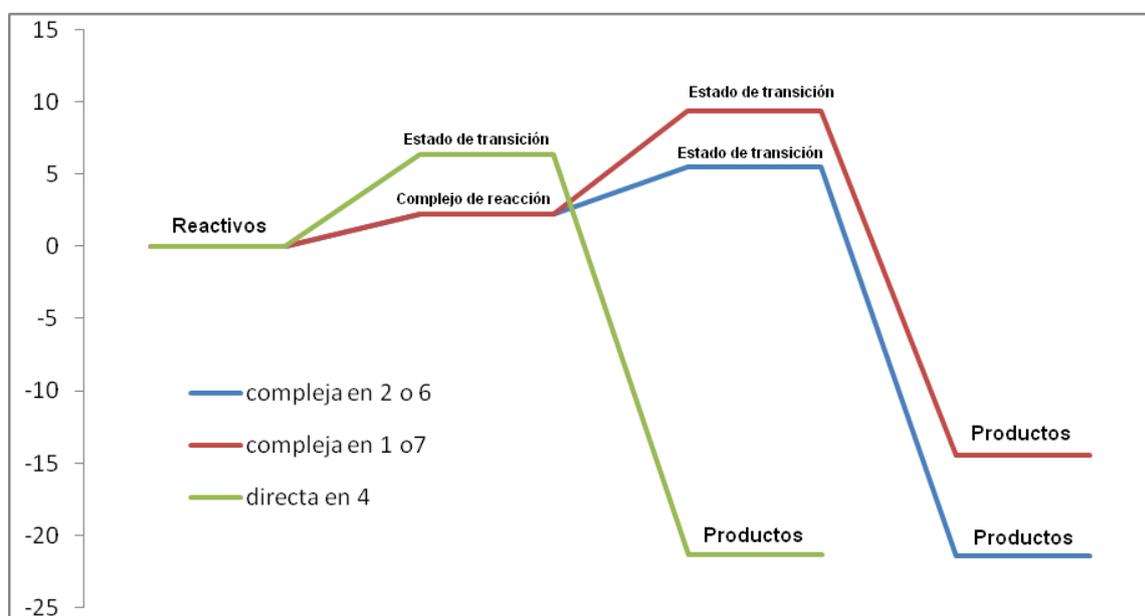


Gráfico 3. Energía libre de Gibbs. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno complejas y directa del 3,5-dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

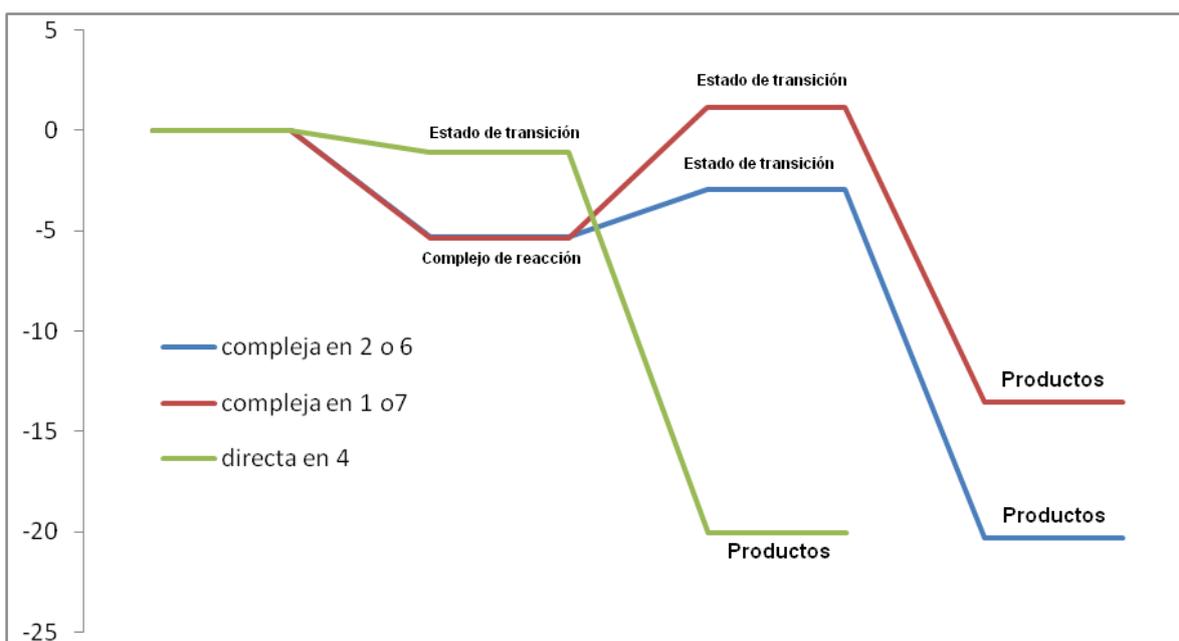


Gráfico 4. Energía a cero Kelvin. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno complejas y directa del 3,5- dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Tabla 2. Diferencias de energía para las reacciones y en las barreras energéticas, para las abstracciones de hidrógeno en el 3,5-dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Variación de energía	en 2 o 6	en 4	en 1 o 7
ΔE	-20.32	-20.04	-13.51
ΔG	-21.44	-21.30	-14.43
Variación de energía en la barrera		en 4	en 1 o 7
ΔE^\ddagger	-2.94	-1.08	1.16
ΔG^\ddagger	5.50	6.41	9.41

Se puede notar, que el comportamiento de este diéter es muy similar al anterior, ya que la diferencia entre las barreras energéticas entre la reacciones que se dan en las posiciones 2 y 6 respecto a la que se da en 4, es de aproximadamente de una Kcal/mol. Ahora, la diferencia entre productos es despreciable. Esto puede deberse al aumento de un grupo metilo en cada una de las cadenas laterales, de

esta manera las posiciones 2, 6 y 4 producen radicales secundarios, y tendrán una estabilidad muy similar, y por lo tanto también su energía será similar. Por último la reacción que se lleva a cabo en la posición 1 y 7, cuenta con un estado de transición de energía más alta, haciendo que su barrera sea más grade, esto aunado a la menor estabilidad de su producto, la vuelve la reacción que menos contribuye de las tres.

4.2.3. Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el 2,5-dioxa hexano

Para la abstracción de hidrógeno en el 2,5-dioxa hexano, se tienen los siguientes gráficos, donde se muestran la energía a cero Kelvin y la energía libre de Gibbs, para las abstracciones con menor barrera energética en cada posición.

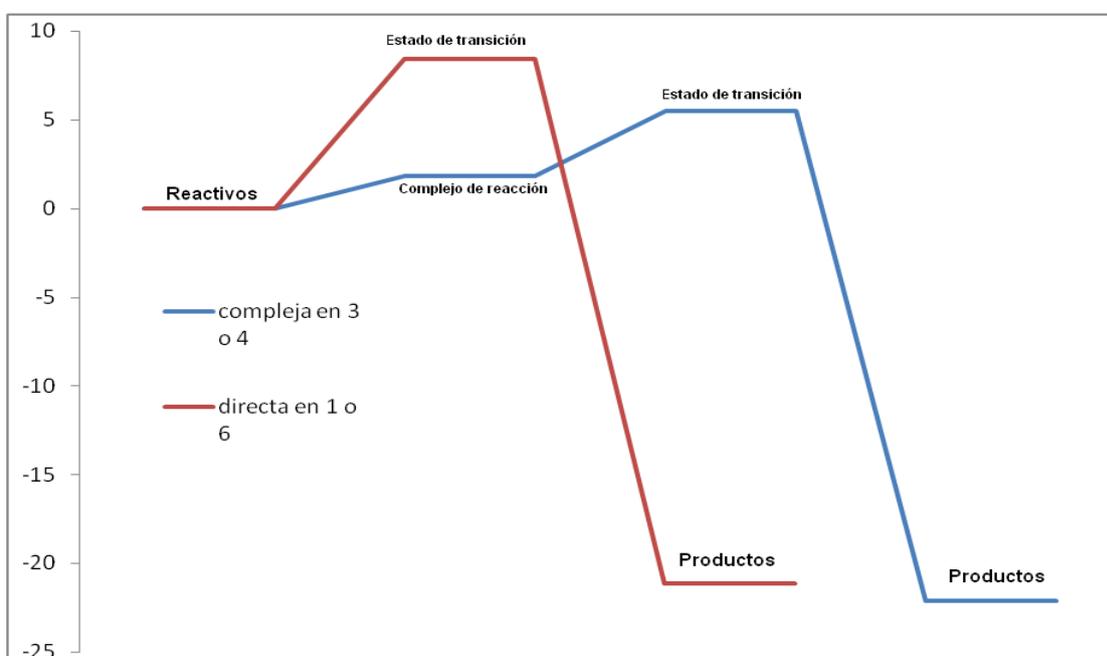


Gráfico 5. Energía libre de Gibbs. Perfil de reacción para la abstracción de hidrógeno compleja y directa del 2,5-dioxa hexano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

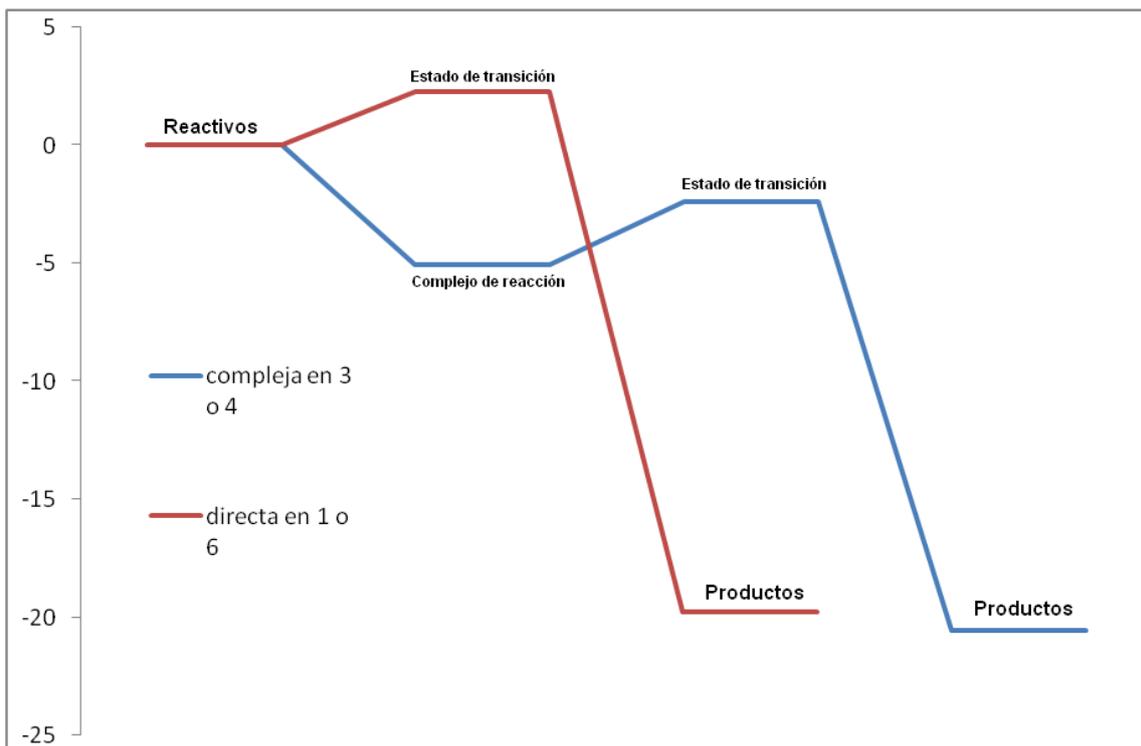


Gráfico 6. Energía a cero Kelvin. Perfil de reacción para la abstracción de hidrógeno compleja y directa del 2,5-dioxa hexano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Tabla 3. Diferencias de energía para las reacciones y en las barreras energéticas, para las abstracciones de hidrógeno en el 2,5-dioxa hexano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Variación de energía	en 3 o 4	en 1 o 6
ΔE	-20.54	-19.78
ΔG	-22.12	-21.13
Variación de energía en la barrera	en 3 o 4	en 1 o 6
ΔE^\ddagger	-2.40	0.41
ΔG^\ddagger	5.51	7.55

Como ya se mencionó anteriormente, en la posición 1 y 6 se tienen dos tipos de hidrógenos, sin embargo en la tabla y gráficos solo se muestra la abstracción directa, ya que la compleja tiene una barrera energética mayor en 0.86 Kcal/mol,

por lo que, como se verá después, su constante de velocidad sería cuatro veces menor, sin contar factores como las posiciones degeneradas o el efecto túnel. Para la abstracción directa, se encontró una barrera energética 3 Kcal/mol mayor a la correspondiente de la abstracción compleja en las posiciones 3 y 4, esto puede deberse a que el estado de transición de la segunda, se encuentra estabilizado por la interacción que existe entre el hidrógeno del radical, y uno de los oxígenos del 2,5-dioxa hexano. Además el radical libre, producto de la abstracción en 3 y 4 es de menor energía, por la estabilización por resonancia que se da entre los dos carbonos centrales equivalentes.

4.2.4. Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el 3,6-dioxa octano.

Para la abstracción de hidrógeno en el 3,6-dioxa octano, se tienen los siguientes gráficos, donde se muestran la energía a cero Kelvin y la energía libre de Gibbs, para las abstracciones con menor barrera energética en cada posición.

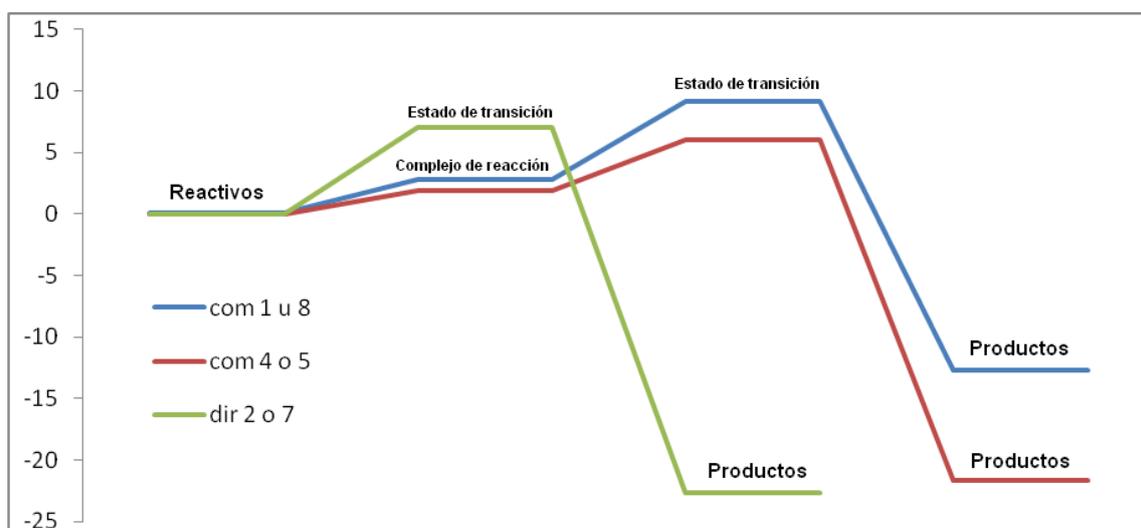


Gráfico 7. Energía libre de Gibbs. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno complejas y directa del 3,6-dioxa octano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

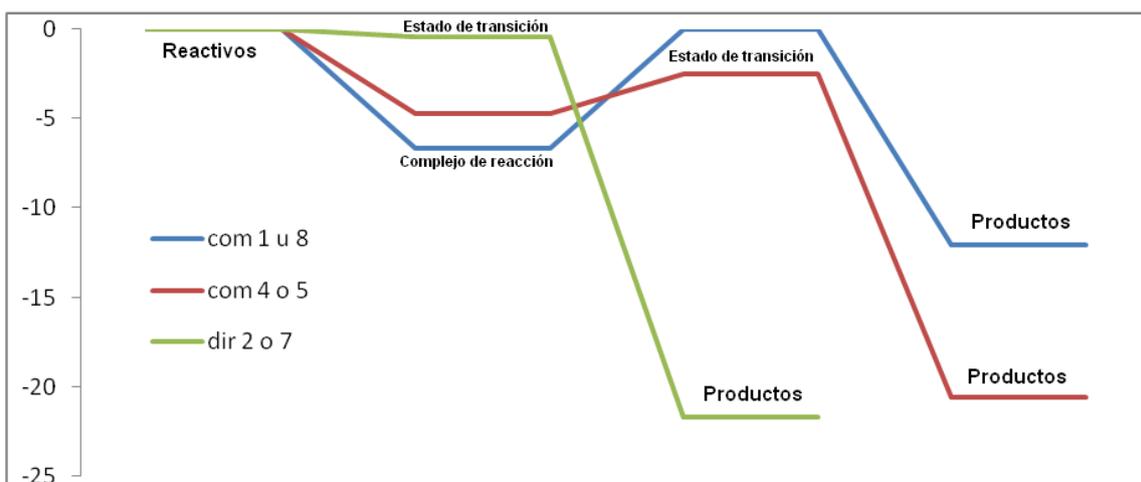


Gráfico 8. Energía a cero Kelvin. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno complejas y directa del 3,6-dioxa octano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Tabla 4. Diferencias de energía para las reacciones y en las barreras energéticas, para las abstracciones de hidrógeno en el 3,6-dioxa octano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Variación de energía	en 4 o 5	en 2 o 7	en 1 u 8
ΔE	-20.56	-21.71	-12.08
ΔG	-21.63	-22.71	-12.73
Variación de energía en la barrera	en 4 o 5	en 2 o 7	en 1 u 8
ΔE^\ddagger	-2.47	-0.43	-0.01
ΔG^\ddagger	6.00	7.01	9.09

Se mantiene que para los átomos de carbono centrales (4 y 5 en este caso), se tiene la barrera de menor energía, seguidos de la posición 2 y 7, y de 1 y 8. Se mantiene la pequeña diferencia entre las energías de los productos de la abstracción en las posiciones 2 y 7 y la que se lleva a cabo en las posiciones 4 y 5. También ocurre como en el 3,5- dioxa heptano, donde se encontró una gran disminución de la estabilidad del radical libre que se produce de la reacción de

abstracción en las posiciones terminales, ya que es primario y no se encuentra enlazado directamente a un oxígeno etéreo.

4.2.5. Perfil energético en la abstracción de hidrógeno en el 2,6-dioxa heptano

Para la abstracción de hidrógeno en el 2,6-dioxa heptano, se tienen los siguientes gráficos, donde se muestran la energía a cero Kelvin y la energía libre de Gibbs, para las abstracciones con menor barrera energética en cada posición.

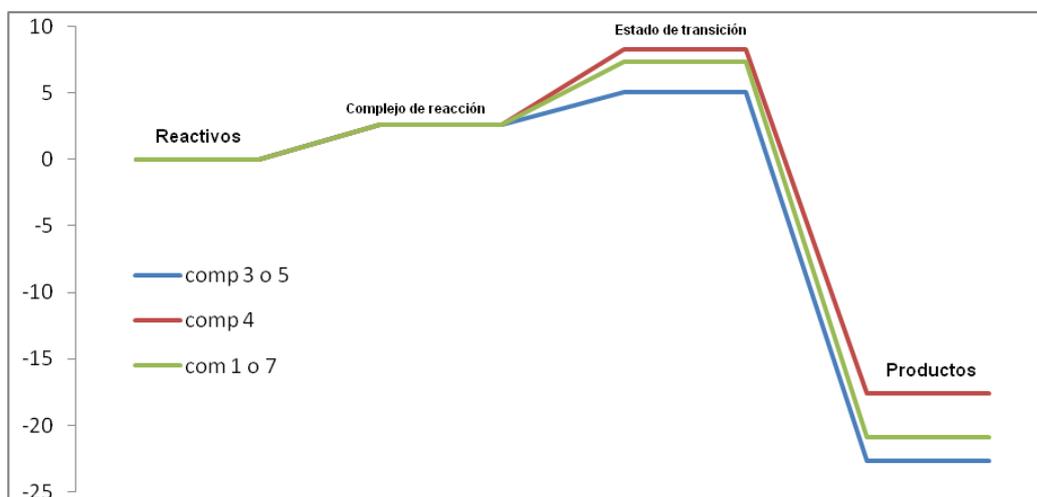


Gráfico 9. Energía libre de Gibbs. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno complejas del 2,6-dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

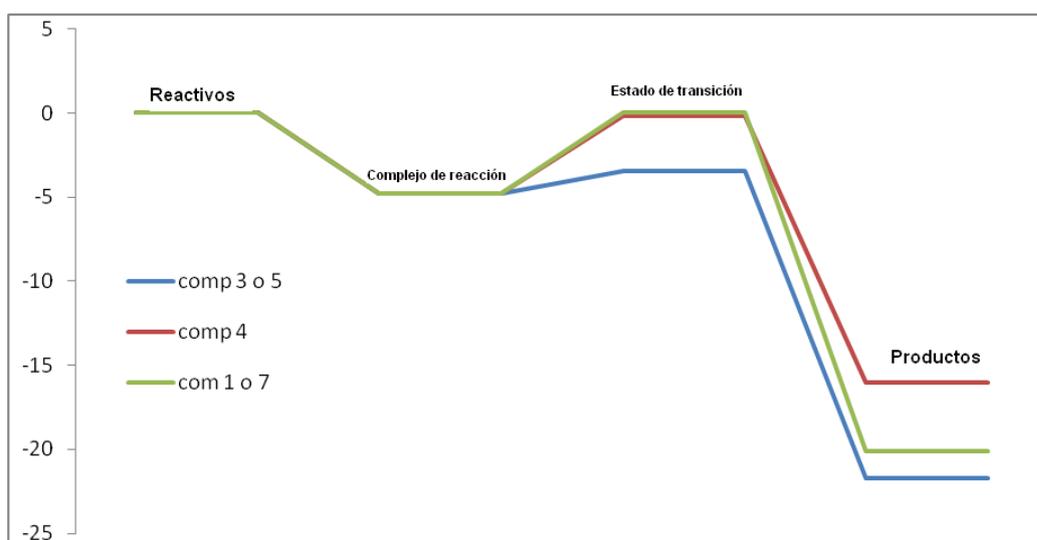


Gráfico 10. Energía a cero Kelvin. Perfil de reacción para las abstracciones de hidrógeno complejas del 2,6-dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Tabla 5. Diferencias de energía para las reacciones y en las barreras energéticas, para las abstracciones de hidrógeno en el 2,6-dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Variación de energía	en 3 o 5	en 1 o 7	en 4
ΔE	-21.69	-20.09	-16.04
ΔG	-22.64	-20.92	-17.56
Variación de energía en la barrera	en 3 o 5	en 1 o 7	en 4
ΔE^\ddagger	-3.44	0.00	-0.19
ΔG^\ddagger	5.08	7.38	8.29

Como se puede observar en la tabla 4.4, el camino de reacción más favorecido es aquel donde la abstracción se lleva a cabo en las posiciones 3 y 5, lo que posiblemente se deba a la estabilidad que presenta el radical libre que se forma como producto, el cual, al igual que el carbono 4 es del tipo secundario, y sin embargo se encuentran unidos directamente a un oxígeno etéreo, el cual puede donar densidad electrónica para estabilizar al radical libre en dichas posiciones. El segundo camino de reacción favorecido, es aquel que se lleva a cabo en las posiciones 1 y 7 de forma compleja, que al igual que el camino de reacción anterior tiene como producto un radical libre estabilizado por la densidad electrónica de uno de los oxígenos etéreos directamente unidos a una de estas posiciones. La menor estabilidad que se presenta el radical libre en 3 y 5, se debe seguramente a que el primero es un radical libre del tipo secundario, mientras que éste es primario. Por último, al observar la menor estabilidad del radical libre formado en la posición 4, se vuelve clara la gran influencia que tienen los átomos de oxígeno en la estabilización de los radicales formados, y a su vez en la estabilización del estado de transición, que tiene como consecuencia directa la disminución de la barrera energética.

4.3. Comparaciones energéticas entre diéteres

Después del análisis por separado de cada uno de los diéteres, en esta sección se comparará entre los principales caminos de reacción para cada posición, así como el efecto que tiene el aumento del tamaño en la cadena lateral y central, sobre la energía de las reacciones, y de sus barreras energéticas.

Como primer paso, se comparará entre diéteres que comparten el mismo número de carbonos localizados entre átomos de oxígeno.

4.3.1. Comparación energética por el efecto del aumento en el tamaño de la cadena lateral.

La diferencia entre estas moléculas se encuentra en el aumento de un grupo metilo a cada lado de la cadena lateral del diéter, manteniéndose constante el número de átomos de carbono que se encuentran entre los dos átomos de oxígeno de los diéteres.

Anteriormente, se mencionó que el aumento en la cadena, permitía la formación de un complejo de reacción estabilizado por la interacción del hidrógeno del radical hidroxilo con los electrones de no enlace del átomo de oxígeno etéreo más cercano a la posición donde se lleva a cabo la abstracción, aunado a la formación de un anillo, que varía en tamaño según el diéter. A su vez, dicha configuración estabiliza o disminuye la energía del estado de transición, respecto al estado de transición de una abstracción directa en la misma posición, ya que solo se daría la interacción entre el oxígeno del radical con el hidrógeno a abstraer del diéter. Por lo que se puede decir que el aumento en un carbono sobre la cadena lateral posibilita a la molécula a adquirir una configuración donde se presente la interacción adecuada de los reactivos para dar un complejo de reacción donde se encuentre la formación de un anillo.

A continuación se muestran gráficos, donde se compara la energía de los intermediarios de reacción de las abstracciones con barrera energética menor, respecto a la influencia que tiene el aumento de un carbono sobre la cadena lateral.

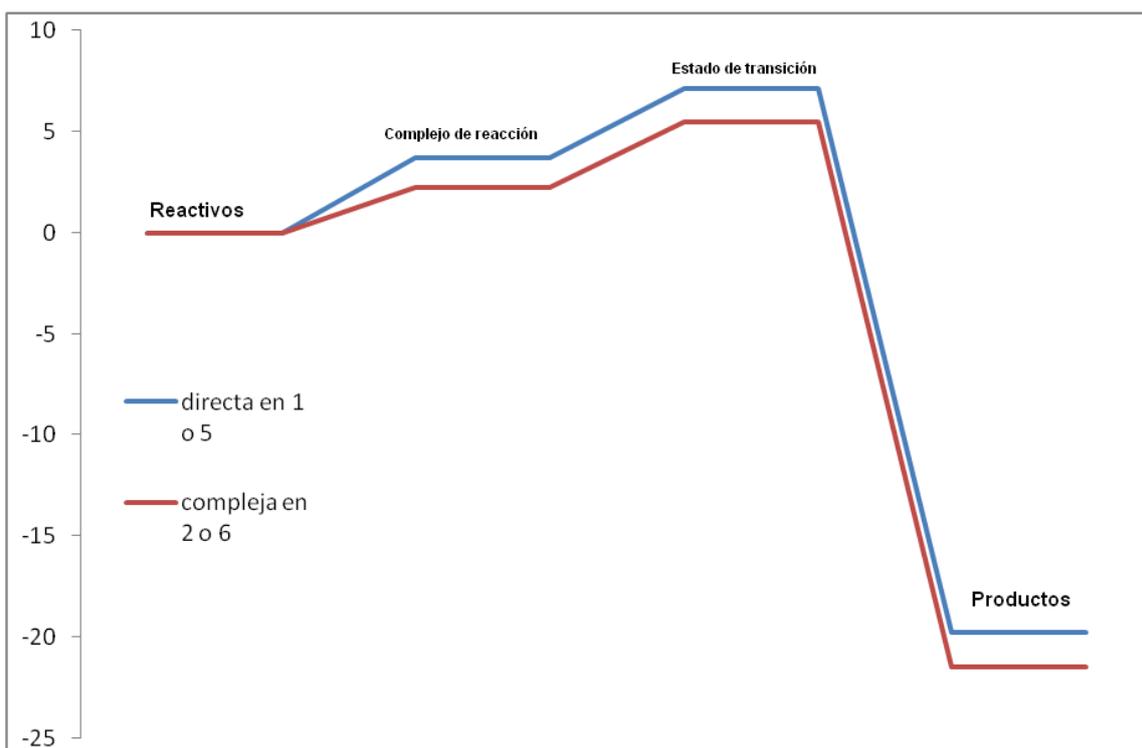


Gráfico 11. Energía libre, para la reacción de abstracción en las posiciones 1 o 5 del 2,4-dioxa pentano, y 2 o 6 del 3,5- dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

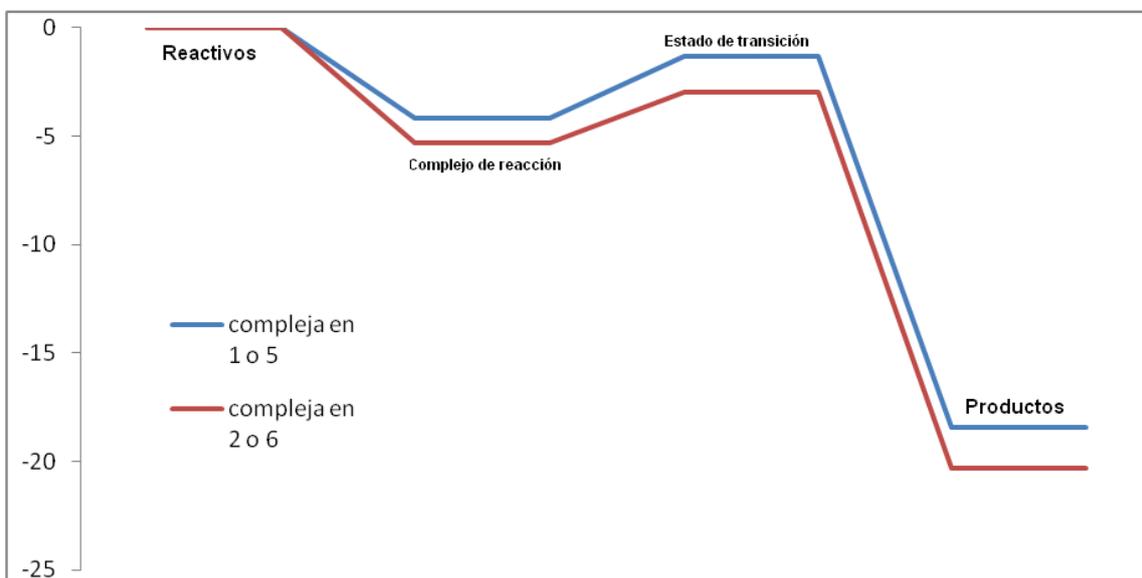


Gráfico 12. Energía a cero Kelvin, para la reacción de abstracción en las posiciones 1 o 5 del 2,4-dioxa pentano, y 2 o 6 del 3,5- dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Tabla 6. Diferencias de energía para las reacciones y en las barreras energéticas, para las posiciones 1 ó 5 del 2,4-dioxa pentano, y 2 o 6 del 3,5- dioxo heptano [kcal/mol].

Variación de energía	en 1 o 5	en 2 o 6
ΔE	-22.35	-20.32
ΔG	-19.72	-21.44
Variación de energía en la barrera	en 1 o 5	en 2 o 6
ΔE^\ddagger	-2.94	-2.94
ΔG^\ddagger	7.14	5.50

Se puede observar que la abstracción en el 3,5- dioxo heptano, tiene como producto un radical secundario, de menor energía que el que se presenta en el 2,4-dioxa pentano, el cual es un radical primario. Por lo tanto, el aumento de un grupo metilo sobre la cadena lateral del diéter provoca que el producto de reacción sea más estable y como consecuencia, que la reacción de abstracción en dicha posición se encuentre favorecida. También la barrera energética es menor en el caso de la abstracción sobre las posiciones 2 ó 6 del 3,5- dioxo heptano, lo que también se encuentra promovido por la estabilidad de los productos, ya que este fenómeno dinámico da una mayor disponibilidad a los hidrógenos para ser abstraídos.

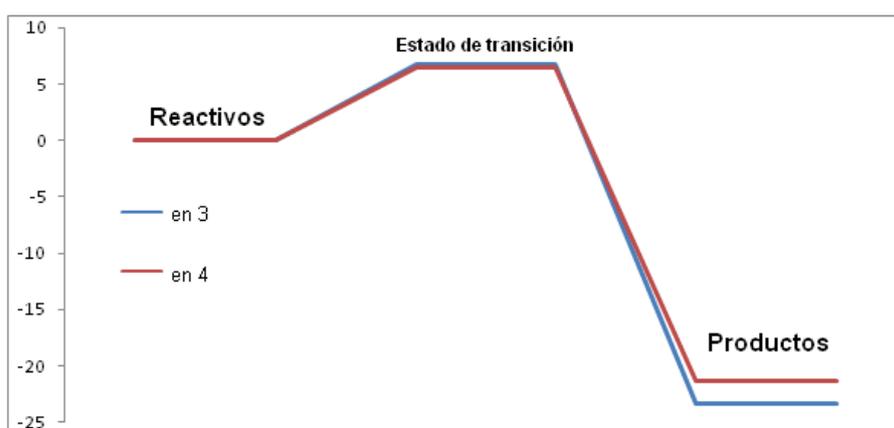


Gráfico 13. Energía libre, para las reacciones de abstracción directa en la posición 3 del 2,4-dioxa pentano, y 4 del 3,5-dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

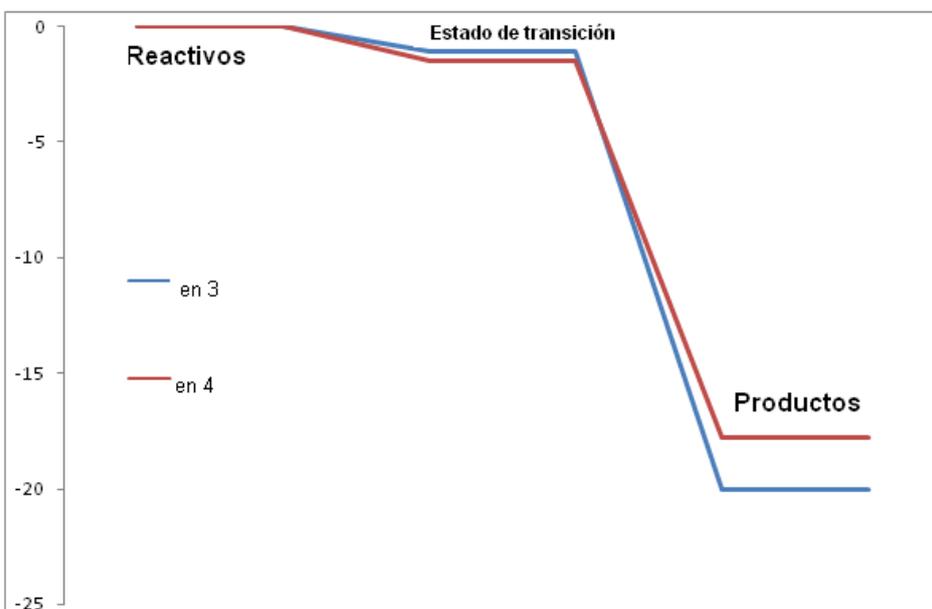


Gráfico 14. Energía a cero Kelvin, para la reacción de abstracción en la posición 3 del 2,4-dioxa pentano, y 4 del 3,5- dioxo heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Tabla 7. Diferencias de energía para las reacciones y en las barreras energéticas, para las posiciones 3 del 2,4-dioxa pentano, y 4 del 3,5-dioxa heptano [kcal/mol].

Variación de energía	en 3	en 4
ΔE	-17.82	-20.04
ΔG	-23.28	-21.30
Variación de energía en la barrera	en 3	en 4
ΔE^\ddagger	-1.52	-1.08
ΔG^\ddagger	6.72	6.41

Para estas reacciones se puede ver que el producto de reacción es más estable para la posición 4 del 3,5- dioxo heptano, sin embargo su efecto sobre la barrera es muy pequeña, siendo así que su diferencia es despreciable y por lo tanto el aumento de la cadena solo afecta en la estabilidad del producto y no en la estabilidad del estado de transición.

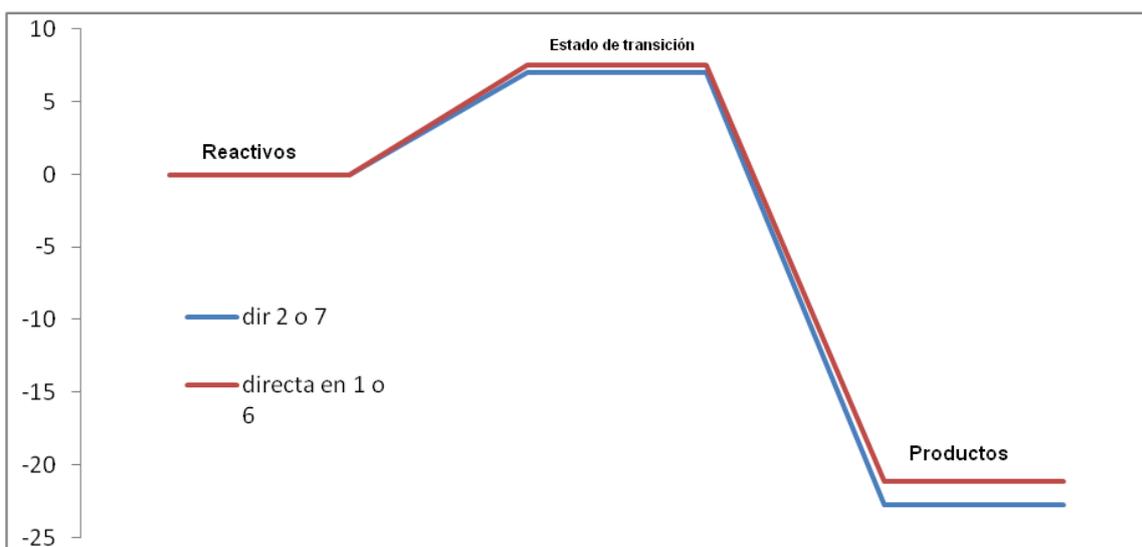


Gráfico 15. Energía libre, para la reacción de abstracción en las posiciones 2 o 7 del 3,6-dioxa octano, y 1 o 6 del 2,5-dioxa hexano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

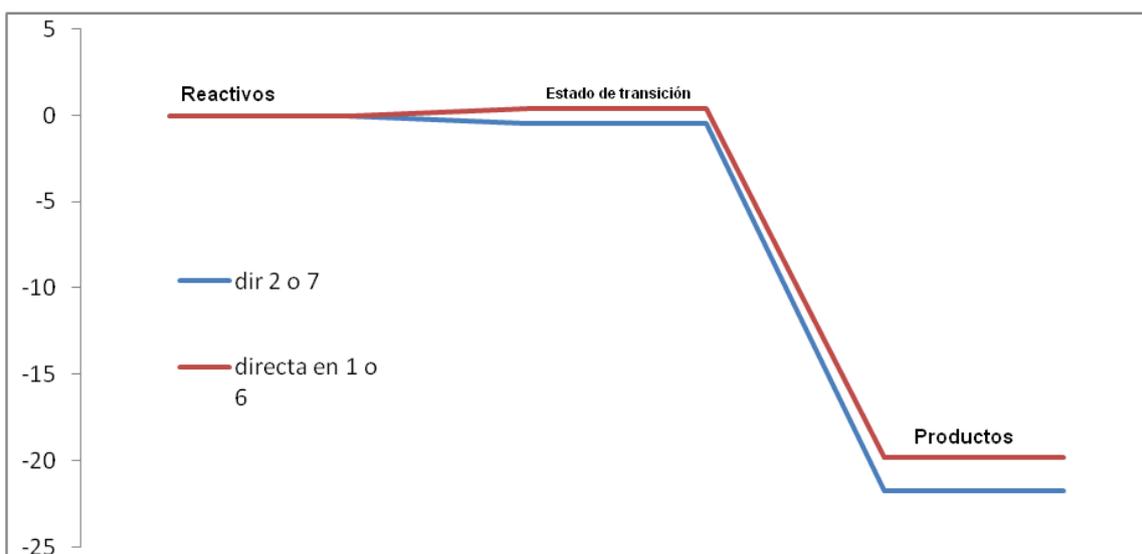


Gráfico 16. Energía a cero Kelvin, para la reacción de abstracción en las posiciones 2 o 7 del 3,6-dioxa octano, y 1 o 6 del 2,5-dioxa hexano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Tabla 8. Diferencias de energía para las reacciones y en las barreras energéticas, para las posiciones 2 ó 7 del 2,5-dioxa hexano, y 1 o 6 del 3,6-dioxa octano [kcal/mol].

Variación de energía	en 2 o 7	en 1 o 6
ΔE	-21.71	-19.78
ΔG	-22.71	-21.13
Variación de energía en la barrera	en 2 o 7	en 1 o 6
ΔE^\ddagger	-0.43	0.41
ΔG^\ddagger	7.01	7.55

Por una parte se observa, que el aumento en el tamaño en la cadena central imposibilita que se dé la interacción necesaria para la formación de un complejo de reacción en la posición 2 y 7. Por el otro lado se constata que el aumento de un grupo metilo en la cadena lateral disminuye la energía del producto en 2 y 7 (ya que se forma un radical libre secundario), y a su vez estabiliza al estado de transición.

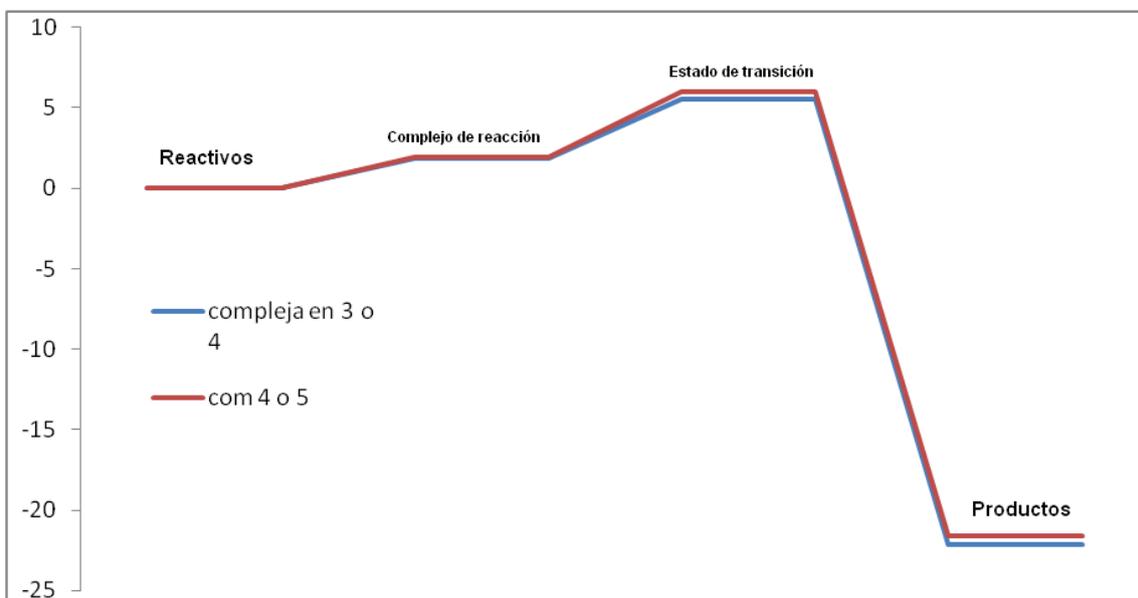


Gráfico 17. Energía libre, para la reacción de abstracción en las posiciones 3 o 4 del 2,5-dioxa hexano, y 4 o 5 del 3,6-dioxa octano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

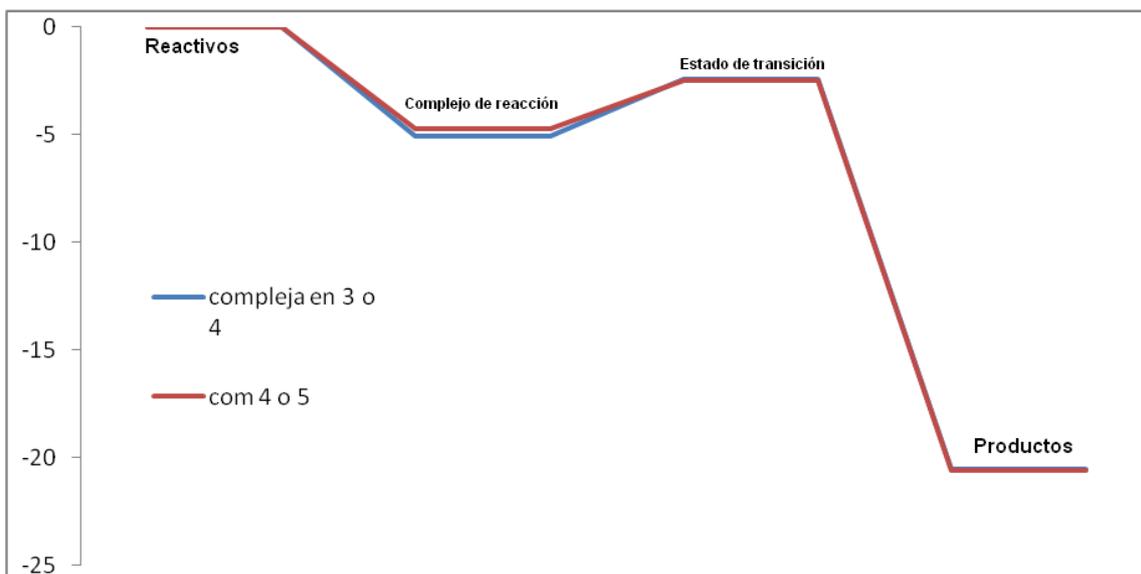


Gráfico 18. Energía a cero Kelvin, para la reacción de abstracción en las posiciones 3 o 4 del 2,5-dioxa hexano, y 4 o 5 del 3,6-dioxa octano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Tabla 9. Diferencias de energía para las reacciones y en las barreras energéticas, para las posiciones 3 o 4 del 2,5-dioxa hexano, y 4 o 5 del 3,6-dioxa octano [kcal/mol].

Variación de energía	en 3 o 4	en 4 o 5
ΔE	-20.54	-20.56
ΔG	-22.12	-21.64
Variación de energía en la barrera	en 3 o 4	en 4 o 5
ΔE^\ddagger	-2.40	-2.46
ΔG^\ddagger	5.51	6.00

Al igual que para los diéteres anteriores, el aumento en un grupo metilo en la cadena lateral no afecta de manera apreciable a la energía asociada a la barrera, y a los productos, ni al tipo de mecanismo de reacción de este tipo de posiciones.

4.3.2. Comparación energética para las abstracciones sobre las posiciones en beta respecto a los átomos de oxígeno etéreo de las cadenas laterales, variando el tamaño de la cadena central

A continuación se muestran los gráficos comparativos de las reacciones con menor barrera energética sobre las posiciones beta de las cadenas laterales, variando el tamaño de la cadena central.

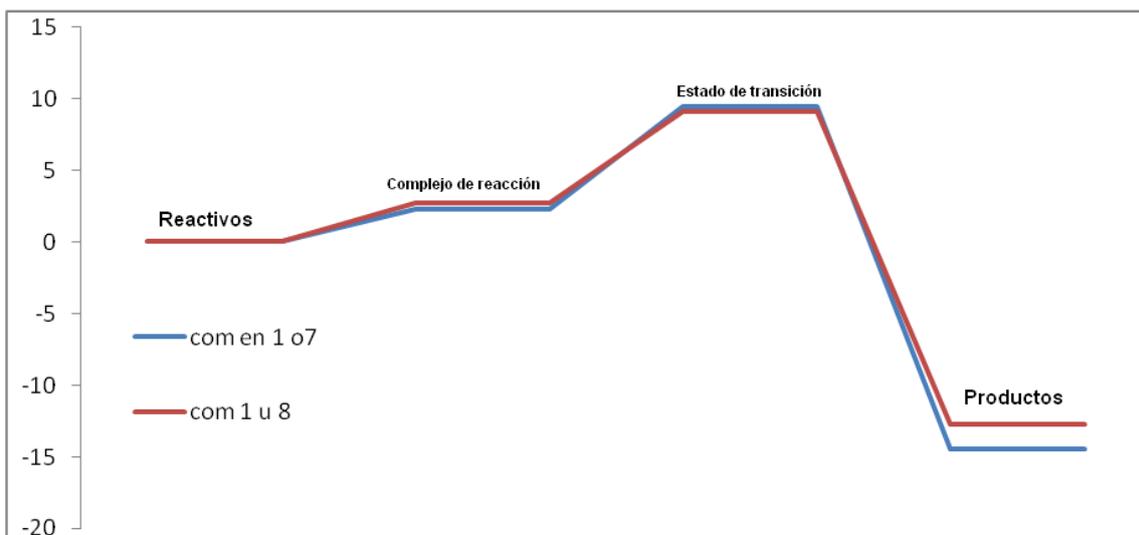


Gráfico 19. Energía libre, para la reacción de abstracción en las posiciones 1 o 7 del 3,5-dioxa heptano, y 1 u 8 del 3,6-dioxa octano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

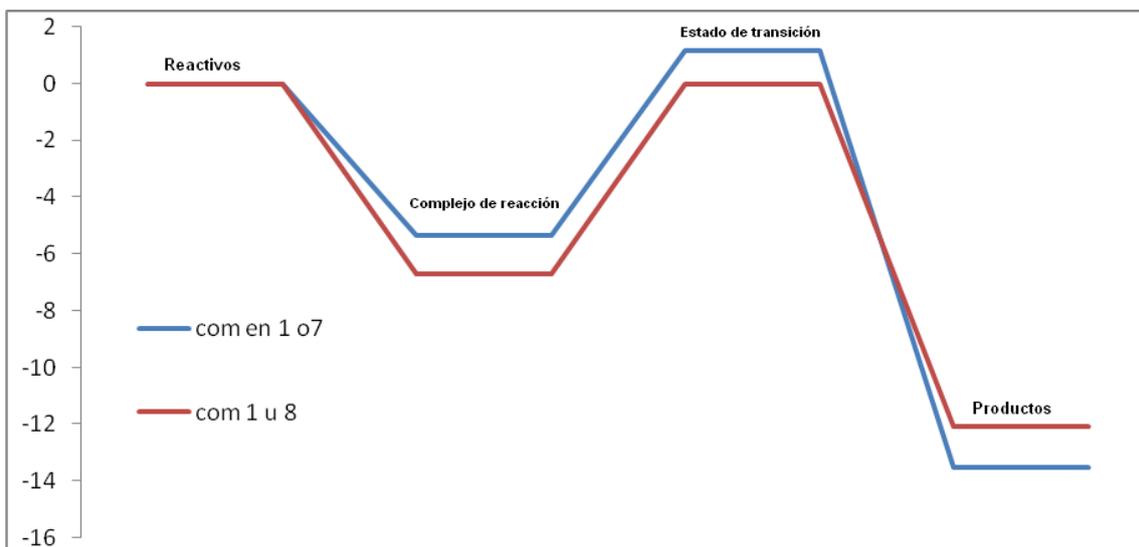


Gráfico 20. Energía a cero Kelvin, para la reacción de abstracción en las posiciones 1 ó 7 del 3,5-dioxa heptano, y 1 u 8 del 3,6-dioxa octano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Tabla 10. Diferencias de energía para las reacciones y en las barreras energéticas, para las posiciones 1 o 7 del 3,5-dioxa heptano, y 1 u 8 del 3,6-dioxa octano [kcal/mol].

Variación de energía	com en 1 o 7	com 1 u 8
ΔE	-13.51	-12.09
ΔG	-14.43	-12.73
Variación de energía en la barrera	en 1 o 7	1 u 8
ΔE^\ddagger	1.16	-0.01
ΔG^\ddagger	9.41	9.09

Como se observa en el gráfico 19 y en la tabla 10, los valores de energía libre correspondientes a la barrera energética, son para ambas reacciones muy similares. Sin embargo, el producto de reacción para la abstracción en las posiciones 1 y 7 del 3,5-dioxa heptano, es casi 2 Kcal/mol menor en energía respecto a la energía del producto que se da, en la abstracción sobre las posiciones 1 y 8 del 3,6-dioxa octano. Esto se debe a que, el primero presenta un ángulo diedro de casi 65 grados, entre los átomos 2, 3, 4 y 5, mientras que el producto del segundo es de geometría lineal.

4.3.3. Comparación energética para las abstracciones sobre las posiciones alfa laterales, variando el tamaño de la cadena central

A continuación se muestran los gráficos comparativos, para la abstracción en alfa de las cadenas laterales, variando el tamaño de la cadena central.

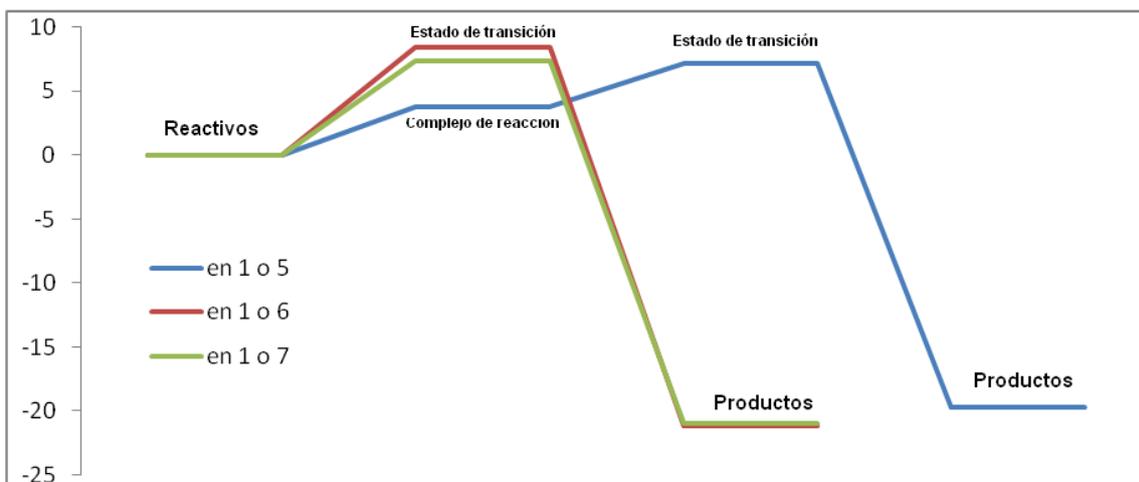


Gráfico 21. Energía libre, para la reacción de abstracción en las posiciones 1 o 5 del 2,4-dioxa pentano, 1 o 6 del 2,5-dioxa hexano, y 1 o 7 del 2,6-dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

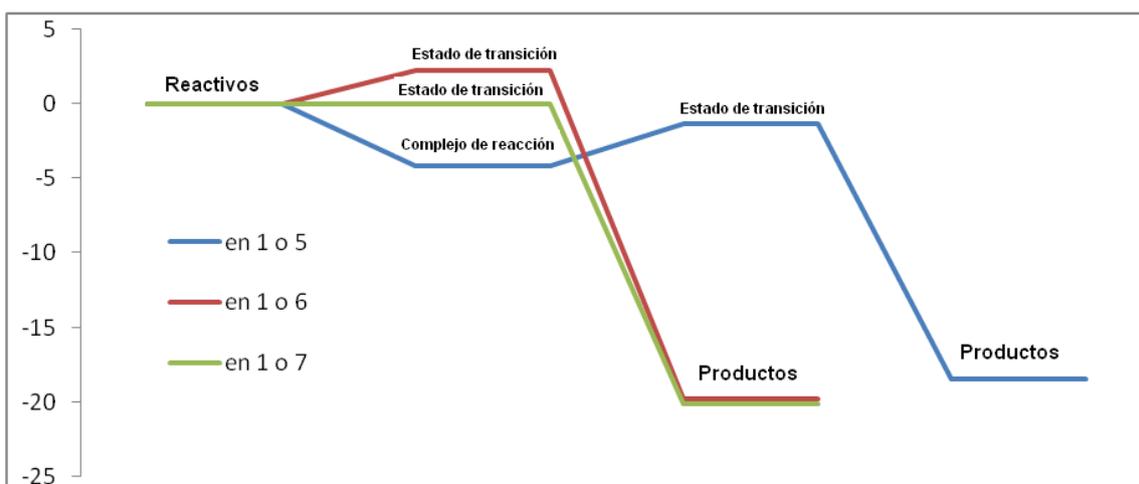


Gráfico 22. Energía a cero Kelvin, para la reacción de abstracción en las posiciones 1 o 5 del 2,4-dioxa pentano, 1 o 6 del 2,5-dioxa hexano, y 1 o 7 del 2,6-dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Tabla 11. Diferencias de energía para las reacciones y en las barreras energéticas, para las posiciones 1 o 5 del 2,4-dioxa pentano, 1 ó 6 del 2,5-dioxa hexano, y 1 ó 7 del 2,6-dioxa heptano [kcal/mol].

Variación de energía	en 1 o 5	en 1 o 6	en 1 o 7
ΔE	-18.41	-19.79	-20.09
ΔG	-19.72	-21.13	-20.92
Variación de energía en la barrera	en 1 o 5	en 1 o 6	en 1 o 7
ΔE^\ddagger	-1.31	2.26	0.00
ΔG^\ddagger	7.14	8.42	7.38

Primero se observa que todas estas posiciones se encuentran aproximadamente en el mismo ambiente químico, las diferencias entre las barreras energéticas se pueden deber a que en las posiciones 1 y 5 del 2,4-dioxa pentano, a la interacción que presentan los reactivos, donde el hidrógeno del radical hidroxilo interactúa con los electrones libres de un átomo de oxígeno que se encuentra en el mismo plano, estabilizándose así la energía del estado de transición. Pero aun contando con esto, la energía del estado de transición de la abstracción en las posiciones 1 y 7 del 2,6-dioxa heptano, es casi igual a la del estado de transición antes mencionado, y sin embargo la interacción entre los reactivos solo se da entre el átomo de oxígeno del radical y el hidrógeno del diéter a abstraer. Esto se debe a que la conformación del 2,6-dioxa heptano presenta un ángulo diedro de 61.3 grados entre sus átomos 3, 4, 5 y 6, dicha conformación tiene que contribuir a la disminución de la barrera energética, ya que para la abstracción en las posiciones 1 y 6 del 2,5-dioxa hexano, la geometría del diéter en el estado de transición es lineal, y como consecuencia dicha barrera es la de mayor energía del grupo. Para los productos, se observa que los radicales formados en la abstracción de las posiciones 1 y 6 del 2,5-dioxa hexano, y 1 y 7 del 2,6-dioxa heptano, tienen energías muy similares y menores a la del radical formado en las posiciones 1 y 5

del 2,4-dioxa pentano, esto puede deberse a que en las dos primeras moléculas la carga puede deslocalizarse de mejor manera.

4.3.4. Comparación energética para las abstracciones sobre los hidrógenos de las cadenas centrales.

A continuación se muestran los gráficos comparativos, para la abstracción de barrera energética menor, en las distintas posiciones de la cadena central, manteniendo constante el tamaño de la cadena lateral a un grupo metilo.

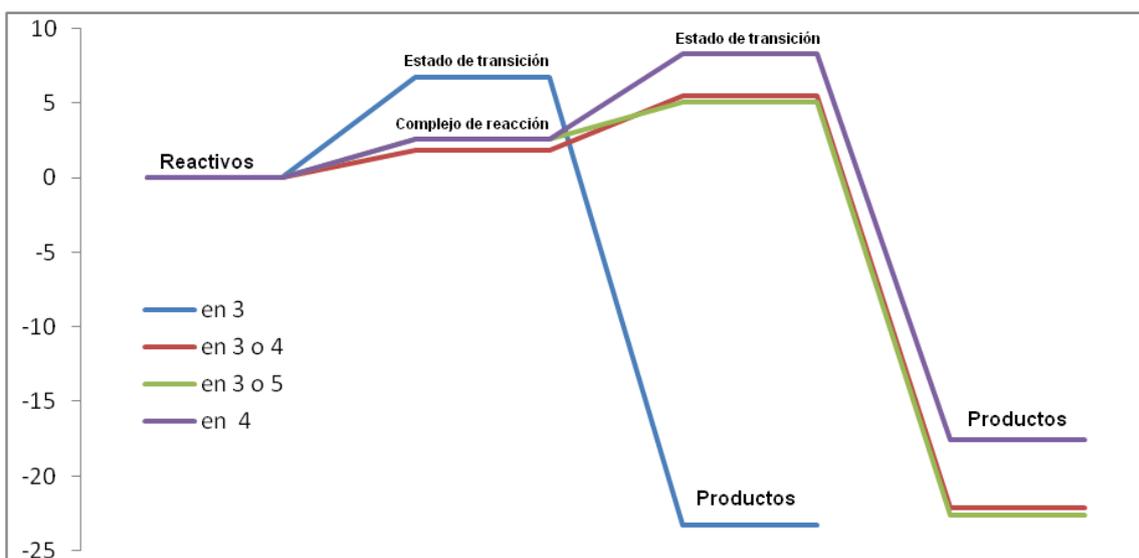


Gráfico 23. Energía libre, para la reacción de abstracción en las posiciones 3 del 2,4-dioxa pentano, 3 o 4 del 2,5-dioxa hexano, 3 o 5 y 4 del 2,6-dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

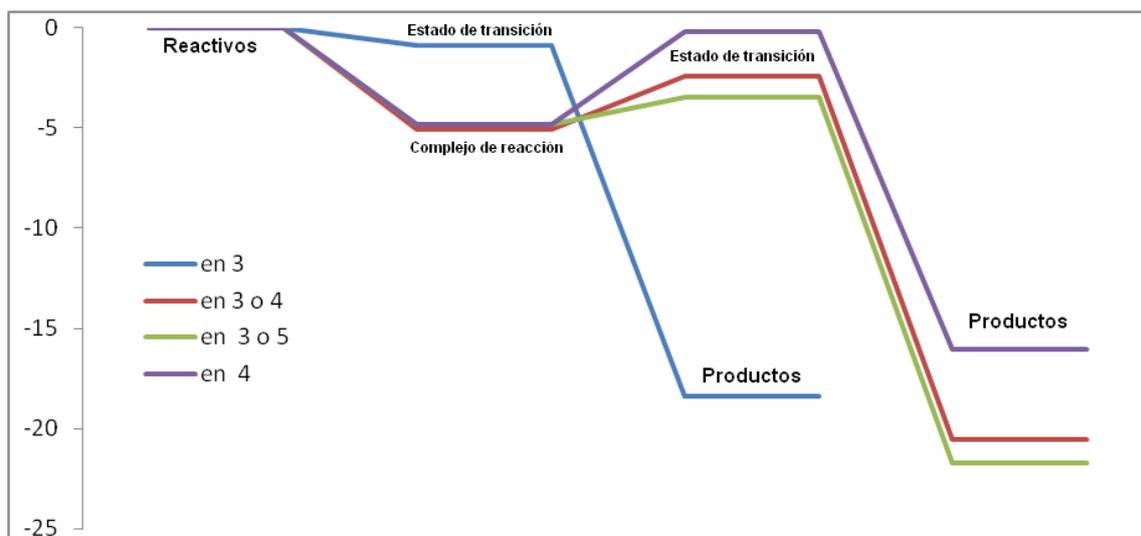


Gráfico 24. Energía a cero Kelvin, para la reacción de abstracción en las posiciones 3 del 2,4-dioxa pentano, 3 o 4 del 2,5-dioxa hexano, 3 o 5 y 4 del 2,6-dioxa heptano, por el radical hidroxilo [kcal/mol].

Tabla 12. Diferencias de energía para las reacciones y en las barreras energéticas, para las posiciones 3 del 2,4-dioxa pentano, 3 o 4 del 2,5-dioxa hexano, 3 o 5 y 4 del 2,6-dioxa heptano [kcal/mol].

Variación de energía	en 3	en 3 o 4	en 3 o 5	en 4
ΔE	-18.41	-20.54	-21.69	-16.04
ΔG	-23.29	-22.12	-22.64	-17.56
Variación de energía en la barrera	en 3	en 3 o 4	en 3 o 5	en 4
ΔE^\ddagger	-0.89	-2.40	-3.44	-0.19
ΔG^\ddagger	6.72	5.51	5.08	8.29

En los gráficos 23 y 24, se puede observar que a excepción de la abstracción directa que se da en la posición 3 del 2,4-dioxa pentano, todos los mecanismos de abstracción de hidrógeno en las cadenas centrales son del tipo complejo, esto se debe al número de enlaces que separan al hidrógeno a abstraer con uno de los átomos de oxígeno de la molécula de diéter (3 o 4 enlaces), favorece la formación

de un anillo en el complejo de reacción y el estado de transición, disminuyendo la energía de la barrera y aumentando el efecto túnel.

Se observa, que la energía de las barreras y de los productos, correspondientes a las abstracciones a las posiciones 3 y 4 del 2,5-dioxa hexano, y 3 y 5 del 2,6-dioxa heptano, son muy similares y las más bajas de este grupo. Si se comparan los ambientes químicos de estas posiciones, se encuentra que cada uno de estos átomos de carbono se encuentra directamente enlazado a un átomo de oxígeno etéreo y a un átomo de carbono, esto provoca que aumente la disponibilidad de sus hidrógenos y que la estabilidad de sus productos sea similar.

El camino de reacción que sigue en cuanto a la estabilidad de sus intermediarios y productos, es la que se da de forma directa en la posición 3 del 2,4-dioxa pentano. Dicha posición está enlazada a dos átomos de oxígeno y tiene como producto un radical libre secundario. Esto es suficiente para que su producto y su barrera energética, sean de menor energía que el que se da en la posición 4 del 2,6-dioxa heptano, la cual se encuentra enlazada a dos átomos de carbono y tiene como producto un radical libre secundario. Se preguntaría ahora, si el oxígeno es tan buen estabilizador de los intermediarios y productos, ¿por qué el camino de reacción correspondiente a la abstracción directa en la posición 3 del 2,4-dioxa pentano, no está más favorecida que las que se presentan en las posiciones 3 y 4 del 2,5-dioxa hexano, y 3 y 5 del 2,6-dioxa heptano? Esto se podría responder tomando en cuenta la anulación de la polarización que producen los dos átomos de oxígeno enlazados directamente a la posición 3 del 2,4-dioxa pentano, la cual no se presenta en las posiciones restantes por estar enlazados a átomos con distinta electronegatividad.

4.4. Estudios cinéticos

Para poder realizar una comparación cuantitativa de los distintos caminos de reacción estudiados, es necesario calcular las constantes de velocidad asociadas a cada una de ellos. A continuación se muestran las constantes de velocidad, a distintas temperaturas, obtenidas a partir de la teoría de estado de transición

incluyendo la corrección por tunelaje, y tomando en cuenta el número de hidrógenos no equivalentes por simetría.

4.4.1. Constantes de velocidad para las abstracciones de hidrógeno sobre el 2,4-dioxa pentano, por el radical hidroxilo.

En las siguientes tablas se muestran, a distintas temperaturas, las constantes de velocidad y el efecto túnel relativos a la abstracciones que se dan sobre el 2,4-dioxa pentano. Cuando no se muestre el efecto túnel, es porque no existe o es igual a uno.

Ya que comúnmente en la presentación de este tipo de datos, se toma como temperatura estándar los 298 K, en este trabajo se utilizará esta temperatura para la comparación entre caminos de reacción. Por esta razón, se encuentran enfatizados en todas las tablas los valores correspondientes a las constantes de velocidad y efecto túnel a dicha temperatura.

Tabla 13. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, para la abstracción de hidrógeno directa en la posición 3 del 2,4-dioxa pentano (2 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	6.96
273	6.38
298	6.02
323	5.80
348	5.68
373	5.62
398	5.64
423	5.68
448	5.78
473	5.90

Tabla 14. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno compleja en la posiciones 1 y 5 del 2,4-dioxapentano (1 hidrógeno equivalente en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	2.27	4.01	9.10
273	1.78	3.26	5.81
298	1.47	2.78	4.10
323	1.27	2.46	3.12
348	1.13	2.23	2.51
373	1.02	2.06	2.11
398	0.951	1.93	1.83
423	0.898	1.82	1.64
448	0.860	1.74	1.50
473	0.833	1.67	1.39

Tabla 15. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno directa en las posiciones 1 y 5 del 2,4-dioxapentano (5 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$	Túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	1.37	1.28	1.76
273	1.55	1.25	1.94
298	1.74	1.23	2.13
323	1.94	1.20	2.33
348	2.15	1.19	2.55
373	2.37	1.17	2.77
398	2.61	1.16	3.02
423	2.86	1.15	3.28
448	3.12	1.14	3.55
473	3.40	1.13	3.84

Aun cuando las barreras energéticas para cada canal de reacción que se da en esta molécula son diferentes, tanto el efecto túnel como el número de hidrógenos degenerados para cada canal, compensan del tal forma, que a 298K todos los caminos de reacción presentan el mismo orden en su constante de velocidad. El camino de reacción con mayor constante de velocidad es el que se da en la posición 3, con dos hidrógenos equivalentes. Duplicando a la constante de la reacción compleja en posición 1 y 5, que se lleva a cabo solo en una posición, y triplicando a la directa que se da en los cinco hidrógenos restantes, ambos caminos presentan efecto túnel. A continuación se muestra una tabla que contiene la constante total (la cual es la suma de los valores de las constantes de cada canal), la constante normalizada (sin contar el número de hidrógenos degenerados), y el porcentaje de cada abstracción respecto a la constante total, donde queda más claro la contribución de cada canal a la reacción total.

Tabla 16. Constante de velocidad total, constantes normalizadas y porcentaje para cada canal de reacción, a 298K, de la abstracción de hidrógeno sobre el 2,4-dioxapentano, por el radical hidroxilo.

K total [cm³/mol s]		
1.23 x10⁻¹¹		
Canal	K normalizada [cm ³ /mol s]	Porcentaje
com en 1 y 5	4.10 x10 ⁻¹²	33.49
dir en 1 y 5	4.26 x10 ⁻¹³	17.37
dir en 3	2.01 x10 ⁻¹²	49.14

4.4.2. Constantes de velocidad para las abstracciones de hidrógeno sobre el 3,5-dioxaheptano, por el radical hidroxilo

Tabla 17. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, para la abstracción de hidrógeno directa en la posición 4 del 3,5- dioxo heptano (2 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	12.2
273	10.9
298	10.1
323	9.54
348	9.20
373	9.00
398	8.92
423	8.91
448	8.97
473	9.09

Tabla 18. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno compleja en las posiciones 1 y 7 del 3,5- dioxo heptano (4 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-13}$	Túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	0.810	21.9	1.78
273	1.03	12.3	1.26
298	1.26	8.03	1.01
323	1.52	5.86	0.893
348	1.81	4.60	0.833E
373	2.12	3.81	0.808
398	2.46	3.28	0.806E
423	2.82	2.90	0.819
448	3.22	2.63	0.845
473	3.65	2.41	0.880

Tabla 19. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno directa en las posiciones 1 y 7 del 3,5-dioxa heptano (2 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-14}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-13}$
248	0.308	6.75	0.208
273	0.629	5.02	0.316
298	1.16	4.00	0.463
323	1.96	3.36	0.659E
348	3.12	2.92	0.913
373	4.72	2.61	1.23
398	6.85	2.38	1.63
423	9.61	2.20	2.12
448	13.1	2.06	2.70
473	17.4	1.95	3.39

Tabla 20. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno compleja en las posiciones 2 y 6 del 3,5- dioxa heptano (1 hidrógeno equivalente en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-11}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-11}$
248	6.07E	2.13	12.9E
273	3.59E	1.92	6.90
298	2.34	1.78	4.16
323	1.65	1.67	2.75
348	1.24	1.59	1.96
373	0.969	1.52	1.47
398	0.791	1.47	1.16
423	6.66E-12	1.43	0.949
448	5.76E-12	1.39	0.800
473	5.10E-12	1.36	0.693

Tabla 21. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, para la abstracción de hidrógeno directa en las posiciones 2 y 6 del 3,5-dioxa heptano (3 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	4.90
273	4.62
298	4.46
323	4.39
348	4.37
373	4.40
398	4.46
423	4.55
448	4.67
473	4.81

Tabla 22. Constante de velocidad total, constantes normalizadas y porcentaje para cada canal de reacción, a 298K, de la abstracción de hidrógeno sobre el 3,5-dioxa heptano, por el radical hidroxilo

$K_{\text{total}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-11}$		
5.72		
Canal	$K_{\text{normalizada}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$	Porcentaje
com 1 y 7	0.254	1.77
dir 1 y 7	0.0232	0.08
com 2 y 6	41.6	72.70
dir 2 y 6	1.49	7.81
dir 4	5.04	17.63

Se puede ver en la tabla 22 que el camino de reacción que más contribuye a la reacción, es el que se da en las posiciones 2 y 6 de forma compleja, seguida de la directa en 4 y de la directa en 2 y 6, que aun cuando no son las que se presentan el mayor número de hidrógenos degenerados, ni un efecto túnel grande, tienen barreras de menor energía.

4.4.3. Constantes de velocidad para las abstracciones de hidrógeno sobre el 2,5 dioxo hexano, por el radical hidroxilo.

Tabla 23. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno directa en las posiciones 1 y 6 del 2,5-dioxo hexano (4 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	1.13	1.30	1.46
273	1.30	1.26	1.64
298	1.47	1.23	1.82
323	1.66	1.21	2.01
348	1.86	1.19	2.21
373	2.06	1.18	2.43
398	2.29	1.16	2.66
423	2.52	1.15	2.90
448	2.77	1.14	3.16
473	3.03	1.13	3.43

Tabla 24. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno compleja en las posiciones 1 y 6 del 2,5-dioxo hexano (2 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} (\text{cm}^3/\text{mol s}) \times 10^{-13}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	0.651	17.3	1.13
273	1.09	9.85	1.07
298	1.69	6.60	1.12
323	2.50	4.90	1.23
348	3.52	3.94	1.39
373	4.80	3.32	1.60
398	6.36	2.90	1.85
423	8.22	2.60	2.14
448	10.4	2.38	2.48
473	13.0	2.20	2.86

Tabla 25. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno compleja en las posiciones 3 y 4 del 2,5-dioxa hexano (4 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-11}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-11}$
248	9.63	1.92	18.5
273	6.34	1.76	11.2
298	4.53	1.65	7.46
323	3.45	1.56	5.39
348	2.76	1.49	4.13
373	2.30	1.44	3.32
398	1.98	1.40	2.76
423	1.74	1.36	2.38E
448	1.54	1.33	2.10
473	1.44	1.31	1.89

Tabla 26. Constante de velocidad total, constantes normalizadas y porcentaje para cada canal de reacción, a 298K, de la abstracción de hidrógeno sobre el 2,5 dioxo hexano, por el radical hidroxilo.

$K_{\text{total}} [\text{cm}^3/\text{mol s}]$		
7.75×10^{-11}		
Canal	$K_{\text{normalizada}} [\text{cm}^3/\text{mol s}]$	Porcentaje
com 3 y 4	1.86×10^{-11}	96.21
com 1 y 6	5.59×10^{-13}	1.44
dir 1 y 6	4.54×10^{-13}	2.34

Por mucho, el camino de reacción por el cual se dará la abstracción en este diéter, será el que se lleva a cabo en la posición 3 y 4 de forma compleja. Ya que el efecto túnel no es muy grande y su constante normalizada es del mismo orden que la constante sin túnel, la marcada predominancia de su constante respecto a

los otros canales, se puede deber a que en dichas posiciones se forma un estado de transición que forma un anillo por la interacción de los reactivos, y que es optima por la distancia a la que se encuentra el hidrógeno abstraer y el oxígeno etéreo con el que interactúa el radical. Para la abstracción compleja en 1 y 6, el efecto túnel es relativamente grande y dos hidrógenos degenerados, y sin embargo su constante es ligeramente mayor a la que presenta la directa en dicha posición. De nuevo, esta baja constante se puede deber, a que en el estado de transición no se presenta la interacción entre el hidrógeno del radical y uno de los oxígenos etéreos, y por lo tanto la barrera energética será más alta y su constante menor.

4.4.4. Constantes de velocidad para las abstracciones de hidrógeno sobre el 3,6-dioxa octano, por el radical hidroxilo.

Tabla 27. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, para la abstracción de hidrógeno directa en las posiciones 2 y 7 del 3,6-dioxa octano (4 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	7.20
273	7.24
298	7.36
323	7.60
348	7.88
373	8.20
398	8.60
423	9.00
448	9.48
473	9.96

Tabla 28. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno compleja en las posiciones 1 y 8 del 3,6-dioxa octano (4 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-13}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	2.34	72.63	17.0
273	2.25	31.5	7.10
298	2.20	17.1	3.76
323	2.18	10.8	2.36
348	2.18	7.67	1.67
373	2.20	5.86	1.29
398	2.23	4.74	1.06
423	2.28	3.9	0.912
448	2.35	3.47	0.815
473	2.42	3.09	0.750

Tabla 29. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno directa en las posiciones 1 y 8 del 3,6-dioxa octano (2 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-13}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	1.17	7.19	8.43
273	1.13	5.28	5.94
298	1.10	4.17	4.59
323	1.09	3.48	3.78
348	1.09	3.01	3.27
373	1.10	2.68	2.94
398	1.12	2.43	2.72
423	1.14	2.25	2.57
448	1.17	2.10	2.47
473	1.21	1.98	2.40

Tabla 30. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno compleja en las posiciones 4 y 5 del 3,6-dioxa octano (4 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-11}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-11}$
248	8.80	1.79	15.8
273	5.72	1.66	9.51
298	4.04	1.57	6.33
323	3.04	1.50	4.55
348	2.41	1.44	3.47
373	1.99	1.39	2.78
398	1.70	1.36	2.31
423	1.49	1.33	1.98
448	1.34	1.30	1.74
473	1.22	1.28	1.56

Tabla 31. Constante de velocidad total, constantes normalizadas y porcentaje para cada canal de reacción, a 298K, de la abstracción de hidrógeno sobre el 3,6-dioxa octano, por el radical hidroxilo.

K total [$\text{cm}^3/\text{mol s}$]		
7.49 $\times 10^{-11}$		
Canal	K normalizada [$\text{cm}^3/\text{mol s}$]	Porcentaje
com en 1 y 8	9.41 $\times 10^{-13}$	5.02
dir 1 y 8	2.29 $\times 10^{-13}$	0.61
com 4 y 5	1.58 $\times 10^{-11}$	84.53
dir 2 y 7	1.84 $\times 10^{-12}$	9.83

Al igual que en el diéter anterior, se encuentra que la abstracción más favorecida es la que se da de forma compleja en las posiciones centrales, que en este caso corresponden a las posiciones 4 y 5, esto remarca la gran influencia que tiene, la presencia de esta interacción y a esta distancia dentro del estado de transición, sobre el valor de la constante, y por lo tanto en su contribución en la reacción total.

La pequeña disminución en su porcentaje, puede deberse principalmente al aumento del número de posibles posiciones a abstraer y no en si al efecto sobre la distribución electrónica causada por el aumento en la cadena lateral. También, se puede ver que la constante que corresponde a la abstracción en las posiciones 2 y 7 es la siguiente en orden decreciente, y que comparándola con sus similar en el 3,5-dioxa heptano, donde su contribución en la reacción total era de casi 73%, ahora no pasa del 10%. Esto apoya aun más, la gran importancia que presenta la interacción dentro del estado de transición antes mencionada.

Por último, los dos canales de reacción que se dan en las posiciones 1 y 8, tienen constantes dos órdenes menores a la principal, y por lo tanto, su contribución a la reacción total será muy pequeña.

4.4.5. Constantes de velocidad para las abstracciones de hidrógeno sobre el 2,6-dioxa heptano, por el radical hidroxilo.

Tabla 32. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, para la abstracción de hidrógeno directa en las posiciones 1 y 7 del 2,6-dioxa heptano (4 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	3.07
273	3.30
298	3.55
323	3.82
348	4.12
373	4.43
398	4.76
423	5.12
448	5.49
473	5.90

Tabla 33. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno compleja en la posiciones 1 y 7 del 2,6-dioxa heptano (2 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}]\times 10^{-12}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}]\times 10^{-12}$
248	1.70	1.47	2.50
273	1.83	1.40	2.56
298	1.96	1.35	2.65
323	2.11	1.31	2.77
348	2.27	1.28	2.90
373	2.44	1.25	3.06
398	2.62	1.23	3.23
423	2.82	1.21	3.42
448	3.03	1.20	3.63
473	3.24	1.18	3.84

Tabla 34. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno compleja en la posición 4 del 2,6-dioxa heptano (2 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}]\times 10^{-13}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}]\times 10^{-12}$
248	4.16	11.6	4.80
273	4.14	7.61	3.15
298	4.19	5.58	2.34
323	4.28	4.40	1.88
348	4.41	3.66	1.61
373	4.58	3.15	1.44
398	4.78	2.80	1.34
423	5.00	2.54	1.27
448	5.25	2.34	1.23
473	5.53	2.18	1.21

Tabla 35. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, con y sin efecto túnel, para la abstracción de hidrógeno compleja en la posiciones 3 y 5 del 2,6-dioxa heptano (1 hidrógeno equivalente en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-11}$	túnel	$K_{\text{con túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-11}$
248	14.8	1.63	24.2
273	7.96	1.54	12.2
298	4.80	1.47	7.03
323	3.16	1.41	4.45
348	2.23	1.37	3.05
373	1.66	1.33	2.21
398	1.29	1.30	1.69
423	1.05	1.28	1.34
448	0.873	1.26	1.10
473	0.747	1.24	0.927

Tabla 36. Constante de velocidad, a distintas temperaturas, para la abstracción de hidrógeno directa en la posiciones 3 y 5 del 2,6-dioxa heptano (3 hidrógenos equivalentes en todos los casos).

T(K)	$K_{\text{sin túnel}} [\text{cm}^3/\text{mol s}] \times 10^{-12}$
248	6.20
273	6.06
298	6.03
323	6.08
348	6.19
373	6.35
398	6.56
423	6.80
448	7.07
473	7.37

Tabla 37. Constante de velocidad total, constantes normalizadas y porcentaje para cada canal de reacción, a 298 K, de la abstracción de hidrógeno sobre el 2,6-dioxa heptano, por el radical hidroxilo

K total[cm ³ /mol s]		
8.49 x10 ⁻¹¹		
Canal	K normalizada[cm ³ /mol s]	Porcentaje
com 3 y 5	7.03 x10 ⁻¹¹	82.84
dir 3 y 5	2.01 x10 ⁻¹²	7.10
com 4	1.17 x10 ⁻¹²	2.75
com 1 y 7	1.33 x10 ⁻¹²	3.12
dir 1 y 7	8.88 x10 ⁻¹³	4.18

Para este diéter se mantiene, que las posiciones entre los oxígenos etéreos sean las más favorecidas. Iniciando con la posición 3 y 7, se tiene que en esta se puede llevar a cabo tanto la reacción directa como compleja, para la directa se encontraron tres hidrógenos equivalentes, mientras que para la compleja solo uno. Aun así, la segunda es la que mayor constante de velocidad tiene, sin presentar tampoco un gran efecto túnel, lo que nos sugiere que aun cuando se aumento una posición sobre la cadena central, se puede dar aun, la interacción que forma un anillo entre los reactivos dentro del estado de transición, y que disminuye la barrera energética para este camino de reacción. Aunado a esto se debe encontrar una relación con el ambiente químico de esta posición, sin embargo la abstracción directa, donde no existe la interacción antes comentada, solo contribuye en un 7% a la reacción, por lo que la disponibilidad de los hidrógenos en esta posición no es un factor que influya tanto como el estado de transición. Para la posición cuatro, se encantó que ambos hidrógenos son equivalentes para la reacción compleja, sin embargo la interacción entre el radical, el oxígeno etéreo, y el hidrógeno a abstraer, que se da en el complejo y en el estado de transición, no se encuentran en el mismo plano, siendo así que esta sea menos estable que el que se da para las posiciones 3 y 5 donde esta interacción si se sobre un plano, aumentando la barrera energética del camino de reacción. Por último se

encuentran las posiciones 1 y 7, donde se da tanto la reacción compleja como la directa, de la misma manera que en casos anteriores, la interacción que se presenta, a esta distancia de los oxígenos etéreos, no permite la formación de un ciclo, ni una distancia entre el hidrógeno del radical y un oxígeno del diéter, lo suficientemente pequeña para disminuir la energía de la barrera, por lo que su contribución, es muy baja al total de la reacción.

5. Conclusiones

Se modelaron los distintos caminos de reacción para la abstracción de hidrógeno en el 2,4-dioxa pentano, 3,5- dioxo heptano, 2,5-dioxa hexano, 3,6-dioxa octano, y 2,6-dioxa heptano, por el radical hidroxilo.

Se encontró que el efecto de los puentes de hidrógeno en las abstracciones por un mecanismo complejo es tal que la constante de velocidad de abstracción de un hidrógeno primario por la vía compleja es ligeramente mayor que la velocidad de abstracción de un carbono secundario por la vía directa. En el caso de la comparación de abstracciones secundaria por los dos mecanismos, se encontró que los caminos de reacción con barreras energéticas más bajas, fueron aquellos donde se presentó un complejo pre reactivo, en los que existe una interacción tipo puente de hidrógeno entre el hidrógeno del radical hidroxilo con uno de los átomos etéreos del diéter, mientras el átomo de oxígeno del radical interactúa con el hidrógeno de la molécula que será abstraído, dando a lugar a la formación de anillos de 6 o 7 miembros.

También se determinó, que existe una relación entre el efecto térmico de las reacciones y la velocidad de las mismas, de esta forma los caminos de reacción que producen radicales libres secundarios, contribuyen en mayor medida al total de la reacción respecto a los caminos de reacción que tienen como producto un radical libre primario.

Ya que el efecto túnel depende de la forma de la barrera, se encontró que su contribución a la constante de velocidad es en mayor en todos los caminos de reacción donde se existe un complejo de reacción, respecto a los caminos de reacción directos sobre la misma molécula.

La contribución de las constantes de velocidad calculadas a partir de la teoría del estado de transición, correspondientes a los caminos de reacción complejos donde se presenta la formación de un anillo, es mayor respecto a la observada en los caminos de reacción directos o complejos donde no se presenta dicho comportamiento.

Aunque las constantes obtenidas a partir de los intermediarios de reacción modelados con el método MPWB1K, tienen una buena correspondencia con el experimento²⁴, presentan una sobreestimación sistemática.

Para completar este estudio, y así determinar los mecanismos de reacción exactos respecto a los que ocurren en la troposfera, será necesario calcular las constantes de velocidad, a partir de la modelación de los intermediarios con otros métodos computacionales.

6. Bibliografia

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

19. Carter, W. P.; Atkinson R. *Int. J. Chem. Kinet.* 1996, 28, 497.
20. Singh, H. B.; Chen, Y.; Standt, A.; Jacob, D. J.; Blake, D. R.; Heikes, B.; Snow, J. *Nature.* 2001, 410, 1078.
21. Atkinson R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2004, 4, 1461.
22. Atkinson R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2005, 5, 6295.
23. Kirstine, W.; Galbally, I. E.; Hooper, M. A., 2002. In: *Conference Proceedings of the 16th International Clean Air and Environment Conference*, Christchurch, NZ, pp. 433-438
24. NIST; <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>
25. CSI; <http://cse-online.net/>
26. IUPAC; <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
27. NASA Panel for Data Evaluation; <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/index.html>
28. *The Merck Index on CD ROM*, versión 12:3
29. Atkinson, R.; *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2003, 3, 4183.
30. Calvert, J. G.; Atkinson, R.; Kerr, J. A.; Madronich, S.; Moortgat, G. K.; Wallington T. J.; Yarwood, G. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes*; Oxford University Press: New York, 2000.
31. Kwok, E. S. C.; Atkinson, R.; *Atmos. Environ.* 1995, 29, 1685.
32. Cuevas, G.; Cortés, F. *Introducción a la Química Computacional*; Fondo de Cultura Económica: México, 2003.
33. Ira N. Levine, *Química Cuántica*, Prentice Hall, Madrid, 2001.
34. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons: New York. 1999.
35. S.R. Logan, *Fundamentos de Cinética Química*, Addison Wesley, Madrid, 2000.
36. Koppmann, R. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*; Wiley-Blackwell: London, 2007.

37. Rodríguez, A.; Rodríguez, D.; Soto, A.; Notario, A.; Aranda, A.; Díaz-de-Mera, Y.; Bravo, I. *Atmos. Environ.* 2007, 41, 4693.
38. Fantechi, G.; Jensen, N. R.; Hjorth, J.; Peeters, J. *Atmos. Environ.* 1998, 32, 3547.
39. Ferronato, C.; Orlando, J. J.; Tyndal, G. S.; *J. Geophys. Res.* 1998, 103, 25579.
40. Alvarado, A.; Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. *Atmos. Environ.* 1999, 33, 2893.
41. Singh, H. B.; Chen, Y.; Standt, A.; Jacob, D. J.; Blake, D. R.; Heikes, B.; Snow, J. *Nature.* 2001, 410, 1078.
42. Atkinson R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2004, 4, 1461.
43. Atkinson R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2005, 5, 6295.
44. Kirstine, W.; Galbally, I. E.; Hooper, M. A., 2002. In: *Conference Proceedings of the 16th International Clean Air and Environment Conference*, Christchurch, NZ, pp. 433-438
45. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, R. *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 55, Chapter 12, Goodsite, M. E.; Johnson, M. S.; Editors. Elsevier: Amsterdam, 2008.
46. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Vivier-Bunge, A. *J. Chem. Educ.* 2006, 83, 481.
47. Álvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N.; Vivier-Bunge, A. *J. Am. Chem Soc.* 2000, 122, 3715.
48. Francisco-Márquez, M.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Vivier-Bunge, A. *Chem. Phys.* 2008, 344, 273| Bravo-Pérez, G.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Cruz-Torres, A. *Chem. Phys.* 2005, 310, 213.
49. Alvarez-Idaboy, J. R.; Reyes, L.; Mora-Diez, N. *Org. Biomol. Chem.* 2007, 5, 3682.

50. Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Bravo-Pérez, G.; Ruiz-Santoyo, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 8387| Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Ruiz-Santoyo, M. E.; Vivier-Bunge, A. *J. Phys. Chem. A* 2005, *109*, 169| Galano, A.; Cruz-Torres, A.; Alvarez-Idaboy, J. R. *J. Phys. Chem. A* 2006, *110*, 1917.
51. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Ruiz-Santoyo, M. E. *Chem. Phys. Chem.* 2004, *5*, 1379| Baeza-Romero, M. T.; Glowacki, D. R.; Blitz, M. A.; Herad, D. E.; Pilling, M. J.; Rickard, A. R.; Seakins, P. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, *9*, 4114.
52. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, (revisión E.01); Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
53. Duncan, Wendell. T; Bell, Robert .R; Truong, Thanh. N; *J. Comp Chem. Educ.* 1998, *19*, 9, 1039.