



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
FACULTAD DE QUÍMICA
QUÍMICA COMPUTACIONAL

ESTUDIOS TEÓRICOS DE LA OXIDACIÓN DE SULFUROS POR DIÓXIDO DE CLORO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
Q. ANTONIO ROMERO SILVA

TUTOR: DR. PANDIYAN THANGARASU
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F., JULIO 2015



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 Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko

Vocal Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy

Vocal Dr. Fernando Colmenares Landín

Vocal Dr. Julián Cruz Borbolla

Secretario Dr. Joaquín Barroso Flores

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO

Este trabajo de investigación se llevó a cabo en el laboratorio F-114, en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México

Tutor: Dr. Pandiyan Thangarasu

Sustentante: Q. Antonio Romero Silva

MÉXICO, D.F., 2015

Everything should be made as simple as possible, but not simpler.

Einstein

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico, con número de becario: 295783, en el programa de becas nacionales, durante mi curso de 4 semestres de maestría por medio de la beca entregada por dicha dependencia.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por haberme brindado los retos y las facilidades para desarrollarme en mi vida académica de manera plena e integral, siendo esta etapa de mi vida una de las más fructíferas

A la DGETIC, específicamente el departamento de Supercómputo, ya que sin el poder computacional de la supercomputadora Miztli, no habría podido desarrollar apropiadamente mi tesis.

A DGAPA por su apoyo para realizar este trabajo bajo el proyecto IN217613.

A mi tutor el Dr. Pandiyan Thangarasu por permitirme desarrollar este proyecto de tesis y trabajar en su laboratorio F114.

A mis sinodales: Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko, Dr. Joaquín Barroso Flores, Dr. Julián Cruz Bedolla, Dr. Fernando Colmenares Landín y Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy, por sus valiosas observaciones para el mejoramiento de la presente tesis.

A mi familia que consiste de: mi padre, mi madre y mi hermano, por siempre apoyar mi vida académica desde mis primeros años hasta el presente.

A mi novia Guianelli Berenice Torres Díaz, por ser un apoyo constante e incondicional durante la maestría compartiendo mis frustraciones y triunfos.

A mis compañeros de laboratorio: Carlos H., Berenice, Claudia, Samuel, Alejandra, Marina, Carlos B., José, Nataly, Aida y el Dr. Ernest, por haber compartido conmigo un tiempo y lugar comunes.

“Por mi raza hablará el espíritu”

Abreviaturas

LSD.- Aproximación de la densidad local de espín

GGA.- Aproximación del gradiente generalizado

MGGA.- Aproximación del gradiente meta-generalizado

HGGA.- Aproximación del gradiente hiper-generalizado

RPA.- Aproximación de la fase aleatoria

T-H.- Tioanisol

T-X.- Tioanisoles sustituidos en posición *para*- (X=sustituyente)

A-T-X.- Aductos de los T-X.

E.E.C. Energía de punto cero

E.L.G. Energía Libre de Gibbs

E.L.G.C. Energía Libre de Gibbs Corregida

SET.-Transferencia de un electrón (Single Electron Transfer)

TS.- Estado de transición

TST.- Teoría del Estado de Transición

SMD.- Modelo de solvatación continuo basado en la densidad de carga mecano-cuántica de una molécula de soluto interactuando con una descripción continua del solvente, desarrollado por el grupo de Truhlar

Índice

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.	4
2.1 Aproximación de Born-Oppenheimer	4
2.2 Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)	6
2.2.1 Aproximación de la densidad local de spin	11
2.2.2 Aproximación del gradiente generalizado	12
2.2.3 Aproximación del gradiente meta-generalizado	13
2.2.4 Aproximación del gradiente hiper-generalizado	13
2.2.5 Aproximación de la fase aleatoria	13
2.3 Los funcionales meta de Minnesota	14
2.4 Solvatación	19
2.5 Mecanismos de reacción.....	20
2.6 Teoría del estado de transición.....	22
2.6.1 Definición de estado de transición.....	24
2.6.2 Coordenada de reacción.....	24
2.6.3 Diagramas del camino de reacción.....	24
2.6.4 Posibles etapas de los mecanismos de reacción	24
2.7 Transferencia de un electrón (SET)	26
2.7.1 Teoría de Marcus.....	27
2.8 Degeneración del camino de reacción	30
2.9 Efecto túnel	30
2.10 Correlaciones lineales de energía libre	31
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	34
1.1 Importancia de la oxidación de los sulfuros	34
3.1 Dióxido de cloro	35

3.2 Reacciones del dióxido de cloro	40
3.3 Oxidación de sulfuros	46
3.4 Oxidación de sulfuros por dióxido de cloro	47
CAPÍTULO 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	49
3.1 HIPÓTESIS	49
3.2 JUSTIFICACIÓN	50
3.3 OBJETIVO GENERAL	50
3.3.1 Objetivos específicos	50
3.4 ALCANCES Y LIMITACIONES	51
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL	52
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
5.1 Mecanismo propuesto	53
5.1.2 Etapa 1. Transferencia de un electrón (SET)	54
5.1.2 Etapa 2. Formación del aducto radical	71
5.1.3 Etapa 3. Formación del sulfóxido	73
5.1.4 Relaciones de energía libre y parámetros derivados de MOs	76
5.2 OXIDACIÓN DE DMS	87
5.3 ¿Cambio de mecanismo?	90
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	93
REFERENCIAS	95
ANEXOS	101
MOs de los T-X	101
MOs aductos	105
Formación del aducto del anillo	107

HAT (T-H)	108
HAT (DMS).....	109

Resumen

La predicción de constantes de velocidad y el modelado de estados de transición por medio de estudios mecano-cuánticos, que reproduzcan los datos experimentales resulta ser una tarea retadora. En la presente tesis, se utilizó la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), en específico el funcional M06-2X y el modelo de solvatación SMD, usando como disolvente agua. Nuestros estudios sugieren que el paso determinante de la reacción de la oxidación de los tioanisoles sustituidos en posición *para*- por ClO₂, es un proceso de transferencia de un electrón del tioanisol sustituido al ClO₂, donde los grupos electrodonadores facilitan la transferencia del electrón y los electroattractores la dificultad. Este paso fue modelado con M06-2X/6-311++G(2d,2p), cuyos resultados reproducen cualitativamente la tendencia experimental. Por otra parte, la oxidación del tioanisol sustituidos con el grupo NO₂ y el dimetil sulfuro (DMS), sugieren un mecanismo de radicales libres. Este modelaje fue utilizando M06-2X/6-311++G(2d,2d). Las constantes de velocidad para la oxidación de tioanisoles sustituidos (X=OCH₃, C(CH₃)₃, CH₃, H, F, Cl, Br) se encuentran entre 1-10⁻³ M⁻¹ s⁻¹ y el dimetil sulfuro se aproximan al límite de difusión (10¹² M⁻¹ s⁻¹). Para apoyar los mecanismos de reacción propuestos se analizó la reactividad utilizando: orbitales moleculares (MOs), relaciones de energía libre de Hammet y Swain Lupton para los tioanisoles sustituidos en posición *para*-, cargas de potencial electrostático (ESP), superficies de potencial electrostático, dureza, blandura, índice de electrofilicidad, electronegatividad y energía de ionización.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevas tecnologías y/o métodos seguros para el tratamiento de aguas es una necesidad actual, ya que el agua es indispensable para las funciones biológicas y la supervivencia de los organismos vivos. Debido a la gran actividad industrial y cotidiana, que van desde medicamentos metabolizados hasta desechos radiactivos, se ha incrementado notablemente la presencia de contaminantes en el agua, los cuales le dan características indeseables como: malos olores, presencia de color y/o metales. Entre los diferentes contaminantes que pueden llevar a malos olores encontramos el grupo de los sulfuros, los cuales se caracterizan por olores desagradables y pungentes, que son poco deseados tanto organolépticamente como por índole sanitaria, ya que son sustancias potencialmente venenosas y asfixiantes¹, por lo que es necesario encontrar métodos para transformarlos. Es por ello, que investigamos la oxidación de los sulfuros utilizando como especie oxidante al dióxido de cloro, el cual es ampliamente usado en el tratamiento de aguas^{2,3}.

La presente tesis se divide en seis capítulos: importancia de la oxidación de sulfuros, marco teórico, antecedentes, planteamiento del problema, metodología computacional, resultados y discusión, y conclusiones. En el capítulo 1 se desarrolla el marco teórico de la presente tesis, iniciando con la ecuación de Schrödinger, después se describe brevemente la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) y se esquematiza utilizando la escalera de Jacob de Perdew como referente. Luego, se describe a los funcionales de Minnesota, con un énfasis especial en el funcional M06-2X, el cual será utilizado para los estudios teóricos de la oxidación de los sulfuros.

Después, se abordan los temas de: solvatación, mecanismos de reacción, teoría del estado de transición, etapas de los mecanismos de reacción, se presenta la ecuación de Eyring como punto de partida para el cálculo de las constantes de velocidad, degeneración del camino de reacción, efecto túnel, así como la teoría de Marcus para la etapa de transferencia de un solo electrón implementada en la tesis y correlaciones de energía libre.

En el capítulo 2 se da un breve resumen sobre el dióxido de cloro sus propiedades químicas y físicas, las reacciones representativas que tiene con diversos compuestos, así como los mecanismos propuestos por los cuales el dióxido de cloro oxida diversas especies como: aminas, alcoholes, fenoles, hidrocarburos y reactivos inorgánicos. Al final del capítulo 2, se

mencionó la importancia de la oxidación de sulfuros, los reactivos más usados para la oxidación de sulfuros y la síntesis de sulfóxidos por dióxido de cloro encontrado en la literatura⁴.

El capítulo 3 contiene: el planteamiento del problema, hipótesis, justificación, objetivo general, objetivos específicos y los alcances y limitaciones de la presente tesis. El capítulo 4 describe la metodología computacional usada utilizando el funcional M06-2X con diferentes conjuntos base, se resumen las posibles reacciones que pueden llevarse a cabo entre los sulfuros y el dióxido de cloro.

El capítulo 5 trata de la discusión y los resultados del proyecto de investigación realizado, el cual comienza con el mecanismo de reacción que hemos propuesto para la oxidación de tioanisoles sustituidos en posición *para*- con dióxido de cloro. Después, se discuten las tres diferentes etapas: SET, formación del aducto y formación del sulfóxido, en las que se divide nuestro mecanismos proporcionando: barreras de activación calculadas, gráficas de las barreras de activación del SET, mapas de potencial electrostático, cargas, orbitales moleculares, relaciones de energía libre de Hammet y Swain Lupton, energía de ionización, blandura, electronegatividad, e índice de electrofilicidad de los diferentes tioanisoles sustituidos.

Después, se discuten las posibles reacciones que puede sufrir el dimetil sulfuro con el dióxido de cloro, y el cambio de mecanismo para el tioanisol con sustituyente nitro en la posición *para* -. En el capítulo 6, se encuentran las conclusiones de la presente tesis. Finalmente, se encuentran las referencias y los anexos, que contienen información adicional de la tesis como: orbitales moleculares de los tioanisoles sustituidos y aductos, formación del aducto del anillo, transferencia de un átomo de hidrógeno para el tioanisol y el dimetil sulfuro.

Capítulo 1.

MARCO TEÓRICO

2.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que describe la naturaleza cuántica de la materia es⁵:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

El Hamiltoniano no relativista en unidades atómicas para una molécula puede escribirse como la suma de cinco términos⁶:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

Donde i,j se refiere a los electrones y A, B se refiere a los núcleos.

La ecuación de Schrödinger puede ser escrita más compactamente como:

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

\mathbf{R} = espacio de coordenadas nucleares; \mathbf{r} = espacio de coordenadas electrónicas.

El término $\hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ nos impide separar \hat{H} en las partes nucleares y electrónicas, las cuales permitirían escribir la función de onda molecular como un producto de términos electrónicos y nucleares: $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{R})$. Para ello, introducimos la aproximación de Born-Oppenheimer, por la cual se concluye que la separación electrónica y nuclear es válida. El término $\hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es grande y no puede ser omitido; sin embargo, podemos hacer la dependencia del espacio de las coordenadas nucleares, para que la función de onda total este dada por: $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{R})$ ⁷. La aproximación de Born-Oppenheimer está basada en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, lo cual nos permite aseverar que los núcleos están casi fijos con respecto al movimiento de los electrones. Podemos fijar \mathbf{R} , la configuración nuclear, en algún valor \mathbf{R}_a , y resolver la función de onda electrónica $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_a)$, la cual depende sólo paraméricamente sobre \mathbf{R} . Si lo hacemos para un

intervalo de \mathbf{R} , obtenemos la curva de energía potencial a lo largo del movimiento de los núcleos⁷.

Ahora debemos mencionar un detalle en la ecuación (3). $\hat{T}_N(\mathbf{R})$ puede ser omitido, ya que $\hat{T}_N(\mathbf{R})$ es más pequeño que \hat{T}_e por un factor de M_A/μ_e , donde M_A es la masa de un protón y μ_e es la masa reducida de un electrón, por lo tanto para una configuración fija nuclear⁷:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

De tal manera que:

$$\hat{H}_{el}\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el}\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (5)$$

Frecuentemente $\hat{V}_{NN}(\mathbf{R})$ es omitido en la ecuación (4), lo cual es justificado, ya que en este caso \mathbf{R} es sólo un parámetro, así que $\hat{V}_{NN}(\mathbf{R})$ es una constante y cambia los eigenvalores de la energía por una cierta cantidad constante⁷. Por lo que la ecuación (4) se reescribo como:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

$$\hat{H}_e\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (7)$$

Por lo tanto, el hamiltoniano, H_{el} , para un sistema culómbico está dado por⁶:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{iA} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|} + \sum_{ij} \frac{1}{ij} \quad (8)$$

Con un conjunto específico de núcleos con cargas Z_A y posiciones \mathbf{r}_A y número de electrones N .

Antes de continuar, tenemos que construir la función de onda para un sistema de partículas idénticas de manera que reflejen el requisito de que las partículas son indistinguibles entre sí. Matemáticamente, esto significa que el intercambio de las partículas ocupando cualquier par de estado no debe cambiar la probabilidad de densidad ($|\psi|^2$) del sistema⁸. Este hecho tiene la consecuencia de dividir todas las partículas de la naturaleza en dos clases. La probabilidad de densidad de la función de onda de dos partículas $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ debe ser idéntica a la función de onda $\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, donde las partículas se han intercambiado⁸:

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2 \quad (9)$$

Esto puede ser logrado en dos formas:

$$\text{Caso simétrico: } \psi(r_1, r_2) = \psi(r_2, r_1) \quad (10)$$

$$\text{Caso antisimétrico: } \psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1) \quad (11)$$

Resulta que las partículas, cuyas funciones de onda son simétricas bajo el intercambio de partículas tienen espín intrínseco integral o cero, y se denominan: bosones. Las partículas cuyas funciones de onda son antisimétricas bajo el intercambio de partículas tienen el espín intrínseco medio-integral, y son llamados: fermiones⁸. Los experimentos y la teoría cuántica ubican a los electrones en la categoría de los fermiones. Cualquier número de bosones pueden ocupar el mismo estado, mientras que no hay dos fermiones pueden ocupar el mismo estado. Regresando al cálculo de la energía, tenemos que la tarea es simplemente minimizar la energía sobre todas las posibles funciones antisimétricas, $\psi(x_1, x_2, x_3 \dots x_N)$, donde x_i contiene las coordenadas espaciales r_i y las coordenadas de spin σ_i . Esto nos permite encontrar ψ que minimiza la energía y por lo tanto, la energía del estado fundamental (E); dicha energía puede ser obtenida aplicando el principio variacional⁵. Sin embargo, como mencionó Paul Dirac⁵: “si bien es cierto que el tratamiento matemático es completamente conocido, la dificultad recae en la aplicación de las mismas, las cuales conducen a ecuaciones que son demasiado complicadas para ser resueltas”⁵. Por ello, en lugar de trabajar con una función de onda con $3n$ variables por electrón, hemos optado por un método que sea menos demandante computacionalmente, y que además incluya correlación electrónica, este es el caso de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT)⁵.

2.2 Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)

La noción básica de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), es que la energía de un sistema electrónico puede ser expresada en términos de su densidad, esta idea es contemporánea de la mecánica cuántica y se remonta al trabajo por Thomas, Fermi, Dirac, y Wigner⁹. Un funcional $F[f]$ es una regla que asocia un número a cada función f y una función $f(x)$ es una regla que asocia un número a cada valor de la variable x para el que la función f está definida⁷. El trabajo desarrollado por Thomas y Fermi representa la energía total por términos que definen la energía cinética, la atracción electrón-núcleo, y la repulsión electrón-electrón¹⁰:

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] \quad (12)$$

Thomas y Fermi desarrollaron la energía cinética con referencia a la partícula en una caja, mientras que los términos electrostáticos siguieron formas clásicas¹⁰:

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13)$$

$$E_{ne}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} \quad (14)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (15)$$

La formulación de Thomas-Fermi es enteramente local, lo que significa que sólo la densidad en uno o dos puntos es requerida para evaluar los integrandos en la expresión citada. Esto se hace para un cálculo muy eficiente. La expresión original de Thomas-Fermi omite referencia a la necesidad para la antisimetría de la función de onda con respecto a la permutación de cualquier par de electrones, lo cual en la teoría de Hartree-Fock produce una contribución de intercambio para la energía total. Dirac agregó un término de intercambio, el cual se define la ecuación de Thomas-Fermi-Dirac¹⁰:

$$E_{TFD} = E_{TF} - K_D[\rho], K_D[\rho] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (16)$$

Es conveniente ahora distinguir los términos de la energía, los cuales son valores numéricos de las integrales, de los funcionales de la energía, los cuales son los integrandos dependientes de la densidad. Aquí E es el funcional para la energía, ϵ es el funcional de la densidad, y la integral define la contribución para la energía total¹⁰:

$$E[\rho] = \int \rho \epsilon[\rho] d\mathbf{r} \quad (17)$$

A pesar de que el método de Thomas-Fermi-Dirac es muy simple y original, fue incapaz de predecir que los átomos estarían enlazados para formar moléculas. Una parte de su debilidad se encuentra en el tratamiento inicial de la partícula en una caja de la energía cinética. Una

mejora importante fue provista por von Weizsäcker en 1935, quien definió la energía cinética en su trabajo en el (ligeramente) gas de electrones no uniforme¹⁰:

$$T = A\rho^{5/3} + B \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho} \quad (18)$$

Aquí A y B son colecciones de constantes fundamentales, no parámetros ajustables. El método de Thomas-Fermi-Dirac, aunque altamente aproximado, ha sido aplicado ampliamente en la física atómica como un modelo conceptual y computacionalmente útil⁹.

El trabajo de Thomas-Fermi-Dirac (1929) introdujo una expresión modelo de la energía total en términos de la densidad electrónica $E[\rho]$, siendo así el primer antecedente DFT. Esta idea condujo a pensar que era necesario explotar con mayor amplitud el uso de la densidad electrónica, en lugar de la función de onda. De ahí que, en DFT, el problema es reformulado en una manera diferente computacional y filosóficamente⁵.

El fundamente básico de DFT es el teorema de Hohenberg-Kohn^{11,12}, el cual establece que el potencial externo puede expresarse como un funcional de la densidad del estado fundamental. En otras palabras, la densidad (una observable en el espacio tridimensional) es usada para describir la física complicada detrás de las interacciones entre electrones y, por consiguiente, determina todo acerca del sistema⁵.

A continuación, se esbozará la prueba compacta de la propuesta que dicta que el estado fundamental de la densidad en efecto define el estado fundamental de la energía exactamente. En un sistema molecular, los electrones interactúan entre sí y el conjunto de núcleos fijos positivamente cargados. El campo ejercido por los núcleos es llamado un campo externo y puede ser considerado para definir al Hamiltoniano. Ahora consideremos que tenemos en la mano una densidad electrónica de estado fundamental ρ_0 . ¿Es el potencial externo, es decir, el arreglo de los núcleos, únicamente determinado? Si es así, el Hamiltoniano es determinado también, y así la energía del estado fundamental está también fija. Asumamos lo contrario, que ρ_0 es consistente con dos potenciales V_A y V_B . Entonces, debe haber dos Hamiltonianos H_A y H_B , así como dos funciones de onda de estado fundamental ψ_A y ψ_B y eigenvalores asociados E_A y E_B . Por el principio variacional¹⁰:

$$E_A < [\psi_B | H_A | \psi_B] > = \langle \psi_B | H_A - H_B + H_B | \psi_B \rangle \quad (19)$$

Entonces:

$$E_A < \left[E_B + \langle \psi_B | H_A - H_B | \psi_B \rangle = E_B + \int (V_A - V_B) \rho_0 d\mathbf{r} \right] \quad (20)$$

Podemos comenzar de nuevo y producir:

$$E_B < E_A + \int (V_B - V_A) \rho_0 d\mathbf{r} \quad (21)$$

Añadiendo las expresiones anteriores juntas, encontramos que:

$$E_A + E_B < E_A + E_B \quad (22)$$

Esto es una contradicción, así que no puede ser el caso en el que una densidad es consistente con dos potenciales V_A y V_B . Así, la densidad debe determinar al Hamiltoniano, y de por lo tanto la energía del estado fundamental. Mientras que esto da seguridad con respecto a la existencia de una solución, debemos notar que no nos menciona cómo construir dicha solución¹⁰.

Teniendo esto en cuenta, sólo nos hace falta conocer una expresión para obtener la energía de un sistema a partir de su densidad electrónica, para ello nos auxiliamos de la teoría de Kohn-Sham (KS), la cual introduce la noción de que la densidad verdadera para el sistema de electrones interactuantes debe ser idéntico con la densidad para un sistema de electrones no interactuantes^{5,10}. Si es así, la ecuación de Schrödinger es separable y un determinante de Slater de los orbitales para los electrones no interactuantes es una solución exacta, que define la densidad exacta. La siguiente expresión es formulada como una expresión simple para la energía de estado fundamental usando la teoría KS⁵:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (23)$$

Donde las formas de algunos de los funcionales son explícitamente conocidas y se presentan a continuación.

La energía cinética para el sistema de referencia de electrones no interactuante KS es⁵:

$$T_s[\rho] = \sum_i \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (24)$$

En términos de $\{\varphi_i\}$, el conjunto de orbitales monoeléctricos de KS. La densidad electrónica del sistema de referencia de KS está dado por^{5,10}:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (25)$$

$$h_i^{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (26)$$

Los otros dos componentes de la energía conocidos son la energía potencial núcleo-electrón, expresado en términos del potencial externo debido a los núcleos, $v(\mathbf{r}) = -\sum_A (Z_A/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|)^5$

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (27)$$

Y la energía de repulsión electrón-electrón es⁵:

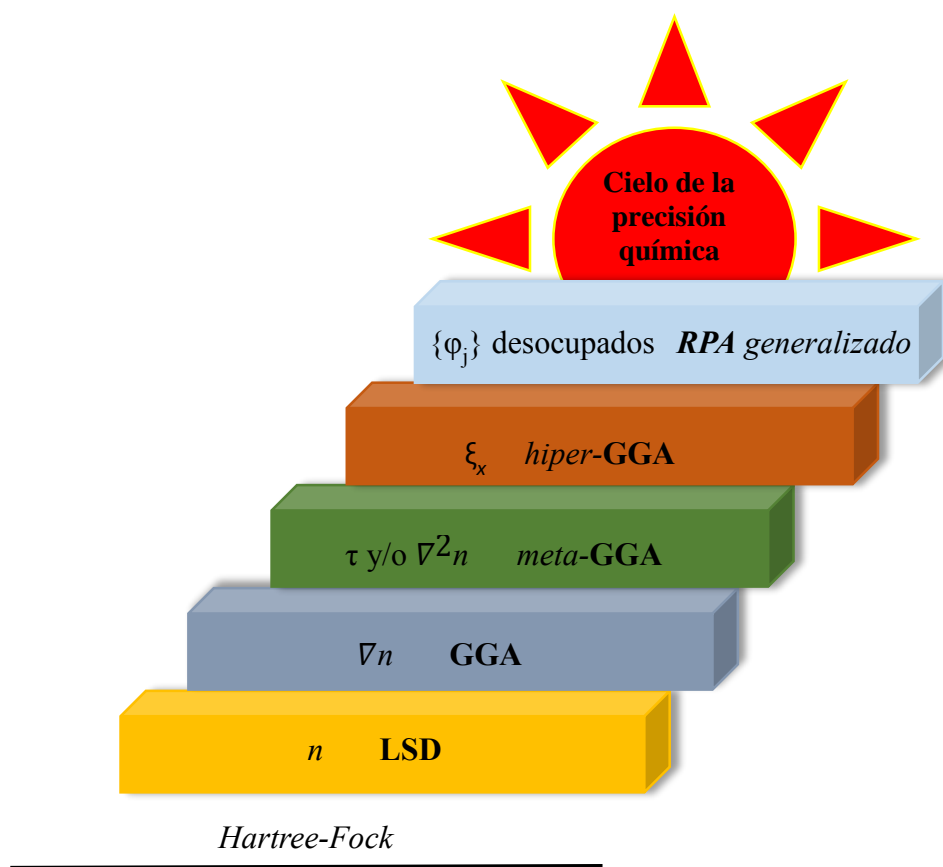
$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (28)$$

Solamente resta el funcional de intercambio-correlación $E_{xc}[\rho]$, del cual no se tiene una forma explícita, siendo este funcional uno de los mayores retos para DFT, cuya construcción es vital para obtener la energía exacta del estado fundamental. Sin embargo, podemos construir una jerarquía de aproximaciones a los funcionales de la densidad para E_{xc} , como lo ha propuesto Perdew y colaboradores en la llamada: “Escalera de Jacob”, tomando como punto de partida la expresión⁵:

$$E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \xi_{xc}([n_\uparrow, n_\downarrow]; \mathbf{r}) \quad (29)$$

Donde el integrando $n\xi_{xc}$ = una densidad de energía de intercambio-correlación, y ξ_{xc} = energía de intercambio-correlación por electrón⁵. Al ir subiendo en los peldaños de la escalera, se incrementa la complejidad de los elementos para construir $\xi_{xc}([n_\uparrow, n_\downarrow]; \mathbf{r})$. En el nivel más bajo, se usan las densidades locales $n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})$. En el siguiente nivel, se agregan gradientes de la densidad $\nabla n_\uparrow(\mathbf{r}), \nabla n_\downarrow(\mathbf{r})$. Después, se incluyen aquellos elementos contruidos de los orbitales de Kohn-Sham $\psi_{\alpha\sigma}$ dentro o alrededor del elemento de volumen $d\mathbf{r}$, son agregados en niveles más altos¹³.

Esta jerarquía de aproximaciones de la densidad posee la forma de un tipo de escalera esquema (1) cuya meta es la “precisión química”; la cual se refiere a la precisión necesaria para predecir las velocidades de las reacciones químicas y por lo tanto, lograr predicciones realistas (errores de energía del orden de 1kcal/mol = 0.0434 eV). La precisión y sofisticación de los peldaños más altos es complementado por la simplicidad y transparencia de los más bajos. Los usuarios tienen la libertad de elegir los peldaños apropiados para sus requerimientos de exactitud y recursos computacionales.



Esquema 1. Escalera de Jacob de las aproximaciones del funcional de la densidad a la energía de intercambio-correlación

A continuación, se explican brevemente algunos de los peldaños de la escalera de Jacob.

2.2.1 Aproximación de la densidad local de spin

El primer y más simple funcional de la densidad de espín para la energía de intercambio-correlación fue la aproximación local de la densidad de espín (LSD)¹³:

$$E_{xc}^{LSD}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int dr n \xi_{xc}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \quad (30)$$

Donde $\xi_{xc}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$ es la energía de intercambio-correlación por partícula de un gas de electrones con densidades de espín uniformes n_{\uparrow} y n_{\downarrow} , conocida exactamente de cálculos Monte Carlo cuánticos¹⁴ y otros métodos de varios electrones¹⁴. Esta ecuación es exacta en el límite de densidades de espín uniformes. La aproximación de la densidad de espín local es bastante precisa para sólidos, por ello es ampliamente usada en física de la materia condensada¹⁴. Es menos útil para átomos y moléculas, ya que tienen menos semejanza con un gas uniforme de electrones, pero proporciona longitudes de enlace exactas¹⁴.

Antes de continuar es necesario revisar el término de localidad. En matemáticas, una *propiedad local* de una función en un punto sobre la superficie (lineal, o superficie 2D, o hipersuperficie) que es definida por la función, donde dicha propiedad depende del comportamiento de la función solamente en la *vecindad inmediata* del punto¹⁵. La *vecindad inmediata* puede ser tomada como la región dentro de una distancia infinitesimal más allá del punto. Kurth define la localidad de forma diferente: tomando un funcional local como aquel en el que la densidad de energía en un punto es determinado por ρ en ese punto, designa “semilocal” a un funcional para el que la densidad de energía depende de ρ en su vecindad infinitesimal del punto, y “no-local” para describir un funcional para el cual la densidad de energía en el punto es determinado por ρ a distancias finitas del punto¹⁵. Estas definiciones están inspiradas en el hecho de que es más importante saber cómo se comportan los funcionales que en su estricta adherencia a las funciones matemáticas. La forma matemática de la localidad sigue la forma: $\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}' \rangle \rightarrow 0$ como $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ ¹⁶.

2.2.2 Aproximación del gradiente generalizado

Aunque se propusieron varias generalizaciones de LSD, la primera práctica fue la aproximación del gradiente generalizado (GGA)¹³:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int dr n \xi_{xc}^{GGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) \quad (31)$$

La cual introduce los gradientes de la densidad $\nabla n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ y $\nabla n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ como argumentos adicionales locales de ξ_{xc}^{GGA} . La motivación original para la ecuación fue la expansión de gradiente de segundo orden (GEA)¹⁴:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3\mathbf{r} [n \xi_{xc}^{GGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) + \sum_{\sigma, \sigma'} C_{xc}^{\sigma, \sigma'}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \frac{\nabla n_{\sigma} * \nabla n_{\sigma'}}{n_{\sigma}^{2/3} n_{\sigma'}^{2/3}}] \quad (32)$$

Una expresión válida para densidades que varían lentamente en \mathbf{r} .

2.2.3 Aproximación del gradiente meta-generalizado

El tercer peldaño de la escalera viene expresado por⁵:

$$E_{xc}^{MGGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3\mathbf{r} n X \xi_{xc}^{MGGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \nabla^2 n_{\uparrow}, \nabla^2 n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}) \quad (33)$$

Donde puede observarse la adición de los Laplacianos $\nabla^2 n_{\sigma}(\mathbf{r})$ y las densidades de las energías cinéticas de los orbitales de Kohn-Sham¹⁴:

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ.} |\nabla \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (34)$$

Meta-GGA es un funcional semilocal de la densidad y los orbitales ocupados, los cuales están disponibles en cualquier cálculo tipo Kohn-Sham. Se espera que los funcionales semilocales trabajen mejor cuando el hueco exacto de intercambio-correlación está bien localizado alrededor de su electrón, como lo es en variaciones lentas y en las densidades electrónicas compactas (por ejemplo: esféricas)¹⁴.

2.2.4 Aproximación del gradiente hiper-generalizado

El siguiente escalón introduce el uso de intercambio exacto⁵:

$$E_{xc}^{HGGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3\mathbf{r} n X \xi_{xc}^{HGGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}, \xi_{\uparrow}, \xi_{\downarrow}) \quad (35)$$

Donde resaltan los funcionales no locales de los orbitales ocupados tales como los funcionales que contienen términos tipo de intercambio de Hartree-Fock.

2.2.5 Aproximación de la fase aleatoria

El último peldaño utiliza todos los orbitales de Kohn-Sham, es decir los desocupados y los ocupados, esto con el objetivo de tratar la correlación de largo alcance exactamente¹⁴. En este nivel, la conexión adiabática conduce a generalizaciones de la aproximación de la fase aleatoria (RPA) que obvia la necesidad de información del gas de electrones y también tomar

en cuenta las atracciones de van der Waals de largo alcance entre densidades electrónicas que no se empalman¹⁴. Los funcionales derivados de este peldaño requieren conjuntos de base grandes y no son prácticos para uso general aún¹⁴.

Un caso especial de los funcionales de la densidad es aquellos llamados **funcionales híbridos**, los cuales hacen inclusión de algo de intercambio de Hartree-Fock (HF) en el funcional⁵:

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} \iint \frac{\varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})\varphi_{j\sigma}^*(\mathbf{r})\varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}')\varphi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (36)$$

Los retos presentados para el funcional de intercambio-correlación para sistemas atómicos y moleculares se mantienen en gran parte desconocido en su profundidad y complejidad. Es muy difícil determinar una forma exacta para el intercambio-correlación de primeros principios. Una aproximación más práctica es tomar información experimental disponible para ayudar a determinar y probar formas de funcionales⁵. La forma más fácil para hacer esto es aplicar alguna forma de parametrización de la forma funcional para escoger conjuntos base de los datos experimentales. Esto ha probado ser muy exitoso en el desarrollo temprano de funcionales, con los tres parámetros en B3LYP adecuados al conjunto de datos de la teoría Gaussian-1 (G1) de datos experimentales^{17,18}. Becke después extendió la idea de 10 parámetros en su funcional B97. Sin embargo, para el problema de intercambio-correlación, no es obvio cuántos parámetros se necesitan, pero varios de los funcionales más exitosos usan un alto grado de parametrización, pero esto no tiene siempre una buena base teórica⁵.

Sin embargo, esto ha conducido para el desarrollo de varios funcionales interesantes⁵, tales como: B98, VS98, y τ -HCTH. El grupo de Truhlar ha combinado y extendido estas ideas con parametrización a un número grande de especies químicamente importantes para producir algunos funcionales útiles. Su desempeño con respecto a varias áreas de la química es una mejora significativa sobre el funcional estándar B3LYP. Los esfuerzos pueden ser mejor vistos en la familia de funcionales M06: M06-L, M06, M06-2X, y M06-HF¹⁹⁻²².

2.3 Los funcionales meta de Minnesota

Varios funcionales meta desarrollados en Minnesota en 2005 y posteriores, se les ha otorgado el nombre de la forma Myz o Myz-sufijo, donde yz denota el año 20yz, y M denota Minnesota

o meta²³. Tales funcionales han sido llamados funcionales de Minnesota, los cuales tienen una precisión amplia para reacciones químicas. La familia de funcionales de Minnesota consiste de un meta-GGA (M06-L), two meta-NGAs (M11-L y MN12-L), siete meta-GGAs globales-híbridos (M06, M05-2X, M06-HF, M06, M06-2X, M08-HX, y M08-SO), un meta-GGA híbrido de alcance-separado (M11), y un meta-NGA de intercambio proyectado (MN12-SX)²³.

A continuación se explican los funcionales de Minnesota de las familias M05 y M06 en orden cronológico.

Familia M05²³: El primer funcional meta-GGA en ser llamado funcional de Minnesota se remonta a 2005, el cual utiliza una forma flexible de funcional para optimizar un funcional meta-GGA, M05, sobre un gran número de base de datos representando propiedades químicas importantes. Se encontró que el funcional M05 fue capaz de dar un mejor balance de exactitud para alturas de barrera de reacciones químicas y energías de enlace en moléculas que contienen metales que cualquier funcional disponible previamente. También se optimizó un funcional relacionado, llamado M05-2X, con un porcentaje X del intercambio de HF que es dos veces más alta. En cuanto a propiedades energéticas se trata, M05-2X se desempeñó mucho peor que M05 para varios sistemas conteniendo metales de transición, pero es mejor para casi los demás sistemas, la excepción siendo los sistemas con carácter altamente multireferencial. Sin embargo, el incremento de X con frecuencia proporciona geometrías y vibraciones ligeramente peores²³.

Familia M06²³: La familia M06 de funcionales está compuesta de cuatro funcionales que tienen formas funcionales similares para la parte de DFT, pero cada uno tiene parámetros optimizados para ser utilizados con un porcentaje diferente de intercambio de HF. Los cuatro funcionales son: M06-L, un funcional local (sin intercambio de HF); M06, un meta-GGA híbrido-global con 27% de intercambio HF, conduciendo a un funcional bien balanceado para buen desempeño en Química; M06-2X, un meta-GGA híbrido-global con 54% de intercambio de HF, para desempeños a través de la tabla periódica de alto nivel en todas las áreas de la Química incluyendo termoquímica y cinéticas de reacción, pero excluyendo sistemas multireferenciales tales como varios sistemas que contienen metales de transición; y M06-HF, un meta-GGA híbrido-global (la idea del híbrido global se debe a Becke,

introduce algo de no-localidad completa en el cálculo de E_x exacto, los cuales pueden ser evaluados semi-analíticamente de los orbitales de Kohn-Sham²⁴) con 100% de intercambio HF, apropiado para el cálculo de propiedades espectroscópicas de transiciones de transferencia de carga, donde la eliminación del error de auto interacción, el cual se refiere a la interacción espuria de un electrón con sí mismo²⁵, es un extremo importante, ya que restringe el intervalo de aplicación en espectroscopia a sistemas donde uno no tiene que describir los orbitales con grados de localización muy variados²⁶.

El funcional M06-2X es un funcional altamente no local con el doble de la cantidad de intercambio no local (2X) a comparación de M06 y está parametrizada sólo para no metales. M06-2X es recomendado para aplicaciones que involucran termoquímica de grupo principal, cinética, interacciones no covalentes y energías de excitación electrónica para valencia y estados de Rydberg^{21,22}. La parte local del funcional M06-2X depende de tres variables: la densidad de espín (ρ_σ), el gradiente de la densidad de espín reducida x_σ , y la densidad de energía cinética de espín τ_σ :

$$x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (37)$$

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_i^{occup.} |\nabla\psi_{i\sigma}|^2 \quad (38)$$

El funcional de intercambio M06-2X está dado por:

$$E_X^{M06-2X} = \sum_\sigma \int d\mathbf{r} [F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, \nabla\rho_\sigma) f(w_\sigma) + \xi_{X\sigma}^{LSDA} h_X(x_\sigma, z_\sigma)] \quad (39)$$

$$\text{Donde: } h_X(x_\sigma, z_\sigma) = \left(\frac{d_0}{\gamma(x_\sigma, z_\sigma)} + \frac{d_1 x_\sigma^2 + d_2 z_\sigma}{\gamma_\sigma^2(x_\sigma, z_\sigma)} + \frac{d_3 x_\sigma^4 + d_4 x_\sigma^2 z_\sigma + d_5 z_\sigma^2}{\gamma_\sigma^3(x_\sigma, z_\sigma)} \right)$$

$$\gamma(x_\sigma, z_\sigma) = 1 + \alpha(x_\sigma^2 + z_\sigma); \quad z_\sigma = \frac{2\tau_\sigma}{\rho_\sigma^{5/3}} - C_F; \quad C_F = \frac{3}{5}(6\pi^2)^{2/3}$$

$F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, \nabla\rho_\sigma)$ es la densidad de la energía de intercambio del modelo de PBE

$\xi_{X\sigma}^{LSDA} = -3/2 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \rho_\sigma^{4/3}$ es la aproximación de la densidad local de espín para el intercambio y α es una constante.

$f(w_\sigma) = \sum_{i=0}^m a_i w_\sigma^i$ es el factor de aumento de la densidad de energía cinética de espín

De donde, a_i es un coeficiente, la variable w_σ es una función de t_σ , y t_σ es una función de la densidad de energía cinética de espín τ_σ y la densidad de espín ρ_σ :

$$w_\sigma = (t_\sigma - 1)/(t_\sigma + 1); t_\sigma = \tau_\sigma^{LSDA}/\tau_\sigma; \text{ donde: } \tau_\sigma^{LSDA} \equiv \frac{3}{10}(6\pi^2)^{2/3}\rho_\sigma^{5/3}$$

La forma funcional del funcional de intercambio M06-2X es el caso especial en el cual $h_X(x_\sigma, z_\sigma) = 0$.

El funcional de correlación para M06-2X es expresado para espín opuesto como^{21,27}:

$$E_C^{\alpha\beta} = \int e_{\alpha\beta}^{UEG} [g_{\alpha\beta}(x_\alpha, x_\beta) + h_{\alpha\beta}(x_{\alpha\beta}, z_{\alpha\beta})] d\mathbf{r} \quad (40)$$

Donde $g_{\alpha\beta}(x_\alpha, x_\beta)$ está definido como:

$$g_{\alpha\beta}(x_\alpha, x_\beta) = \sum_{i=0}^n c_{C\alpha\beta,i} \left(\frac{\gamma_{C\alpha\beta}(x_\alpha^2 + x_\beta^2)}{1 + \gamma_{C\alpha\beta}(x_\alpha^2 + x_\beta^2)} \right)^i \quad (41)$$

Y $h_{\alpha\beta}(x_{\alpha\beta}, z_{\alpha\beta})$ está definido en la ecuación (39), con $x_{\alpha\beta}^2 \equiv x_\alpha^2 + x_\beta^2$ y $z_{\alpha\beta}^2 \equiv z_\alpha^2 + z_\beta^2$

Para espines paralelos:

$$E_C^{\sigma\sigma} = \int e_{\sigma\sigma}^{UEG} [g_{\sigma\sigma}(x_\sigma) + h_{\sigma\sigma}(x_\sigma, z_\sigma)] D_\sigma d\mathbf{r} \quad (42)$$

Donde $g_{\sigma\sigma}(x_\sigma)$ es definido como:

$$g_{\sigma\sigma}(x_\sigma) = \sum_{i=0}^n c_{C\sigma\sigma,i} \left(\frac{\gamma_{C\sigma\sigma} x_\sigma^2}{1 + \gamma_{C\sigma\sigma} x_\sigma^2} \right)^i \quad (43)$$

Y $h_{\sigma\sigma}(x_\sigma, z_\sigma)$ es definido en ecuación (39). D_σ es el factor de corrección de auto interacción:

$$D_\sigma = 1 - \frac{x_\sigma^2}{4(z_\sigma + C_F)} \quad (44)$$

Es de resaltar que D_σ se desvanece para cualquier sistema de un electrón y que $e_{\alpha\beta}^{UEG}$ y $e_{\sigma\sigma}^{UEG}$ son la densidad de energía de correlación UEG (Uniform Electron Gas) para los casos de espín párelo y antiparalelo. Así, la energía de correlación queda expresada por el funcional²¹:

$$E_C = E_C^{\alpha\beta} + E_C^{\alpha\alpha} + E_C^{\beta\beta} \quad (45)$$

Como se ha mencionado el funcional M06-2X contiene un porcentaje considerable del intercambio de HF, por ello es necesario definir la energía de intercambio-correlación híbrido que es expresado como:

$$E_{XC}^{hyb} = \frac{X}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (46)$$

Donde E_X^{HF} es la energía de intercambio HF no local, X es el porcentaje del intercambio de Hartree-Fock en el funcional híbrido, E_X^{DFT} es la energía local de intercambio DFT, y E_C^{DFT} es la energía de correlación local DFT.

Todas las optimizaciones de parámetros fueron llevados de forma auto-consistente. Los parámetros a_i , $c_{C\alpha\beta,i}$, $c_{C\sigma\sigma,i}$, d_i , $d_{C\alpha\beta,i}$, $d_{C\sigma\sigma,i}$, fueron optimizadas contra información exacta para minimizar una función de entrenamiento F definida por²¹:

$$\begin{aligned} F = & RMSEPB(MGAE109) + RMSE(IP13) + RMSE(EA13) + RMSE(PA8) \\ & + RMSE(DBH76) + 10 X RMSE(NCCE31) + RMSE(TMML30) \\ & + RMSE(ABDE4) + RMSE(AE17) + RMSE(\pi TC13) \end{aligned} \quad (47)$$

Donde *RMSEPB* indica el error de raíz cuadrada promedio por enlace, *RMSE* indica error de raíz cuadrada promedio. (Los términos restantes pertenecen a bases de datos energéticas: AE109 = energías de atomización, IP13= potenciales de ionización, EA13=afinidades electrónica, PA8=afinidades protónicas de moléculas pequeñas, DBH76=Diversas alturas de reacción, NCCE31=Complejos no covalentes, TMML30=TMAE9+MLBE21, TMAE9=Energías de atomización de metales de transición, MLBE21=Energías de enlace de ligandos metal, ABDE4=Las energías de disociación de enlaces alquilo, AE17=Energías atómicas totales de H-Cl, π TC13=Termoquímica de sistemas π).

En la siguiente tabla se proporcionan los parámetros para los funcionales M06 y M06-2X:

Tabla 1. Parámetros optimizados para M06 y M06-2X

	a_i	$c_{C\alpha\beta,i}$	$c_{C\sigma\sigma,i}$	d_i	$d_{C\alpha\beta,i}$	$d_{C\sigma\sigma,i}$
<i>i</i>						
0	5.877943E-01	3.741539E+00	5.094055E-01	1.422057E-01	-2.741539E+00	4.905945E-01
1	-1.371776E-01	2.187098E+02	-1.491085E+00	7.370319E-04	-6.720113E-01	-1.437348E-01
2	2.682367E-01	-4.531252E+02	1.723922E+01	-1.601373E-02	-7.932688E-02	2.357824E-01
3	-2.515898E+00	2.936479E+02	-3.859018E+01		1.918681E-03	1.871015E-03
4	-2.978892E+00	-6.287470E+01	2.845044E+01		-2.032902E-03	-3.788963E-03
5	8.710679E+00					
6	1.688195E+01					
7	-4.489724E+00					
8	-3.299983E+01					

9	-1.449050E+01					
10	2.043747E+01					
11	1.256504E+01					
X				27		
<i>i</i>				M06-2X		
0	4.600000E-01	8.833596E+01	3.097855E-01		1.166404E-01	6.902145E-01
1	-2.206052E-01	3.357972E+01	-5.528641E+00		-9.120847E-02	9.847204E-02
2	-9.431788E-02	-7.043548E+01	1.347420E+01		-6.726189E-02	2.214797E-01
3	2.164494E+00	4.978271E+01	-3.213623E+01		6.720580E-05	-1.968264E-03
4	-2.556466E+00	-1.852891E+01	2.846742E+01		8.448011E-04	-6.775479E-03
5	-1.422133E+01					
6	1.555044E+01					
7	3.598078E+01					
8	-2.722754E+01					
9	-3.924093E+01					
10	1.522808E+01					
11	1.522227E+01					
X				54		

2.4 Solvatación

La mayoría de las reacciones químicas se llevan a cabo en solución, por lo que al modelar cualquier transformación química es necesario tomar en cuenta las interacciones moleculares no covalentes en la solución. Inicialmente, una solución puede ser considerada como un largo ensamble de moléculas mantenidas unidas por interacciones no covalentes. Los métodos basados en la descripción explícita de una subunidad de toda la solución (“soluto”, M) y representando los otros componentes (“solvente”, S) con un potencial de interacción \hat{V}_{int} tienen las características apropiadas para ser insertado en los estudios de los solventes²⁸. Sin embargo, las soluciones son más complejas que sólo moléculas débilmente interactuantes e interacciones no covalentes. Una forma de abordar el problema es usando modelos continuos, los cuales pueden ser clasificados en²⁸:

- a) métodos basados en la elaboración de funciones físicas (e.g. Teoría de Born-Green)
- b) métodos basados en las simulaciones computacionales de líquidos
- c) métodos basados en el modelo de continuo electrostático y

d) métodos basados en la descripción supramolecular de la solución.

El grupo A²⁸ se basa en la expansión virial de las ecuaciones de estado, y en su expansión correspondiente de las funciones de distribución de las moléculas formando el sistema condensado. El grupo B²⁸ se basa en cálculos Monte Carlo y de dinámica molecular. El grupo C²⁸, los modelos continuos tienen su inicio en la descripción microscópica de uno de los componentes del sistema. La expresión dada por Born y Bell, para la energía de interacción clásica de un simple M, con un medio representado como un dieléctrico continuo, fueron formalmente extendidos por Kirkwood en 1934 para descriptores cuánticos de M sin límites en la complejidad del sistema. La decisiva contribución de Onsager en 1936 fue proporcionar una herramienta interpretativa usada por los químicos por varios años: la simplicidad de las expresiones formales exitosamente elaboradas ha estimulado la aplicación a varios efectos de solvente (cambios debidos al solvente en espectros vibracionales y electrónicos, conformaciones moleculares, reactividad, etc). El grupo D²⁸ se basa en la interacción de dos o más moléculas. De entre estos, los modelos de solvatación continuos nos proporcionan la ventaja de que son simples, y baratos para calcular, lo cual es importante cuando el sistema de estudios es de muchos átomos²⁸.

2.5 Mecanismos de reacción

El mecanismo de una reacción es la descripción, mediante la secuencia de *etapas químicas elementales*, del proceso detallado a través del cual ocurre un cambio químico. Una etapa química es cada proceso en el que una o varias moléculas pasan a través de un *estado de transición* para dar los productos intermedios o finales de la reacción, e involucra una serie de movimientos atómicos sin la intervención de algún *agente externo*. Por su parte, un intermediario es una estructura química que se genera durante una reacción (que necesariamente posee dos o más etapas) y que existe en un mínimo energético (es decir, cualquier distorsión estructural eleva su energía), y que presenta un tiempo de vida mayor del tiempo de vida asociado a una vibración molecular (del orden 10^{-13} a 10^{-14} seg) y que incluso puede aislarse²⁹.

El mecanismo de una reacción es una hipótesis, es decir, un modelo teórico que se propone para explicar un cambio químico. A partir de dicha hipótesis se pueden deducir ciertas consecuencias que pueden a su vez, ser verificados mediante otros experimentales. De este

modo, cuando los resultados experimentales concuerdan con las consecuencias del modelo, entonces constituye evidencia que apoya el mecanismo propuesto. Sin embargo, nunca se puede decir que un mecanismo está demostrado: aunque la acumulación de evidencia experimental congruente da validez a un mecanismo, este pudiera tener que ser modificado o rechazado como resultado de otros experimentos que revelan incongruencias con el modelo²⁹.

Existen varios tipos de información experimental que permiten la verificación del mecanismo²⁹:

- 1) la identificación cuidadosa de los productos de la reacción
- 2) la determinación de la estereoquímica de la reacción
- 3) la verificación de la formación de los intermediarios propuestos, ya sea mediante síntesis independiente o por su aislamiento o identificación espectroscópica
- 4) la incorporación de sustituyentes en los sustratos de la reacción, para alterar en forma predecible su reactividad
- 5) la sustitución isotópica
- 6) el estudio del efecto del disolvente.

Con relación al efecto provocado por los sustituyentes, isótopos o disolventes, no existe mejor herramienta para su estudio que la determinación de la cinética de la reacción. Los *datos cinéticos* pueden proporcionar mucha información pertinente al mecanismo de una reacción²⁹. El objetivo de un estudio cinético es establecer la relación cuantitativa entre la concentración de los reactivos y la velocidad de la reacción. Por lo general, este estudio permite determinar el *orden cinético* de la reacción con respecto a cada reactivo. De esta manera, la reacción se podrá describir mediante una expresión algebraica que contiene una o más *constantes de velocidad (k)*, así como las *concentraciones* de las especies reactivas involucradas en la *etapa determinante* de la velocidad de la reacción. En esta expresión, cada concentración posee un exponente n , $[A]^n$, que indica el *orden de reacción* con respecto a cada componente; el orden cinético global de la reacción es igual a la suma de todos los componentes en la expresión algebraica de la velocidad de la reacción²⁹.

De esta forma podemos generalizar que²⁹:



$$velocidad = k[A]^n[B]^n \quad (49)$$

2.6 Teoría del estado de transición

Esta teoría se basa en la idea de que para reaccionar, las moléculas deben vencer una barrera energética. Se considera que la energía de activación regula la posición del equilibrio entre las especies reactivas. Cuando dos moléculas se aproximan, pero no poseen la suficiente energía para reaccionar, conducen a la formación de un complejo que al no poder convertirse en el complejo activado se rompe y regresa a materia prima. Al repetirse este evento, se establece un equilibrio entre los sustratos y el complejo²⁹:



Cuya constante de equilibrio depende de las estabilidades relativas de los reactivos y el complejo. De acuerdo a la ecuación de Gibbs:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k \quad (51)$$

Donde ΔG^0 es la diferencia de energías libres $\Delta G^0 = \Delta G^0(\text{productos}) - \Delta G^0(\text{reactivos})$.

Además, se puede prever que los reactivos están en equilibrio no sólo con complejos A—B, sino también con el complejo activado $[Q]^\ddagger$.

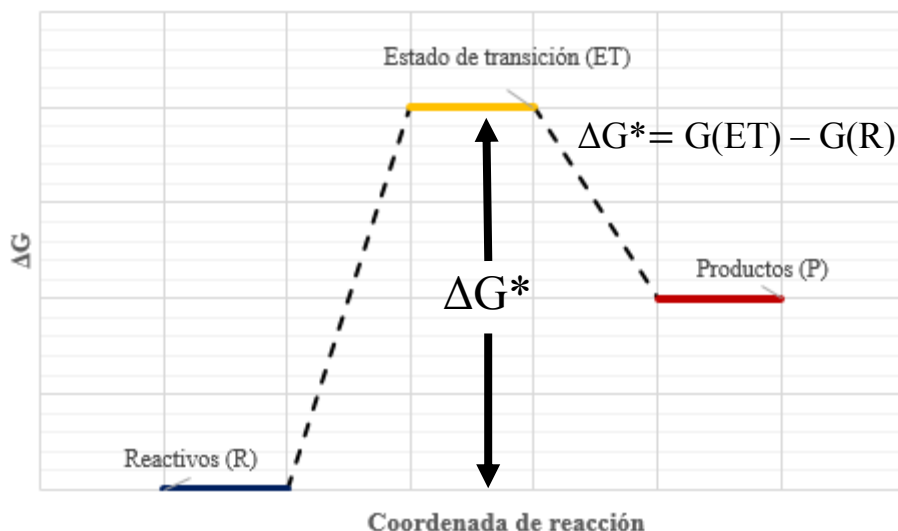


De esta manera, la velocidad de la reacción depende simplemente del valor de la constante de equilibrio k^\ddagger ²⁹.

Para la obtención de las constantes de velocidad térmicas se emplea la teoría del estado de transición (TST, por sus siglas en inglés), en la cual las constantes de velocidad (k) pueden ser fácilmente calculadas usando TST convencional como³⁰:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-(\Delta G^\ddagger)}{RT}} \quad (53)$$

Donde k_B y h son las constantes de Boltzmann y Planck respectivamente, T es la temperatura (K), y ΔG^\ddagger es la energía libre de Gibbs de activación, la cual es calculada como la diferencia de G entre los estados de transición y los reactivos, es decir, la energía libre de activación (Esquema 2).



Esquema 2. Diagrama energético en la teoría del estado de transición

Los valores de $\frac{\kappa T}{h}$ es $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente. De acuerdo a la teoría del estado de transición, la reacción más rápida, es decir, una que no tiene requerimientos de activación, tiene una constante de velocidad de $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Es necesario recordar que las velocidad de difusión en disolventes son típicamente mucho menores que eso, por ejemplo 1 s^{-1} , de modo que las reacciones bimoleculares en disolución, las cuales no tienen requerimientos de activación son controladas por difusión, es decir, ocurren a diferentes velocidades del solvente. La velocidad máxima del estado de transición, por lo tanto se alcanza en solución, sólo en reacciones intramoleculares o reacciones cuasi-intramoleculares (aquellas en las que dos moléculas que inicialmente forman un complejo). Las reacciones enzimáticas pueden teóricamente también ocurrir también a velocidad máxima³¹.

2.6.1 Definición de estado de transición

El estado de transición de una etapa de reacción es considerado ser el punto de energía más alto sobre el camino de reacción de energía mínima (MERP, por sus siglas en inglés). Se considera que las reacciones ocurren *vía* camino de reactantes a los productos con la más baja energía. El estado de transición es el punto de más alta energía del camino. Como tal representa un punto de silla sobre la superficie de energía libre. En la superficie multidimensional de la energía libre, es una energía mínima con respecto a cada variable diferente excepto al camino de reacción³¹.

2.6.2 Coordenada de reacción

Las coordenadas de reacción, en un sentido cualitativo, representan el grado en que las coordenadas (valores de varias longitudes de enlace, ángulos, y ángulos diedros), que caracterizan a los reactivos, han sido convertidas a aquellos productos como progresa a lo largo del MERP³¹.

2.6.3 Diagramas del camino de reacción

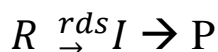
Los diagramas del camino de reacción como se representó en el esquema (2), son una porción bidimensional de una superficie de energía multidimensional para la reacción. Convencionalmente, se grafica la energía (en el caso riguroso, la energía libre, G) contra las coordenadas de reacción³¹.

2.6.4 Posibles etapas de los mecanismos de reacción

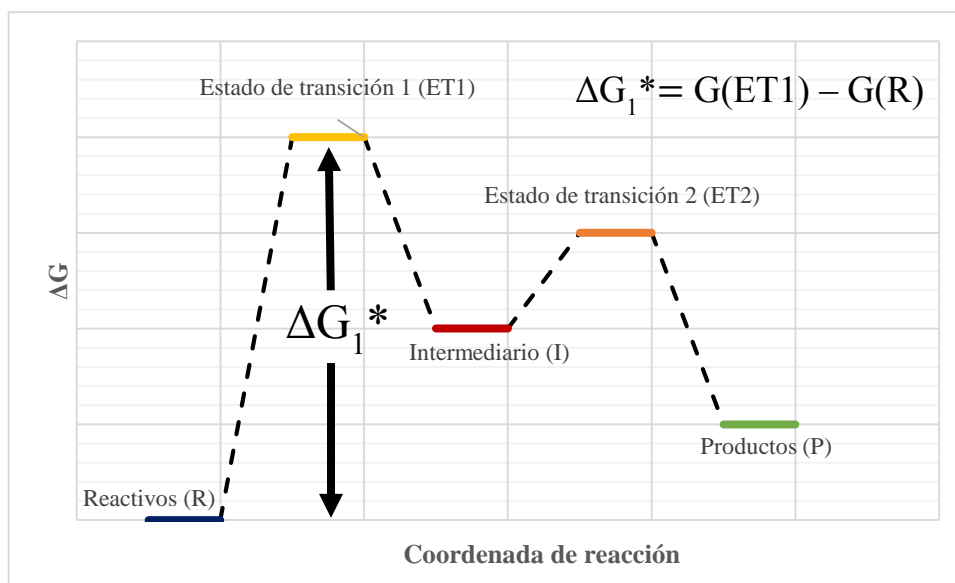
Como se ha mencionado, *el mecanismo de una reacción es una descripción paso a paso de cómo los reactivos son convertidos a productos*. Algunas reacciones ocurren en un simple paso, como se mostró en el esquema (2). Tales reacciones son denominadas *concertadas*. En general, las reacciones ocurren de una forma paso a paso y quizás consistan de 2,3 o más etapas. En cualquier reacción por pasos, los intermediarios (I) deben ser formados. Por definición un intermediario es cualquier especie encontrada sobre el camino de reacción entre reactivos (R) y productos (P), los cuales representan un mínimo de energía libre. A continuación, se consideran dos escenarios distintos para las reacciones que ocurren en dos pasos³¹.

a. *Primera etapa determinante de la velocidad*

Mecanismo:



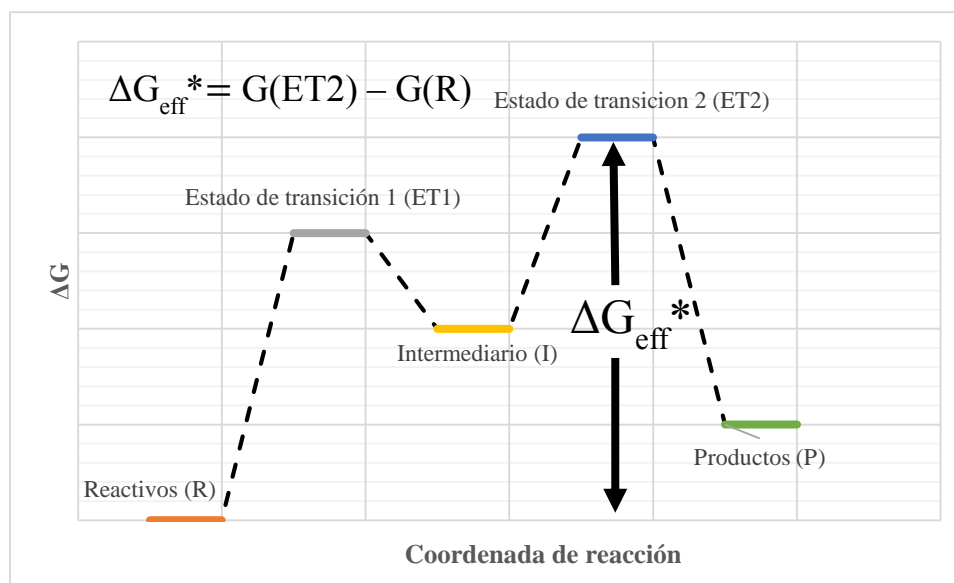
Un paso determinante de la velocidad (RDS) es el paso de una reacción cuya velocidad es igual a la velocidad de toda la reacción (conversión a los productos finales). La importancia de la etapa determinante de la velocidad es que si la velocidad de ese paso es conocida, la velocidad de toda la reacción también lo es. De ahí que, no se necesite conocer las velocidades de cualquier otra etapa de una reacción multietapas si nosotros conocemos la RDS. Las condiciones para una etapa determinante de velocidad, son sin embargo, un tanto restrictivas. El intermediario debe ir siempre hacia el producto (nunca de regreso al reactivo; así un paso reversible no puede ser determinante de la velocidad). En la medida en que el intermediario regresa a los reactivos, la velocidad de la formación del producto final es menor que la velocidad de formación del intermediario. Esta restricción indica que la energía de activación para la reversibilidad de la primera etapa debe ser sustancialmente más grande que la energía de activación de la segunda etapa. Después, el intermediario no debe incrementar su concentración, pero debe ir rápidamente hacia el producto. Esto significa que la barrera de la segunda etapa debe ser muy pequeña (Esquema 3).



Esquema 3. Diagrama energético para una reacción cuya primera etapa es la determinante de la velocidad

b. Segunda etapa determinante de la reacción

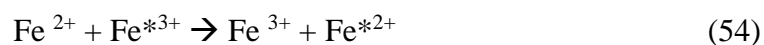
En este escenario mecanístico, el intermediario es formado en un equilibrio reversible, y entonces lentamente se dirige hacia los productos. La barrera efectiva para la reacción es la diferencia de energía entre el segundo estado de transición (TS) y los reactivos originales. Ni la energía del primer TS ni la energía del intermediario es de consecuencia inmediata en este escenario. El intermediario puede ser formado en cantidades detectables o puede ser formado en suficiente cantidad en cuestión de minutos. De cualquier forma, la energía del intermediario es irrelevante para la velocidad de la reacción. Este principio es llamado de Curtin-Hammet. Si el intermediario es de relativamente baja energía, será formado más extensivamente, pero la energía de activación para promoverlo al segundo TS será entonces correspondientemente más alto (Esquema 4).



Esquema 4. Diagrama energética de una reacción, cuya segunda etapa es la determinante de la reacción.

2.7 Transferencia de un electrón (SET)

Una reacción de transferencia de un electrón se lleva a cabo cuando un electrón de la especie reductora es adquirido por la especie oxidante, como es el caso de las reacciones de intercambio isotópico³²:



También las “reacciones cruzadas” pertenecen al tipo SET. Las transferencias de electrón frecuentemente son rápidas, a comparación de aquellas en las que los enlaces químicos se rompen y forman nuevos. Las reacciones SET juegan un papel importante en la química inorgánica, ya que dan información sobre las reacciones más redox, considerando sólo cambios en el estado de oxidación, entre iones metálicos en solución y en las actividades redox de proteínas. Para estimar las barreras de activación de las reacciones SET, se puede recurrir a la teoría de Marcus^{32,33}.

2.7.1 Teoría de Marcus

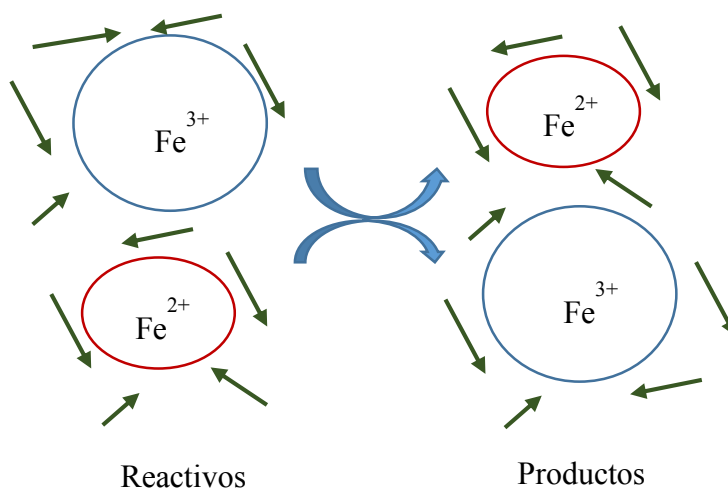
Antes de abordar la teoría de Marcus es importante recordar que en 1952, Libby señaló que cuando un electrón es transferido de un ion o molécula reaccionante a otra, las dos moléculas o iones formados están en el ambiente equivocado de las moléculas de disolvente, debido a que los núcleos no tienen tiempo para moverse durante el salto rápido del electrón³²: en la ecuación (53) un ion Fe^{2+} será formado en algunas configuraciones de varias moléculas del disolvente dipolares cercanas que eran apropiadas para el ion original Fe^{3+} . Por otra parte, en reacciones de “iones complejos” como: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{MnO}_4^- - \text{MnO}_4^{2-}$, los dos reactivos son grandes y por lo tanto, el cambio en el campo eléctrico en la vecindad de cada ion, sobre la transferencia de un electrón, será más pequeña³².

El ambiente original del solvente será entonces menos extraño para las nuevas cargas formadas, y entonces la barrera de energía para la reacción será menor. De esta forma, Libby explicó la velocidad más rápida de las reacciones de intercambio de transferencia de electrón para iones complejos. Sin embargo, Marcus se dio cuenta que en dichas reacciones no se conservaba la energía: los iones serían formados en el ambiente de alta energía equivocado, pero la única forma de que sucediera este evento no conservativo de energía sería por una transición vertical. Libby había introducido perceptivamente el principio de Franck-Condon para las reacciones químicas, pero había algo que faltaba³².

Marcus se percató que las fluctuaciones tenían que ocurrir en las coordenadas nucleares, así como en la orientación de las moléculas individuales del solvente y en efecto, en cualquier otra coordenada cuya distribución más probable para los productos difiera de los reactivos. Con dichas fluctuaciones los valores de las coordenadas pueden ser alcanzados y a su vez, satisfacer el principio de Franck-Condon y las condiciones de conservación de la energía³¹.

Para una reacción como la descrita en la ecuación (53), un ejemplo de una configuración inicial y final de las moléculas del solvente es representado en el esquema (5):

Transferencia de electrón en solución

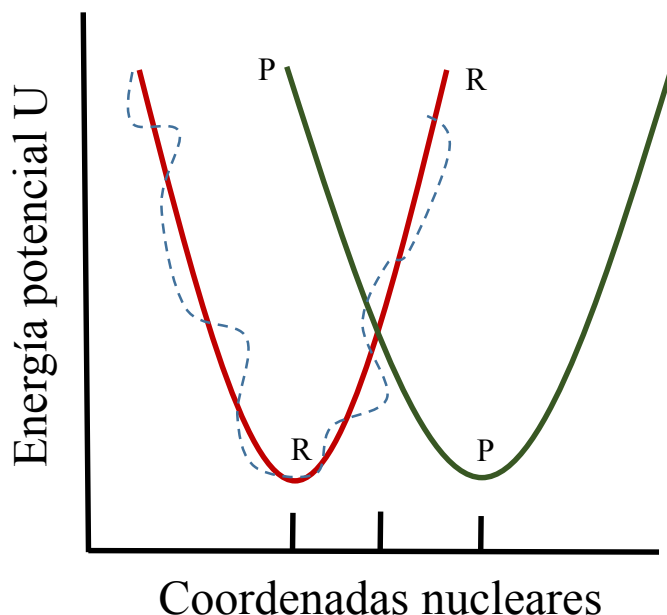


Esquema 5. Configuraciones nucleares para los reactivos, productos y moléculas de solvente de los alrededores de la reacción en la ecuación (54)

Las fluctuaciones del ensamble original en el equilibrio de las configuraciones fueron necesitadas, antes de la transferencia del electrón y fueron seguidas por una relajación en el ensamble de equilibrio para los productos, después de la transferencia del electrón. Con lo antes expuesto la teoría procede como sigue: la energía potencial U_r del sistema completo, reactivos más disolvente, es una función de varios cientos de coordenadas relevantes del sistema, las coordenadas las cuales incluyen, entre otras, la orientación y la posición de las moléculas individuales del disolvente y las coordenadas vibracionales de los reactivos, particularmente aquellos en cualquier capa interna de los iones reaccionantes³².

De forma similar, después de la transferencia del electrón, las moléculas reaccionantes tienen cargas iónicas apropiadas de los productos de la reacción, y entonces la función relevante de la energía potencial U_p es aquella para productos más disolvente. Estas dos superficies de energía potencial cruzarán si el acoplamiento electrónico, el cual conduce a la transferencia del electrón, es omitido. Para un sistema de N coordenadas, este cruce ocurre en una superficie de dimensión $(N-1)$ coordenadas, los cuales entonces constituyen la aproximación del estado de transición de la reacción (Esquema 6)³².

Perfil de superficie de energía potencial



Esquema 6. Perfil de las superficies de energía potencial para los reactivos más ambiente, R, y para los productos más ambiente, P. Las líneas sólidas son esquemáticas y las líneas punteadas son esquemáticas, pero ligeramente más realistas

Teniendo estos antecedentes en cuenta, procederemos al tratamiento de la teoría de transferencia de un electrón. A diferencia de los estados de transición que se conducen por movimiento nuclear, donde es necesario calcular el término ΔG^\ddagger en la ecuación (53), para un estado de transición SET este no puede ser localizado usando métodos de estructura electrónica, debido a que no se conduce por dicho movimiento. Para calcular el término ΔG^\ddagger en estos casos, se aplica la teoría de Marcus. Esta también se basa en el formalismo de la Teoría del Estado de Transición (TST, por sus siglas en inglés) definiendo la barrera de activación SET (ΔG_{SET}^\ddagger) en términos de dos parámetros termodinámicos, la energía libre de la reacción (ΔG_{ET}^0), y la energía nuclear de reorganización (λ)³²⁻³⁴.

$$\Delta G_{ET}^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_{ET}^0}{\lambda} \right)^2 \quad (55)$$

Una aproximación muy simple para el cálculo de λ es³⁴⁻³⁶:

$$\lambda \approx \Delta E_{ET} - \Delta G_{ET}^0 \quad (56)$$

Donde ΔE_{ET} es la diferencia de la energía no adiabática entre los reactivos y los productos verticales.

2.8 Degeneración del camino de reacción

La superficie de energía potencial completa multidimensional pueden tener una simetría, tal que hay σ caminos equivalentes que conducen de reactivos a productos, y por lo tanto la constante de velocidad k , la cual represente la velocidad de trayectoria única, deba ser multiplicada por σ ³⁷. El factor σ , es conocido como “factor estadístico”, “degeneración del camino de reacción” o “multiplicidad”, el cual debemos añadir en la ecuación (53), surge en última estancia de las propiedades de simetría de las especies reactivas³⁷. Esta degeneración del camino de reacción (σ)^{38,39} es añadida en la ecuación (57) para el cálculo de constantes de velocidad:

$$k = \sigma \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-(\Delta G^\ddagger)}{RT}} \quad (57)$$

2.9 Efecto túnel

Un efecto sorprendente descrito por la mecánica cuántica es la transmisión de partículas incidentes a través de una barrera de potencial cuya altura es mayor que la energía de la partícula, es decir, que la partícula pasa a través de la barrera y no por encima, este efecto recibe el nombre de efecto túnel⁴⁰. En el cálculo de las constantes de velocidad k , generalmente no se hacen correcciones de efecto túnel, a menos que existan partículas ligeras como en las reacciones de transferencia de un átomo de hidrógeno (HAT, por sus siglas en inglés) y por ello, es necesario añadir a la ecuación (53) un factor de corrección del efecto túnel (κ)^{41,42}. Añadiendo dicha corrección junto a la degeneración del camino de reacción, obtenemos la ecuación (58) para el cálculo de velocidades de reacción:

$$k = \sigma \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-(\Delta G^\ddagger)}{RT}} \quad (58)$$

2.10 Correlaciones lineales de energía libre

❖ La ecuación de Hammett

En 1937 Hammett se dio cuenta que la influencia electrónica de un sustituyente X se puede determinar mediante el análisis de su efecto sobre la reactividad del grupo funcional Y, si se sitúa Y en las posiciones meta y para con respecto a X en un derivado bencénico. En efecto, el sustituyente X está físicamente separado del sitio de reacción (efecto estérico nulo), pero su influencia electrodonadora o electroaceptora se transmite a través del sistema π polarizable.

El método de Hammett consistió inicialmente en el estudio de la disociación del ácido benzoico y la comparación con los análogos sustituidos. Dichos estudios lo llevaron a la siguiente ecuación²⁹:

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \quad (59)$$

Donde K es la constante de disociación ácida de los derivados de ácido benzoico con diferentes sustituyentes en *para*- y *meta*-, K_0 es la constante de disociación del ácido benzoico (referencia). El parámetro σ (que corresponde al efecto electrónico del sustituyente) resulta simplemente de la diferencia en acidez entre el ácido benzoico y el derivado sustituido. El efecto del sustituyente muestra la participación de varios factores. Así, un sustituyente puede provocar la distorsión (polarización) de la densidad electrónica en el sistema π , tanto en el sustrato como en el producto de la ionización, lo que afectará la posición del equilibrio²⁹.

El efecto importante para la polarización (redistribución) de la densidad electrónica es el *efecto de resonancia*. Los sustituyentes más electronegativos que un carbono aromático originan una carga parcial positiva en el carbón sustituido, mientras que los sustituyentes menos electronegativos causan el efecto opuesto. Este efecto genera *dipolos* que afectan el estado electrónico del sitio de reacción dependiendo de la orientación del dipolo y del signo de la carga que se forma en el sitio de reacción. Éste es un efecto electrostático que opera *a través del espacio*, y se denomina *efecto de campo*. Los efectos provocados por el sustituyente dentro de una molécula, en los que es evidente la influencia de las diferencias en electronegatividad entre átomos enlazados, lo que genera dipolos de enlace e interacciones electrostáticas, se denominan *efectos inductivos*²⁹.

La ecuación de Hammett es un ejemplo de una *correlación de energías libres*, ya que las diferencias de energía entre los sistemas sustituidos y no sustituidos para una nueva reacción son *directamente* proporcionales a las diferencias observadas en los ácidos benzoicos. Para este fin utilizamos la siguiente ecuación²⁹:

$$\log \frac{K'}{K'_0} = \rho \sigma \quad (60)$$

Donde K' es la constante de reacción para el sustrato sustituido, K'_0 es la constante de reacción para el sustrato de referencia, σ es el parámetro de Hammett y ρ es la pendiente de la línea.

Dicho valor ρ nos muestra que a valores positivos la reacción responde a la influencia de los sustituyentes con la misma tendencia que presentan los ácidos benzoicos en su disociación; es decir, la constante de equilibrio aumenta con los grupos electronegativos, pero disminuye con grupos electrodonadores y por lo tanto, valores negativos indican que la constante de equilibrio disminuye con los grupos electronegativos y aumenta con los grupos electrodonadores. A su vez, cuando $\rho > 1$ entonces la reacción bajo estudio es más sensible al efecto del sustituyente que el ácido benzoico a su ionización. Por supuesto, si $0 < \rho < 1$, entonces los grupos electrodonadores aumentan el valor de K , aunque en menor proporción que con el ácido benzoico²⁹.

❖ *Las constantes σ^+ y σ^-*

Cuando el sitio de reacción entra en resonancia directa con el sustituyente, entonces las constantes σ no producen correlaciones *lineales*. Por ejemplo: el grupo *p*-nitro puede estabilizar una carga negativa al desplazar la densidad electrónica hacia él, en donde el grupo nitro no participa a través de un mecanismo de resonancia sino con un efecto inductivo y de campo considerable. Otro ejemplo es: el sustituyente *p*-metoxi al encontrarse con la estabilización de una carga positiva, su efecto resonante es mucho mayor al de campo-inductivo. Por ello, es más conveniente usar dos nuevos tipos de constantes: 1) cuando se da lugar a la conjugación entre un sustituyente electronegativo y un sitio de reacción cuya densidad electrónica aumenta durante la reacción, entonces se debe usar la constante σ^- . 2) Sin embargo, cuando un

sustituyente donador de electrones entra en resonancia con un sitio de reacción que se hace pobre en electrones, entonces se deben utilizar las constantes σ^+ ²⁹.

❖ *Constantes de dos parámetros*

Aunque las constantes σ^+ y σ^- han tenido gran aceptación para la correlación de equilibrios y constantes de velocidad, estos parámetros no son útiles para todo sistema o reacción, ya que las contribuciones de campo y de resonancia para cada sustituyente dependen del tipo de reacción. Es por esto, que la constante σ se ha expresado también como²⁹:

$$\sigma = fF + rR \quad (61)$$

Donde F y R son constantes, que comprenden el efecto de campo (polar) y el de resonancia, respectivamente. Estos parámetros difieren para cada sustituyente, pero son constantes para un sustituyente, en cualquier reacción. Los factores f y r corresponden a los factores de “sensibilidad” que varían de reacción a reacción. Así podemos reescribir la ecuación (40) como²⁹:

$$\log \frac{K}{K_0} = \rho fF + \rho rR \quad (62)$$

Esta forma de tratar a los parámetros es ampliamente discutida y explorada en las relaciones de energía libre de Swain-Lupton^{43,44}.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

Los problemas ambientales son un tema de suma importancia en la actualidad, ya que los recursos indispensables para la vida se han visto perjudicados por la actividad de los seres humanos. El agua, el aire y el suelo han sufrido graves transformaciones al tener una gran cantidad de compuestos derivados de la industria y el comercio, afectando al medio ambiente, lo cual causa serios trastornos a los ecosistemas. La contaminación de los recursos tiene más notoriedad en las grandes urbes como la Ciudad de México, al poseer una alta densidad demográfica, que puede traducirse en uso de recursos y a su vez, en desechos. Por ello, el desarrollo de tecnologías o alternativas para el cuidado de los recursos naturales es imperativo para la manutención de las poblaciones.

De entre dichos recursos, el agua es uno de los más preciados, ya que es vital para el correcto desarrollo de las funciones biológicas de los seres vivos. Así, la purificación del agua es imperativa para la supervivencia de las especies, y es así como las tecnologías enfocadas a la transformación de las impurezas en el agua, eliminación de agentes patógenos, manipulación, y tratamiento pueden revertir los efectos adversos de la contaminación. Entre los diversos compuestos destinados para dicho fin, se puede destacar al dióxido de cloro y de entre los contaminantes a tratar al grupo de los sulfuros, de los que realizaremos una breve reseña sobre la importancia de su oxidación y después, hablaremos ampliamente del dióxido de cloro para demostrar su viabilidad para oxidar a los sulfuros.

1.1 Importancia de la oxidación de los sulfuros

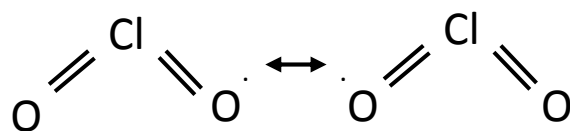
Los sulfuros orgánicos cubren una función importante redox en varios materiales como: carbón, polímeros orgánicos, macromoléculas biológicas y xenobióticos⁴⁵. Estos sulfuros son altamente susceptibles a la oxidación y se han estudiado varios caminos de reacción dependiendo de las especies oxidantes⁴⁶. De entre estos caminos, la sulfoxidación de los sulfuros orgánicos que proceden vía el catión radical sulfuro es un tema de interés⁴⁷. En estas reacciones de oxidación los oxidantes adecuados pueden remover un electrón de un par de electrones solitario en el átomo de azufre para producir cationes radicales, los cuales son importantes intermediarios en un gran número de procesos químicos, que se extiende de aquellos de importancia industrial a sistemas biológicos⁴⁸. La formación del catión radical

sulfuro como un intermediario ha sido propuesto en la oxidación electroquímica, en la oxidación química con Fe(III)⁴⁹, Cr(VI)⁵⁰, Cr(V)⁵¹, Mn(III)⁵², Ru(IV)⁵³, citocromo P-450⁵⁴, peroxidasas⁵⁵, en oxidación fotosensibilizada⁵⁶, y en la irradiación del complejo de transferencia de carga de los sulfuros con aceptores de electrones⁵⁷.

Aunque la transferencia electrónica (ET) de los sulfuros aromáticos al *oxidante* (e.g. Fe(III), Cr(VI), Mn(III), Ru(IV))) como el paso determinante, ha sido propuesta en varias reacciones de oxidación⁴⁹⁻⁵⁷, la formación de un catión radical sulfuro como el intermediario ha sido sólo confirmada en pocos estudios fotoquímicos⁵⁸. Esto se debe a que el tiempo de vida de un catión radical sulfuro es muy corto $-\text{S}^{\cdot+}$ ($t_{1/2}=2.9 \mu\text{s}$)⁵⁹. Baciocchi, Steenken y colaboradores obtuvieron el espectro de absorción del catión radical sulfuro⁵⁸. El catión radical sulfuro puede experimentar desprotonación en el enlace C α -H, fragmentación C-S, oxidación, sustitución aromática y dimerización⁶⁰. Después de la formación del catión radical sulfuro, uno de los productos mayoritarios es el sulfóxido, $-\text{S}^{\cdot+} \rightarrow -\text{S}=\text{O}$. Sin embargo, la formación de $-\text{S}^{\cdot+} \rightarrow -\text{S}=\text{O}$ no se ha establecido con claridad aún, a pesar de que el proceso es muy importante de un punto de vista biotecnológico⁶¹. En consecuencia, el entendimiento mecanístico del proceso, que conlleva a la conversión de $-\text{S}^{\cdot+}$ a $-\text{S}=\text{O}$ es importante⁶².

3.1 Dióxido de cloro

El dióxido de cloro (ClO₂) fue descubierto en 1811 por Sir Humphry Davy, haciendo reaccionar clorato de potasio con ácido sulfúrico⁶³. El ClO₂ es un gas amarillo a rojo-amarillo a temperatura ambiente, que tiene un olor similar al cloro, es soluble en agua, medios alcalinos y ácido sulfúrico. Tiene una estructura angular, y contiene un electrón desapareado, por lo que se le considera como un radical libre con una estructura de resonancia⁶⁴ (Donde el electrón desapareado puede encontrarse también sobre el átomo de cloro).



Esquema 7. Estructuras geométricas del dióxido de cloro

El ClO₂ puede prepararse al pasar dióxido de nitrógeno a través de clorato de potasio empaquetado en una columna⁶⁵:



También, puede ser preparado al reaccionar cloro con clorito de sodio:

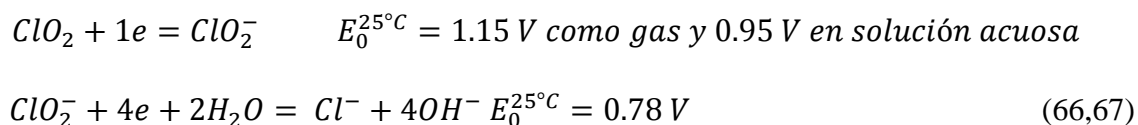


Alternativamente, puede ser obtenido por el tratamiento de clorato de sodio o clorato de potasio con dióxido de azufre y ácido sulfúrico:



En el ClO₂, el cloro se encuentra en un estado de oxidación 4, lo cual lo hace un compuesto altamente inestable. El compuesto puro o mezclado en el aire en una concentración de 10% o mayor causa su detonación cuando se expone a la luz, o está sujeto a calor o a una chispa. El compuesto también se descompone en la oscuridad en la presencia de cloritos. En agua, se hidroliza ligeramente a ácido cloroso, HClO₂ y ácido clórico, HClO₃. Sin embargo, en agua caliente se descompone, formando ácido clórico, cloro y oxígeno. Debido a que es un agente oxidante fuerte, sus reacciones con agentes reductores o sustancias oxidables pueden ser violentas a explosivas por lo que debe manipularse con extremo cuidado^{64, 65}.

Como se ha mencionado, el dióxido de cloro es un oxidante, el cual participa en dos reacciones consecutivas:



El mayor peligro del uso de dióxido de cloro es su posible explosión a presiones más altas que 100 mbar o 10% vol., a presión atmosférica, cuya reacción total es:



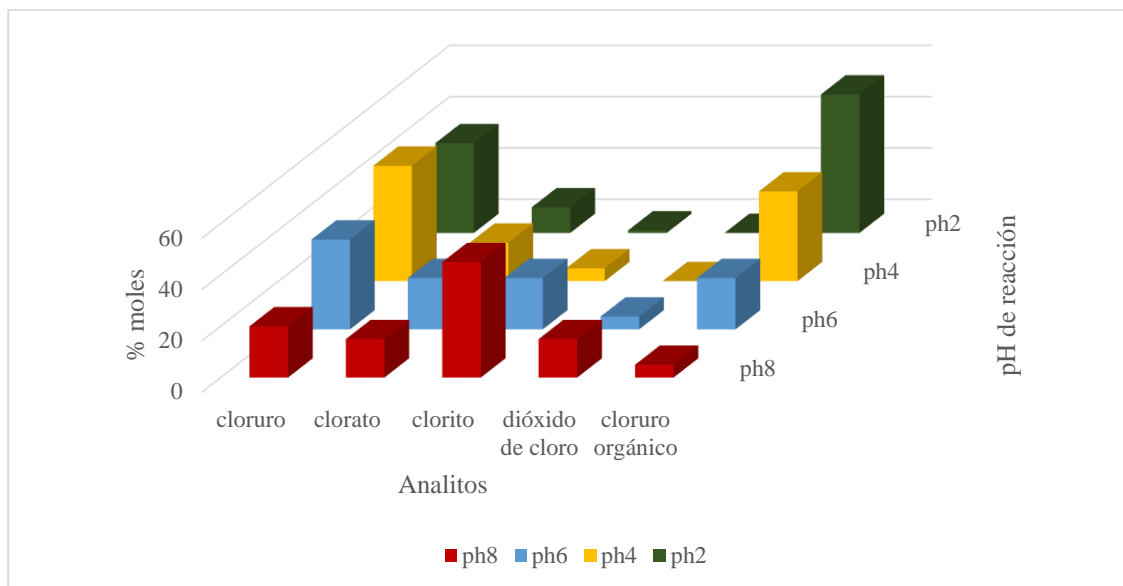
El dióxido de cloro es ampliamente usado en la desinfección de aguas, ya que a diferencia de otros tratamientos, en los que se utiliza cloro, y cloro aminas, se reduce ampliamente la formación de trihalometanos y compuestos orgánicos clorados, que son cancerígenos⁶³⁻⁶⁶. La

primera vez, que se utilizó el dióxido de cloro fue en las Cataratas del Niagara en 1944. El dióxido de cloro es aplicado para el tratamiento de aguas no sólo como desinfectante, sino también para controlar problemas de olor, ligados a la producción de cloro-fenoles, los cuales son comunes en el tratamiento de aguas con cloro. Una de las mayores ventajas del dióxido de cloro es su selectividad, ya que reacciona con menos compuestos a comparación del cloro molecular o el ozono, ejemplo de ello es que ClO_2 no reacciona con el amoníaco⁶⁶.

Además, el ClO_2 tiene un buen desempeño en varios intervalos de pH (entre 4.0-8.0), posee una efectividad alta como biocida, una velocidad de reacción rápida con los contaminantes, degradación de bio-películas, pocos sub-productos de reacción y baja o nula producción de trihalometanos y/o haluros orgánicos. El clorito y el clorato, son productos de oxidación predominante del dióxido de cloro, los cuales muestran ser causa de estrés hemolítico, por lo que debe controlarse su concentración final después de los tratamientos⁶⁶. Una desventaja que se hace evidente, es el hecho que debe tenerse un control minucioso sobre la concentración y presión para el manejo seguro del dióxido de cloro, lo cual aumenta los costos al compararlo con alternativas como el ozono o el cloro, pero dada las ventajas antes mencionadas se compensa el costo de operación por la efectividad que ofrece el dióxido de cloro.

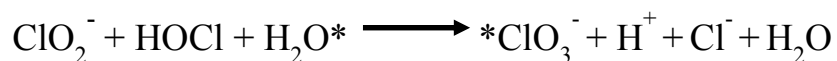
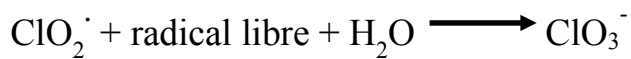
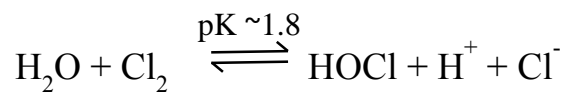
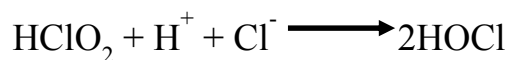
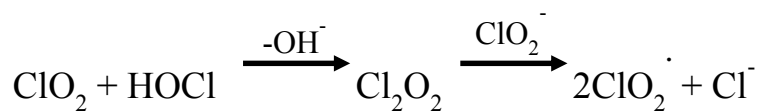
El modo de acción del dióxido de cloro es que la acción viricida y bactericida del mismo no disminuye con el incremento de pH en el agua. Es sabido que en medio alcalino ClO_2 dismuta en clorito y clorato. La hipótesis de esta acción biocida en medio alcalino se debe a la permeabilidad de la capa lipídica incrementa y el dióxido de cloro siendo un gas caracterizado por ser radical libre, tiene una entrada más fácil a la célula⁶⁶.

Antes de continuar con las reacciones que pueden desarrollarse en la presencia del dióxido de cloro es necesario introducir observaciones de los efectos del pH en las especies inorgánicas involucradas en un sistema de reacción con ClO_2 . Los principales productos inorgánicos derivados de la reacción de dióxido de cloro con diversos compuestos pueden resumirse en: clorato ClO_3^- , clorito ClO_2^- y cloruro Cl^- , así como sus ácidos correspondientes (HClO_3 , HClO_2 , HCl) dependiendo de las condiciones de pH y la presencia de HOCl . En el esquema (8) se muestra el balance de materia inorgánica después de 60 minutos al reaccionar con el metil-alcohol veratrílico:



Esquema 8. Balance de materia a diferentes pH

De entre las reacciones que se llevan a cabo en el sistema podemos destacar las siguientes⁶⁷:

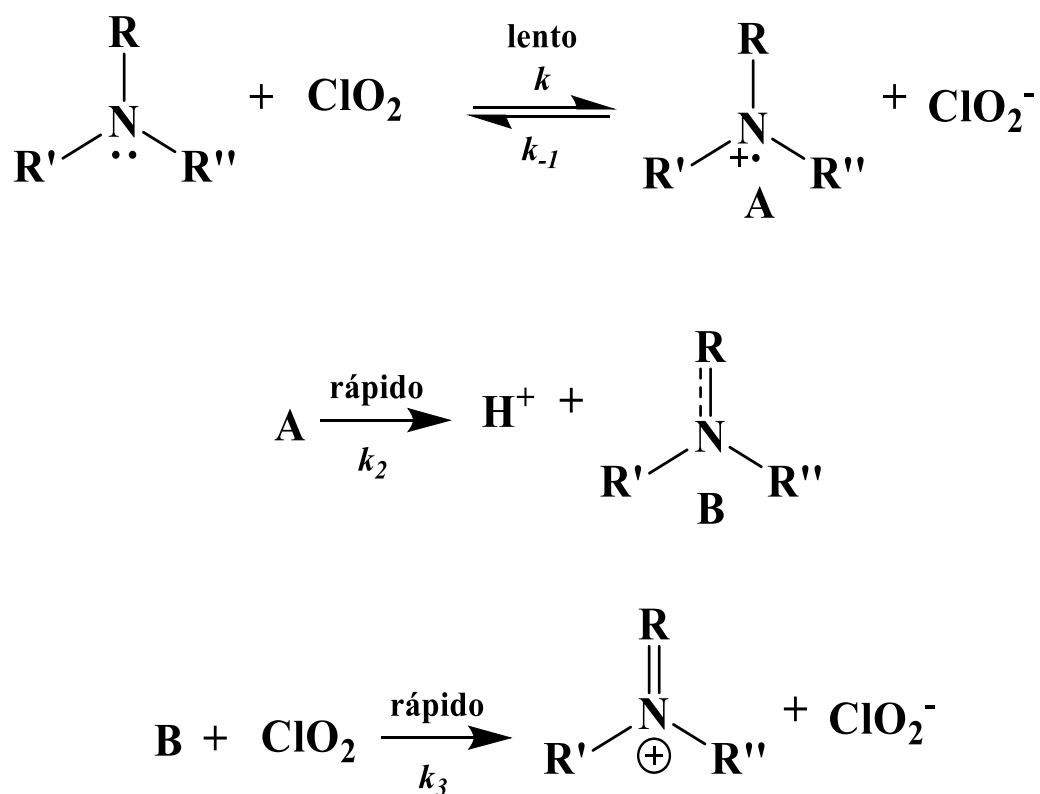


Esquema 9. Reacciones que pueden llevarse a cabo en la presencia de ClO_2

3.2 Reacciones del dióxido de cloro

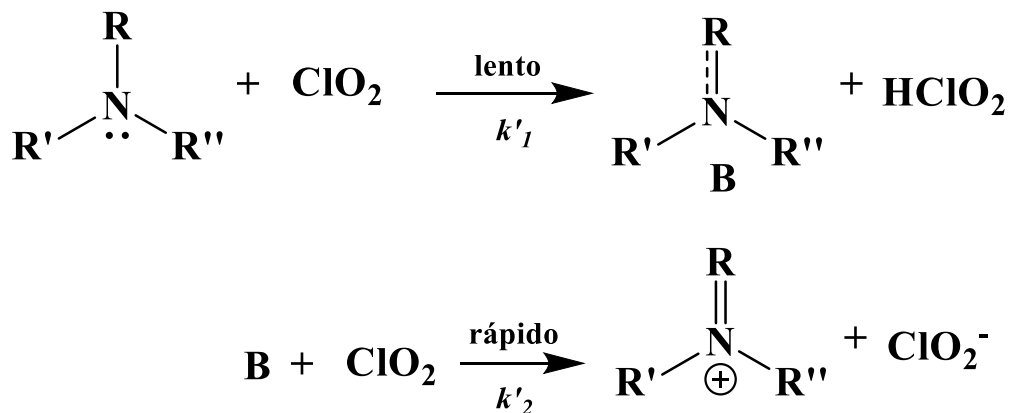
Existen varias reacciones que se llevan a cabo por medio del dióxido de cloro, las cuales contemplan desde compuestos inorgánicos hasta compuestos orgánicos⁷³. Se enlistan a continuación los compuestos que reaccionan con dióxido de cloro:

- ❖ *Aminas*: El principal mecanismo de reacción de las aminas con dióxido de cloro es a través de una transferencia de un electrón (SET, por sus siglas en inglés) para formar un catión amino, y estas reacciones poseen una estequiometría de 2:1 ClO₂: amina⁷⁴⁻⁸⁰.



Esquema 11: Mecanismo de reacción general para oxidación de aminas por dióxido de cloro

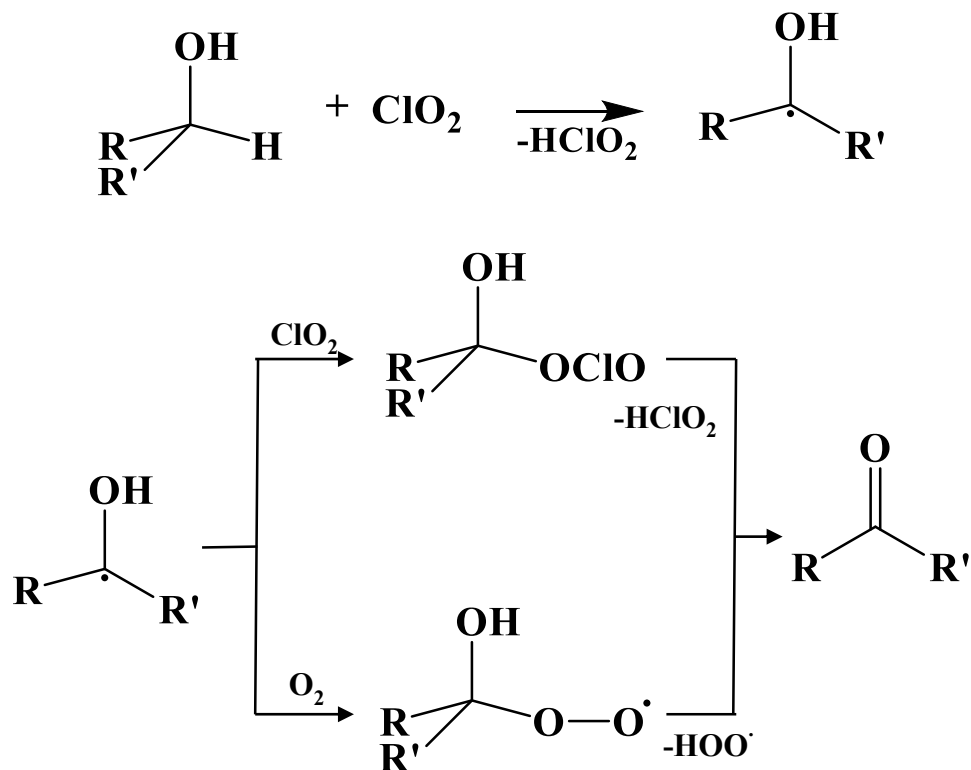
También, existe la opción de la transferencia de un átomo de hidrógeno (HAT), pero no es tan prioritaria como el SET:



Esquema 12: Mecanismo de reacción general para la transferencia de un átomo de hidrógeno de aminas por dióxido de cloro

Se observó que el orden de reactividad es amina terciaria > amina secundaria > amina primaria con los órdenes correspondientes siguiendo una cinética de segundo orden: $10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y $0.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ es notorio que para aminas terciarias, las cuales tienen una mayor estabilización del catión amonio al poseer tres sustituyentes (R), debido a una mayor densidad electrónica, las reacciones proceden más rápidamente.

- ❖ *Alcoholes*: El mecanismo de reacción inicia con la transferencia de un átomo de hidrógeno formando una especie radical, que reacciona con otra molécula de dióxido de cloro formando un aducto, que al formar ácido cloroso produce la especie oxidada del alcohol^{81,82}.



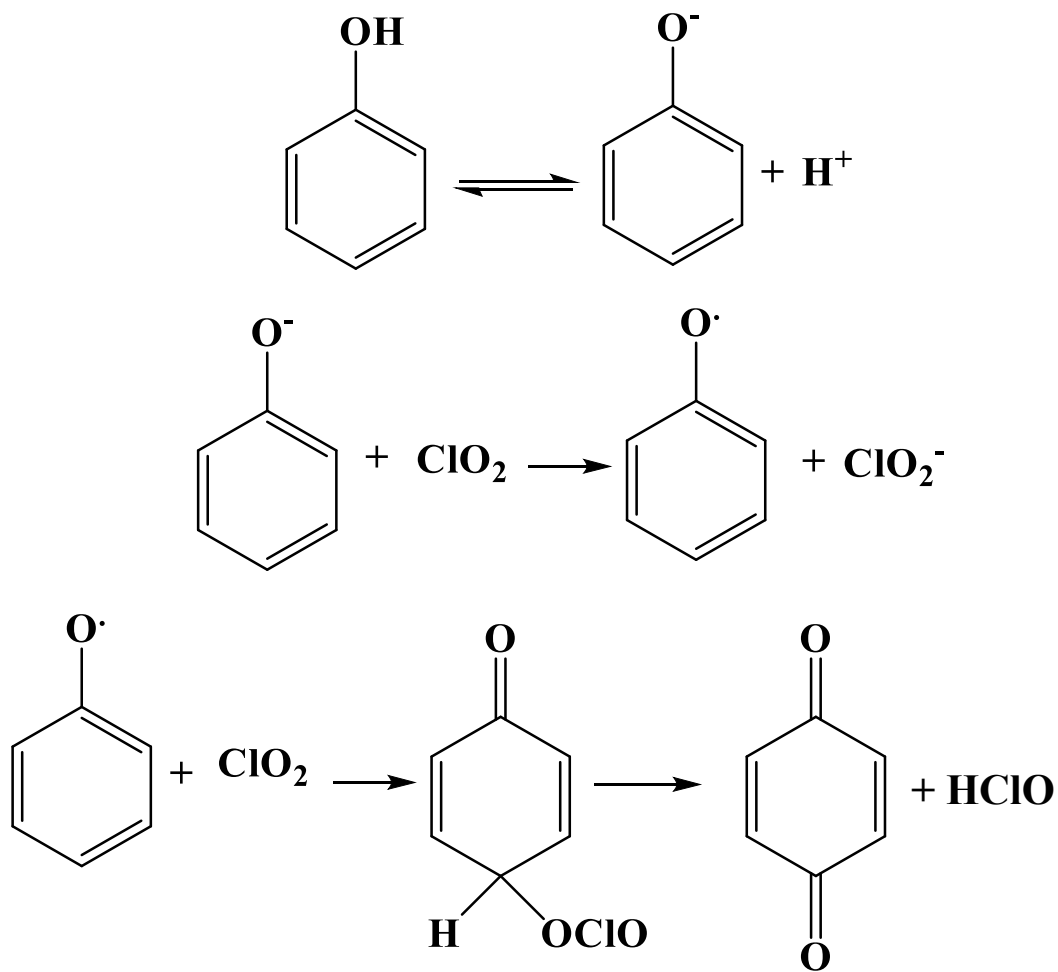
Esquema 13. Mecanismo de reacción general para la oxidación de alcoholes por dióxido de cloro

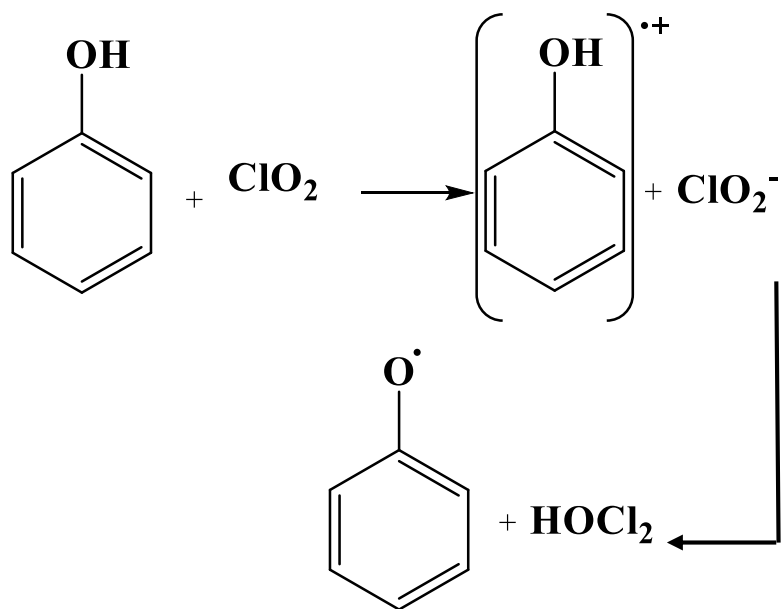
Las constantes de velocidad en promedio de las reacciones son del orden de $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y siguen una estequiometría 2:1 ClO_2 :alcohol. A diferencia de las aminas el paso predominante es la transferencia de un átomo de hidrógeno para formar un radical, y posteriormente la formación de un aducto radical.

- ❖ *Fenoles*: Es extensiva la literatura que discute la reacción de dióxido de cloro con diferentes fenoles sustituidos, donde es importante el pH de la reacción, ya que la especie no protonada (anión fenóxido) es más reactivo que su contraparte protonada, lo cual es evidente en el orden de las velocidades de reacción de 10^3 - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (el orden más bajo corresponde a sustituyentes electroattractores y el más alto a sustituyentes electrodonadores) para el anión y de 10^{-1} - $10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la especie

neutra, lo cual evidencía la importancia de que la especie reaccionante con dióxido de cloro sea rica en electrones⁸³⁻⁸⁷.

El mecanismo de reacción cuando se trabaja con el anión fenóxido tiene una primera etapa una transferencia de un electrón del fenóxido al dióxido de cloro, formando el radical del fenol y clorito, luego la adición de otra molécula de dióxido de cloro para formar un aducto, luego se elimina HOCl para formar la especie oxidada del fenol, la cual es principalmente quinona o derivados de la misma. Al estudiar la reacción con el fenol, se lleva de igual forma como primera etapa un SET, formándose un catión radical del fenol y clorito, luego el clorito remueve el protón del grupo -OH formando el radical del fenol y sigue dicho radical, la ruta antes descrita (Esquema 14).

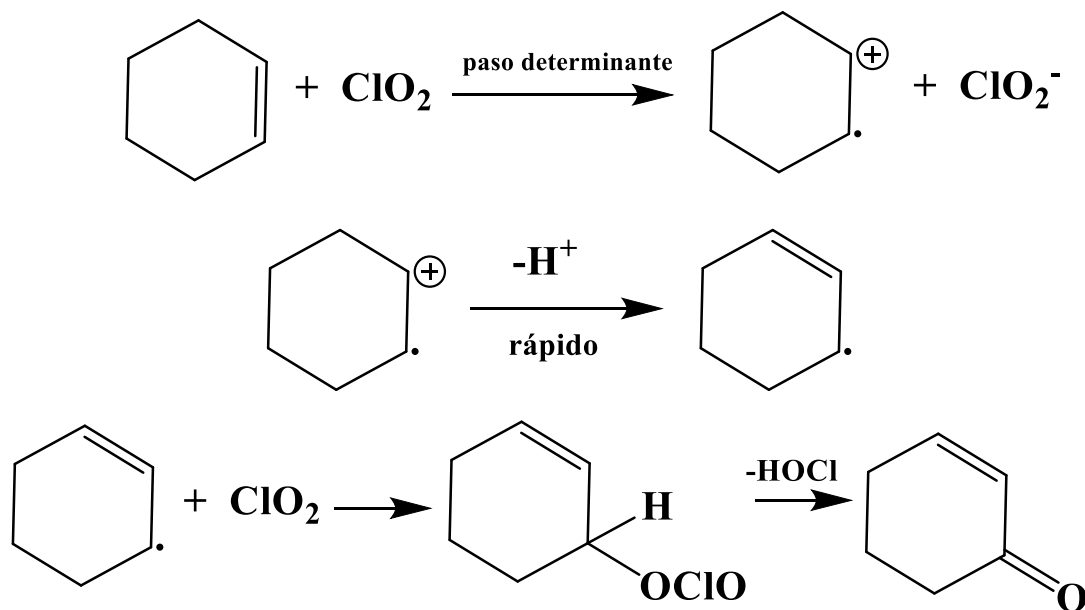




Esquema 14. Mecanismo de reacción del anión fenóxido y fenol por dióxido de cloro

La estequiometría de la reacción como puede apreciarse es de 2:1 dióxido de cloro: fenol/fenóxido. También puede apreciarse que a pH bajo la existencia de productos clorados aumenta con la presencia del ácido hipocloroso, el cual es un agente clorante, por ello el control a un pH más alto reduce la presencia de cloro-fenoles, los cuales producen malos olores y sabores al agua.

- ❖ *Hidrocarburos*: El mecanismo propuesto para la reacción de alquenos como el ciclohexeno (Esquema 15), inicia con una transferencia de un electrón del alqueno al dióxido de cloro, después la transferencia de un protón, luego la formación de un aducto con una segunda molécula de dióxido de cloro y eliminación de HOCl. La estequiometría de la reacción es 2:1 dióxido de cloro: alqueno, con una constante de velocidad del orden de $10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁸⁸.



Esquema 15. Mecanismo propuesto de reacción del ciclohexeno con dióxido de cloro

- ❖ *Reactivos inorgánicos*^{73,89-91}: Entre los reactivos inorgánicos y sus órdenes de reacción encontramos los siguientes: H_2O ($10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), H_2O_2 ($10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), Br^- ($10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), I^- ($10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), NH_3 ($10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), CN^- ($10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), NO_2^- ($10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), y Mn^{2+} ($10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Estos reactivos reaccionan por SET con el dióxido de cloro con la formación principalmente de clorito, aunque en algunos casos como con el peróxido de hidrógeno, donde existe la presencia de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$, estos reaccionan con el clorito para formar OH^- y dióxido de cloro. A diferencia de otras reacciones, la especie más reactiva son los radicales hidroxilo y no el dióxido de cloro.

Después de la descripción de los mecanismos propuestos de diversos compuestos oxidados por dióxido de cloro, podemos destacar las siguientes observaciones:

- 1) La mayoría de las reacciones tienen por paso determinante de la velocidad una transferencia de electrón (SET)
- 2) Existe la posibilidad de la transferencia de un átomo de hidrógeno (HAT)
- 3) Existe la formación de aductos
- 4) Las constantes de velocidad más rápidas corresponden a especies ricas en electrones

Como se ha mencionado uno de los principales usos del dióxido de cloro es en el tratamiento de aguas para el consumo humano, donde el control de sabor y olor es importante. Entre los compuestos que pueden producir malos olores se encuentran los sulfuros, y su oxidación ha sido objetivo de investigación.

3.3 Oxidación de sulfuros

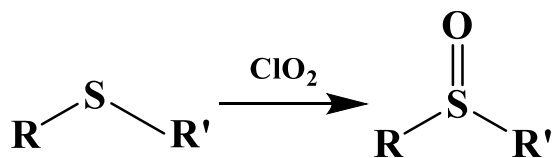
La oxidación de sulfuros puede llevarse a cabo a través de varios reactivos para la obtención de sulfóxidos: Br_2 , Cl_2 , NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, NaBrO_3 , yoduros hipervalentes (III) y (IV), NaIO_4 , N-haloaminas, ClO_2 , SOCl_2 , y H_2O_2 . La síntesis de sulfóxidos fue reportada por primera vez por Märcker en 1865 y desde entonces un gran número de métodos han sido desarrollados para la conversión de sulfuros a sulfóxidos con los reactivos antes mencionados. Desafortunadamente, la utilización de dichos reactivos no es satisfactoria, debido a que los reactivos son tóxicos o costosos, y por lo tanto, un procedimiento simple no está disponible, debido a la sobre oxidación de sulfóxidos a sulfonas. A pesar del control cuidadoso de: temperatura, tiempo de reacción así como las relativas cantidades de oxidantes, es difícil producir únicamente sulfóxidos, teniendo como sub-producto sulfonas. Los sulfóxidos son importantes para la formación de enlaces C-C y las transformaciones de grupo funcional, por lo que la investigación de métodos para la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos continúa en desarrollo^{4,92}.

De entre los reactivos usados para la transformación de sulfuros a sulfóxidos tenemos al peróxido de hidrógeno como un agente muy atractivo, debido a que presente ventajas como: almacenamiento seguro, fácil operación, y transporte, disponible en el mercado y barato. Por tal razón, varios metales se han usado como catalizadores, entre ellos: Fe, V, Re, Ti, Mo, Te, W y Se, con los cuales se ha encontrado buenas propiedades catalíticas, disminución de la toxicidad, seguridad en almacenaje y operación, estabilidad y resistencia en el aire conduciendo a rendimientos altos y pureza. Por otra parte, el dióxido de cloro presenta una

buena selectividad para la transformación de sulfuros en sulfóxidos, evitando casi por completo la formación de sulfonas^{4,92}.

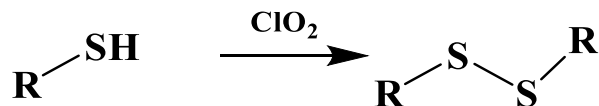
3.4 Oxidación de sulfuros por dióxido de cloro

La oxidación de sulfuros por dióxido de cloro ha sido línea de investigación de investigadores rusos, que han reportado que puede utilizarse tanto en gas como soluciones del dióxido de cloro para llevar a cabo la oxidación de los sulfuros, tanto en medios polares y medios no polares. La estequiometría óptima de la reacción es de 1: 0.5 sulfuro: dióxido de cloro, para minimizar la producción de las sulfonas (2-3%) y otros subproductos (sulfóxidos clorados, éteres y disulfuros)^{93,94}.



Esquema 16. Reacción de sulfuros con dióxido de cloro

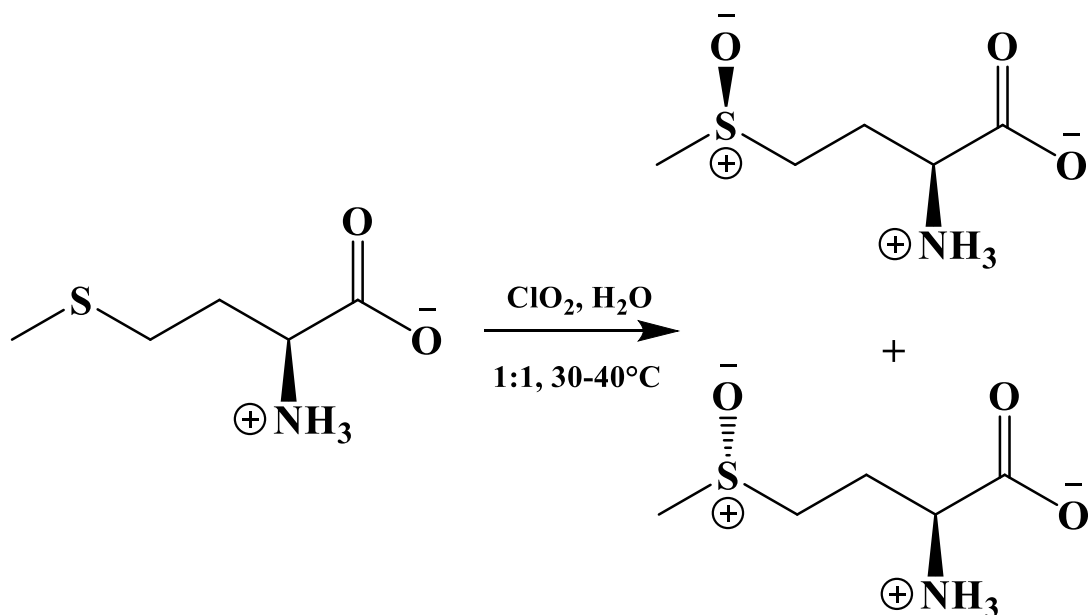
Los disulfuros pueden obtenerse a partir de los tioles por medio de dióxido de cloro⁹⁵:



Esquema 17. Reacción de tioles con dióxido de cloro

Debemos remarcar que a diferencia de las reacciones mencionadas en el apartado anterior, donde la estequiometría es difiere en 0.5 moles de dióxido de cloro por 1.0 moles de sulfuro, lo cual nos sugiere que los sulfuros son más susceptibles a ser oxidados, pero no se propone un mecanismo de reacción para dichas reacciones^{93,94}.

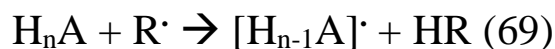
Entre los compuestos sulfurados se ha encontrado que la metionina y la cisteína reaccionan con el dióxido de cloro, así como sus derivados para formar el sulfóxido correspondiente con una estequiometría 1: 1 dióxido de cloro: metionina⁹⁶.



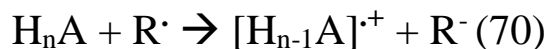
Esquema 18. Reacción de metionina con dióxido de cloro

Otros aminoácidos como la histidina, el triptófano, la prolina y la tirosina reaccionan con rapidez con el dióxido de cloro con una estequiometría de 2:1 aminoácido: dióxido de cloro y que recorren una mecanismo de reacción similar a los fenoles (1° SET, 2° Aducto, 3° Eliminación HOCl)^{97, 98}. A diferencia de las reacciones pasadas no se ha propuesto un mecanismo para la oxidación de los sulfuros con el dióxido de cloro, lo que nos dio la motivación de investigar los posibles mecanismos de reacción involucrados en la oxidación de sulfuros por dióxido de cloro por estudios teóricos y así, después de la revisión de las reacciones con ClO₂, sugerimos que las más importantes y a modelar son las siguientes, las cuales probablemente se llevan a cabo³⁴:

Transferencia de un átomo de hidrógeno (HT):



Transferencia de un electrón (SET):



Formación aducto radical (RAF):



Capítulo 3

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

¿Cuál es el mecanismo de reacción para la formación de sulfóxidos a partir de sulfuros por dióxido de cloro? En la literatura no se menciona de forma explícita el mecanismo de reacción para la oxidación de sulfuros con dióxido de cloro. Por tal razón, es necesario tener mayor noción mecanística de la reacción para explotar su potencial como oxidante de sulfuros. Además, se menciona poco al tioanisol y sus derivados como blancos para oxidación a comparación de otros sulfuros⁹⁹, cuando estos tienen olores pungentes y deben ser removidos del agua para control del olor. El tioanisol se ha encontrado en concentraciones de 4 µL/L en efluentes petroquímicos¹⁰⁰ y en los efluentes de la industria del blanqueamiento del papel en una concentración de 0.5 µL/L¹⁰⁰, lo cual indica que estos compuestos son descargados al medio ambiente directamente. De ahí que, sea importante su transformación para disminuir su concentración y así, evitar su difusión por medio de las aguas desechadas por las industrias. En respuesta a esta problemática se podría implementar el uso de ClO₂ para tratar a los tioanisoles y sulfuros, para disminuir la contaminación provocado por los mismos. Sin embargo, los tioanisoles no tienen una literatura tan extensa como los fenoles⁸³⁻⁸⁷ en lo que se refiere a la forma en que reaccionan estos con dióxido de cloro.

3.1 Hipótesis

Si se elucidan los mecanismos de reacción por estudios teóricos de sulfoxidación del dimetil sulfuro y los tioanisoles sustituidos en posición *para*- por dióxido de cloro, de los cuales no hay estudios teóricos previos, entonces se apoyarán los mecanismos de reacción con la información experimental que se encuentra disponible y así, sugerir al dióxido de cloro como oxidante viable para los sulfuros antes mencionados en el tratamiento de aguas residuales como en el caso de las petroquímicas.

3.2 Justificación

Debido a la importancia que tienen los sulfóxidos en la industria es vital tener conocimiento del mecanismo de reacción involucrada en la oxidación de los sulfuros y desarrollar métodos por su obtención, por ello la obtención del mecanismo de reacción de la oxidación de sulfuros por dióxido de cloro nos ofrece la ventaja de obtener información del mecanismo y a su vez con la implementación del dióxido de cloro, publicar una nueva metodología para su obtención. Para poder llevar a cabo dicho propósito, nos hemos valido de métodos computacionales, que nos proporcionan la ventaja de modelar una gran cantidad de reacciones con diferentes sustratos y han demostrado ser confiables tanto cuantitativamente y/o cualitativamente para la descripción de los sistemas deseados. De ahí que, los estudios teóricos que se deriven de la explicación de la sulfoxidación por medio del dióxido de cloro, proveerán información sobre los efectos electrónicos y de reactividad involucrados en las reacciones de sulfoxidación.

3.3 Objetivo general

- Estudiar las reacciones involucradas en la oxidación de dimetil sulfuro y tioanisoles con diferentes sustituyentes en posición *para*- por medio de ClO_2 , utilizando estudios mecano-cuánticos, específicamente la Teoría de los Funcionales de la Densidad.

3.3.1 Objetivos específicos

- Proponer un mecanismo de reacción para la sulfoxidación de tioanisoles sustituidos en posición *para*- y dimetil sulfuro por dióxido de cloro.
- Comparar los resultados calculados con la información experimental disponible de cada etapa de reacción propuesta para apoyar los mecanismos propuestos.
- Analizar las barreras de activación de las energías libres de Gibbs de las diferentes reacciones propuestas en la oxidación de los sulfuros propuestos con dióxido de cloro, así como: los orbitales moleculares HOMO y LUMO de cada uno de ellos, sus cargas del potencial electrostático (ESP, por sus siglas en inglés) y mapas de potencial electrostático para conseguir información sobre su reactividad.

- Obtener las constantes de velocidad de las etapas propuestas aplicando la teoría del estado de transición, utilizando las barreras energéticas de la energía libre de Gibbs de las reacciones.
- Aplicar las relaciones de energía libre de Hammett y Swain-Lupton para la serie de tioanisolos sustituidos en posición *para*-, así como la obtención de los siguientes parámetros: índice de electrofilicidad, blandura, dureza, electronegatividad y energía de ionización.

3.4 Alcances y limitaciones

El presente proyecto pretende proponer mecanismos y sustentarlos con los cálculos teóricos derivados del uso de la Teoría de los Funcionales de la Densidad en medio acuoso y comparar los datos con los datos experimentales que han sido comunicados por vía oral por el Dr. Pandiyan Thangarasu, los cuales no se encuentran publicados. No se pretende cubrir en su totalidad todas las reacciones posibles entre el dióxido de cloro con los tioanisolos sustituidos y el dimetil sulfuro, pero sí aquellas que propician la formación de los sulfóxidos de los compuestos antes mencionados. Por ello, tenemos el propósito de ser una referencia con la propuesta de los mecanismos de reacción y no abarcar la totalidad de reacciones que podrían ser posibles o llevarse a cabo en los mismos para la oxidación de sulfuros por dióxido de cloro.

Capítulo 4

METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

La oxidación de sulfuros por dióxido de cloro fue analizada empleando M06-2X/6-311++G(2d,2p) para las reacciones de sulfoxidación utilizando el software de Gaussian 09W. Las bases fueron elegidas teniendo en mente la hipervalencia que puede ofrecer el cloro, utilizando el software de Gaussian 09W¹⁰¹. Se eligió como método el funcional M06-2X, debido a su buen desempeño para el cálculo de barreras de activación de reacción, ya que el funcional M06-2X ha sido parametrizado con datos termoquímicos experimentales.

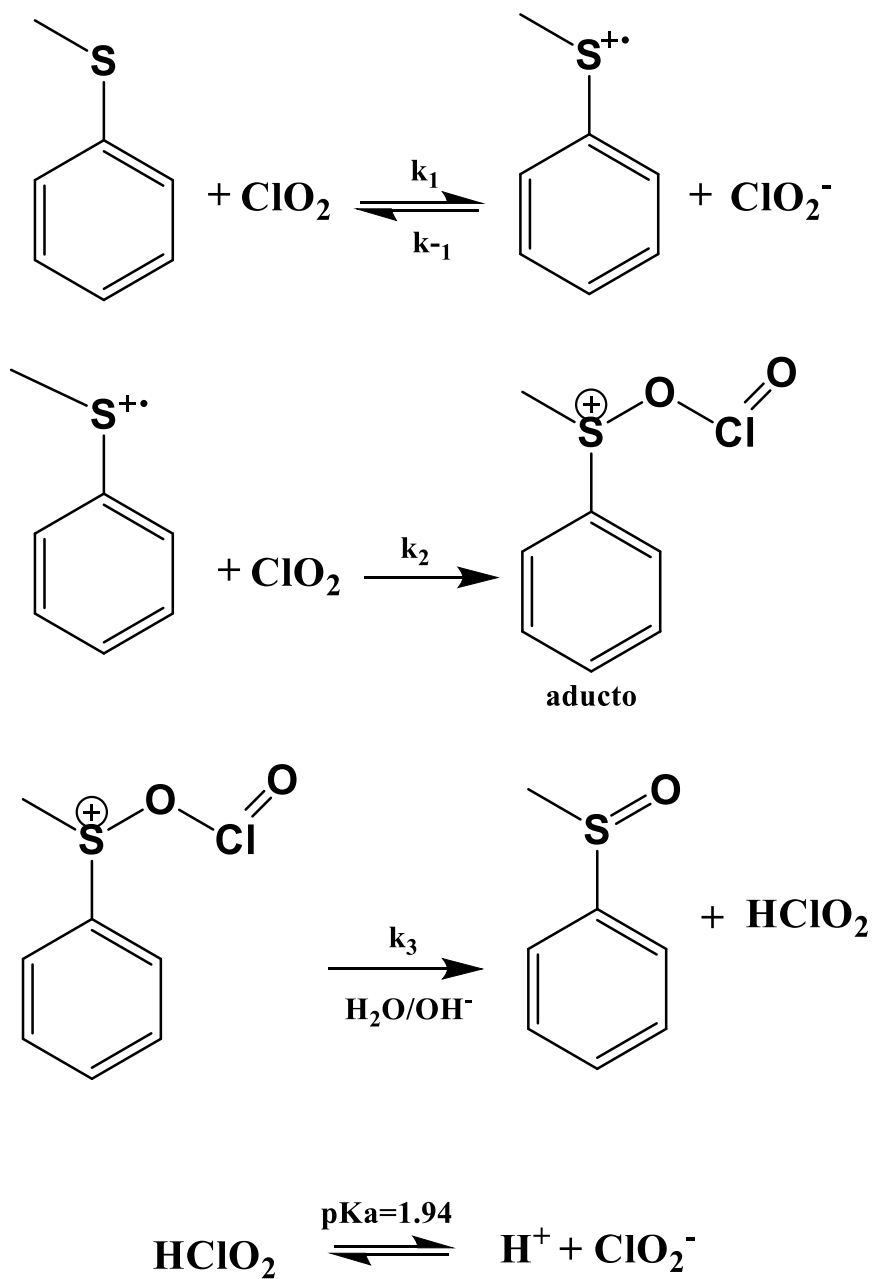
Entre los diferentes modelos de solvente continuo implementados en códigos computacionales, hemos elegido el modelo de solvatación continuo basado en la densidad de carga mecano-cuántica de una molécula de soluto interactuando con una descripción continua del solvente, desarrollado por el grupo de Truhlar denominado SMD¹⁰². SMD es considerado un modelo de solvatación universal, debido a su aplicabilidad para cualquier soluto cargado o neutro en cualquier solvente o medio líquido para los cuales unos pocos descriptores claves son conocidos (en particular, la constante dieléctrica, el índice refractivo, la tensión superficial, y parámetros de acidez y basicidad)¹⁰².

También, debemos utilizar un estado estándar de 1M, que al usar el software de Gaussian¹⁰¹, nos encontraremos que los resultados obtenidos provienen de la fase gas, cuyo estado estándar es de 1 atm. Al modelar reacciones bimoleculares como en nuestro caso, debemos sustraer un valor de 1.89 kcal/mol a la energía libre que obtengamos de nuestros cálculos para trabajar así en el estado estándar de 1M. Por otro lado, al modelar en solvente debemos recordar los efectos de caja del solvente¹⁰³ que disminuyen para una reacción biomolecular la energía libre de Gibbs en 2.55 kcal/mol con respecto al estado de 1M antes mencionado, dando una disminución final de 4.44 kcal/mol. La omisión de estos ajustes cuando se calculen las barreras de reacción conduciría a constantes de velocidad subestimadas alrededor de 1800 veces para reacciones bimoleculares a temperatura ambiente. Los orbitales moleculares (MOs), mapas de potencial electrostático, cargas ESP y contornos fueron visualizados con GaussView 5.0.8.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Mecanismo propuesto



Esquema 19. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de sulfóxido por medio de dióxido de cloro

El mecanismo que proponemos tiene las siguientes etapas:

- 1) La transferencia de un electrón del tioanisol (T-H) hacia el dióxido de cloro (ClO₂), formando el catión radical del tioanisol y el anión clorito.
- 2) La formación de un aducto por medio del catión radical del tioanisol y otra molécula de dióxido de cloro (ClO₂).
- 3) El ataque de un anión hidróxido al átomo de cloro en el aducto para formar ácido cloroso y el sulfóxido del tioanisol.

(El ácido cloroso existe a pH bajos y se supondrá pH= 7.0, en el cual la especie predominante es el clorito).

5.1.2 Etapa 1. Transferencia de un electrón (SET)

Primeramente, se eligieron las bases a utilizarse con el funcional de M06-2X. Para ello se realizaron los cálculos correspondientes con cada base propuesta para el cálculo del SET para tioanisol (**Valor experimental = 18.72 kcal/mol**), cuyos resultados se resumen en la siguiente tabla y su correspondiente gráfica:

Tabla 2. Resumen de las barreras de activación SET para la oxidación de tioanisol con diferentes conjuntos de base para agua y metanol

6-311++G	Referencia	Agua (Kcal/mol)	Metanol (Kcal/mol)
d,p	1	7.245	8.647
2d,2p	2	11.33	13.16
3d,3p	3	13.57	15.64
df,pd	4	8.733	10.34
2df,2pd	5	13.59	15.67
3df,3pd	6	15.82	18.10
aug-cc-pvtz	7	11.62	13.49

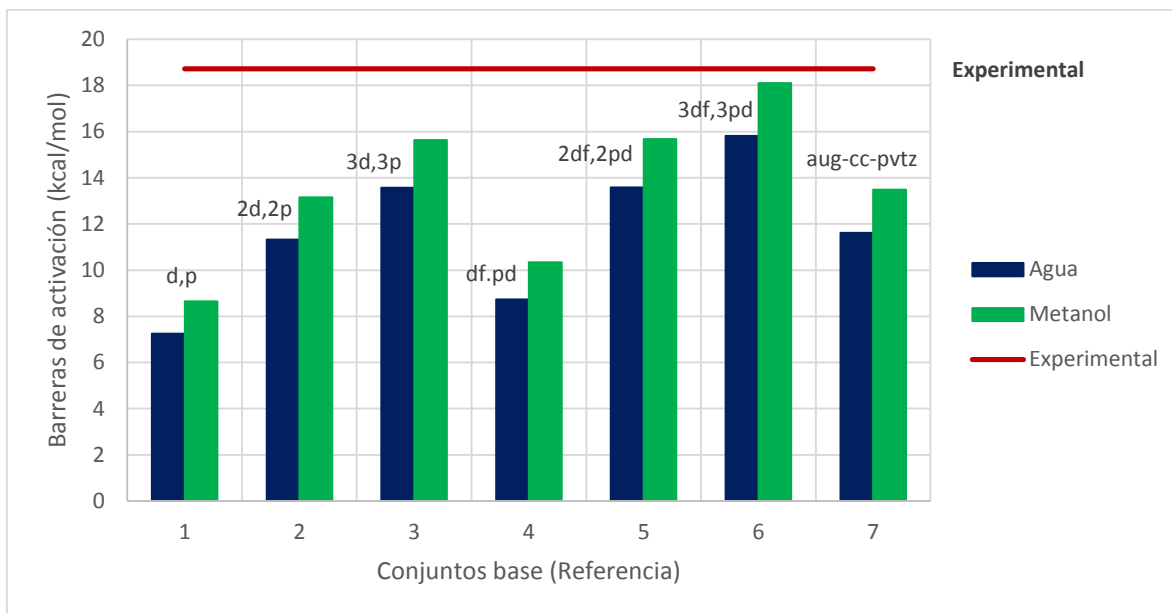


Figura 1. Tendencia de las barreras de activación SET para la oxidación de tioanisol calculadas en agua y metanol con el funcional M06-2X

Puede observarse que al utilizar la base 6-311++G (2d,2p) se obtiene un resultado similar al que obtendríamos si utilizáramos la base aug-cc-pvtz. Los resultados experimentales provienen de información facilitada por el Dr. Pandiyan Thangarasu, los cuales no se encuentran publicados, los cuales se realizaron en una mezcla 70:30 agua:acetonitrilo. Teniendo esto en cuenta, concuerda que los valores calculados se encuentren por debajo del valor experimental, ya que el modelaje se ha hecho en agua y no en la mezcla de acetonitrilo-agua experimental, lo cual es congruente con el hecho de que el acetonitrilo estabilizaría a los tioanisoles que son no polares, trayendo como consecuencia el aumento de la barrera de activación SET. Por otro lado, el uso sólo de agua desestabilizaría a los tioanisoles, disminuyendo la barrera la activación, por ello tiene sentido que las barreras de activación modeladas en agua posean valores menores a los experimentales. Un hecho a destacar es que las bases 6-311++G (2d,2p) y aug-cc-pvtz ofrecen resultados similares y recordando que un mayor número de funciones provee mejores resultados, podemos sugerir que la base 6-311++G(2d,2p) a pesar de ser más pequeña, ofrece resultados equiparables a aug-cc-pvtz, que es una base más grande. Por lo tanto, decidimos modelar con la base 6-311++G(2d,2p).

En la siguiente tabla se muestran los datos obtenidos de las barreras de activación para el SET de la serie de tioanisoles sustituidos en posición *para*- (T-X) con ClO₂ usando M06-2X y la base 6-311++G(2d,2p):

Tabla 3. Resultados de ΔG_{SET} para la oxidación de tioanisol en agua y metanol

Sustituyente	ΔG_{SET} agua (kCal/mol)	ΔG_{SET} metanol (kcal/mol)	ΔG_{SET} exp (kCal/mol)
OCH ₃	5.277	6.327	-
C(CH ₃) ₃	8.797	10.88	17.07
CH ₃	8.663	10.28	17.01
H	11.33	13.16	18.72
F	11.11	13.13	18.87
Cl	12.49	14.68	19.37
Br	13.40	15.59	20.54
CN	18.70	21.59	-
NO ₂	21.89	25.42	-

Puede observarse de los datos experimentales que los grupos electro donadores como CH₃ y C(CH₃)₃ disminuyen la barrera de reacción mientras que los grupos electro atractores como F, Cl y Br aumentan la barrera de reacción. Dicha tendencia se repite en las barreras calculadas en agua de forma general al igual que en metanol, con la diferencia que las barreras calculadas en metanol tienen valores mayores a las de agua, lo cual concuerda con lo que esperábamos, ya que se necesita un disolvente que solvate adecuadamente a los iones derivados de la transferencia de electrón (catión radical tioanisol y clorito), para que pueda llevarse a cabo la reacción. Así que, el agua teniendo una constante dieléctrica más alta ($\epsilon = 78.35$) que el metanol ($\epsilon = 32.61$), posee una mayor habilidad para aislar las cargas de los iones unos de otros, trayendo como consecuencia que el catión radical tioanisol esté disponible para su oxidación al sulfóxido.

Por el contrario, al no aislar adecuadamente los iones del catión radical tioanisol y clorito, regresaría a tioanisol y dióxido de cloro, provocando tener una cantidad menor del catión

radical tioanisol y entonces, una velocidad de reacción más lenta, al producirse más lentamente el catión radical tioanisol.

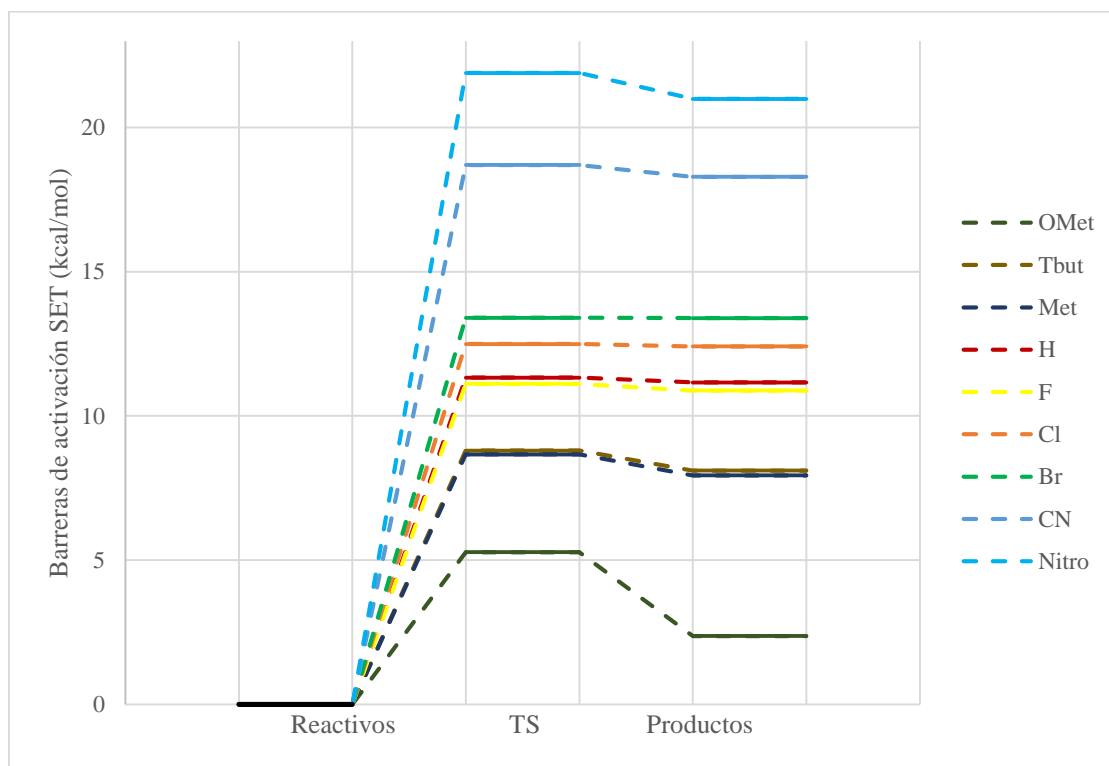


Figura 2. Tendencia de las barreras de activación modelado con M06-2X/6-311++G(2d,2p) en agua con T-X

Recordando que la tendencia experimental, la cual se desarrolló en un sistema 70:30 agua:acetonitrilo, se logra usando como disolvente agua, nos sugirió que el medio acuoso provee el efecto predominante para la predicción de las barreras de activación SET, por lo que el disolvente utilizado para las bases 6-311++G(2d,2p) y aug-cc-pvtz fue el agua, con dichas bases se calculó el SET para la serie de tioanisoles sustituidos en posición *para*-, ya que como se mencionó anteriormente dan resultados similares, las cuales se resumen en la siguiente tabla (4) y la gráfica de la misma:

Tabla 4. Resultados de las barreras modeladas para la oxidación de tioanisol en agua con 6-311++G(2d,2p) y aug-cc-pvtz

Sustituyente	Conjunto base	
	6-311++G(2d,2p)	aug-cc-pvtz
OCH ₃	5.277	5.272
C(CH ₃) ₃	8.797	9.052
CH ₃	8.663	8.768
H	11.33	11.62
F	11.11	11.37
Cl	12.49	12.76
Br	13.40	13.69
CN	18.70	19.49
NO ₂	21.89	22.92

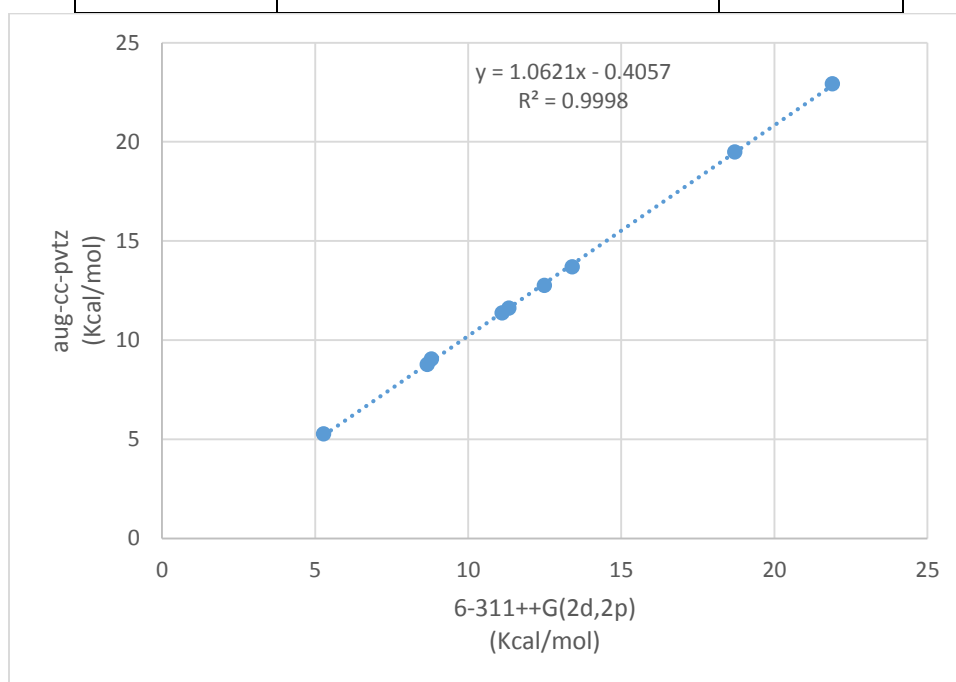


Figura 3. Correlación de barreras de activación calculadas con aug-cc-pvtz vs 6-311++G(2d,2p)

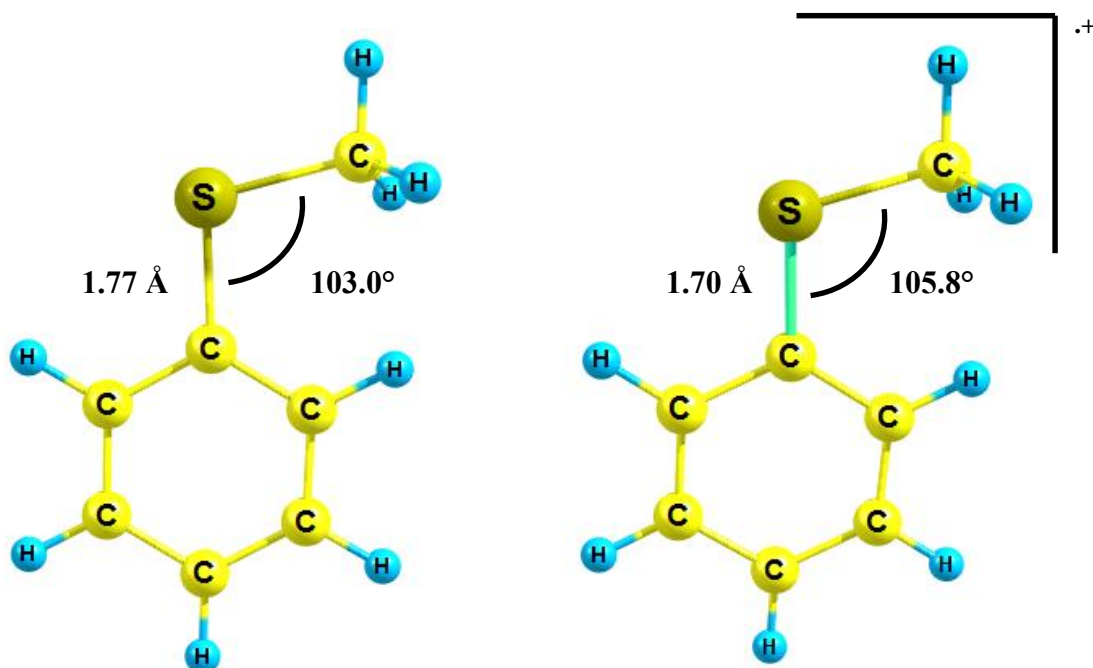
La idea detrás de graficar los resultados con M06-2X/6-311++G(2d,2p) y M06-2X/aug-cc-pvtz (Figura 3), es si muestran la misma tendencia para las barreras de activación de la serie de tioanisoles sustituidos en *para*-. Si es así, tentativamente podríamos usar sólo M06-2X/6-311++G(2d,2p) para obtener resultados similares a M06-2X/aug-cc-pvtz, lo cual reduciría el

costo computacional para los cálculos, y así basamos nuestra decisión no en el hecho de que una base más grande da mejores resultados, sino en el hecho de tener resultados similares a la base más grande y con un menor costo computacional.

Se observa que existe una buena correlación ($R^2=0.9998$) para los valores de la barrera de activación de las bases 6-311++G(2d,2p) y aug-cc-pvtz. De ahí que, como se mencionó anteriormente, elijamos la base 6-311++G(2d,2p), ya que para este paso de reacción nos ofrecerá resultados similares a los obtenidos por una base más grande como aug-cc-pvtz, pero con la ventaja de ahorrar tiempo de cómputo al ser una base más pequeña.

5.1.2.1 Geometrías de los tioanisoles sustituidos

El parámetro que presenta mayor cambio para la serie de tioanisoles es el enlace S-C(anillo), ya que sufre una disminución en dicho enlace en el catión tioanisol:



Esquema 20. Representación del tioanisol (T-H) izquierda y el catión del mismo derecha.

Los demás parámetros cambian muy ligeramente para T-H y el catión T-H de 0.01-0.03 Å para los enlaces y entre 1.0-3.0° para los ángulos, habiendo disminución de enlaces para los cationes T-X y apertura de ángulos para los mismos.

El valor más corto de 1.70 Å asemeja más a un enlace S=C como en el caso de la tiobenzofenona (1.64 Å) que a un enlace S-C como en el metanotiol (1.83 Å). Este hecho del acortamiento del enlace S-C sugiere que el azufre busca compensar la falta de densidad electrónica al acercarse al anillo de benceno, es decir, el azufre se carga positivamente tras la pérdida de un electrón .

5.1.2.2 Cargas de los cationes de los tioanisoles sustituidos

Nuestro mecanismo de reacción y los resultados expuestos en las barreras de activación SET sugieren que debe existir una estabilización de la carga del azufre por parte de los grupos electro donadores y una desestabilización por parte de los grupos electro atractores, lo cual se traduciría en una carga más negativa para los electrodonadores y una carga más positiva para los electroattractores, lo cual se cumple en general al observar las cargas del potencial electrostático (ESP) de los cationes de los tioanisoles sustituidos.

Tabla 5. Cargas del azufre en los cationes T-X

Sustituyente	S
Omet	0.075
T-but	0.135
Met	0.123
H	0.155
F	0.152
Cl	0.146
Br	0.153
CN	0.197
Nitro	0.233

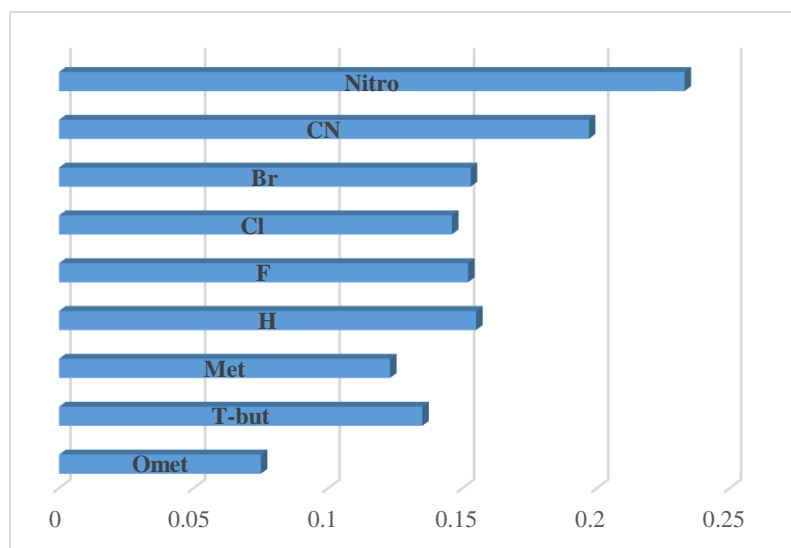


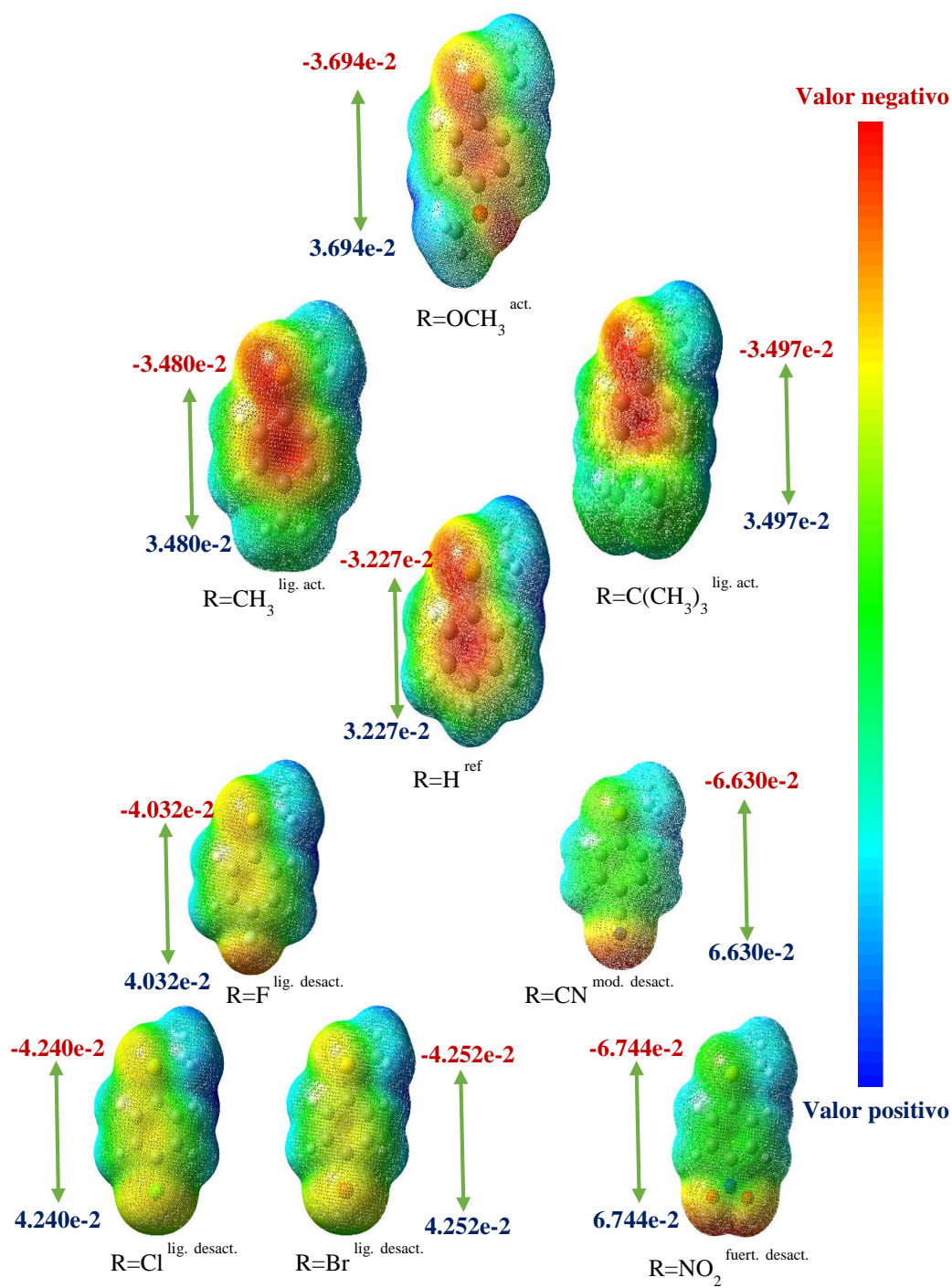
Figura 4. Representación de la carga del S en los cationes T-X

De forma general puede observarse que los grupos más electro atractores como CN, moderadamente desactivante y NO₂, fuertemente desactivante, producen una carga positiva mayor en el azufre a diferencia de los grupos donadores: CH₃, C(CH₃)₃ y OCH₃, que producen cargas positivas menores siendo el de menor valor para el grupo metóxido. Una tendencia a destacar es la de los halógenos que poseen una variación más pequeña con valores cercanos al hidrógeno, se sugiere que esta tendencia se debe a los efectos de resonancia y de

campo que se presentan en los halógenos. Este hecho será discutido en las relaciones de energía libre.

5.1.2.3 Mapas de potencial electrostático

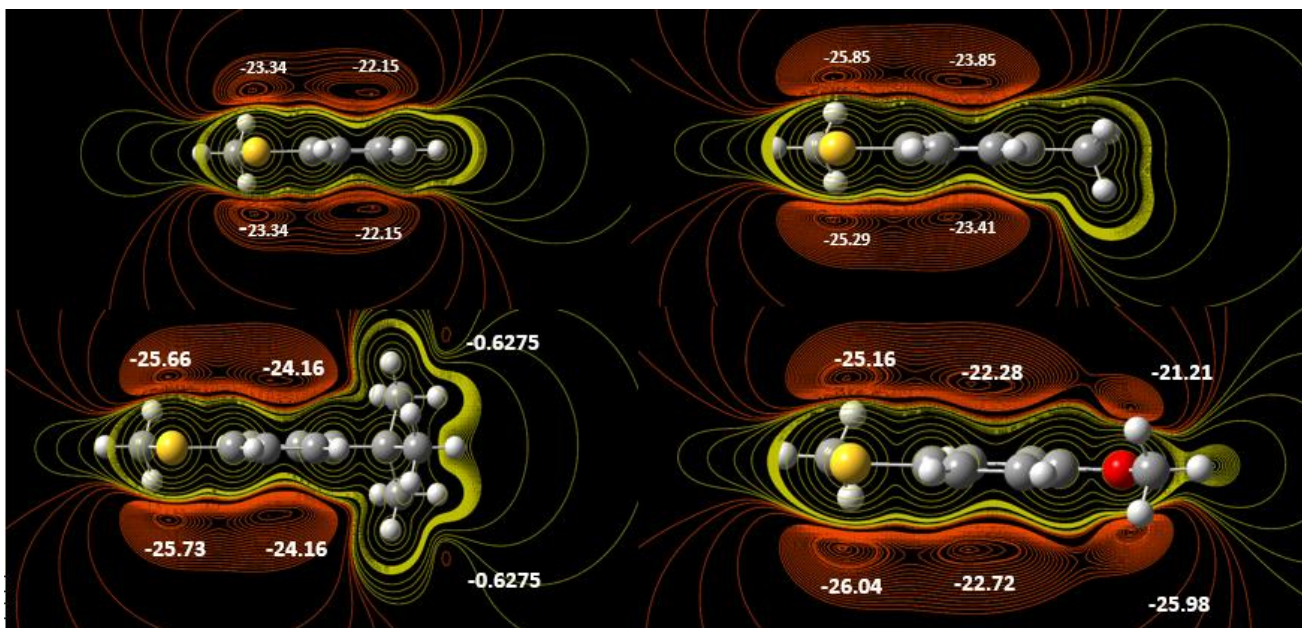
Hasta este momento vemos sustentada nuestra idea de que el mecanismo propuesto es viable en el paso de SET por los grupos que estabilicen al catión de los derivados de tioanisol (T-X), lo cual pudimos corroborar creando mapas de potencial electrostático de los tioanisolos sustituidos, lo cual nos permite visualizar las zonas más reactivas de los T-X. Se observa que en los grupos activantes los potenciales más negativos recaen sobre el anillo aromático y el azufre (color rojo), mientras que para los ligeramente desactivantes (halógenos) comienza a decaer el potencial negativo (color amarillo) y decae aún más para los grupos más electroattractores como el ciano y el nitro, lo cual es el comportamiento esperado para los sustituyentes propuestos, ya que los grupos electrodonadores dan densidad electrónica hacia el anillo y los grupos electroattractores acumulan densidad electrónica. Un punto importante a destacar es el hecho de que existe una operación de simetría $\hat{\sigma}_h$ para los T-X, el cual tendrá repercusiones en las constantes de velocidad. En el esquema (21) se muestran las superficies de los T-X, donde destaca en la parte superior el T-OCH₃ (activante), seguido por T-CH₃ y T-C(CH₃)₃ (ligeramente activante), al centro T-H (referencia), en la parte inferior izquierda la serie T-F, T-Cl y T-Br (ligeramente desactivante), y finalmente en la parte inferior derecha T-CN (moderadamente desactivante) y T-NO₂ (fuertemente desactivante).



Esquema 21. Superficies de potencial electrostático de los diferentes tioanisoles sustituidos en para. rojo= potencial negativo, azul= potencial positivo (Isovalor=0.0004)

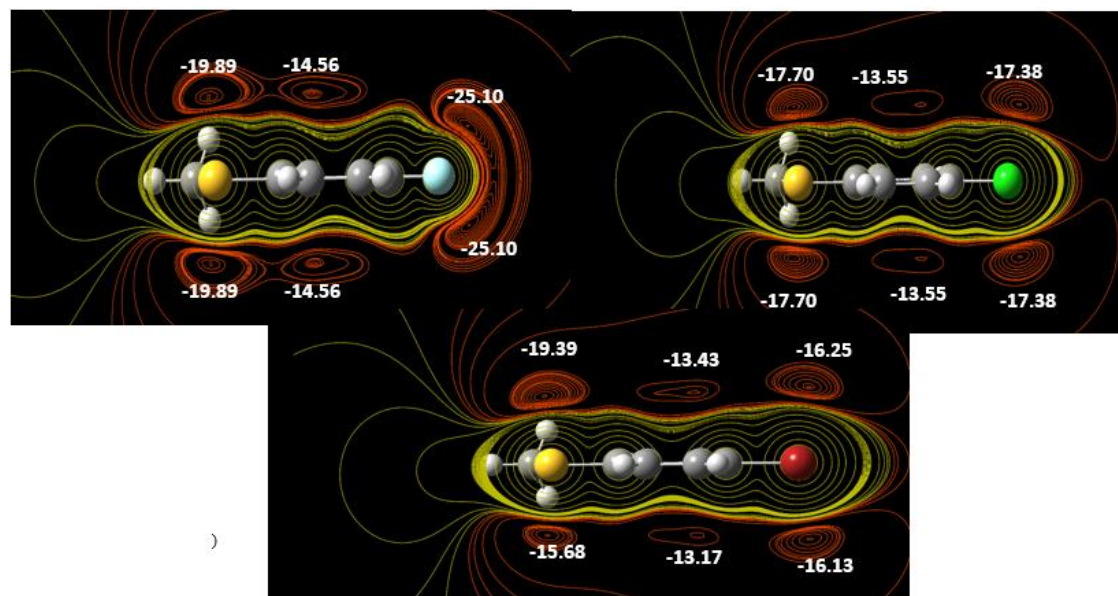
5.1.2.4 Contornos del potencial electrostático

Además de los mapas de potencial electrostático se realizaron los análisis del plano perpendicular al anillo que corta el centro del anillo y al azufre con el propósito de encontrar los mínimos en la superficie de los diferentes tioanisoles sustituidos. El tioanisol (T-H) presenta 4 mínimos, los cuales están encima y por debajo del azufre y del anillo aromático. Particularmente, el mínimo en el anillo está desplazado del lado derecho más cercano a la posición *para*-. En el caso del T-CH₃, T-C(CH₃)₃ y T-OCH₃ se observan valores mayores en los mínimos en comparación con T-H, lo cual es indicio de que al formarse el catión se estabilizará mejor por los grupos electro donadores. Además, los mínimos en el anillo se han recorrido más cerca del azufre. Es de destacar el T-OCH₃ que presenta un área mayor del potencial negativo al incluir al oxígeno en el plano de estudio (Esquema 22).



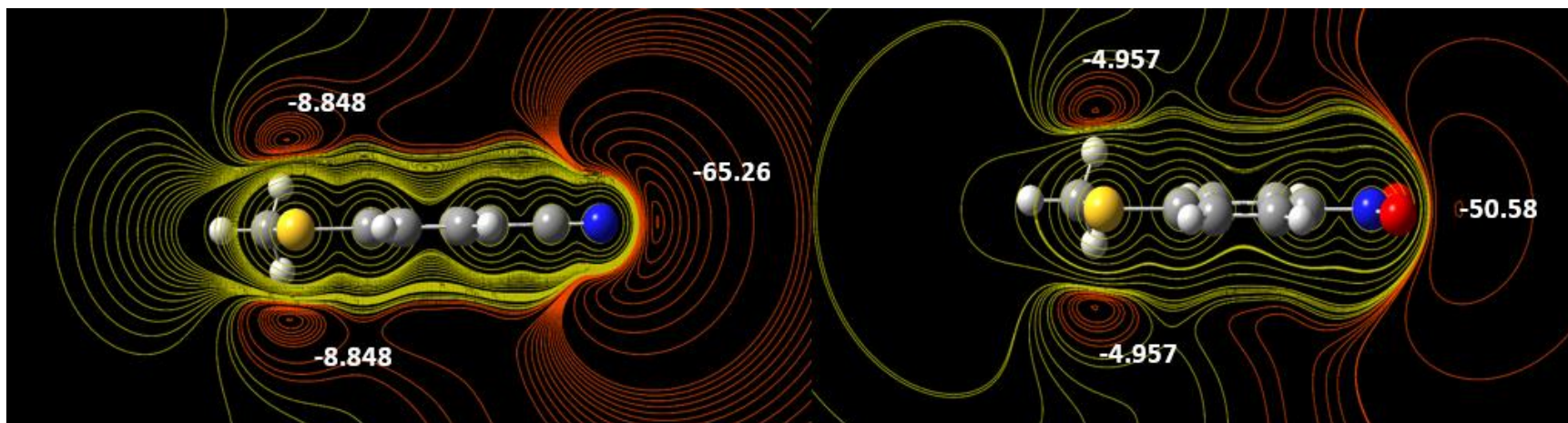
Esquema 22. Contornos de T-H (superior izquierda), T-CH₃ (superior derecha), T-C(CH₃)₃ (inferior izquierda), T-OCH₃ (inferior derecha). (Los valores se encuentran en kcal/mol).

La serie de halógenos presente valores menores a T-H como puede observarse el esquema (23), pero tienen ciertas peculiaridades. El T-F posee los mínimos del anillo aromático hacia la izquierda, al igual que los grupos electrodonadores, mientras que T-Cl y T-Br se encuentran recorridos al lado derecho a la posición *para*-. Además, T-F presenta en el átomo de flúor un potencial más localizado y de mayor área, a comparación de T-Cl y T-Br que presentan mínimos encima y debajo de Cl y Br. Anteriormente, en la sección de las cargas del azufre se mencionó que los halógenos poseen efectos de campo y de resonancia simultáneos y al parecer con los contornos podemos comprobarlo. El T-F dona densidad electrónica y a la vez tiene un marcado efecto de campo, ya que el mínimo del anillo se encuentra a la izquierda como en los donadores (resonancia) y tiene valores más mínimos en el flúor (campo). Por su parte T-Cl y T-Br, poseen los mínimos del anillo a la derecha hacia la posición *para*- similar al T-H, el cual no posee efectos de resonancia, así que T-Cl y T-Br tienen un efecto de campo predominante.



Esquema 23. Contornos de T-F (superior izquierda), T-Cl (superior derecha), T-Br (debajo)

Para los tioanisoles T-CN y T-NO₂, observamos en el esquema (24) que desaparecen los mínimos de los anillos y los valores en azufre se ven ampliamente disminuidos (alrededor de 10 Kcal/mol). La diferencia entre T-CN y T-NO₂ es que para T-NO₂ los pozos de potencial negativos quedan concentrados y no están tan difundidos como en el caso del T-CN. Es visible en estos ejemplos, que la existencia del efecto de campo de los sustituyentes es predominante, debido a la disminución del valor de los mínimos en el azufre, la desaparición de los mínimos sobre el anillo aromática, por el gran valor negativo para los nitrógenos confirma que hay concentración de potencial negativo en los grupos electroattractores.



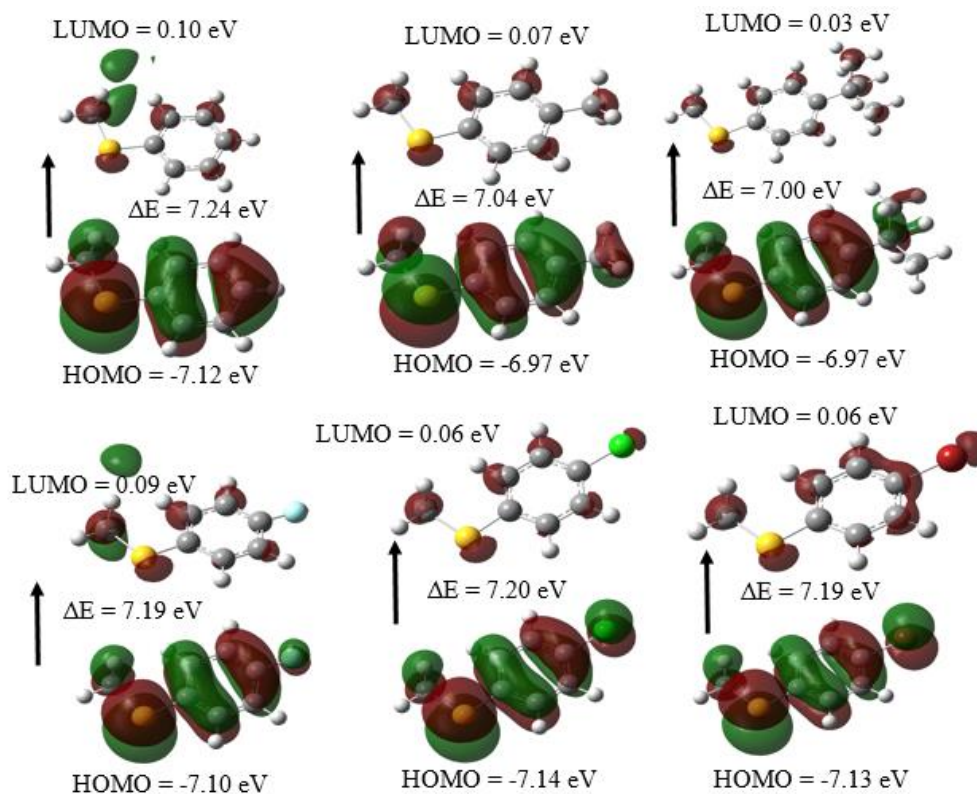
Esquema 24. Contornos de T-CN (izquierda) y T-NO₂ (derecha)

De la información de los contornos anterior, uno puede percatarse que los T-X con el grupo ciano y nitro, afectan sustancialmente la densidad electrónica sobre el átomo de azufre. Los grupos electro donadores favorecen tener un tioanisol sustituido rico electrónicamente, lo cual facilita la transferencia de un electrón hacia el dióxido de cloro, por otra parte los halógenos al tener presencia de efectos de campo conducen a tioanisoles sustituidos más pobres electrónicamente que el T-H dificultando la transferencia de un electrón, pero los efectos no son tan marcados debido a que existe cierta compensación como para T-F, donde existe también resonancia. Por otro lado, T-Cl y T-Br poseen un mayor efecto de campo que resonante complicando la transferencia del electrón, lo cual puede notarse por el

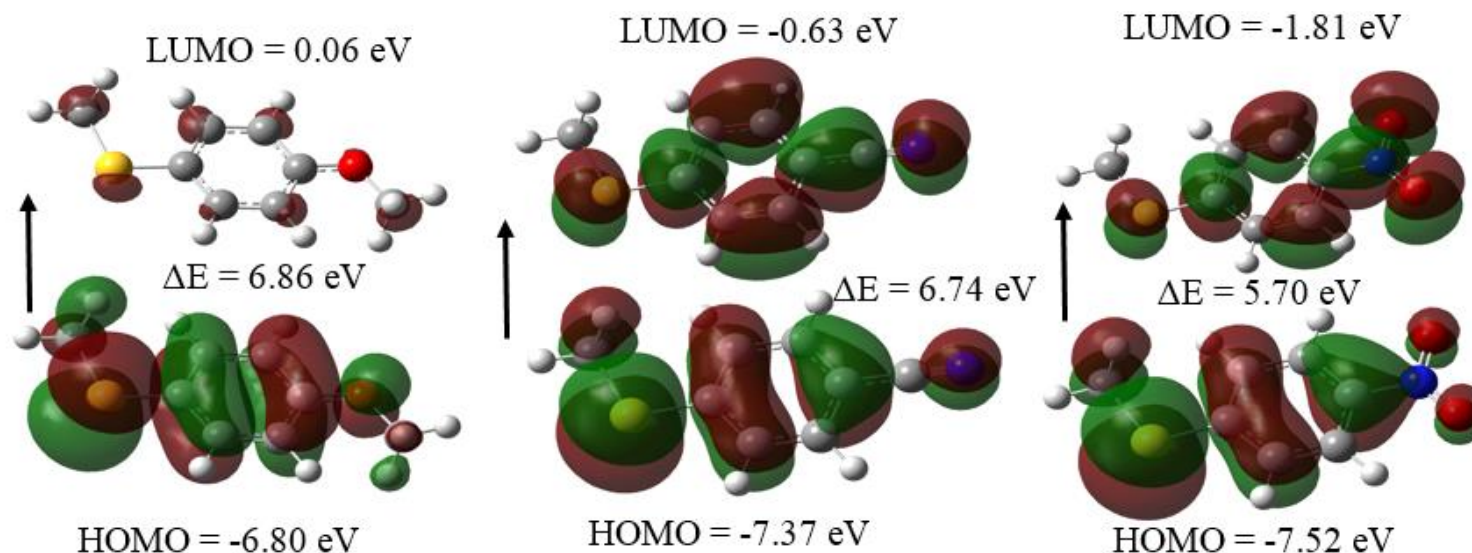
desplazamiento del mínimo del anillo hacia Cl y Br, y para T-CN y T-NO₂, crean los tioansoles sustituidos más pobres electrónicamente, lo cual sugiere que la transferencia de un electrón de dichos tioansoles hacia el ClO₂ sea sumamente desfavorecida.

5.1.2.5 Orbitales moleculares de los tioansoles sustituidos

A continuación se presentan los orbitales HOMO y LUMO de los tioansoles sustituidos:



Esquema 25. Orbitales moleculares de los T-X neutros: parte superior de izquierda a derecha: T-H, T-CH₃, T-C(CH₃)₃, parte inferior de izquierda a derecha T-F, T-Cl, T-Br



Esquema 26. Orbitales moleculares de los T-X neutros izquierda a derecha: T-OCH₃, T-CN, T-NO₂

Es visible en los HOMO de todas las especies moleculares mostradas la deslocalización electrónica del anillo aromático, y la presencia de orbitales moleculares π a lo largo de las moléculas. Los LUMO de los tioanisoles con los sustituyentes H, CH₃, C(CH₃)₃, OCH₃, F, Cl y Br sugieren orbitales moleculares tipo σ^* , mientras que los de CN y NO₂ presentan un LUMO con características de orbitales π^* . Además, estos dos últimos muestran una interacción entre el sustituyente y el sistema π del anillo aromático en sus HOMO conduciendo a disminuir la energía de los LUMO creando una molécula más electrofílica. Este hecho concuerda con lo que se ha mencionado que los grupos desactivantes dificultan el paso del SET. Recordando que en un sistema finito de N -electrones, el eigenvalor de la energía de Kohn-Sham del HOMO (ϵ_N) es igual a menos la energía de ionización del sistema¹⁰⁴:

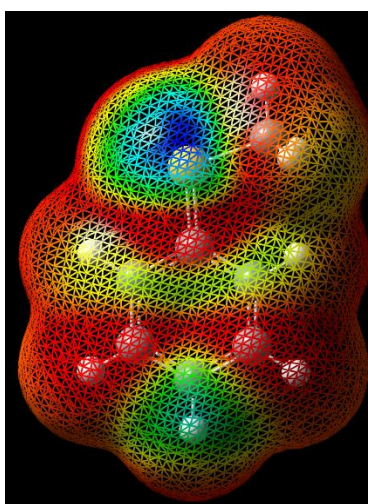
$$\epsilon_N(N) = E(N) - E(N - 1) \equiv -I(N)$$

donde $E(N)$ y $E(N-1)$ son las energías del estado fundamental de los sistemas electrónicos N y $N-1$ respectivamente. Esto puede ser considerado como la versión DFT del teorema de Koopman^{104,105}. (El teorema de Koopman original afirma que las energías de los orbitales HF corresponden a las energías de remover un electrón; esto ignora efectos de correlación, así como efectos debido a la posible reorganización de los electrones restantes. El teorema DFT-Koopman, en contraste, es exacto, pero sólo ejerce en el eigenvalor del HOMO)¹⁰⁴.

Tomando esto en cuenta, observamos que los grupos electrodonadores: OCH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y CH_3 , tendrán energías más bajas de ionización (6.80 eV, 6.97 eV, 6.97 eV respectivamente) a comparación de los grupos electroattractores: CN y NO_2 (7.37 eV y 7.52 eV respectivamente). De ahí que, la remoción de un electrón sea más factible en los tioanisoles que contengan un grupo electrodonador, que en los que posean un grupo electrotractor, lo cual nos sugiere que probablemente la formación de cationes de los diferentes tioanisoles es más energéticamente favorable para especies ricas en electrones que para especie pobres en electrones.

5.1.2.6 El catión radical del tioanisol

En el mecanismo propuesto hemos sugerido la formación de un catión radical sobre el azufre, y en un intento de verificarlo de algún modo, hemos hecho un mapeo de la densidad electrónica usando la densidad de espín. El resultado se muestra en el siguiente esquema (27), donde se observa claramente con color azul valor positivo de la densidad de espín que podemos relacionar con el catión radical sobre azufre. Además, puede observarse que hay menor densidad de espín sobre los carbonos orto y para al azufre (color amarillo y verde), y las posiciones meta poseen valores negativo de la densidad de espín (color rojo).



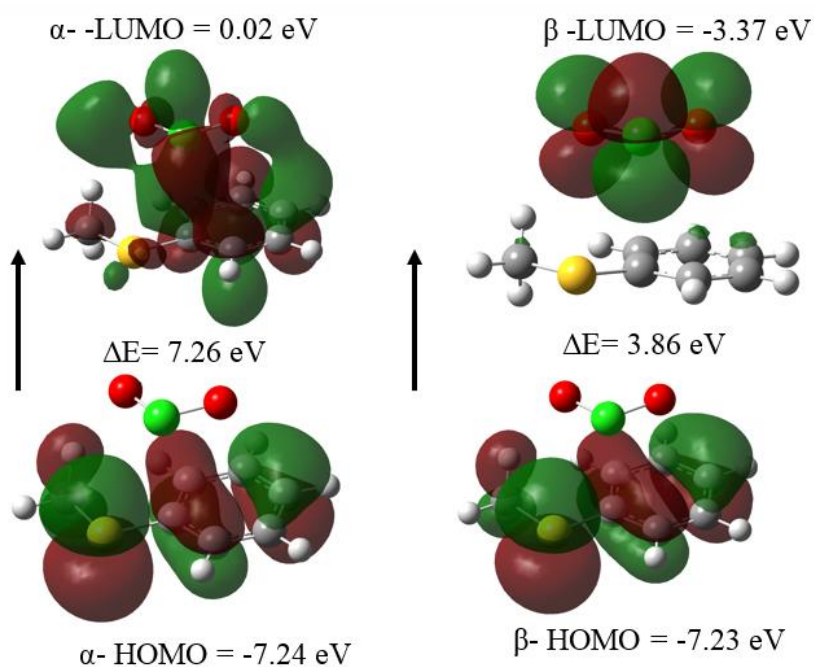
Esquema 27. Mapeo de la densidad de espín sobre la densidad electrónica (isovalor = 0.0004)

Las demás especies derivadas de los tioanisoles sustituidos dan la misma tendencia que el T-H. Después de haber hecho el análisis de las especies individuales, tanto T-H como sus derivados T-X, procedimos a calcular el sistema completo T-X + ClO₂, cuyos resultados presentamos en la siguiente sección.

5.1.2.7 Sistema T-H + ClO₂

El sistema T-H + ClO₂ presenta un electrón desapareado debido a la presencia del ClO₂, por lo que existirá la presencia de α -MOs y β -MOs, los cuales fueron analizados y pueden observarse en el esquema (28). Podemos observar en los orbitales moleculares ocupados más altamente ocupados (HOMO, por sus siglas en inglés) tanto de α como β la deslocalización electrónica del anillo y el sistema π del T-H, pero se notan diferencias apreciables entre los

orbitales moleculares más bajos desocupados (LUMO, por sus siglas en inglés) para α y β . En el caso de los β -LUMO, se observa al ClO₂ con sus orbitales de π^* , mientras que los α -LUMO se deslocalizan entre los orbitales moleculares del anillo aromático y el ClO₂. La brecha energética (band gap) para los α -MOs (7.92 eV) es mayor al de los β -MOs (4.80 eV), por lo que la promoción de un electrón es más favorable para los orbitales π^* del ClO₂. Esto sugiere que la densidad electrónica tiene una tendencia a dirigirse hacia el ClO₂, por lo que el SET sugerido por el mecanismo es viable, ya que el band gap de menor energía es donde el ClO₂ gana densidad electrónica.

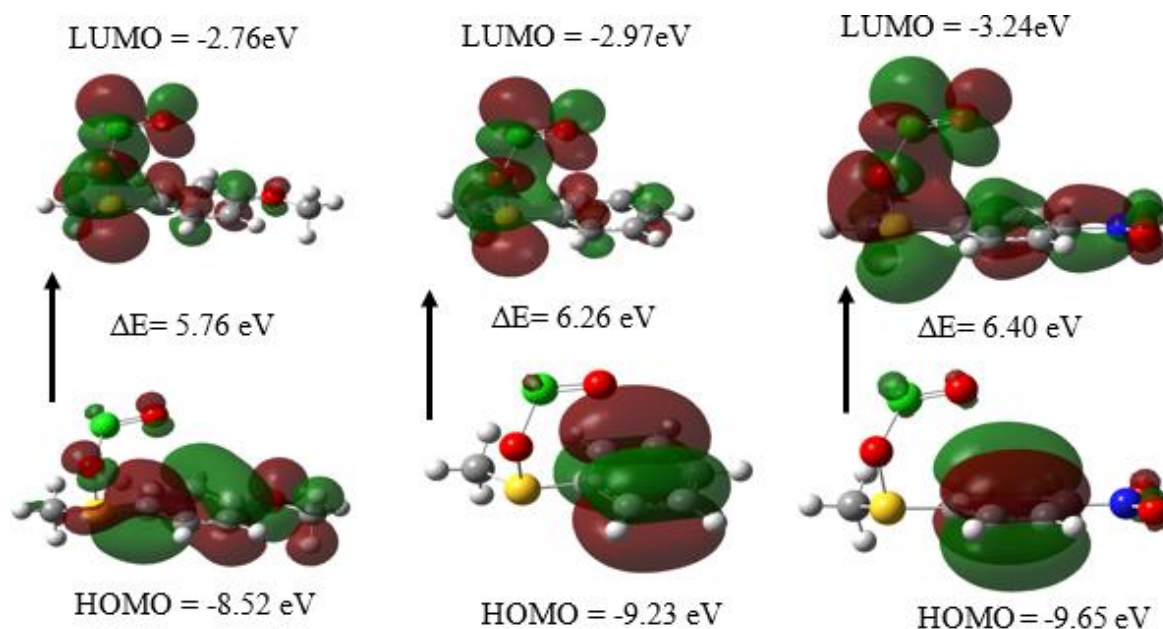


Esquema 28. α -MOs (izquierda) y β -MOs (derecha) de T-H + ClO₂

Esta tendencia del movimiento de la densidad electrónica en los β -MOs se mantiene para todos los T-X (Anexo), por lo tanto confirmamos que es viable el paso del SET al obtener una diferencia de energía más baja para la promoción de un electrón hacia el ClO₂.

5.1.2 Etapa 2. Formación del aducto radical

A pesar de los esfuerzos realizados para obtener el estado de transición de la reacción del catión de los T-X con una molécula de ClO₂ no se logró calcular, por lo que se estudiaron las estabildades de los aductos que se formarían por medio de los orbitales moleculares de cada uno de ellos. En la Fig. X se muestran los tres casos más representativos de los aductos: A-T-H, A-T-OCH₃ y A-T-NO₂:



Esquema 29. Orbitales moleculares de izquierda a derecha: A-T-OCH₃, A-T-H y A-T-NO₂

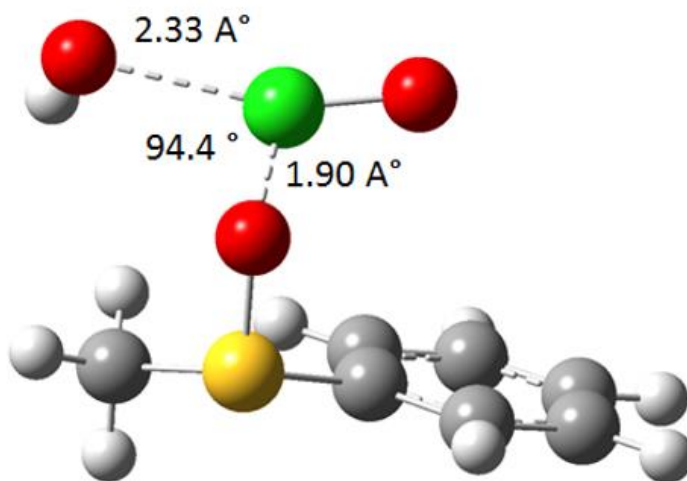
Tanto para A-T-H y A-T-NO₂ observamos la deslocalización electrónica exclusivamente en el anillo aromático y para A-T-OCH₃ la deslocalización del anillo involucra también al átomo de azufre a diferencia de los dos aductos antes mencionados, lo cual va de acuerdo a los efectos ya discutidos de predominar un efecto campo para A-T-H y A-T-NO₂ y de predominio de resonancia para A-T-OCH₃ ya que involucra la deslocalización electrónica hasta el átomo de azufre, el cual sostendrá una carga positiva mayor en la formación del catión. Así mismo, la energía de ionización de la molécula aumenta con el grupo nitro y disminuye con el grupo metóxido. Las diferencias de band gap nos muestran que el A-T-OCH₃ es más polarizable al ser más “blando” al tener un band gap menor (5.76 eV) a comparación

del A-T-NO₂ menos polarizable con un band gap mayor (6.40 eV) dándole un carácter más “duro”.

En lo que se refiere a los parámetros geométricos se notaron muy ligeros cambios entre los diferentes A-T-X (S-O_{enlazado}=1.64 Å, O(S)-Cl = 1.76 Å, y Cl-O = 1.50 Å en promedio). También las cargas muestran muy ligeras variaciones teniendo en promedio para S=0.411, O(S)= -0.249, Cl=0.554 y O(Cl)=-0.381, que muestran la tendencia esperada de S y Cl positivos y los oxígenos negativos.

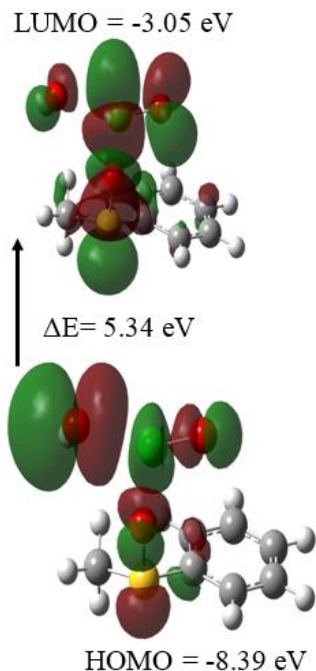
5.1.3 Etapa 3. Formación del sulfóxido

En el último paso de reacción un ion hidróxido ataca al átomo de cloro en el A-T-X para formar el sulfóxido y ácido cloroso. Dicho paso de reacción fue encontrado, el cual dio como resultado una frecuencia imaginaria de -120.84 cm^{-1} . La geometría y los orbitales del estado de transición se presentan a continuación:

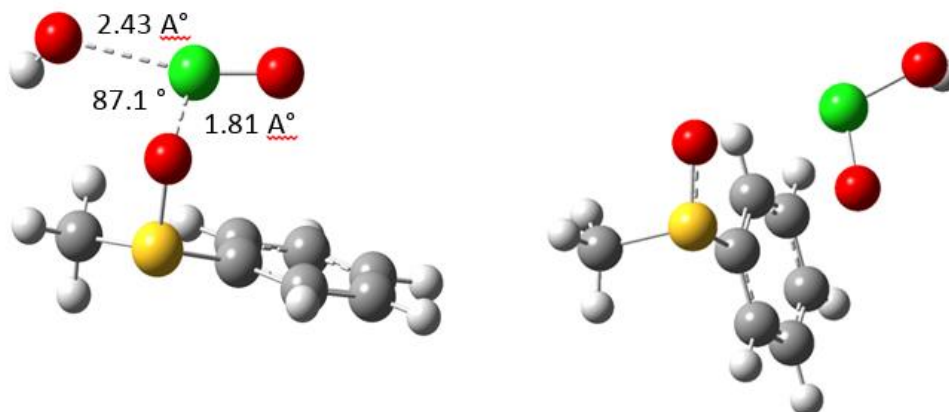


Esquema 30. Geometría del TS de la etapa III

Puede apreciarse de los orbitales moleculares que el volumen de los lóbulos del ion hidróxido disminuye en el LUMO respecto al HOMO, y a su vez aumenta el volumen de los lóbulos del Cl-O con respecto al HOMO. Esto sugiere un desplazamiento de la densidad electrónica del hidróxido al Cl-O para formar ácido cloroso y a su vez, la formación del sulfóxido. La minimización de los reactivos se muestra debajo del esquema (31) de los orbitales moleculares, que son muy similares al estado de transición, por lo que nuestro estado de transición es uno temprano al ser semejante a los reactivos. Debajo mostramos los productos finales de la reacción: sulfóxido y ácido cloroso.



Esquema 31. MOs del TS para la etapa III



Esquema 32. Representación de los reactivos (izquierda) y productos (derecha) de la etapa III

En el siguiente diagrama energético se muestra que el último paso de la reacción no posee una barrera de activación para llevarse a cabo, por lo tanto esta reacción está en el límite de difusión, este hecho se esperaba ya que las reacciones ácido-base como en este caso dependen de la probabilidad de que se encuentren las dos especies reactivos.

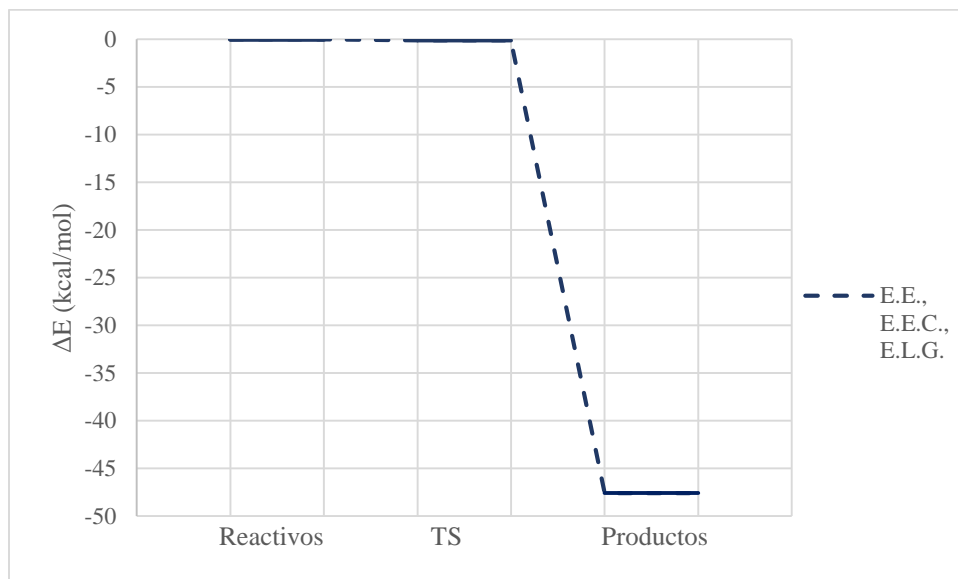


Figura 5. Perfil energético de la etapa III

De esta forma, se han cubierto las tres etapas de reacción que habíamos propuesto para el mecanismo de reacción de T-X con ClO_2 (Anexo: HAT, aducto anillo). En la siguiente sección se hacen los análisis de energía libre y dureza-blandura, electronegatividad, potencial químico e índice de electrofilicidad de los T-X neutros.

5.1.4 Relaciones de energía libre y parámetros derivados de MOs

Se ha discutido hasta este punto de que el mecanismo de reacción por el cual reaccionan los T-X con ClO_2 , debe proceder por la estabilización del catión radical de los T-X. Si esto es correcto al hacer una relación de energía de Hammett, debemos observar que se ajustan a los parámetros de σ^+ y así fue como se muestra en el siguiente gráfico:

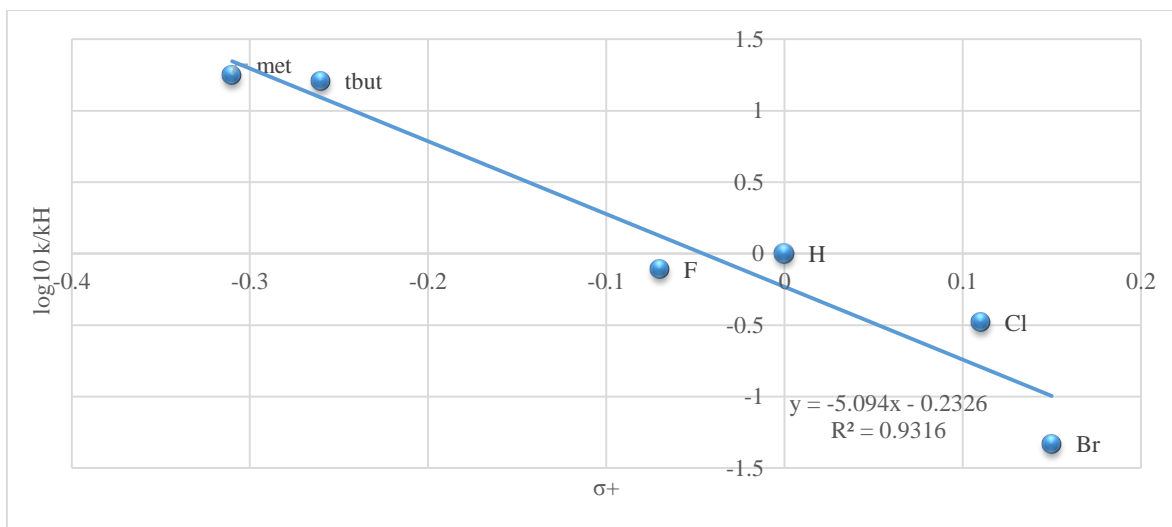


Figura 6. Relación de energía libre (Hammett) de los datos experimentales para las velocidades de reacción de T-X + ClO_2

Si bien no obtenemos una tendencia completamente lineal, es visible que los grupos electro donadores causan una velocidad de reacción más alta que los grupos electro atractores. Como como era de esperarse por la pendiente (5.094) los tioansoles son más dependientes de los efectos de los sustituyentes que los ácidos benzoicos sustituidos en para de donde se determinaron los valores. Conforme el halógeno crece, observamos disminución en la velocidad de la reacción como se mencionó en las secciones anteriores los efectos de campo son importantes para los halógenos, pero con mayor peso en cloro y bromo, debido a que el solapamiento para entrar en contacto con el sistema π del anillo es menor porque los orbitales p de Cl y Br son más difusos, lo cual es notorio en las distancias de enlace con el carbono de la posición *para*- que son más largas que para C-F = 1.35 Å (C-Cl = 1.75 Å, C-Br = 1.90 Å).

Las constantes de velocidad obtenidas de nuestros cálculos recibieron el mismo tratamiento y obtuvimos una tendencia similar a la anteriormente descrita, incluso con una linealidad

superior, lo cual nos indica que los valores calculados y los valores experimentales, mantienen la misma tendencia para los diferentes sustituyentes (Figura 7).

El hecho de que los tioanisoles tengan una desviación mayor para su oxidación con dióxido de cloro, nos llevó a aplicar otra relación de energía libre: Swain-Lupton. Los parámetros para σ_p^+ deben poseer recordando la ecuación (62) $f = 0.34$ (campo) y $r = 0.54$ (resonancia). Los valores F y R fueron modificados para obtener la mayor linealidad y su modificación fue basada en las apreciaciones que se tuvieron con lo visto en los contornos, ya que los parámetros con mayor modificación fueron los pertenecientes a la serie de los halógenos.

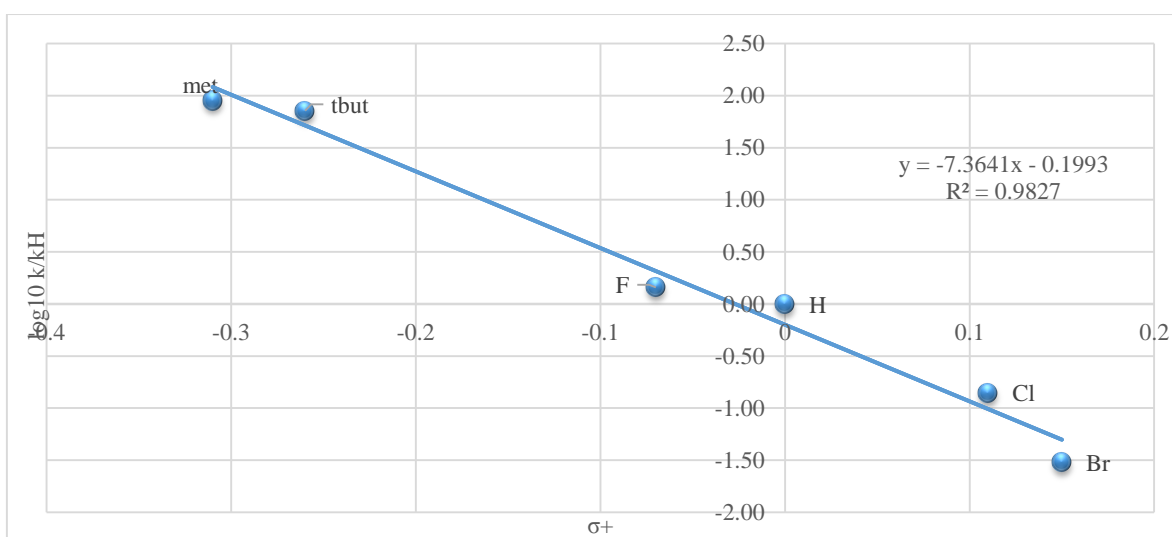


Figura 7. Relación de energía libre (Hammett) de los datos calculados usando M06-2x/6-311++G (2d,2p) para las velocidades de reacción de T-X + ClO₂

Teniendo esto en mente presentamos la siguiente tabla con los valores optimizados para Swain-Lupton junto con los valores en el eje de las abscisas para graficar las nuevas relaciones de energía libre:

Tabla 6. Parámetros de Swain Lupton optimizados

Sustituyente	Swain-Lupton	$\log_{10} k_{\text{exp}}/k_{\text{H}}$	$\log_{10} k_{\text{calc}}/k_{\text{H}}$
CH ₃	-0.211	1.25	1.95
C(CH ₃) ₃	-0.2174	1.21	1.86
H	0	0	0.00
F	0.0128	-0.11	0.16
Cl	0.0726	-0.48	-0.85
Br	0.1956	-1.33	-1.52

Utilizando los nuevos parámetros se logró una mayor linealidad para los datos experimentales y calculados como se muestran en las figuras (8,9). Los valores de los halógenos son más positivos que los de Hammet, lo cual nos sugiere que los efectos de campo son predominantes en los halógenos más que los resonantes con mayor peso en el Br, al poseer orbitales moleculares más difusos.

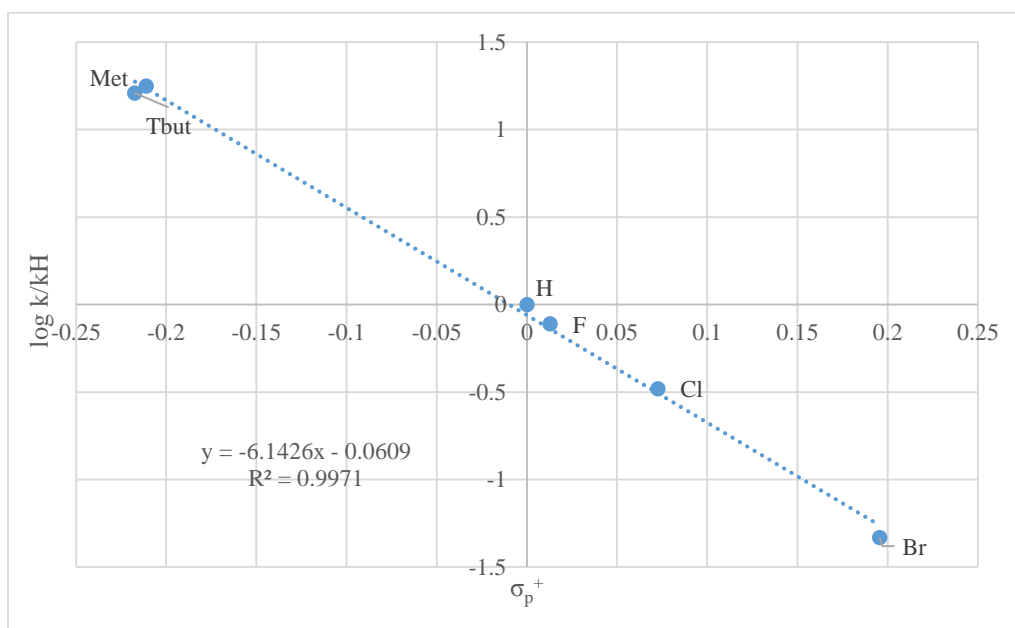


Figura 8. Relación de energía libre (Swain-Lupton) de los datos experimentales para las velocidades de reacción de T-X + ClO₂

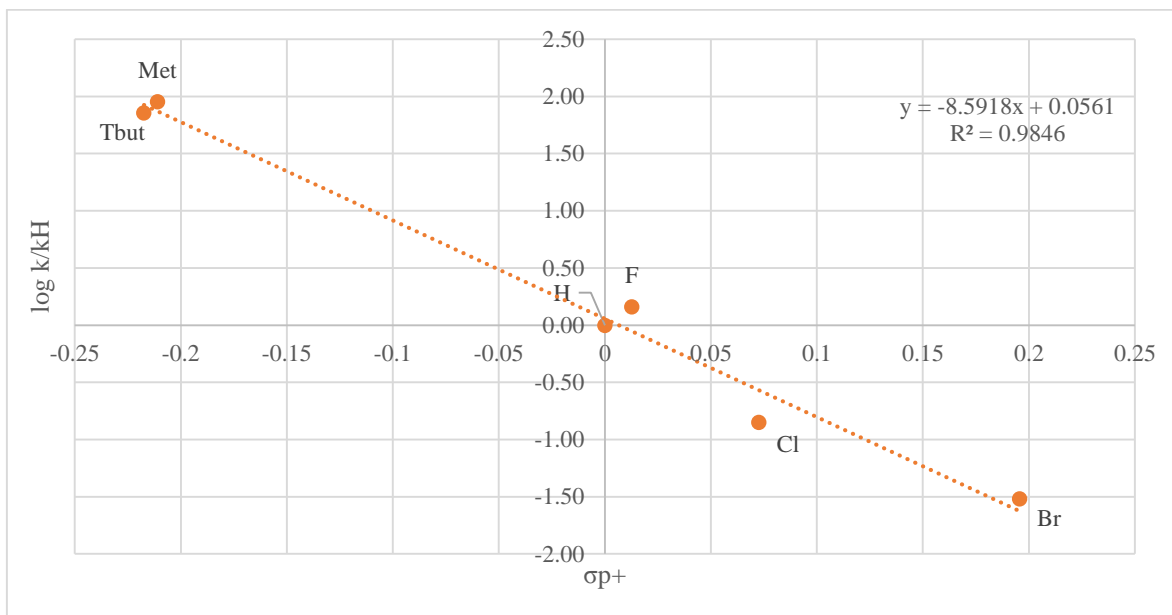


Figura 9. Relación de energía libre (Hammett) de los datos calculados usando M06-2x/6-311++G (2d, 2p) para las velocidades de reacción de T-X + ClO₂

Sólo nos resta saber la correlación entre los valores experimentales y los calculados los cuales se resumen en la tabla 10 y la figura 10:

Tabla 10. Valores logarítmico de base 10 para las constantes de velocidades experimentales y calculadas

Sustituyente	log ₁₀ EXP	log ₁₀ CALC
CH ₃	0.32	6.44
C(CH ₃) ₃	0.28	6.34
H	-0.93	4.49
F	-1.04	4.65
Cl	-1.40	3.64
Br	-2.26	2.97

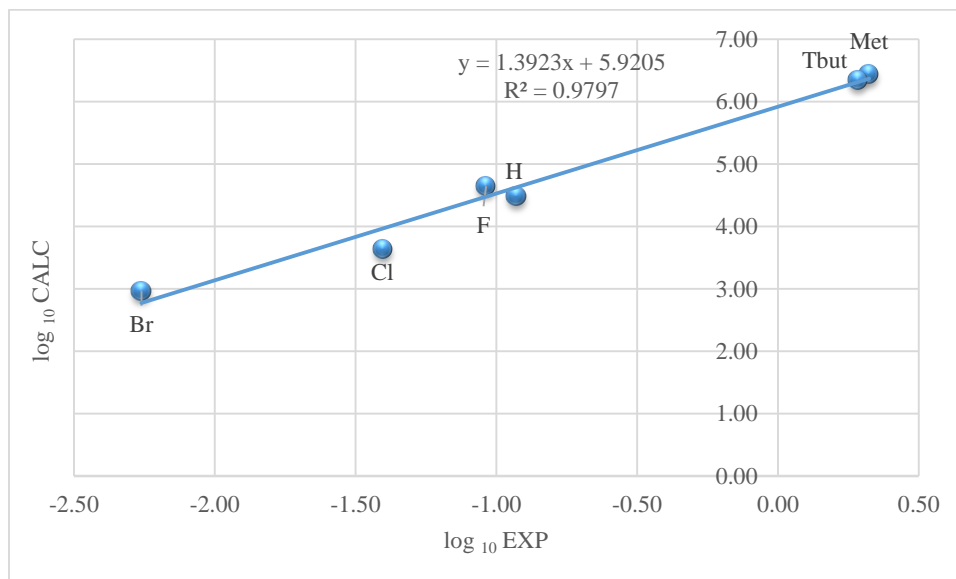


Figura 10. Correlación de las velocidades de reacción calculadas vs los velocidades de reacción experimentales

Observamos que existe correlación entre los valores calculados y los experimentales con una desviación en los valores para T-F y T-H, pero aún con este pequeño detalle podemos decir que nuestros valores son correctos en el sentido que reproducen la tendencia y hasta cierto punto los valores experimentales para las constantes de velocidad de la oxidación de los T-X por ClO_2 .

Los parámetros mostrados en la tabla 11 se calcularon para obtener información sobre la reactividad de los T-X, graficándose los siguientes parámetros: la energía de ionización (I), energía de afinidad electrónica (A), dureza (η), blandura (S), electronegatividad (χ), potencial químico (μ) e índice de electrofilicidad (ω) y los sustituyentes siguen el orden de las constantes de Hammet σ^+ . De entre estos parámetros se graficaron la energía de ionización, blandura, electronegatividad e índice de electrofilicidad. La tendencia de la *energía de ionización* es la ya ampliamente discutida: menor para grupos electrodonadores, mayor para grupos electroattractores. En el gráfico de la *blandura* observamos que los grupos electrodonadores son más blandos que el T-H, por lo tanto son más polarizables y la serie de los halógenos es aproximadamente igual a la blandura del T-H. Es destacable el comportamiento de los electroattractores, que son más blandos que todos los demás T-X. Quizás esta mayor polarización para T-CN y T- NO_2 va enfocada a que al ser especies más deficientes electrónicamente son más reactivas para ser atacadas por moléculas nucleofílicas.

Tabla 11. Parámetros obtenidos a partir de los MOs

Sustituyente	HOMO (eV)	LUMO (eV)	I	A	H	S	χ	μ	Ω
OCH ₃	-6.797	0.064	6.797	-0.064	6.862	0.291	6.765	-6.765	6.670
C(CH ₃) ₃	-6.971	0.031	6.971	-0.031	7.002	0.286	6.956	-6.956	6.910
CH ₃	-6.971	0.068	6.971	-0.068	7.039	0.284	6.936	-6.936	6.836
H	-7.124	0.104	7.124	-0.104	7.228	0.277	7.072	-7.072	6.920
F	-7.103	0.095	7.103	-0.095	7.198	0.278	7.056	-7.056	6.917
Cl	-7.142	0.063	7.142	-0.063	7.205	0.278	7.110	-7.110	7.016
Br	-7.126	0.060	7.126	-0.060	7.187	0.278	7.096	-7.096	7.007
CN	-7.369	-0.629	7.369	0.629	6.739	0.297	7.683	-7.683	8.760
NO ₂	-7.515	-1.812	7.515	1.812	5.703	0.351	8.421	-8.421	12.436

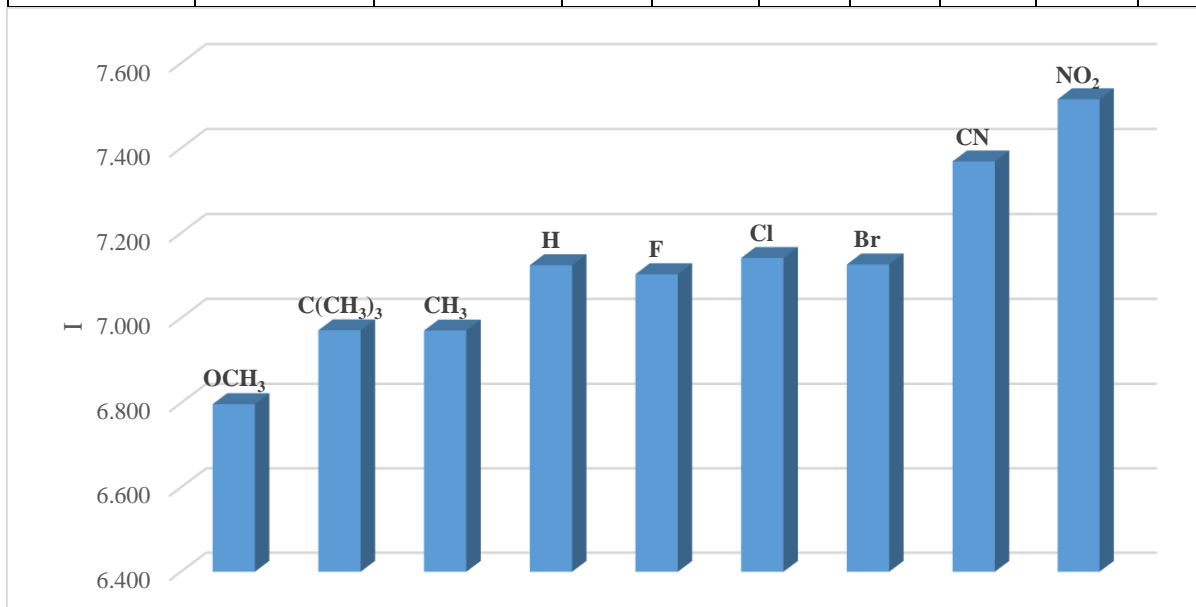


Figura 11. Energía de ionización (I) de los T-X

El hecho anterior de la blandura se refleja en la *electronegatividad* que es mayor para T-CN y T-NO₂, que son más electronegativos que los demás T y por tanto, requieren ganar electrones a diferencia de los electrodonadores que son los de menor electronegatividad al ser especies más ricas en densidad electrónica. Por último, el *índice de electrofilicidad*

muestra una tendencia similar para casi todos los T-X, excepto ligeramente para T-OCH₃ y marcadamente para T-CN y T-NO₂, dado que el *índice de electrofilicidad* nos provee información de la habilidad de un ligando para aceptar varios electrones, así era de esperarse que los electroattractores tuvieran el índice más alto.

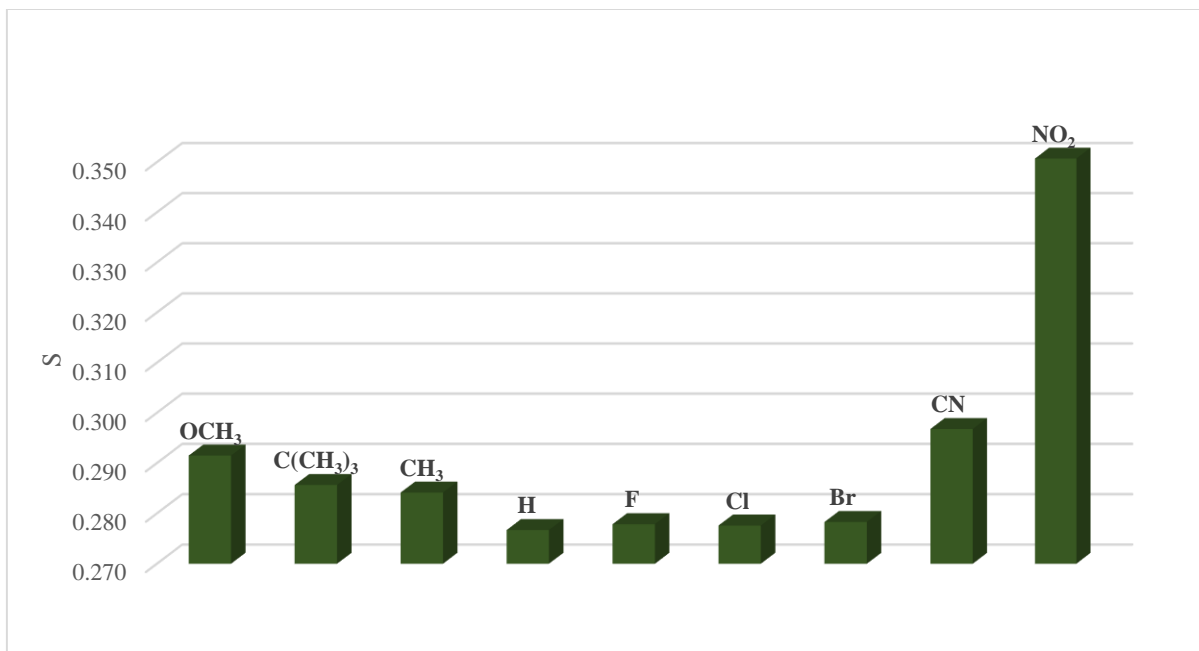


Figura 12. Blandura (S) de los T-X

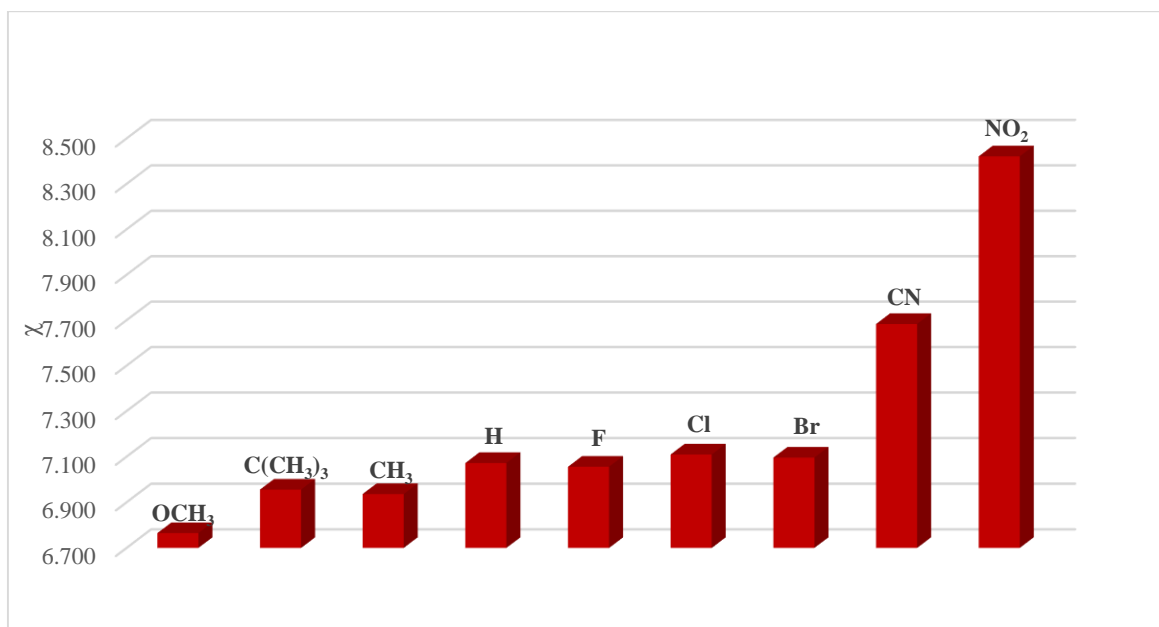


Figura 13. Electronegatividad (χ) de los T-X

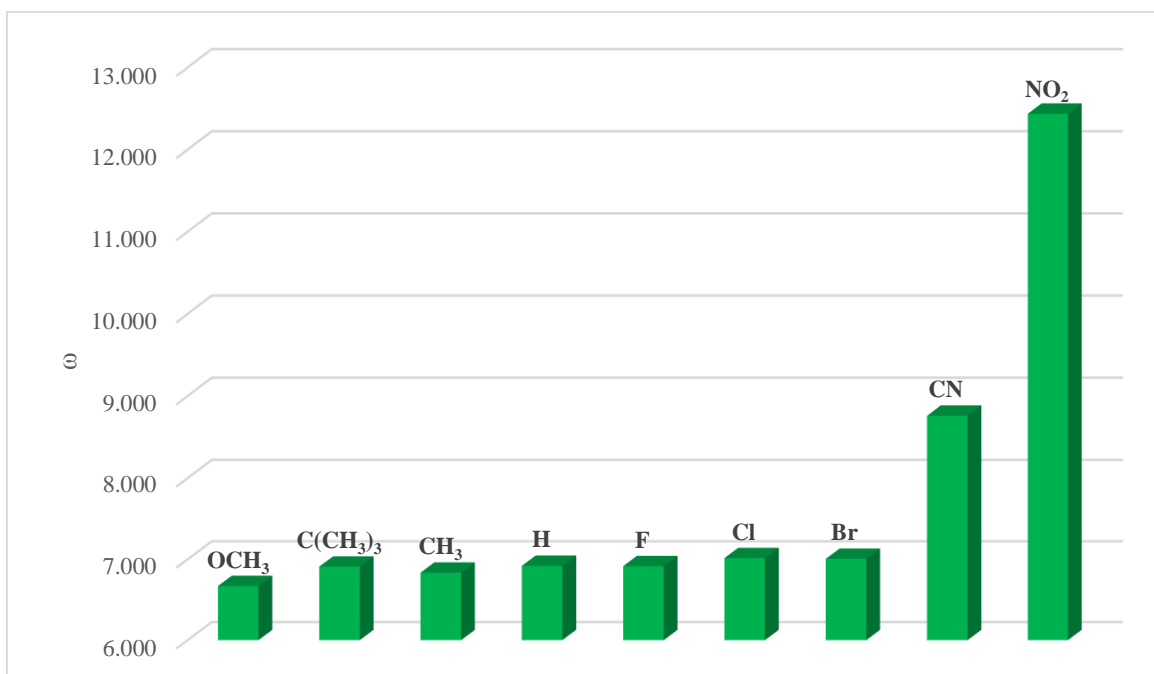


Figura 14. Índice de electrofilicidad (ω) de los T-X

5.1.4.1 Potencial redox

Para conocer la capacidad reductora u oxidativa de una especie química, puede utilizarse el potencial redox. La formación del catión radical sulfuro es un proceso de reducción – oxidación en el que los T-X se oxidan, reduciendo al ClO₂, lo cual como se ha mencionado sugiere un paso SET y recordando que los análisis de reacciones SET basadas en mecanismos de esfera externa predicen que debe existir una relación entre el potencial redox y la constante de velocidad del SET¹⁰⁵. Por lo tanto, nos dispusimos a graficar dichos valores tanto experimentales como calculados los cuales se resumen en la tabla (12). La gráfica muestra que los T-X más reductores tendrán velocidades más altas, mientras que los más oxidantes reflejarán la tendencia inversa.

Tabla 12. Potenciales de oxidación y valores del $\log_{10}k_1$ de diferentes T-X

Sustituyente	\log_{10} EXP	\log_{10} CALC	E_{ox} (V)
CH ₃	0.32	6.44	1.24
C(CH ₃) ₃	0.28	6.34	-
H	-0.93	4.49	1.34
F	-1.04	4.65	1.35
Cl	-1.40	3.64	1.37
Br	-2.26	2.97	1.41

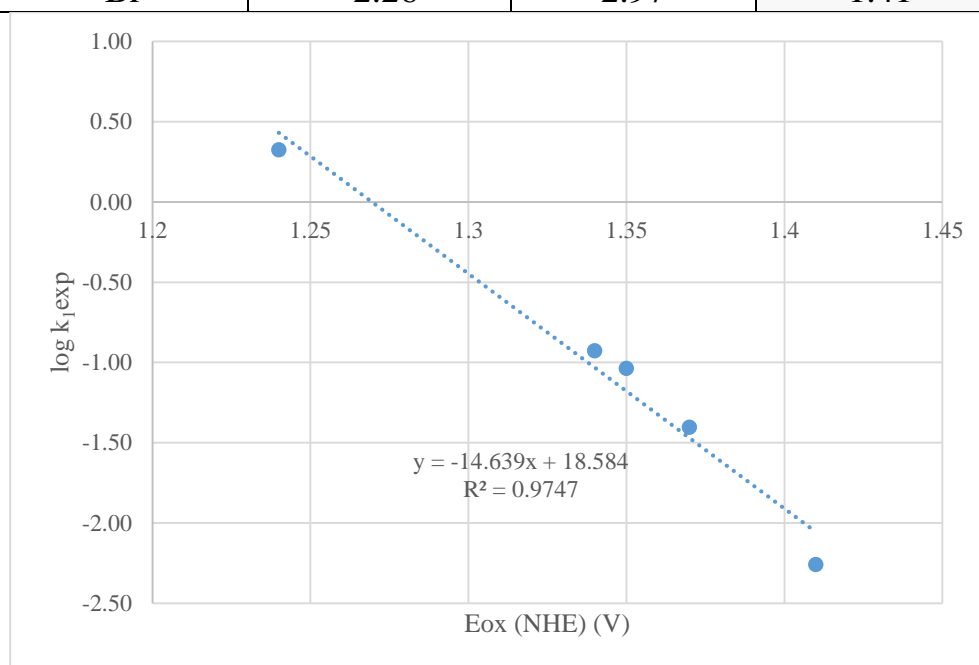


Figura 15. $\log k_{1,exp}$ vs E_{ox}

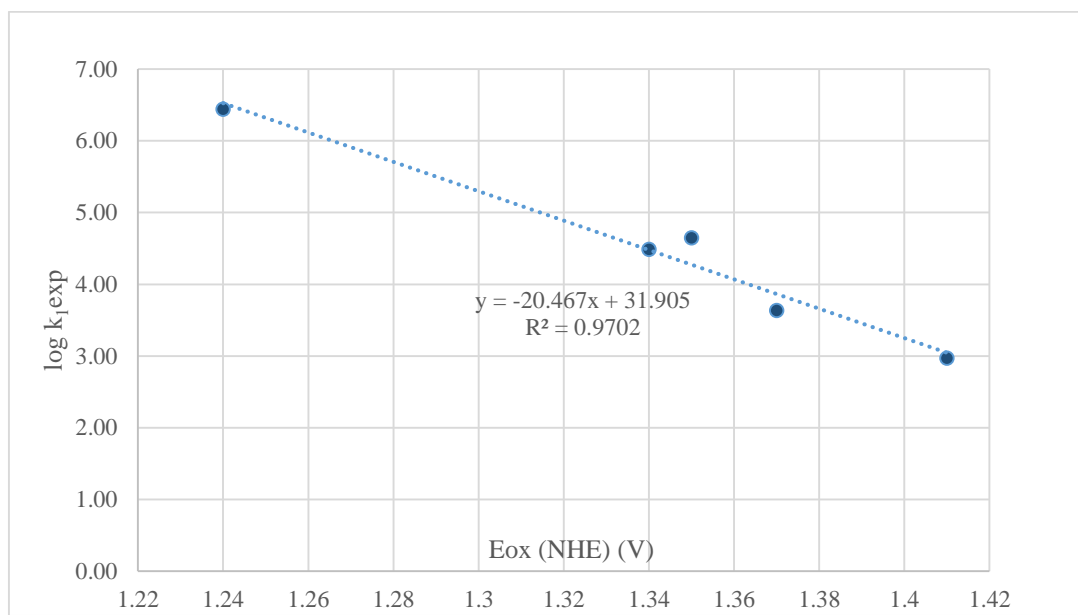


Figura 16. $\log k_{1\text{calc}}$ vs E_{ox}

En general, se muestra una tendencia lineal para las gráficas de $\log_{10}k_1$ vs E_{ox} , para las constantes de velocidad experimentales, y calculadas.

5.1.4.2 Constantes de velocidad para la etapa 1 (k_1)

Tabla 13. Constantes de velocidad, calculadas y experimentales

Sustituyente	k_{obs} ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{1\text{exp}}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_{calc} ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{1\text{calc}}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
CH ₃	4.21E+00	2.11E+00	2.77E+06	5.54E+06
C(CH ₃) ₃	3.84E+00	1.92E+00	2.21E+06	4.42E+04
H	2.35E-01	1.18E-01	3.08E+04	6.16E+04
F	1.84E-01	9.20E-02	4.46E+04	8.92E+04
Cl	7.90E-02	3.95E-02	4.35E+03	8.07E+03
Br	1.10E-02	5.50E-03	9.35E+02	1.87E+03

Podemos observar que la k_{obs} para la oxidación de los T-X por D-X es dos veces el valor de k_1 (las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los cálculos de las velocidades de reacción fue de agua: acetonitrilo (70:30)). Recordando la ecuación (55) en el capítulo 5, al presentarse la condición de simetría se debe multiplicar por el factor adecuado a la constante de velocidad, dicho factor es de 2, al existir dos caminos similares por los que puede suceder el SET de los T-X con ClO₂. Este hecho se mencionó en los mapas de ESP,

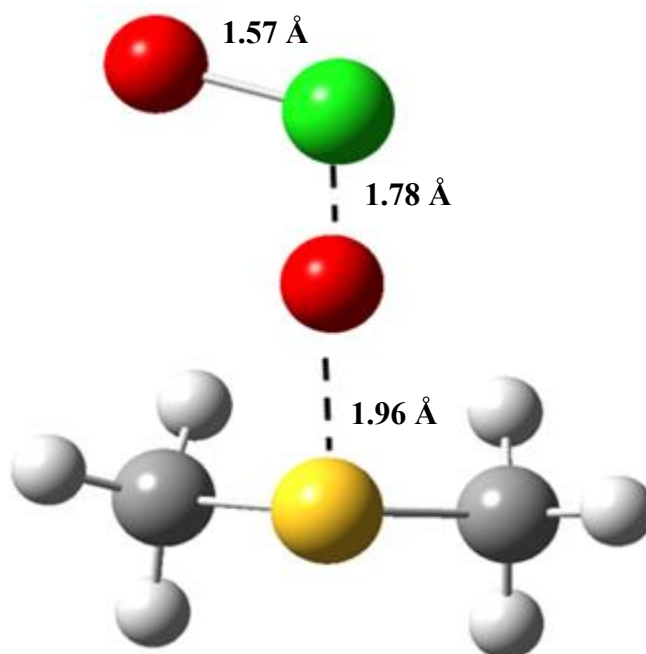
donde se mostró que las superficies eran simétricas, tomando como referencia el anillo aromático. Por lo tanto, multiplicamos nuestras constantes por un factor de 2. La diferencia entre las constantes de velocidad puede deberse a un hecho principalmente:

1) difieren las condiciones modeladas (modelos solvatado exclusivamente con agua) y las experimentales (mezcla de agua:acetonitrilo) y

Sin embargo, la tendencia de los sustituyentes se mantiene, a pesar de los hechos mencionados, por lo que podemos aseverar que el paso determinante de la reacción de la sulfoxidación de T-X con ClO_2 es la etapa SET.

5.2 Oxidación de DMS

También se modelaron los perfiles energéticos de las diferentes reacciones que podrían llevarse a cabo entre el DMS y el ClO₂, y el DMSO y el ClO₂. La primera reacción es la interacción de DMS con dióxido de cloro para la formación de DMSO se lleva a cabo con una barrera de activación de 4.41 kcal/mol siguiendo un mecanismo de reacción de transferencia de un átomo de oxígeno hacia el azufre. La geometría se presenta en el esquema (33) siguiente con un ángulo S-O-Cl = 132.8 Å



Esquema 33. TS de la oxidación de DMS por ClO₂

Este estado de transición a diferencia de los visto en los T-X es que presenta una reacción de radicales libres, no de SET como en los tioanisoles. El cálculo de SET mostró una barrera de SET 31.02 kcal/mol, la cual es más energética que el TS propuesto. Este TS da como productos DMSO y el radical OCl, el cual puede reaccionar con DMSO. En la esquema (34) se muestra el TS, donde reacciona el DMSO con OCl para formar la sulfona.

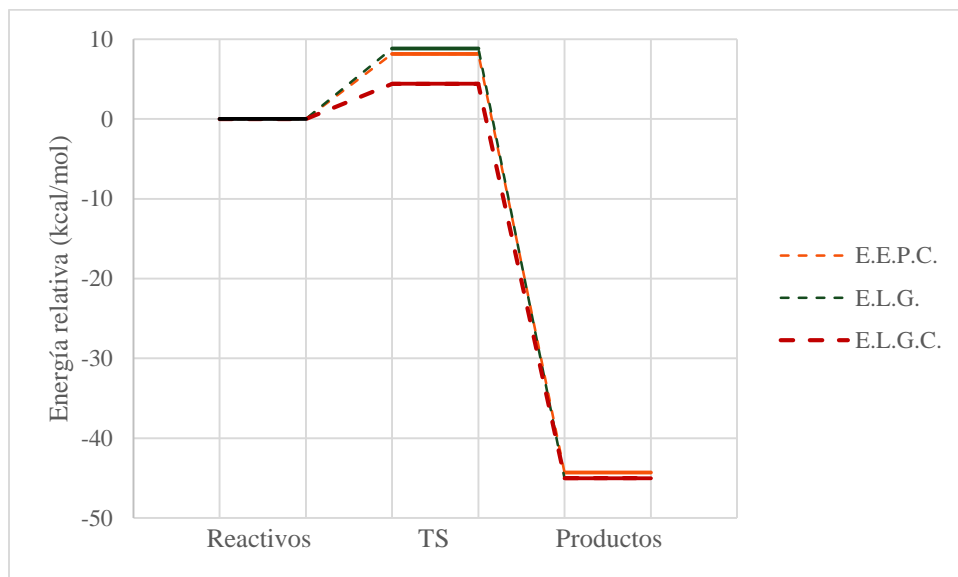
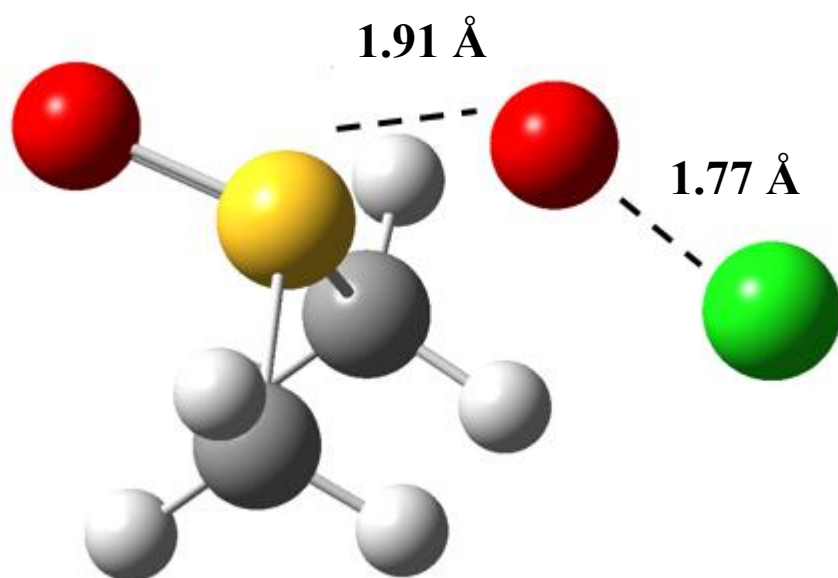


Figura 17. Perfil energético de la reacción de DMS + ClO₂



Esquema 34. TS de la reacción DMSO + OCl

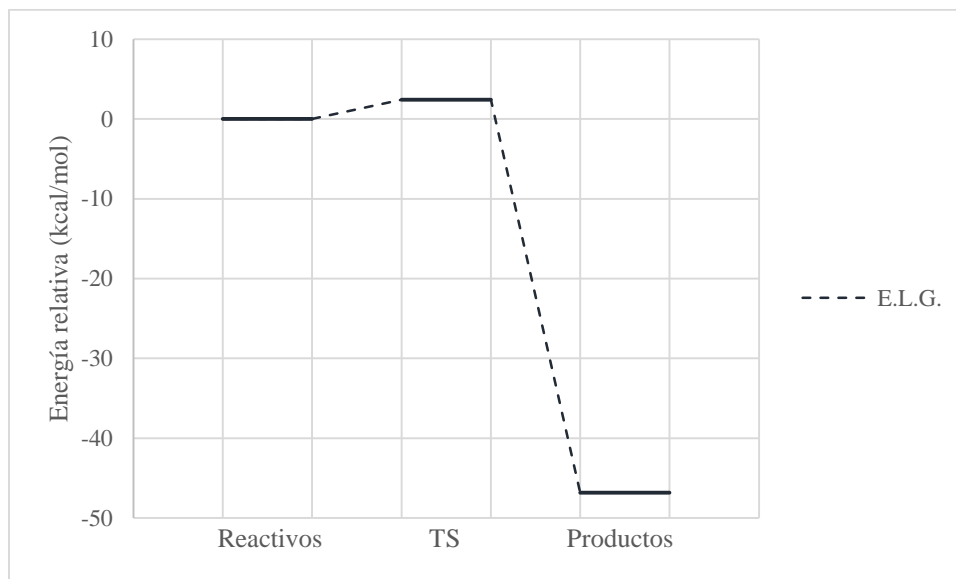
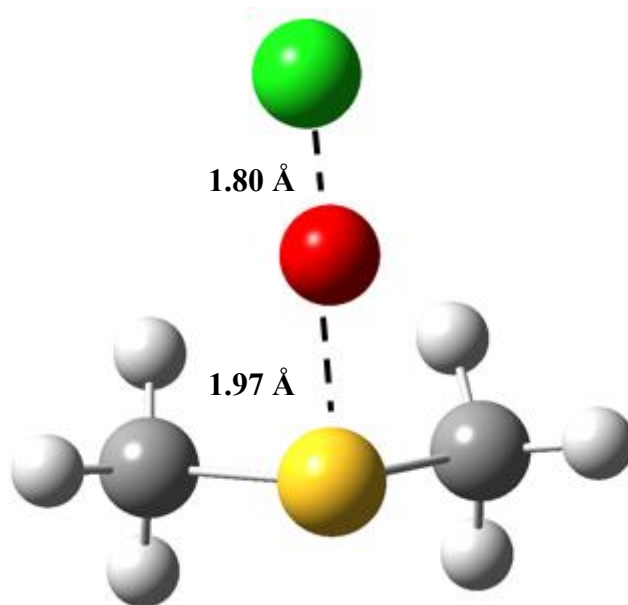


Figura 18. Perfil energético de la reacción DMSO + OCl

La formación de la sulfona es inmediata al reaccionar con el radical OCl. Al observar esta tendencia nos dimos a la tarea de modelar la reacción entre OCl y DMS para saber si también puede atacar de manera factible al DMS. La reacción se lleva a cabo con una barrera de activación de 2.41 kcal/mol, este valor nos indica que las reacciones de OCl con DMS y DMSO están cercanas a los valores propios del límite de difusión. Debido a la creación de esta especie que es más reactiva que el dióxido de cloro, la reacción entre DMS con dióxido de cloro debe darse en una estequiometría de 1:0.5 DMS con dióxido de cloro, lo cual es igual que lo sugerido en la información experimental. Entonces, el paso determinante de la reacción es el primero entre DMS + ClO₂ para iniciar la reacción con radicales libres que tendría una velocidad de $1.45 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



Esquema 35. TS de la reacción DMS + OCl

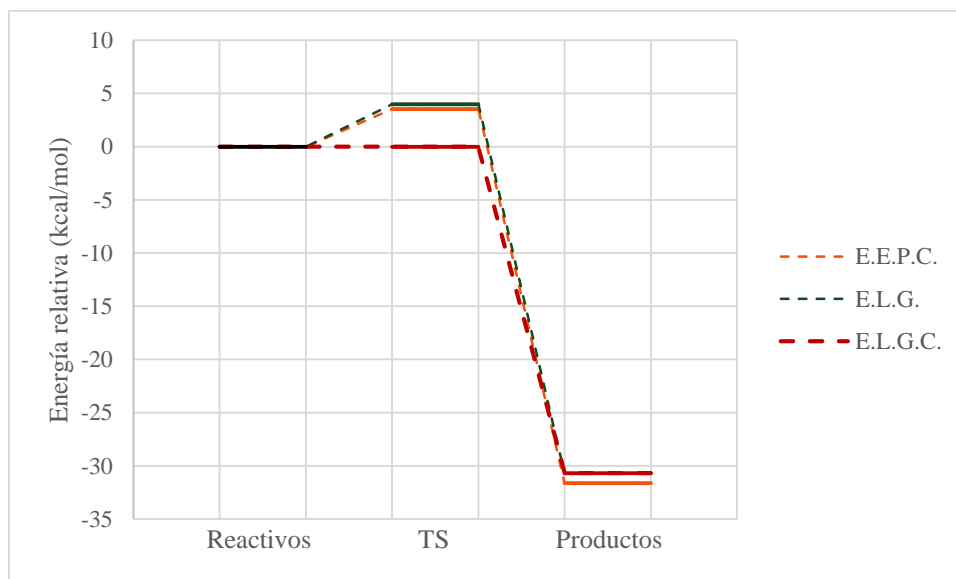


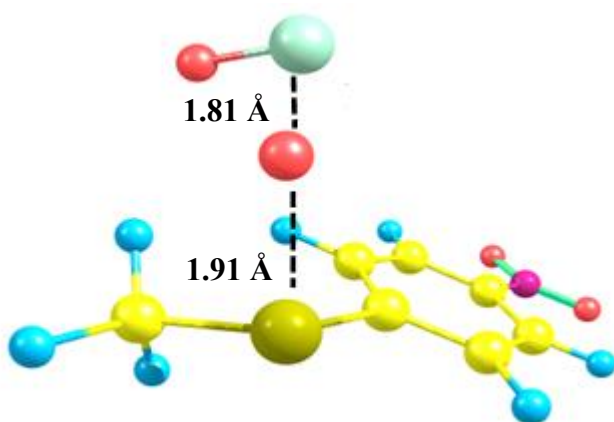
Figura 19. Perfil energético de la reacción DMS + OCl

5.3 ¿Cambio de mecanismo?

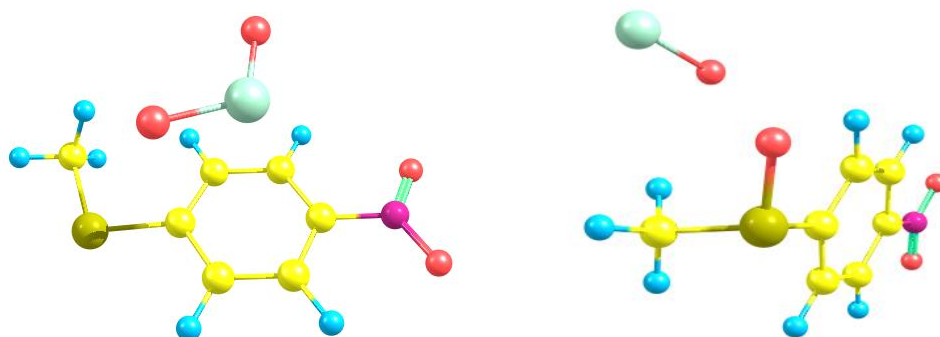
Hemos observado que sólo en los sustituyentes electrodonadores o ligeramente atractores (halógenos) el mecanismo de reacción se ajusta a una primera etapa SET que es la determinante de la reacción al formar al catión radical, el cual es oxidado por el dióxido de

cloro por formación de un aducto y posterior formación del sulfóxido, pero esto necesariamente nos indica que T-NO₂ no reacciona con el dióxido de cloro. La evidencia muestra que el átomo de azufre es más electrofílico con el sustituyente nitro, además en el grupo de Rubtsova y colaboradores⁴⁵ reportan que en diclorometano se obtiene el sulfóxido de T-NO₂. Si reacciona debe existir un mecanismo alternativo para la formación de dicho sulfóxido, sabemos que no puede ser por SET, entonces surge la pregunta: ¿será igual al de DMS?

El estado de transición es similar al de DMS como se muestra en la esquema (36):



Esquema 36. TS del T-NO₂ con ClO₂



Esquema 37. Reactivos TS del T-NO₂ con ClO₂ (izquierda) y productos (derecha)

El perfil energético muestra una barrera de 20.4 kcal/mol (línea amarilla), que está en el mismo orden que T-F aproximadamente. Este cambio en el mecanismo se debe al hecho de que el azufre se vuelve más electrofílico debido al fuerte efecto atractor del grupo nitro

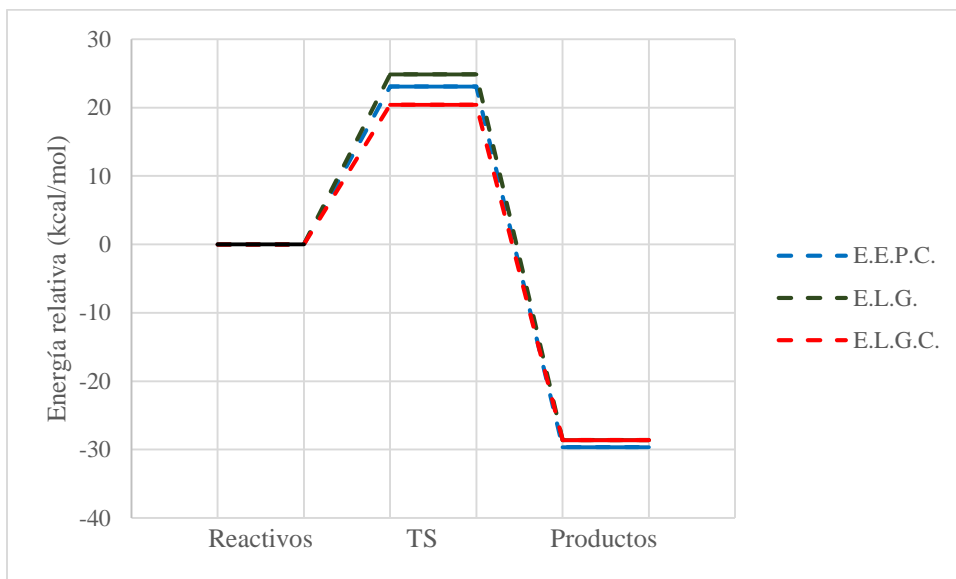


Figura 20. Perfil energético de la reacción $T-NO_2 + ClO_2$

Capítulo 6

CONCLUSIONES

En la oxidación de tioanisoles sustituidos en posición *para*- por ClO₂, la transferencia de un electrón del tioanisol al dióxido de cloro es el paso determinante de la reacción, en el cual el catión radical del tioanisol y el anión clorito se forman. Los resultados obtenidos para T-OCH₃, T-C(CH₃)₃, T-CH₃, T-H, T-F, T-Cl y T-Br, presentan estabilización del catión tioanisol por su mayor o menor efecto de resonancia. Predecimos que para T-OCH₃ la velocidad de la reacción será en varios órdenes superior al resto de los sustituyentes, debido a su fuerte efecto activante.

La estabilidad de los aductos confirma la tendencia de que los grupos electrodonadores estabilizan la carga positiva y por consiguiente, al aducto que podría formarse. El último paso, muestra un estado de transición en el límite de difusión o que se controla por difusión, el cual muestra una barrera plana. Estas dos etapas, etapa 2 y etapa 3 respectivamente, son viables, pero no se descarta que puedan haber otras reacciones secundarias después de la etapa 1.

La información recabada por las relaciones de energía libre, orbitales moleculares, contornos, mapas de ESP, cargas ESP, potenciales redox y constantes de velocidad sugieren que el mecanismo de reacción se lleva a cabo por la estabilización del catión tioanisol. Los sustituyentes electrodonadores aceleran la sulfoxidación y se inhibe por los electroattractores, siendo más dependiente el tioanisol de la interacción de sus sustituyentes en comparación a los ácidos benzoicos, lo cual es notable para T-OCH₃ y T-NO₂.

Para el caso del T-NO₂, se encontró un cambio en el mecanismo de reacción, donde se encontró que para este tioanisol sustituido era más propenso a adquirir densidad electrónica, y en este caso sufrir ataque nucleofílico sobre el átomo de azufre por parte del dióxido de cloro para la transferencia de un átomo de oxígeno. Este mecanismo de reacción se observa también para oxidar al DMS, sugiriendo que DMS y T-NO₂ reaccionan con el dióxido de cloro a través de un mecanismo de reacción basado en radicales libres. La información experimental menciona que la estequiometría óptima para la sulfoxidación de DMS y T-NO₂, es de 1: 0.5 DMS (T-NO₂): dióxido de cloro, evitando así la formación de productos

secundarios clorados. Nuestra propuesta de radicales en la obtención de los sulfóxidos del DMS y el T-NO₂, muestra que es plausible que cada ClO₂ aporta ambos oxígenos para la obtención de los sulfóxidos, lo cual indicaría que se necesita sólo la mitad de moles de ClO₂ para cada mol de sulfuro. Este hecho apoya los valores experimentales óptimos para la sulfoxidación de DMS y T-NO₂.

Por otra parte, el mecanismo de los tioanisoles difiere en la estequiometría para DMS y T-NO₂, siendo está de 1:2 tioanisol: dióxido de cloro, lo cual experimentalmente se sugirió ya que se consume un mol en la etapa SET y un segundo mol para formación del aducto. El cambio de estequiometría nos sugiere un cambio de mecanismo de reacción con respecto a DMS y T-NO₂, y a su vez que la reactividad de los tioanisoles es menor que para el DMS porque se requieren más pasos de reacción para obtener el sulfóxido de los T-X y el doble de concentración de ClO₂. La baja reactividad de los tioanisoles es comparable a la de los fenoles protonados que tienen velocidades de reacción entre 10^1 - 10^2 M⁻¹ s⁻¹ con la de los tioanisoles que van de 10^0 - 10^3 M⁻¹ s⁻¹, que tienen en común la formación de un catión radical y existir en ambas especies electrones no compartidos.

También se presentó la posibilidad de reacciones HAT para DMS y el tioanisol, ya que podrían llevar a productos clorados, las cuales mostraron ser ampliamente reversibles en ambos casos, pero no se descarta el hecho de que puedan a llegar a suceder si el sistema adquiere la suficiente energía. Por lo tanto, a futuro se sugiere investigar las reacciones secundarias o alternas para la sulfoxidación de sulfuros por dióxido de cloro para obtener la información mecanística completa para la obtención de sulfóxidos.

En conclusión, nuestros estudios teóricos apoyan que el paso determinante para los tioanisoles sustituidos en *para*- es una etapa SET, mientras que para DMS y T-NO₂, es un mecanismo conducido por radicales libres. El funcional M06-2X y la basa 6-311++G(2d,2p) resultaron ser adecuadas y precisas para el modelado de la sulfoxidación de los sulfuros antes mencionadas, ya que ofrecieron las tendencias experimentales y dieron buenas correlaciones para las constantes de velocidad. Así mismo, podemos aseverar que el dióxido de cloro es un reactivo viable para la oxidación de tioanisoles y DMS de forma selectiva para la obtención de mayoritariamente sulfóxidos.

REFERENCIAS

- ¹Mines, C. S. of. Guidance Document Safe Handling of Sulfides and Hydrogen Sulfide, 1-3.
- ²Rav-Acha, C. *Water Res.* **1984**, *18* (11), 1329-1341.
- ³Hauchman, F. S.; Noss, C. I.; Olivieri, V. P. *Water Res.* **1986**, *20* (3), 357-361.
- ⁴Kowalski, P.; Mitka, K.; Ossowska, K.; Kolarska, Z. *Tetrahedron* **2005**, *61* (8), 1933-1953.
- ⁵Cohen, a. J.; Mori-s, P.; Yang, W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289-320.
- ⁶Levine, I. N. *Química Cuántica*, 5a ed.; Prentice Hall, 2001.
- ⁷Sherrill, C. D. The Born-Oppenheimer Approximation. Georgia Institute of Technology. School of Chemistry and Biochemistry, 2005
- ⁸Connell, S. Symmetric / antisymmetric wave functions. *University of Witwatersrand, School of Physics*, 2004.
- ⁹Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*(5), 651-667.
- ¹⁰Trindle, C.; Shillady, D. *Electronic Structure Modeling: Connections Between Theory and Software*, ilustrada.; Press, C., Ed.; 2008.
- ¹¹ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B).
- ¹²Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A).
- ¹³Perdew, J.P.; Schmidt, K. *AIP Conf. Proc.* **2001**, 577(Mayo), 1-20.
- ¹⁴Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Csonka, G. I. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (6).
- ¹⁵Ullrich, C. *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*, ilustrated.; Oxford, O.,; 2012.
- ¹⁶Keyes, David E, Saad, Yousef, Truhlar, D. G. *Domain-based Parallelism and Problem Decomposition Methods in Computational Science and Engineering*; SIAM.; 1995.
- ¹⁷Pople, J. a.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. a. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (10), 5622.
- ¹⁸Grossman, J. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (4), 1434-1440.
- ¹⁹Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125* (19).
- ²⁰Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (49), 13126-13130.
- ²¹Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120* (1-3), 215-241.
- ²²Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (2), 157-167.
- ²³Peperati, R.; Truhlar D.G. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **2012**, *372*, 1-81.

- ²⁴Csonka, G. I.; Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6* (12), 3688-3703.
- ²⁵Vydrov, O. Correcting the Self-Interaction Error of Approximate Density Functionals by in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy of Approximate Density Functionals, Rice University, 2007.
- ²⁶Di Valentin, Cristiana, Botti, Silvana, Cococcioni, M. *First Principles Approaches to Spectroscopic Properties of Complex Materials*; Springer, Ed.; Springer, 2014.
- ²⁷Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1053-1062.
- ²⁸Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*(7), 2027-2094
- ²⁹Juaristi, E. *Fisicoquímica Orgánica*, 1st ed.; El Colegio de México: México, D.F., 2012.
- ³⁰Anslyn, Eric V., Dougherty, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*, ilustrada.; Books, U. S., Ed.; 2006.
- ³¹Biochemistry, T. D. of C. & Austin, T. U. of T. at. Reaction rates, transition states, and mechanisms.
- ³²Marcus, R. A. *J. Mol. Struct.* **1982**, *81* (3-4), 296.
- ³³Marcus, R. a. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43* (2), 679.
- ³⁴Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (28), 2430-2445.
- ³⁵Nelsen, S. F.; Weaver, M. N.; Pladziewicz, J. R.; Ausman, L. K.; Jentzsch, T. L.; O'Konek, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (41), 11665-11676.
- ³⁶Nelsen, S. F.; Blackstock, S. C.; Kim, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (3), 677-682.
- ³⁷Forst, W. *Theory of Unimolecular Reactions*; Elsevier, Ed.; Elsevier, 2012.
- ³⁸Pollak, E.; Pechukas, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (10), 2984-2991.
- ³⁹Fernández-Ramos, A.; Ellingson, B. a.; Meana-Pañeda, R.; Marques, J. M. C.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *118* (4), 813-826.
- ⁴⁰A. P., F.; F. Taylor, E. *Introducción a la física cuántica*, ilustrada.; Reverte, Ed.; Reverte, 1982.
- ⁴¹Isaacson, A. D.; Garrett, B. C.; Truhlar, D. G.; Skodje, R. T. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (12), 2252-2261.
- ⁴²Eckart, C. *Phys. Rev.* **1930**, *35* (11), 1303-1309.
- ⁴³Hansch, C.; Leo, a; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (2), 165-195.
- ⁴⁴Swain, C. G.; Unger, S. H.; Rosenquist, N. R.; Swain, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (1), 492-502.

- ⁴⁵Glass, R. S. En *Organosulfur Chemistry II*; Topics in Current Chemistry, **1999**; Vol. 205, pp 1-87.
- ⁴⁶Miller, B. L.; Williams, T. D.; Christian; Schöneich, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11014-11025.
- ⁴⁷Goto, Y.; Matsui, T.; Ozaki, S. I.; Watanabe, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (41), 9497-9502.
- ⁴⁸Deng, Y.; Illies, A. J.; James, M. A.; Mckee, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 420-428.
- ⁴⁹Balakumar, S.; Thanasekaran, P.; Rajagopal, S.; Ramaraj, R. *Tetrahedron* **1995**, *51* (16), 4801-4818.
- ⁵⁰Srinivasan, C.; Chellamani, A.; Rajagopal, S. *J. Org. Chem.* **1985**, *50* (9), 1201-1205.
- ⁵¹Ganesan, T. K.; Rajagopal, S.; Bharathy, J. B.; Sheriff, A. I. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (1), 21-26.
- ⁵²Gilmore, J.R., Mellor, J. N. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12* (43), 3980.
- ⁵³Aquaye, J. H.; James, C.; Takeuchi, K. J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (2), 160-165.
- ⁵⁴Watanabe, Yoshihito, Oae, Shigeru, Iyanagi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55* (1), 188-195.
- ⁵⁵Miller, A. E.; Bischoff, J. J.; Bizub, C.; Luminoso, P.; Smiley, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (13), 7773-7778.
- ⁵⁶Baciocchi, E.; Crescenzi, C.; Lanzalunga, O. *Tetrahedron* **1997**, *53* (12), 4469-4478.
- ⁵⁷Bosch, E.; Kochi, J. K. *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (10), 3172-3183.
- ⁵⁸Yokoi, H.; Hatta, A.; Ishiguro, K.; Sawaki, Y.; V, N. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12728-12733.
- ⁵⁹Del Giacco, T.; Elisei, F.; Lanzalunga, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (8), 1701-1708.
- ⁶⁰Schöneich, C.; Asmus, K.-D.; Bonifacic, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91* (13), 1923.
- ⁶¹Bobrowski, K.; Hug, G. L.; Marciniak, B.; Miller, B.; Schoneich, C. *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, *119* (34), 8000-8011.
- ⁶²Ganesan, M.; Sivasubramanian, V. K.; Rajendran, T.; Swarnalatha, K.; Rajagopal, S.; Ramaraj, R. *Tetrahedron* **2005**, *61* (20), 4863-4871.
- ⁶³Allinger, H. *Overview of Chlorine Dioxide (ClO₂)*; **1978**.
- ⁶⁴Masschelein, W. J. Use of Chlorine dioxide. En *Unit Processes in Drinking Water Treatment*, CRC Press.; New York, 1992.
- ⁶⁵Patnaik, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*; **2003**.

- ⁶⁶Simpson, G.D. Miller, R.F., Laxton, G.D., Clements, W. R. *A focus on Chlorine Dioxide. The «Ideal» Biocide*; Houston, Texas, 1986.
- ⁶⁷Alfredo, K. *American Water Works Association*. 2014, pp 1-18.
- ⁶⁸Svenson, D. R.; Kadla, J. F.; Chang, H.-M.; Jameel, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (24), 5927-5933.
- ⁶⁹Gordon, G.; Kiepfer, G. *Inorg. Chem.* **1968**, *7* (2).
- ⁷⁰Hong, C. C.; Rapson, W. H. *Can. J. Chem* **1967**, *1* (9).
- ⁷¹N. Per-Ivar Gunnarsson, S. C. H. L. *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 422-431.
- ⁷²Kolar, J. J.; Lindgren, B. O.; Pettersson, B. *Wood Sci. Technol.* **1983**, *17* (2), 117-128.
- ⁷³Wenk, J.; Aeschbacher, M.; Salhi, E.; Canonica, S.; Gunten, U. Von; Sander, M. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 11147-11156.
- ⁷⁴Hoigne, J.; Bader, H. *Wat. Res.* **1994**, *28* (1), 45-55.
- ⁷⁵Hayes, J.; Harrison, L. *J. Org. Chem.* **1953**, *111* (9), 2790-2794.
- ⁷⁶Hull, L. A.; Davis, T.; Rosenblatt, D. H.; Williams, H. K. R.; Weglein, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (5), 1163-1170.
- ⁷⁷Williams, H. K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *191* (4), 1158-1163.
- ⁷⁸Davis, G. T.; Rosenblatt, D. H.; Mann, C. K.; Rosenblatt, D. H. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73* (7), 2142-2146.
- ⁷⁹Rosenblatt, D. H. Hull, L.A. Giordano, W.P. Davis, G.T. Mann, C.K. Milliken, S. B. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73* (7), 2147-2152.
- ⁸⁰Hull, L. a; Davis, G. T.; Rosenblatt, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (23), 6247-6250.
- ⁸¹Rosenblatt, D. H. Davis, G.T. Demek, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *94* (10), 3321-3325.
- ⁸²Ganieva, E. S.; Ganiev, I. M.; Grabovskiy, S. a.; Kabalnova, N. N. *Russ. Chem. Bull.* **2008**, *57* (11), 2332-2334.
- ⁸³Sharma, C. B. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1982**, *19* (1), 167-173.
- ⁸⁴Svenson, D.; Kadla, J. F.; Chang, H.; Jameel, H. *Can. J. Chem.* **2002**, *80* (7), 761-766.
- ⁸⁵Nie, S.; Liu, X.; Wu, Z.; Zhan, L.; Yin, G.; Yao, S.; Song, H.; Wang, S. *Chem. Eng. J.* **2014**, *241*, 410-417.
- ⁸⁶Loginova, I. V.; Chukicheva, I. Y.; Kuchin, a. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47* (10), 1501-1503.
- ⁸⁷Ganiev, I. M.; Suvorkina, E. S.; Kabal'nova, N. N. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52* (5), 1123-1128.

- ⁸⁸Britain, G.; Tratnyek, P. G.; Hoigni, J.; Resources, W.; Control, W. P. *Wat. Res.* **1994**, *28* (1).
- ⁸⁹Rav-Acha, C.; Choshen, E. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21* (11), 1-12.
- ⁹⁰Fukutomi, H.; Gordon, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (6), 1362-1366.
- ⁹¹Van Benschoten, J. E.; Lin, W. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26* (7), 1327-1333.
- ⁹²Kaczorowska, K.; Kolarska, Z.; Mitka, K.; Kowalski, P. *Tetrahedron* **2005**, *61* (35), 8315-8327.
- ⁹³Kutchin, a. V.; Rubtsova, S. a.; Sudarikov, D. V.; Demakova, M. Y. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62* (1), 1-5.
- ⁹⁴Kutchin, A. V.; Rubtsova, S. A.; Loginova, I. V. *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50* (3), 432-435.
- ⁹⁵Lezina, O. M.; Rubtsova, S. A.; Kuchin, A. V. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52* (8), 1877-1878.
- ⁹⁶Loginova, I. V.; Rubtsova, S. a.; Kuchin, a. V. *Chem. Nat. Compd.* **2008**, *44* (6), 752-754.
- ⁹⁷Stewart, D. J.; Napolitano, M. J.; Bakhmutova-Albert, E. V.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (5), 1639-1647.
- ⁹⁸Napolitano, M. J.; Green, B. J.; Nicoson, J. S.; Margerum, D. W. *Chem. Res. Toxicol.* **2005**, *18* (3), 501-508.
- ⁹⁹Botalova, O.; Schwarzbauer, J.; Frauenrath, T.; Dsikowitzky, L. *Water Res.* **2009**, *43* (15), 3797-3812.
- ¹⁰⁰Cooper, W. J.; Nickelsen, M. G.; Pernas, E.; Shea, K. E. O. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (7), 1286-1291.
- ¹⁰¹Gaussian 09, Revision **D.01**, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; 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.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- ¹⁰²Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (18), 6378-6396.
- ¹⁰³Benson, W. S. *The foundations of chemical kinetics*, Reprint.; Mc-Graw Hill series in advanced chemistry, 1982.

¹⁰⁴Errol, G. L. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 2da ed.; Media, S. S. & B., Ed.; Springer, 2010.

¹⁰⁵Meyer, T. E.; Przysiecki, C. T.; Watkins, J. a; Bhattacharyya, a; Simonsen, R. P.; Cusanovich, M. a; Tollin, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1983**, 80 (22), 6740-6744.

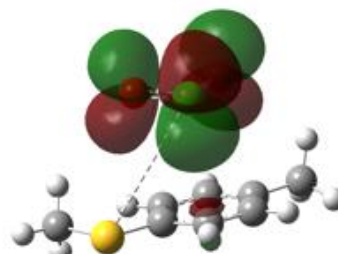
Anexos

MOs de los T-X

En orden descendente: T-CH₃, T-C(CH₃)₃, T-OCH₃, T-F, T-Cl, T-BR, T-CN y T-NO₂

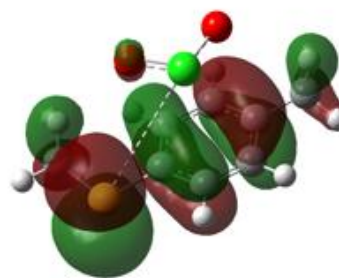
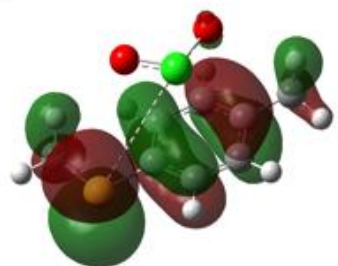
α -LUMO = 0.06 eV

β -LUMO = -3.34 eV



$\Delta E = 7.10$ eV

$\Delta E = 3.69$ eV

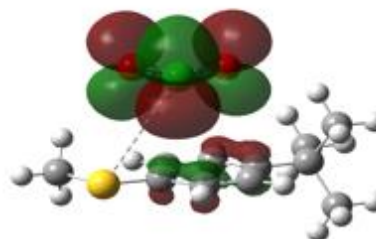
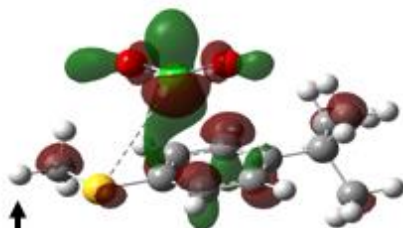


α -HOMO = -7.03 eV

β -HOMO = -7.03 eV

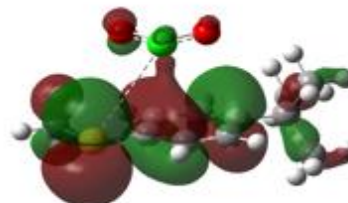
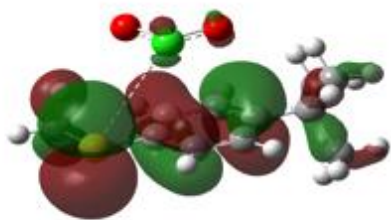
α -LUMO = 0.02 eV

β -LUMO = -3.33 eV



$\Delta E = 7.07$ eV

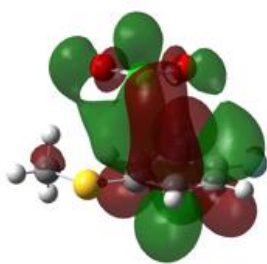
$\Delta E = 3.73$ eV



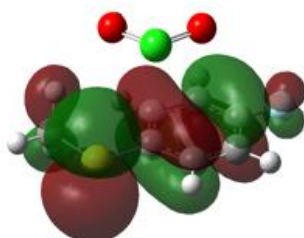
α -HOMO = -7.04 eV

β -HOMO = -7.06 eV

α - LUMO = -0.06 eV

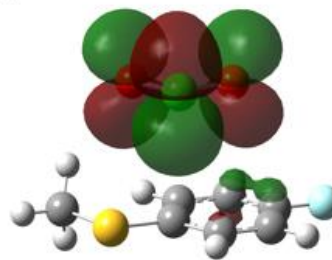


$\Delta E = 7.15$ eV

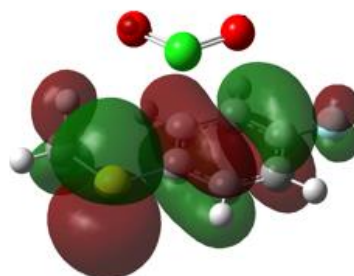


α - HOMO = -7.20 eV

β -LUMO = -3.38 eV

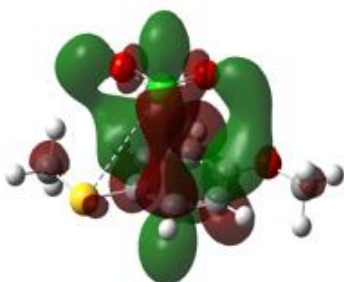


$\Delta E = 3.82$ eV

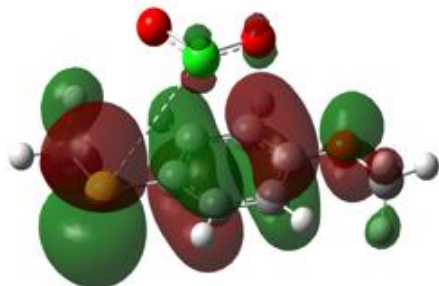


β - HOMO = -7.20 eV

α - LUMO = 0.01 eV

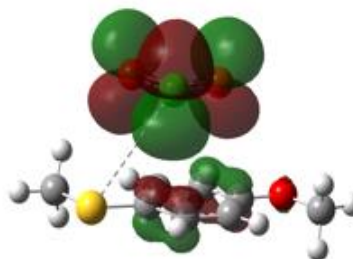


$\Delta E = 6.87$ eV

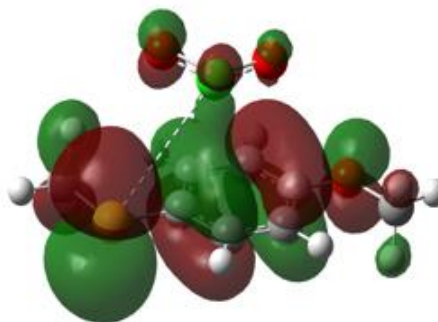


α - HOMO = -6.85 eV

β -LUMO = -3.34 eV

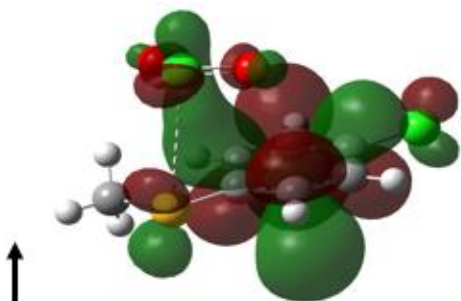


$\Delta E = 3.53$ eV

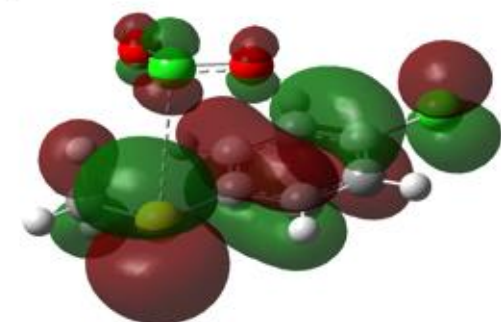


β - HOMO = -6.87 eV

α -LUMO = -0.03 eV

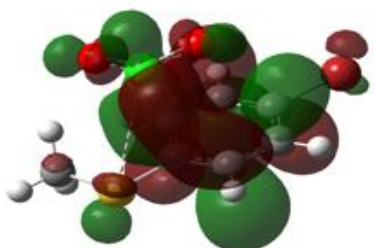


$\Delta E = 7.17$ eV

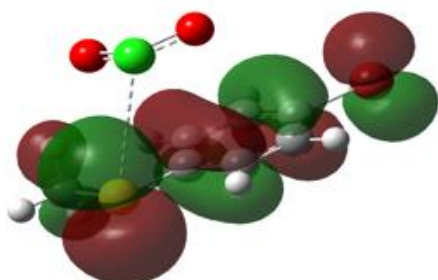


α -HOMO = -7.20 eV

α -LUMO = -0.11 eV

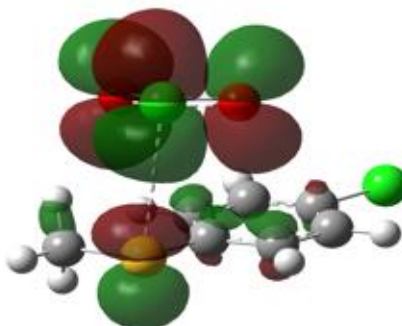


$\Delta E = 7.12$ eV

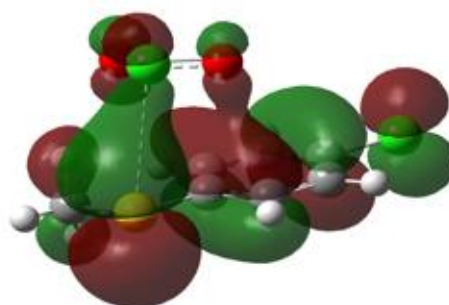


α -HOMO = -7.24 eV

β -LUMO = -3.40 eV

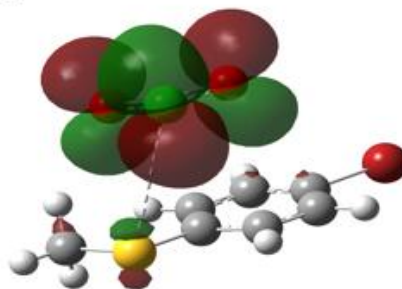


$\Delta E = 3.80$ eV

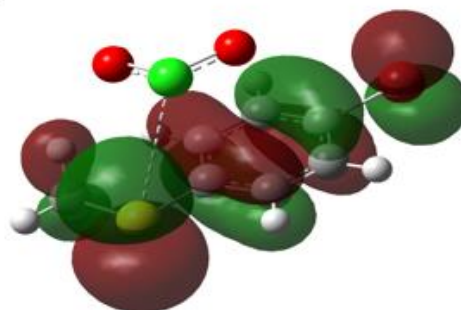


β -HOMO = -7.20 eV

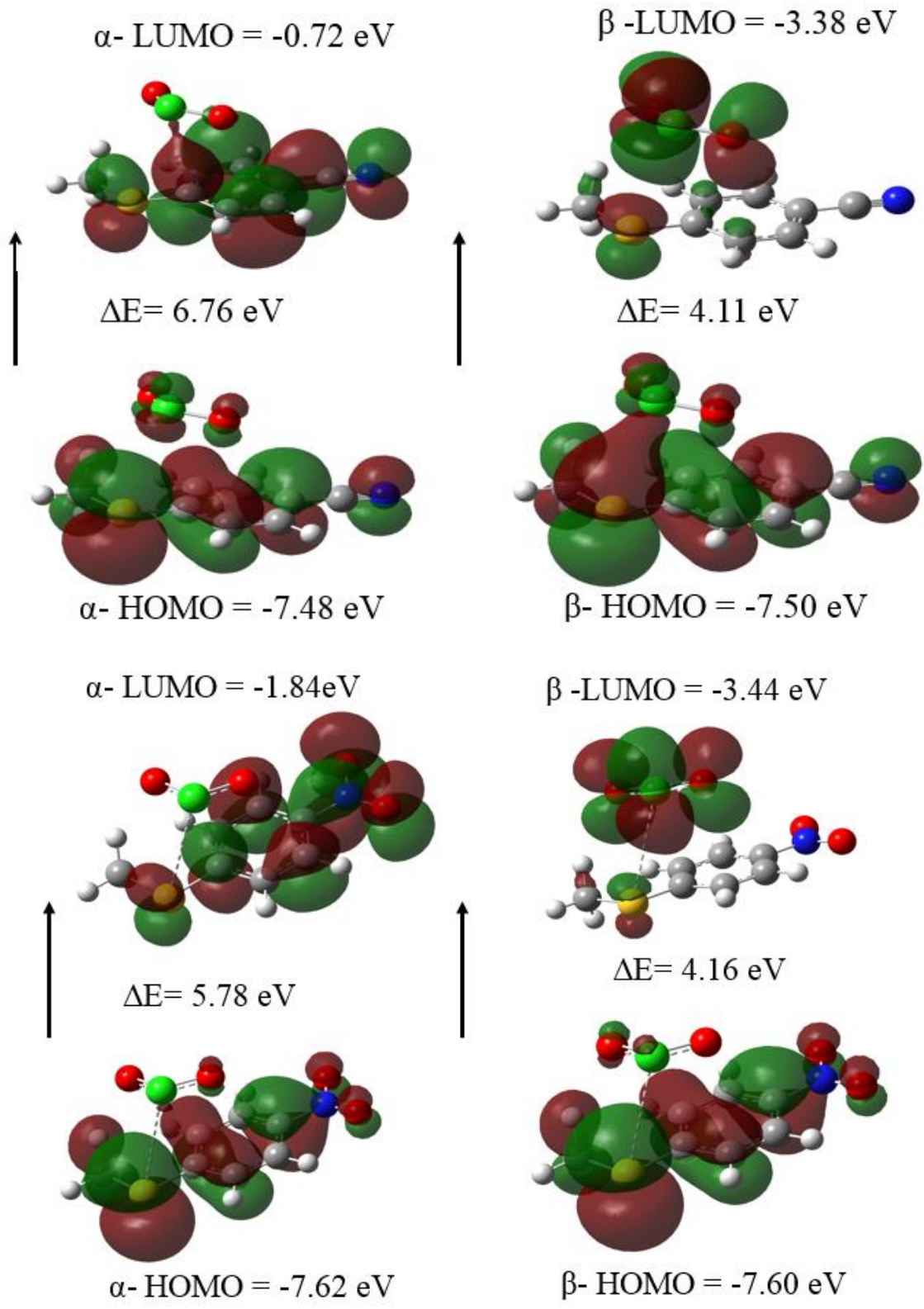
β -LUMO = -3.40 eV



$\Delta E = 3.81$ eV

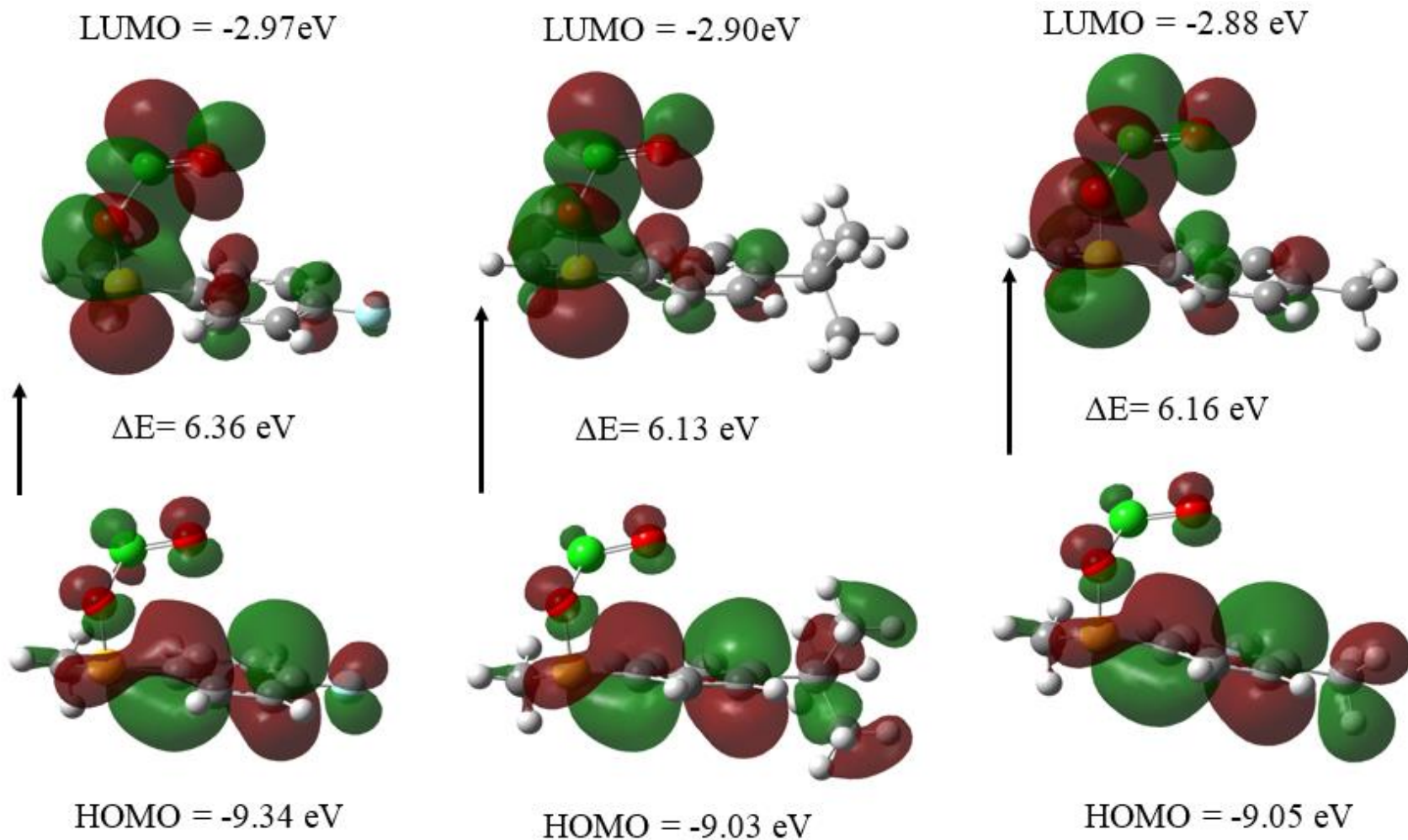


β -HOMO = -7.22 eV

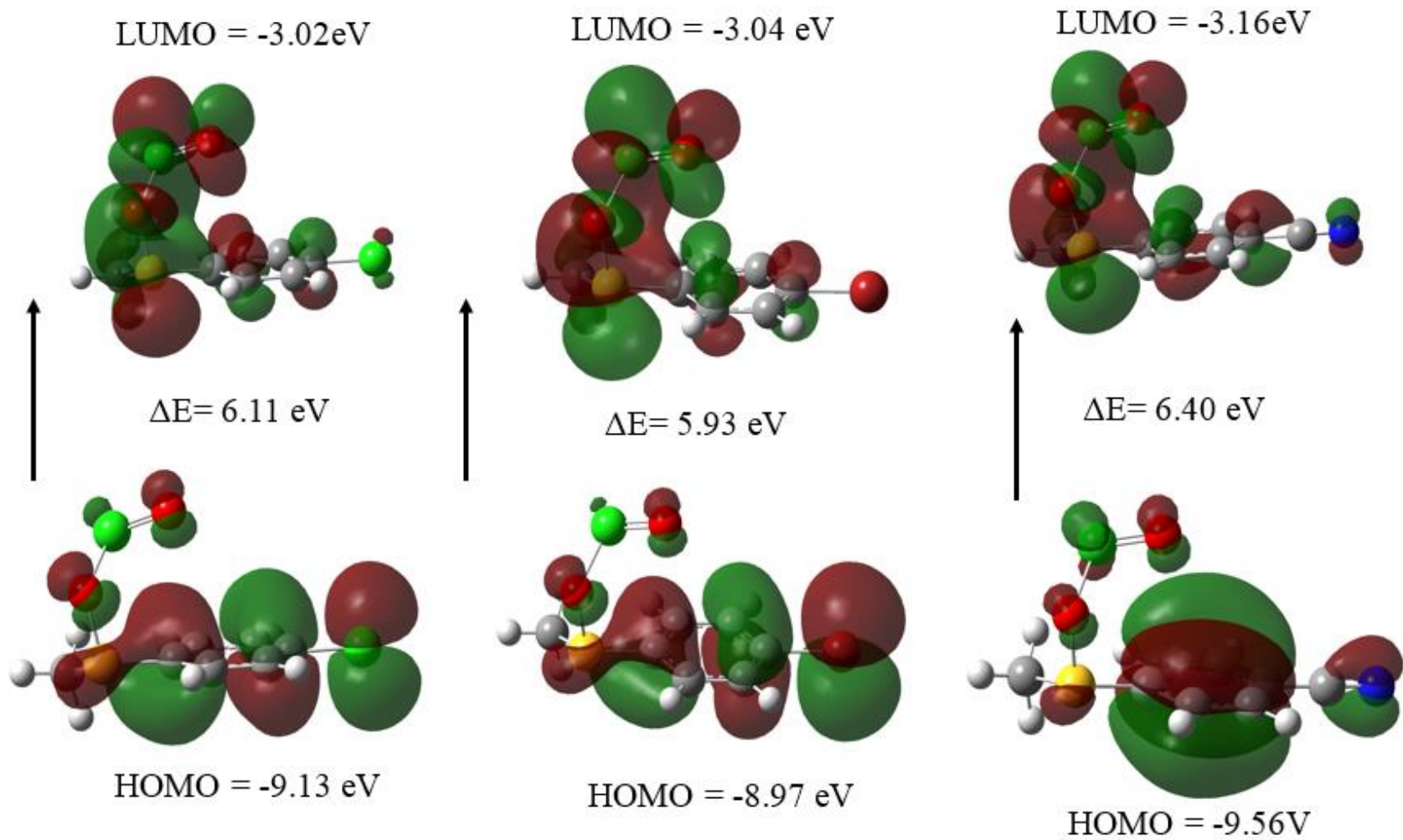


MOs aductos

De izquierda a derecha: A-T-F, A-T-CH₃, A-T-C(CH₃)₃

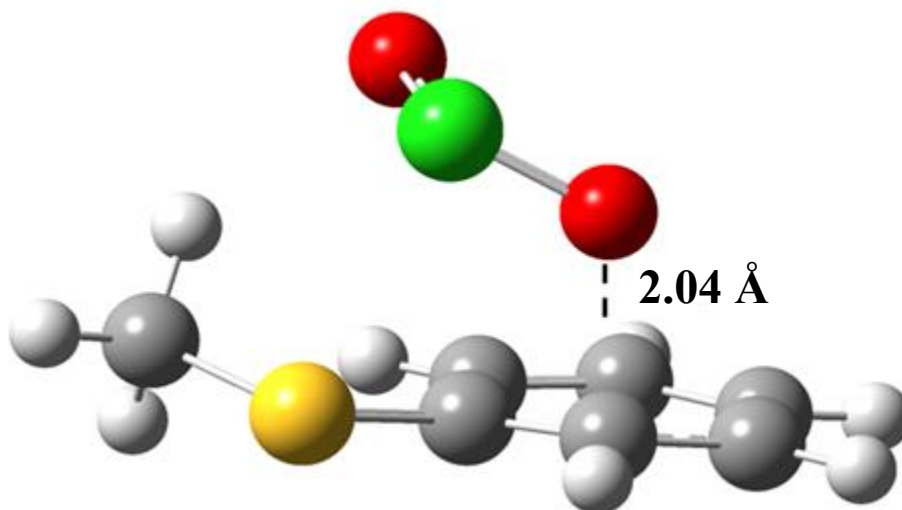


De izquierda a derecha: A-T-Cl, A-T-Br, A-T-CN



Formación del aducto del anillo

En el TS se encuentra a una distancia de 2.04 Å del oxígeno al carbono orto al azufre del anillo con una frecuencia negativa de -307.21 cm^{-1} . El perfil energético muestra que sólo es necesaria 1.32 kcal/mol para la formación del aducto. Puede observarse que la formación de este aducto está favorecida, pero se encuentra alrededor de 25 kcal/mol más alta que el aducto que se propuso en la etapa II.



Esquema A. Representación del estado de transición para aducto de anillo

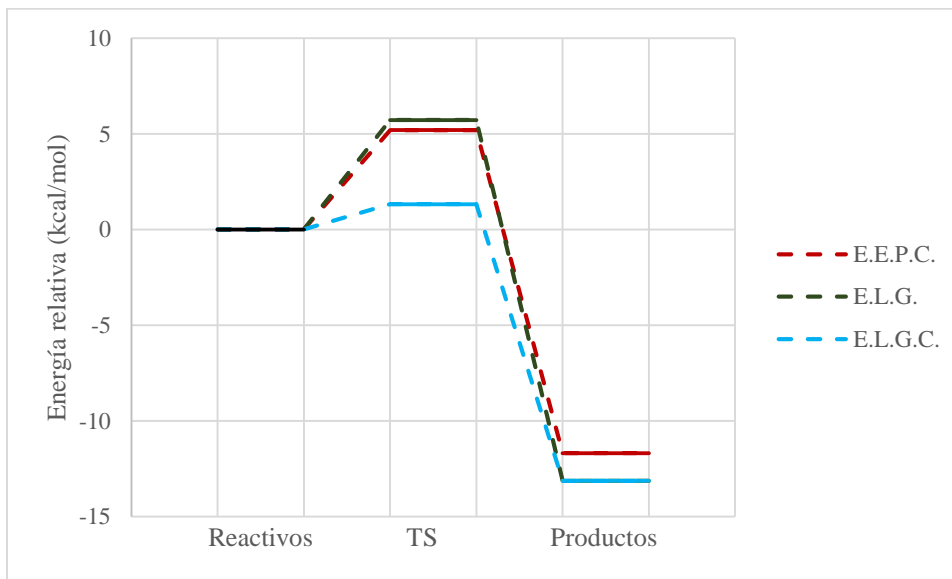
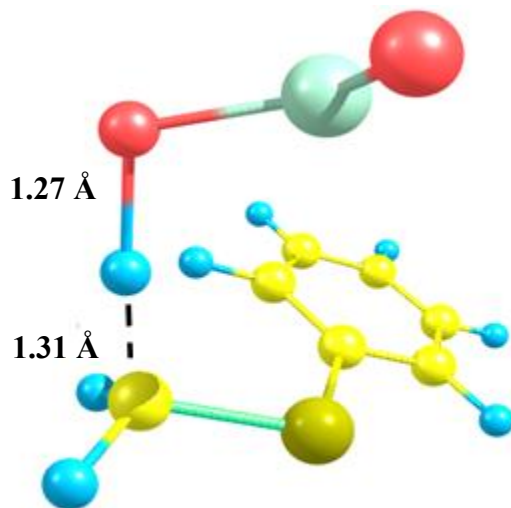


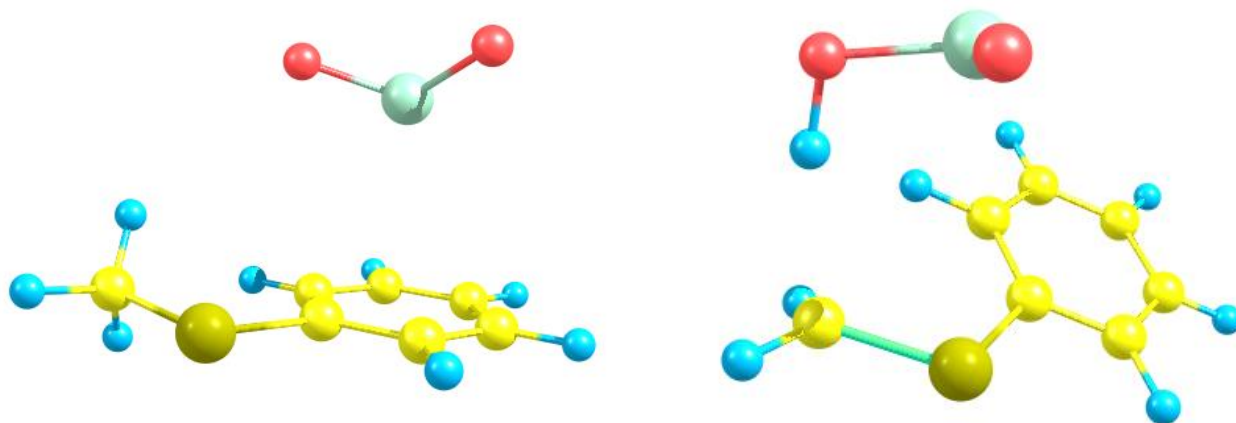
Figura A. Perfil energético para la formación del aducto de anillo

HAT (T-H)

El TS del HAT de dióxido de cloro con T-H se presenta en la esquema (B), donde el ángulo entre C-H-O es de 173.1° y el enlace C-S es de 1.71 \AA y una frecuencia imaginaria de 1301.90 cm^{-1} :



Esquema B. Representación del estado de transición para HAT de T-H



Esquema C. Representación de reactivos (izquierda) y productos (derecha) para HAT de T-H

El perfil energético muestra que son más estables los reactivos que los productos habiendo una amplia reversibilidad, ya que la barrera para regresar a reactivos es 6 veces menor que la necesario para llegar hacia los productos. Los productos de esta reacción son ácido cloroso y un catión radical sobre el metilo de T-H.

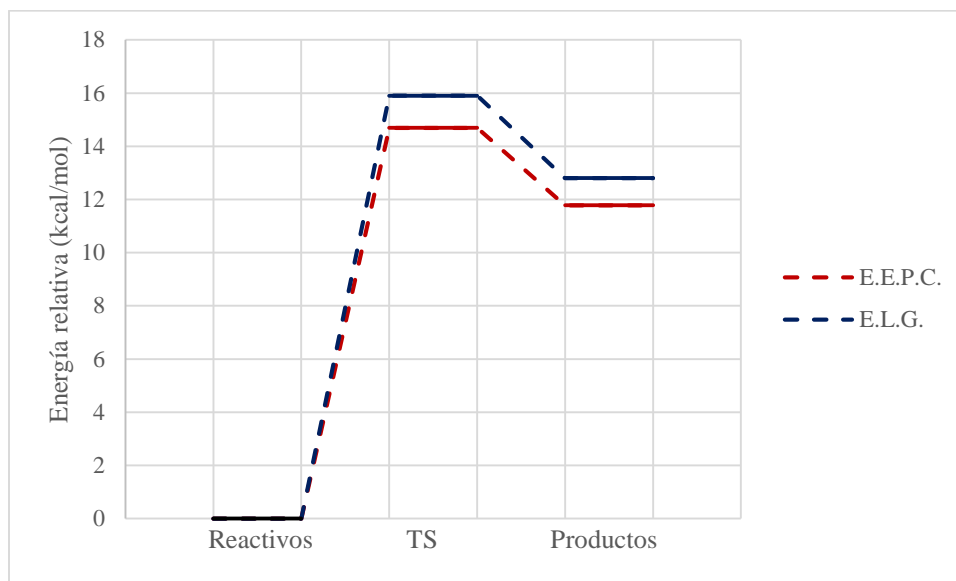
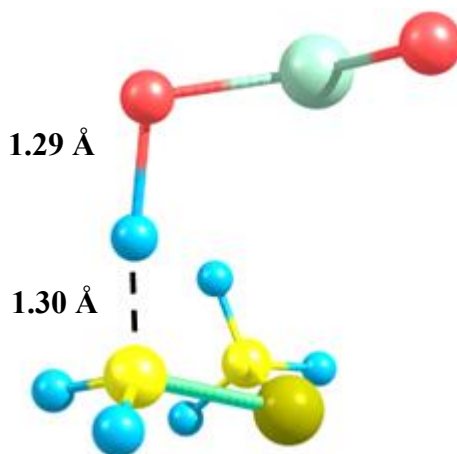


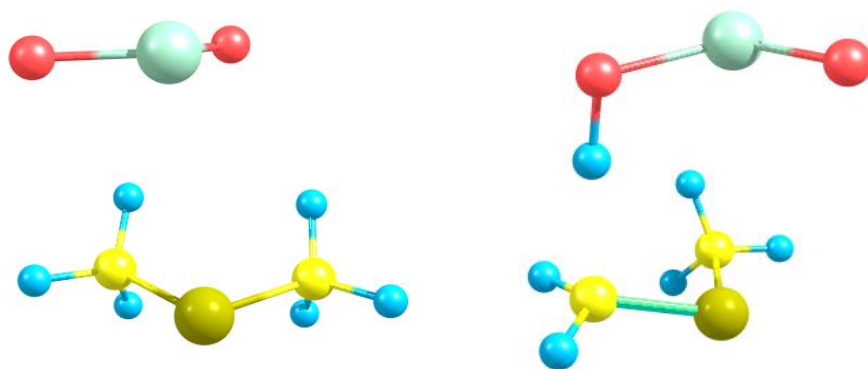
Figura B. Perfil energético del HAT de T-S

HAT (DMS)

El TS del HAT de dióxido de cloro con T-H se presenta en esquema (D), donde el ángulo entre C-H-O es de 174.3° y el enlace C-S es de 1.71 \AA , y una frecuencia imaginaria de -1173.32 cm^{-1} .



Esquema D. Representación de reactivos (izquierda) y productos (derecha) para HAT de T-H



Esquema E. Representación de reactivos (izquierda) y productos (derecha) para HAT de DMS

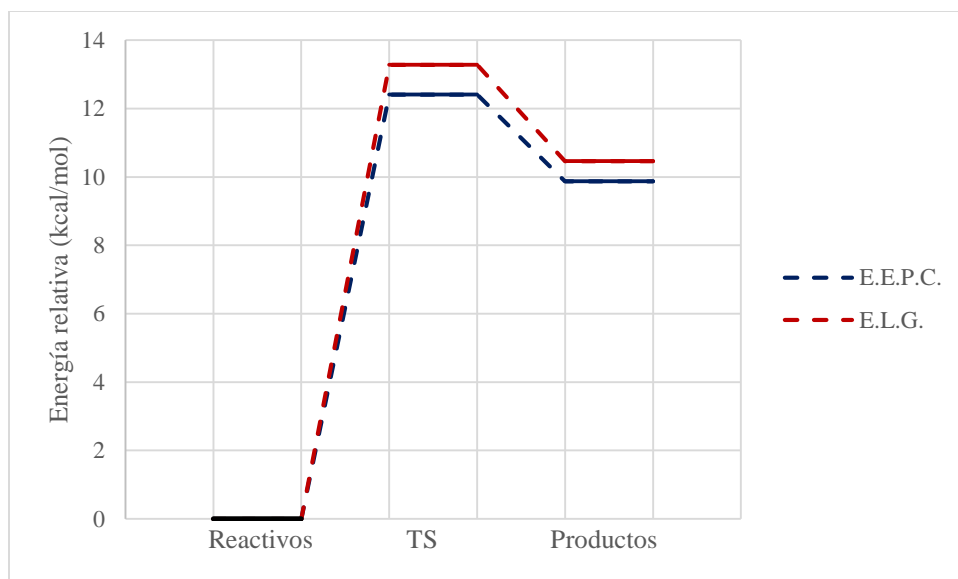


Figura C. Perfil energético del HAT de DMS

Nota: No se realizó la corrección a la energía libre de Gibbs debido a que el valor de 4.44 kcal/mol es mayor, lo que conduciría a un estado de transición sin barrera, y por lo tanto, no se calculó el factor κ