

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - FÍSICA

ESTUDIO TEÓRICO DE MECANISMOS DE OXIDACIÓN DE  
INTERÉS EN QUÍMICA ATMOSFÉRICA: REACCIONES DE  
TERPENOS, ISOPRENO Y PRODUCTOS DERIVADOS

VÍCTOR MIGUEL RAMÍREZ RAMÍREZ

UNIVERSITAT DE VALENCIA  
Servei de Publicacions  
2005

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 8 de Juliol de 2005 davant un tribunal format per:

- D. José Albadalejo Pérez
- D. Pedro Viruela Martín
- D. Enrique Ortí Guillem
- D. José Ángel Sordo Gonzalo
- D. Antonio Largo Cabrerizo

Va ser dirigida per:

D. Ignacio José Nebot Gil

©Copyright: Servei de Publicacions  
Víctor Miguel Ramírez Ramírez

---

Depòsit legal:

I.S.B.N.:84-370-6281-0

Edita: Universitat de València  
Servei de Publicacions  
C/ Artes Gráficas, 13 bajo  
46010 València  
Spain  
Telèfon: 963864115

Departamento de Química Física

Instituto de Ciencia Molecular



VNIVERSITAT  
D VALÈNCIA

# Estudio Teórico de Mecanismos de Oxidación de Interés en Química Atmosférica: Reacciones de Terpenos, Isopreno, y Productos Derivados

Memoria de Tesis presentada por:

Víctor Miguel Ramírez Ramírez

Valencia, abril de 2005



**D. Ignacio José Nebot Gil**, Catedrático de Química Física del Departamento de Química Física de la Universitat de València,

## CERTIFICA:

Que la memoria con título '**Estudio Teórico de Mecanismos de Oxidación de Interés en Química Atmosférica: Reacciones de Terpenos, Isopreno, y Productos Derivados**', ha sido realizada, bajo mi dirección, por Víctor Miguel Ramírez Ramírez, Licenciado en Química por la Universitat de València, para optar al grado de Doctor en Química.

Así, AUTORIZO la presentación de este trabajo a efectos de seguir los trámites correspondientes en la Universitat de València.

Valencia, a 20 de abril de 2005

Dr. Ignacio José Nebot Gil



A mi familia,  
y a mis amigos.



## **Agradecimientos**

*Hace unos cuantos años asistí como estudiante de química a la defensa de una Tesis Doctoral. No recuerdo el nombre de la chica que realizó la exposición, apenas sí recuerdo su cara, pero lo que no podré olvidar nunca es la sensación de admiración y respeto que tuve por aquella persona cuando finalizó la lectura y me marché de la sala. La verdad es que en ese momento jamás hubiera pensado que algo similar haría yo en el futuro, pero bueno, el tiempo ha pasado y aquí estamos, esperando ese día tan especial.*

*Una vez finalizada la redacción de esta memoria, la cual representa un trabajo de alrededor de cinco años, solamente me restan por escribir estas palabras de agradecimiento, que van dirigidas de corazón a todas aquellas personas que me han ayudado durante todo este tiempo, y con las cuales he vivido momentos que jamás olvidaré.*

*En primer lugar quisiera dar las gracias a mis padres, Miguel y María José. Todo lo que soy os lo debo a vosotros. Estoy orgulloso de la educación que me habeis dado, y para mí siempre sereis un ejemplo a seguir.*

*Además de a mi padres, quisiera agradecer a mi familia el apoyo que siempre me ha prestado, en especial a mi hermana Ana, por todo su cariño desde que vine al mundo. A mis abuelas Josefina y Gloria (un beso te mando para el cielo), por todo lo que me han enseñado. Y por supuesto a la peque, mi sobri Ainara, que me hace ser cada día un poco mejor persona.*

*A mis amigos de Sinarcas, con los cuales he compartido toda la vida, en especial a mi primo Alejandro y a mi amigo Víctor. Creo que sois gente extraordinaria, y tengo muchísima suerte de teneros conmigo. Junto con ellos, el resto de la peña Olimpo, los hermanos Alberto y Joselillo, los hermanos Toni y Jose, Rafa, y Nuria.*

*Y en esta casa que es la Facultad de Química...pues bien, también hay personas a las cuales quisiera agradecer su apoyo, colaboración y amistad.*

*En primer lugar a Nacho Nebot, por todos estos años que hemos pasado juntos, y especialmente por los ánimos dados en algunos momentos difíciles en este largo camino.*

*A mis compañeros de grupo, Julio Peiró, quién empleó tiempo y esfuerzo conmigo cuando comencé en esto de los cálculos cuánticos, y a mis dos compis Montserrat Ochando y Boutaina El-Hadri, por su amistad incondicional.*

*A los mislateros, Vicente Pérez, Alejandro Soriano, y Óscar “el informático”, por muchas cosas además de los partidos de baloncesto...*

*A José Miguel Junquera (mislatero de adopción) porque en cinco años no ha habido ni una sola vez que no me ayudara siempre que se lo he pedido (y lo he hecho muchas veces). Creo que esta Tesis hubiera sido muchísimo más costosa para mí sin su colaboración.*

*A Begoña Milián y Óscar Rubio, con los que he disfrutado muy buenos momentos, además de un mes extraordinario en los cursos de Castellón.*

*A todos los compañeros con los que he compartido despachos varios, y a aquellos con los que he compartido multitud de comidas en la cafetería (en especial Javi, Silvia, Pau y Ximo). Todos ellos me han aportado algo, y me han soportado en tanto tiempo de convivencia.*

*A mi gente de la Universidad de Málaga: Dani, Silvia, y mi primilla Rosa.*

*Bueno, creo que me falta todavía una persona. A Gloria Olaso, por quererme, por su paciencia y comprensión, y por haber hecho de mi última etapa en la facultad la más feliz de todas.*

*También quisiera agradecer a la Consellería de Cultura, Educación y Ciencia de la Generalitat Valenciana la concesión de la beca F.P.I. que me ha permitido realizar este trabajo de Tesis Doctoral.*

*Por último, desearles suerte a todas aquellas personas que comienzan en este duro camino del Doctorado. Espero que lo disfruten y aprovechen al máximo.*

*Muchas gracias a todos.*

## **Prólogo**

Se puede definir la química como el estudio de la composición, estructura y propiedades de las sustancias materiales, de sus interacciones y de los efectos producidos sobre ellas al añadir o extraer energía en cualquiera de sus formas.

Los primeros procesos químicos fueron realizados por los artesanos de Mesopotamia, Egipto y China, trabajando ciertos metales como cobre, bronce y hierro, lo que ha dado lugar a los nombres de las distintas eras. Con la llegada de la civilización griega, los filósofos de la época comenzaron a hacer especulaciones lógicas sobre el mundo físico en lugar de confiar en los mitos para explicar los fenómenos. El mismo Tales de Mileto pensaba que toda la materia procedía del agua, que podía solidificarse en tierra o evaporarse en aire. Sus sucesores ampliaron esta teoría con la idea de que el mundo estaba compuesto por cuatro elementos: tierra, agua, aire y fuego. Según Demócrito, esos elementos estaban compuestos por átomos, partículas diminutas que se movían en el vacío. Otros, especialmente Aristóteles, creían que los elementos formaban un medio continuo de materia y por lo tanto el vacío no podía existir. La idea atómica perdió terreno rápidamente, pero nunca fue completamente olvidada. Cuando fue revisada durante el renacimiento, formó la base de la teoría atómica moderna.

Las teorías de Aristóteles dominaron la filosofía natural durante casi dos milenios después de su muerte, en el 323 a.C. Se comenzó a pensar que los metales de la Tierra tendían a ser cada vez más perfectos y a convertirse gradualmente en oro, y se creía que se podía realizar el mismo proceso más rápidamente de forma artificial. Comenzando sobre el año 100 de la era cristiana, esta idea dominaba la mente de los filósofos, y se escribió un gran número de tratados sobre el arte de la transmutación, que empezaba a conocerse como alquimia. Aunque nadie consiguió hacer oro, en la búsqueda de la perfección de los metales se descubrieron muchos procesos químicos.

Los escritos griegos comenzaron a estudiarse mucho menos con el declive del Imperio Romano; sin embargo, en el siglo VI, una secta de cristianos llamados los nestorianos, expandieron su influencia por Asia menor, traduciendo al sirio un gran número de escritos filosóficos y médicos griegos.

Con la expansión de la cultura islámica se produjo la traducción de estos textos al árabe, y las ideas y la práctica de la alquimia volvieron a florecer. Se concibió un agente específico para estimular la transmutación, la piedra filosofal,

que se convirtió en el objeto de investigación de los alquimistas. En el siglo XI comenzó en Europa occidental un gran resurgimiento intelectual, estimulado por los intercambios culturales entre estudiantes árabes y cristianos, y el saber de la época griega fue difundido también en latín.

Tras el declive de las ideas aristotélicas y el desarrollo del saber, comenzaron a aplicarse de forma precisa la utilización de elementos químicos en otras áreas del conocimiento, como la medicina. Así nacieron los métodos cuantitativos. Estos métodos fueron promovidos por el excéntrico médico suizo Paracelso, fundador de la iatroquímica (uso de medicinas químicas). A finales del siglo XVI, Andreas Libavius publicó su *Alchemia* que organizaba el saber de los iatroquímicos y que se considera a menudo como el primer libro de química.

Durante el siglo XVIII, las observaciones experimentales condujeron al rápido avance de la química; se observó que ciertas sustancias combinaban más fácilmente con un producto químico que otras, y gracias a Stephen Hales y su cuba neumática, el estudio de los gases avanzó rápidamente.

El genial químico francés Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) demostró con una serie de experimentos brillantes que el aire contiene un 20% de oxígeno y que la combustión se debe a la combinación de una sustancia combustible con oxígeno. Utilizó la balanza de laboratorio como herramienta cuantitativa, y definió los elementos como sustancias que no pueden ser descompuestas por medios químicos. Además, sustituyó la nomenclatura alquímica por la nomenclatura química racional utilizada hoy, y descartó la antigua teoría del flogisto. Tras morir en la guillotina en 1794, sus colegas continuaron su trabajo estableciendo las bases de la química moderna.

Mucho ha evolucionado esta fascinante ciencia desde entonces, y futuras generaciones contemplarán qué punto podemos alcanzar acerca de la comprensión del mundo que nos rodea. Esta Tesis Doctoral refleja el esfuerzo dedicado durante estos últimos años, y ha sido realizada con el propósito de aportar otro pequeño grano de arena al conjunto acumulado durante tantos siglos del saber químico.



**Índice de contenidos****I. INTRODUCCIÓN**

1. Química medioambiental .....	19
2. Química atmosférica .....	23
2.1. Composición de la atmósfera .....	23
2.2. Estructura vertical de la atmósfera .....	24
2.2.1. La exosfera .....	26
2.2.2. La termosfera .....	26
2.2.3. La mesosfera .....	26
2.2.4. La estratosfera .....	27
2.2.4.1. Efectos antropogénicos en la estratosfera .....	29
2.2.5. La troposfera .....	31
2.2.5.1. Química de la troposfera .....	33
2.2.5.2. Efectos antropogénicos en la troposfera .....	35
2.3. Compuestos naturales emitidos a la atmósfera. Los terpenos. ....	40

**II. METODOLOGÍA**

3. La química teórica y computacional como herramienta de trabajo. ....	47
4. Aproximación metodológica .....	49
4.1. Introducción .....	49
4.2. El método Hartree-Fock (HF) .....	51
4.2.1. Aproximación de Roothaan: método CLOA .....	53
4.2.2. Generalización del método CLOA en capa abierta. Aproximación de Pople-Nesbet .....	53
4.2.3. Conjuntos de bases .....	54
4.3. Energía de correlación. Métodos ‘post Hartree-Fock’ .....	57
4.4. Interacción de configuraciones .....	58
4.5. Teoría de perturbaciones .....	59
4.6. La aproximación Coupled Cluster (CC) .....	61
4.7. Métodos multiconfiguracionales .....	63
4.8. Teoría del funcional de la densidad .....	64
4.8.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn .....	65
4.8.2. El método de Kohn y Sham .....	66

4.8.3. Aproximaciones al potencial de correlación-intercambio .....	67
4.9. Métodos semiempíricos .....	68
5. Herramientas informáticas empleadas .....	71
5.1. Estaciones de trabajo .....	71
5.2. Programas informáticos .....	72
6. Objetivos .....	75

### III. RESULTADOS

7. Estudio del mecanismo de oxidación del $\alpha$ -pineno, iniciado por el radical OH .....	81
7.1. Introducción .....	83
7.2. Resultados y discusión .....	84
7.2.1. Mecanismo de reacción y puntos estacionarios .....	85
7.2.2. Consideraciones energéticas .....	89
7.3. Estudio de la reacción inicial de adición de OH y de abstracción de H sobre el $\alpha$ -pineno .....	100
7.3.1. Consideraciones energéticas .....	101
7.4. Conclusiones .....	105
8. Estudio de la reacción de adición de OH al $\beta$ -pineno .....	107
8.1. Introducción .....	107
8.2. Resultados y discusión .....	108
8.2.1. Mecanismo de reacción .....	108
8.2.2. Consideraciones energéticas .....	109
8.2.3. Diagnóstico $T_1$ .....	112
8.3. Conclusiones .....	113
9. Estudio de la reacción de adición de OH al <i>d</i> -limoneno .....	115
9.1. Introducción .....	115
9.2. Resultados y discusión .....	116
9.2.1. Mecanismo de reacción .....	116
9.2.2. Consideraciones energéticas .....	120
9.2.3. Diagnóstico $T_1$ .....	123
9.3. Conclusiones .....	124

10. Estudio de los productos de la oxidación del isopreno, iniciada por el radical OH .....	125
10.1. Consideraciones acerca del mecanismo de reacción .....	126
11. Estudio de la reacción de formación de formaldehído a partir del radical hidroximetilo y oxígeno molecular .....	131
11.1. Introducción .....	131
11.2. Resultados y discusión .....	132
11.2.1. Estructura de los puntos estacionarios .....	132
11.2.2. Mecanismo de reacción .....	134
11.2.3. Consideraciones energéticas .....	134
11.2.4. Diagnóstico $T_1$ .....	136
11.3. Conclusiones .....	137
12. Estudio conformacional de la reacción de formación de la metilvinilcetona .....	139
12.1. Introducción .....	139
12.2. Resultados y discusión .....	140
12.2.1. Mecanismo de reacción .....	140
12.2.2. Consideraciones energéticas .....	144
12.3. Conclusiones .....	146
13. Estudio de varios radicales hidroxialquilo derivados de la oxidación del isopreno: formación de compuestos hidroxicarbonílicos .....	149
13.1. Introducción .....	149
13.2. Resultados y discusión .....	150
13.2.1. Mecanismo de reacción .....	150
13.2.2. Consideraciones energéticas .....	156
13.2.3. Diagnóstico $T_1$ .....	158
13.3. Conclusiones .....	158
14. Conclusiones generales .....	161
<b>IV. BIBLIOGRAFÍA</b>	
15. Bibliografía .....	169

**V. APÉNDICES**

Apéndice A. Lista de acrónimos .....	185
Apéndice B. Artículos publicados .....	189

## I. INTRODUCCIÓN

‘We have to visualize the Earth as a small, rather crowded spaceship, destination unknown, in which humans have to find a slender thread of a way of life in the midst of a continually repeatable cycle of material transformations. In a spaceship, there can be no inputs or outputs. The water must circulate through the kidneys and the algae, the food likewise, the air likewise....In a spaceship there can be no sewers and no imports.

Up to now the human population has been small enough so that we have not had to regard the Earth as a spaceship. We have been able to regard the atmosphere and the oceans and even the soil as inexhaustible reservoirs, from which we can draw at will and which we can pollute at will. There is writing on the wall, however....Even now we may be doing irreversible damage to this precious little spaceship’

*K. E. Boulding, 1966*



## **1. Química medioambiental**

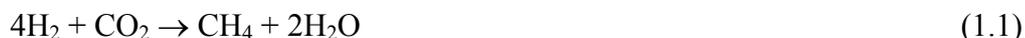
Se dice que la historia de la Tierra comenzó hace más de 4.6 billones de años. Por razones hoy todavía no completamente comprendidas, una nube de partículas (esencialmente hidrógeno) rotando a través de la galaxia comenzó a contraerse, y a girar con velocidad creciente. A medida que la energía gravitacional aumentaba, la contracción continuó acelerándose y se generaron grandes cantidades de calor. Inicialmente, este calor fue irradiado al espacio, pero finalmente quedó atrapado en los confines del cuerpo central o protoestrella y su núcleo llegó a ser extremadamente denso y caliente. La elevada energía liberada permitió la ionización del hidrógeno de las regiones más calientes. Este núcleo de hidrógeno se convirtió en combustible para que se produjeran reacciones de fusión termonuclear que mantenían una temperatura interior elevadísima.

La esfera luminosa de gas formada de esta manera es conocida como el Sol. El núcleo de materia que giraba rápidamente y se había contraído para formar el Sol dejó en su periferia otro tipo de materia que adoptó la forma de un disco, conocido como la nebulosa solar. A medida que las partículas de nebulosa alejadas del Sol se enfriaron, los gases en esa parte del sistema solar comenzaron a interactuar para formar nuevos compuestos. Átomos y moléculas condensaron para formar más partículas, y colisiones entre ellas, con el tiempo, gradualmente las fueron uniendo para formar cuerpos sólidos conocidos como planetésimos. Finalmente, gracias a posteriores fusiones, los pequeños planetésimos crecieron hasta un tamaño tal, que les fue posible retener una atmósfera. De este modo, ocurrían reacciones en el seno de estos cuerpos, y entre la atmósfera y las fases sólida y líquida de los jóvenes planetas. Los elementos presentes, y las afinidades cambiantes entre estos elementos y el sistema enfriado, determinaron las especies moleculares que se crearon en cada uno de ellos.

Uno de estos planetas fue la Tierra. En este periodo inicial de vida, los materiales sólidos presentes en su núcleo consistían en hierro y aleaciones de hierro, mientras el manto y la corteza estaban compuestos fundamentalmente de óxidos y silicatos metálicos. Los gases mayoritarios en esta atmósfera primigenia eran  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  y  $CO_2$ . Con el tiempo, grandes cantidades de la atmósfera se perdieron en el espacio, mientras un continuo vulcanismo trajo consigo otros gases a la superficie, donde reacciones químicas formaron nuevas especies gaseosas. El oxígeno era abundante pero no había oxígeno libre en forma gaseosa.

Este elemento estaba presente en forma combinada, asociado con metales o en la atmósfera como dióxido de carbono.

Muy pronto en la historia de la Tierra se produjo la formación de agua, mediante reacciones tales como:



Para que ocurran en cantidad apreciable, estas reacciones requieren la presencia de catalizadores, y estos se encontraban disponibles en forma de óxidos metálicos en la superficie de la Tierra.

Actualmente se piensa que una gran cantidad del agua de la corteza terrestre fue aportada por la colisión de innumerables cometas en una época en la que las colisiones eran muy frecuentes.

El agua que componía los mares primigenios debió de ser ácida, a consecuencia del dióxido de carbono disuelto, así como del ácido hidroc্লórico y de las especies de azufre que eran componentes traza de la atmósfera primitiva. Los ácidos y las cálidas temperaturas de estos océanos iniciales fueron suficiente para causar una disolución significativa de componentes en las rocas asociadas. De este modo, el pH de los mares aumentó hasta aproximadamente el valor 8, cercano al valor actual. Al mismo tiempo, la concentración de metales en agua aumentó, algunas veces superando el producto de solubilidad de minerales secundarios. Por ejemplo, la presencia de especies de carbonato acuoso disueltas llevó a la formación de depósitos sedimentarios de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y otros minerales carbonatados:



La actividad volcánica, plegando y levantando rocas bajo la presión de los movimientos tectónicos, la erosión física y química, y la sedimentación cambiaron en conjunto la naturaleza de la superficie terrestre. Como no había oxígeno libre en la atmósfera, no se podía formar ozono. La atmósfera era transparente para la radiación solar, incluyendo una gran cantidad de luz ultravioleta (UV). Esta radiación altamente energética, y la presencia de catalizadores hicieron posible la síntesis de compuestos orgánicos sencillos como el metanol y el formaldehído:



Muy pronto fueron formadas éstas y otras especies, incluyendo HCN, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S y muchas otras. Algunas de estas moléculas pequeñas reaccionaron para dar compuestos más complejos, como aminoácidos y péptidos simples.

Las primeras formas de vida se cree que se desarrollaron hace unos cuatro mil millones de años. Las primeras células utilizaron moléculas inorgánicas sencillas como material de partida para sus síntesis, y vivieron en un ambiente desprovisto de oxígeno. Hace alrededor de 3500 millones de años, algunas células desarrollaron la habilidad de producir la fotosíntesis, una reacción que libera oxígeno a la atmósfera:



Al principio, el oxígeno libre desaparecía tan rápido como se formaba, por reacción con materiales terrestres. Sin embargo, a medida que la cantidad de vida acuática aumentaba, el oxígeno libre comenzó a acumularse, de modo que hace aproximadamente dos mil millones de años, el medio en la superficie de la Tierra se podía describir como esencialmente oxidante. El CO<sub>2</sub> gradualmente se convirtió en un gas minoritario. La presencia de oxígeno condujo a la síntesis de ozono, que actuaba como escudo parcial de la radiación solar de alta energía, lo cual abrió la posibilidad para el surgimiento de la vida terrestre.

Fue el desarrollo de la vida y una atmósfera oxidante lo que dominó el cambio del medioambiente primitivo al actual, el cual ha mantenido relativamente constantes muchas características de la composición terráquea durante los últimos mil millones de años.

Sin embargo, la Tierra es un sistema dinámico donde procesos tales como el vulcanismo, movimientos tectónicos, erosión, sedimentación, clima, y la continua evolución de la vida interactúan para generar el medio ambiente en el que hoy vivimos.



## 2. Química atmosférica

Podemos definir la química atmosférica como la ciencia que estudia los procesos físicos y químicos que tienen lugar en el seno de la atmósfera, como por ejemplo emisiones, transporte, deposición, vida media de determinados compuestos, mecanismos de reacción, etc. La química atmosférica puede considerarse una ciencia aplicada cuyos fundamentos residen en otras áreas de la química que incluyen aspectos teóricos y experimentales de espectroscopia, fotoquímica, y cinética de reacciones homogéneas y heterogéneas, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos.

### 2.1. Composición de la atmósfera

En general, al describir la composición de la atmósfera, se suele distinguir entre componentes cuya proporción es prácticamente constante en cualquier momento y en cualquier zona, hasta unos 85 km de altitud, y otros cuya composición varía continuamente, de los cuales el vapor de agua es el paradigma. En la tabla 2.1 se indica la abundancia media de los componentes de la atmósfera seca. Habitualmente se expresa la concentración como relación de mezcla, en masa o en volumen, refiriéndose a la cantidad parcial de un componente dado dividida por la cantidad total de todos los componentes en una cierta masa o volumen.

**Tabla 2.1.** Valores medios de la composición química de la atmósfera seca, excluido el vapor de agua y las partículas en suspensión.

Constituyente	Relación de mezcla
N <sub>2</sub>	78.084
O <sub>2</sub>	20.946
Ar	0.934
CO <sub>2</sub>	0.035
Ne	18 ppm
He	5.2 ppm
CH <sub>4</sub>	1.7 ppm
Kr	1.1 ppm
H <sub>2</sub>	0.58 ppm
N <sub>2</sub> O	0.31 ppm
Xe	0.09 ppm
O <sub>3</sub>	0.1-0.01 ppm
NO, NO <sub>2</sub>	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-6</sup> ppm
NH <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-4</sup> ppm
SO <sub>2</sub>	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-5</sup> ppm

La concentración de vapor de agua puede variar enormemente entre menos de un 1% en zonas desérticas, hasta un 4% en volumen en las regiones templadas y húmedas de los trópicos.

Otro de los elementos de concentración variable en la atmósfera está constituido por las partículas en suspensión. Estas partículas pueden provenir de fuentes naturales, como la erosión del terreno, sal marina, erupciones volcánicas, bacterias, semillas, esporas, partículas de meteoritos, etc, y también de fuentes antropogénicas, como residuos de humo provenientes de chimeneas de fábricas, calefacciones, regeneradores de residuos, emisiones de vehículos, residuos de fertilizantes, etc. Las partículas sólidas más pesadas precipitan rápidamente, pero las más ligeras pueden permanecer largo tiempo, manteniéndose fundamentalmente en las zonas bajas de la atmósfera, por lo que sus efectos pueden llegar a ser especialmente nocivos para la salud humana.

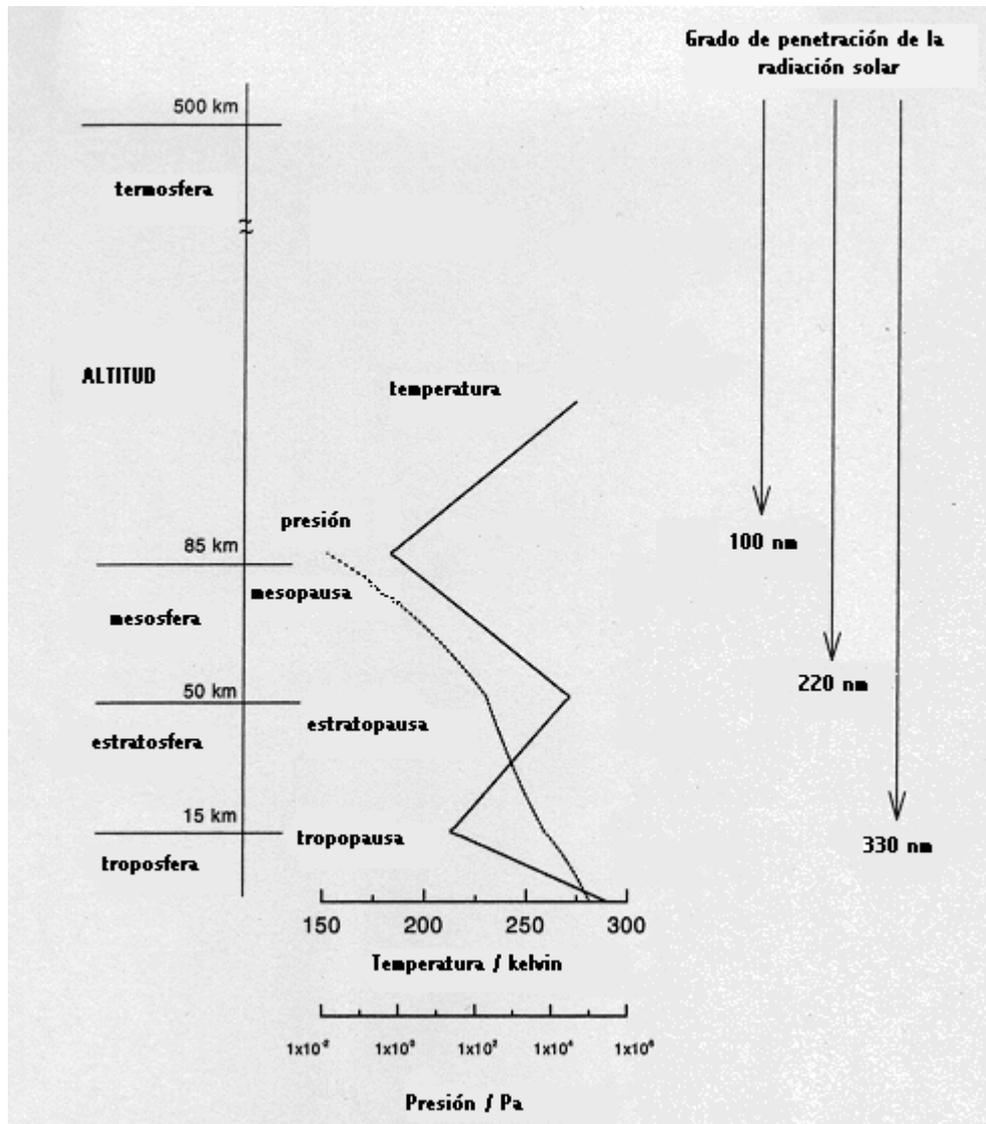
Durante el tiempo de permanencia en la atmósfera, una sustancia puede sufrir alteraciones químicas, fundamentalmente por dos motivos: por acción directa de radiación solar con suficiente energía para provocar ruptura de enlaces o iniciar una reacción química (procesos fotoquímicos), o por interacción directa entre moléculas, normalmente inducida por colisiones, dando lugar a la formación de nuevas especies.

Por último, es importante destacar la existencia en la atmósfera de radicales libres, en muy pequeña concentración, pero cuya actividad química es muy elevada, el más importante de los cuales es el radical OH, que puede reaccionar con prácticamente cualquier componente atmosférico.

## **2.2. Estructura vertical de la atmósfera**

La atmósfera se divide verticalmente en cinco zonas en razón a su temperatura, o más concretamente, a la manera en la que la temperatura varía en ellas. La figura 2.1 muestra esquemáticamente dicha variación.

**Figura 2.1.** Regiones de la atmósfera. Se muestra la variación de temperatura y presión, las principales especies químicas en cada capa, y el grado de penetración de la radiación solar. La línea continua representa a la temperatura, mientras que la línea de puntos representa a la presión.



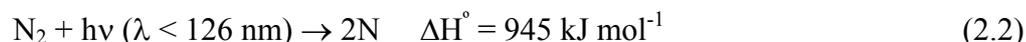
La zona inferior se denomina troposfera, y es en la cual nosotros nos encontramos. Está separada de la siguiente zona (la estratosfera), por la tropopausa, la cual se sitúa a una altitud variable dependiendo de la zona del planeta, estación y año en que nos encontremos. La estratosfera está delimitada por la estratopausa, y la zona siguiente se conoce como mesosfera. La mesosfera está delimitada por la mesopausa, y da paso a la termosfera. Finalmente se encuentra la exosfera, que constituye el límite de la atmósfera terrestre, y es la capa de transición hacia el espacio exterior.

### 2.2.1. La exosfera

La exosfera se trata de la región más externa de la atmósfera, situada a más de 500 km de altitud. En ella las moléculas, iones o radicales, tienen suficiente energía como para escapar de la debilitada atracción gravitacional terrestre. En esta capa, la densidad de partículas disminuye considerablemente hasta valores del orden de  $10^{13}$  moléculas/cm<sup>3</sup> existiendo una diferencia de seis órdenes de magnitud con respecto al valor a nivel del mar.

### 2.2.2. La termosfera

La termosfera es la capa atmosférica que se extiende aproximadamente entre los 85 y los 500 km de altitud. En esta zona, la temperatura aumenta con la altitud, alcanzando un valor de aproximadamente 1500 K a los 500 km. Dentro de esta capa atmosférica se encuentra la ionosfera, donde las moléculas se encuentran ionizadas por acción de la radiación solar de baja longitud de onda. La intensidad de la radiación que alcanza la termosfera es tal, que se puede producir la disociación de moléculas como O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>:



### 2.2.3. La mesosfera

Se trata de la capa de la atmósfera comprendida entre los 50 y los 85 km de altitud. En esta zona, la radiación solar encuentra nuevas especies químicas. El ozono (O<sub>3</sub>), que tiene una concentración particularmente alta en la estratosfera, está presente aunque en menor grado por encima de la estratopausa y es capaz de absorber radiación solar de menor energía que la necesaria para la disociación e ionización de especies más estables. La absorción de radiación por ozono hace que éste se disocie, produciendo una molécula de oxígeno y un átomo, ambos en estado excitado:



Esta absorción de radiación de longitudes de onda mayores conlleva un aumento de temperatura a medida que se desciende en altitud, hasta alcanzar aproximadamente los 271 K en la estratopausa.

#### 2.2.4. La estratosfera

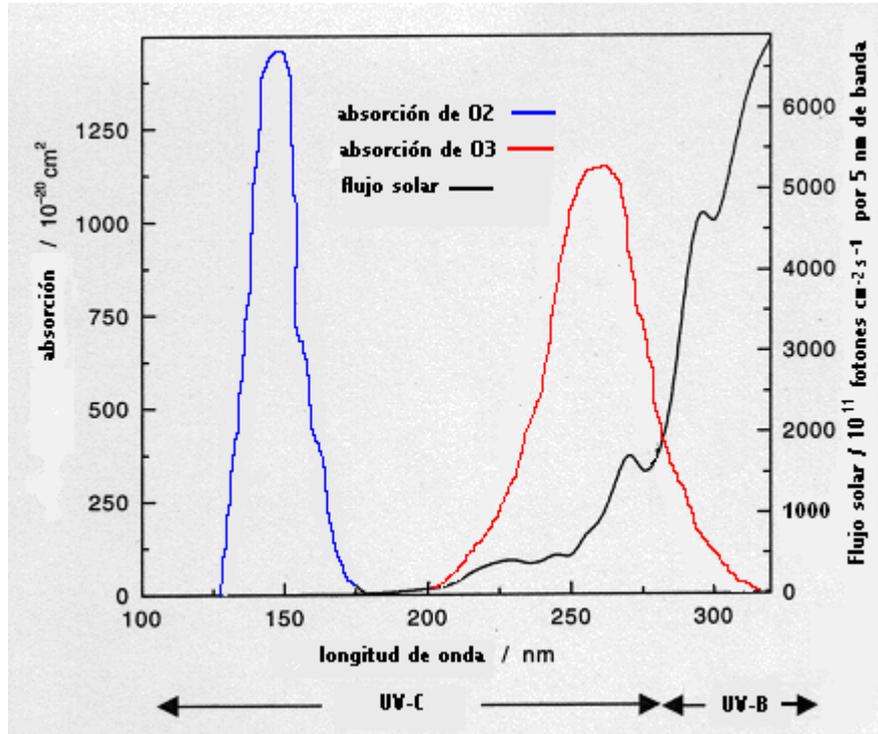
La estratosfera se sitúa entre una altitud variable determinada por la tropopausa, (comprendida entre los 8 y los 15 km), y los 50 km de altitud. La variabilidad de la tropopausa depende de factores como la latitud, la estación y el año, y está comprendida entre los 8 km de las zonas polares y los 15 km de los trópicos, en los que la temperatura superficial más elevada y las corrientes ascendentes de aire caliente implican una mayor extensión vertical de esta zona. En la estratosfera se producen escasas turbulencias y mezclas de aire en sentido vertical. El movimiento del aire es fundamentalmente horizontal, de ahí su nombre, el cual se adoptó del latín, 'stratus'. Se distingue de la troposfera y de la mesosfera en que la temperatura aumenta con la altitud. Sus principales gases son  $N_2$  y  $O_2$ , pero la radiación altamente energética que llega a esta zona conlleva reacciones diferentes de las que se producen cerca de la superficie de la Tierra. La más importante de estas reacciones es la relacionada con la síntesis y descomposición de ozono. El ozono es un gas de origen natural que se encuentra a lo largo de la atmósfera, con una concentración máxima entre los 15 y los 30 km sobre la Tierra. Esta región se conoce como la 'capa de ozono'. Esta molécula es un filtro muy eficaz capaz de absorber la radiación ultravioleta (UV) de longitud de onda comprendida entre 200 y 315 nm. La radiación UV se subdivide en tres categorías:

- UV-A, de 315 a 400 nm (7% del flujo solar total), la cual no es particularmente dañina para las especies vivas.
- UV-B, de 280 a 315 nm (1.5% del flujo solar), la cual puede ser dañina tanto para las plantas como para los animales, especialmente después de una exposición prolongada.
- UV-C, menos de 280 nm (0.5% del flujo solar), la cual daña rápidamente todo tipo de biota.

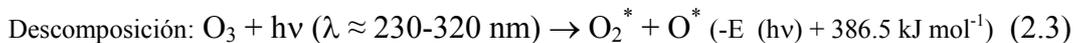
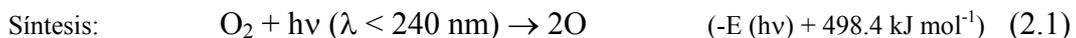
La porción ultravioleta del espectro de emisión del Sol se muestra en la figura 2.2. El pequeño flujo de radiación UV-C que penetra en la atmósfera es completamente absorbido por el ozono y otras especies atmosféricas antes de alcanzar la superficie de la Tierra. Por otra parte, el 1.5% de radiación UV-B es absorbida solo parcialmente. El ozono es la especie responsable de interceptar estos fotones, pero, como se observa en la figura 2.2, éste muestra una absorción en el rango UV-B relativamente pequeña. Así pues, en las zonas donde la

concentración de ozono estratosférico se reduce sustancialmente, niveles peligrosos de radiación UV-B pueden penetrar la troposfera.

**Figura 2.2.** Absorción de oxígeno y ozono, comparadas con la densidad del flujo solar, sobre la región de radiación UV dañina para los seres vivos.



Tanto la síntesis como la descomposición de ozono se pueden describir en términos de química que implica a especies que solo contienen oxígeno. Esto fue realizado por primera vez por Chapman<sup>1</sup>, e implica cuatro reacciones fundamentales:



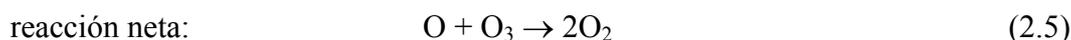
La reacción fotoquímica (2.1) es lenta y la entalpía necesaria para que se produzca es de  $498.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La radiación de longitud de onda mayor de 240 nm no tendrá la energía suficiente para provocar la reacción, y penetrará más allá en la atmósfera. En la reacción (2.4), M es un tercer cuerpo neutral, normalmente  $\text{N}_2$  u  $\text{O}_2$ , las especies predominantes en la estratosfera. Esta reacción, y la reacción (2.3), interconvierten rápidamente átomos de oxígeno con ozono. La absorción en la región entre 309 y 200 nm es la parte del espectro donde el ozono absorbe

fotones fuertemente. Esta absorción y posterior descomposición es el proceso que protege a la Tierra de la peligrosa radiación UV.

Por último, la reacción (2.5) es un proceso exotérmico de destrucción de ozono ( $\approx -400 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), pero la relativamente alta energía de activación ( $18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) determina que sea un proceso lento en la estratosfera.

Dependiendo de la variación de la cantidad de oxígeno con la altitud en esta capa, y de la intensidad de luz solar que llega, hay un balance que determina la mayor concentración de ozono, la cual se encuentra alrededor de 23 kms de altitud.

Además de la química del oxígeno, hay otros procesos que determinan la concentración de ozono estratosférico, y que contribuyen a su eliminación. Se estima que la reacción (2.5) representa algo menos del 20% de los procesos de eliminación de  $\text{O}_3$ , siendo el resto debidos a reacciones catalíticas que implican a otras especies. Las más comunes han sido identificadas como radicales libres y se dividen en tres categorías:  $\text{HO}_x$  (H, OH, HOO),  $\text{NO}_x$  (NO,  $\text{NO}_2$ ), y  $\text{ClO}_x$  (Cl, ClO). Dependiendo de la altitud y la concentración, cada especie tiene diferente capacidad de destruir ozono. Muchos de estos ciclos catalíticos comparten el siguiente mecanismo general, utilizando X como especie reactiva:



#### 2.2.4.1. Efectos antropogénicos en la estratosfera

Los compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) son un tipo de compuestos desarrollados en los años 30, los cuales tienen propiedades que los hacen particularmente útiles en un gran número de aplicaciones. A pesar de que las moléculas de CFC son más pesadas que las de aire, pueden llegar a la estratosfera debido a las fuertes corrientes ascendentes en la troposfera. Aunque no son reactivos en la troposfera, sí lo son en la estratosfera, debido a que pueden sufrir una descomposición fotolítica ultravioleta:



El radical cloro liberado es capaz de tomar parte en el ciclo catalítico mostrado por las reacciones (2.6) y (2.7). A pesar de la legislación para disminuir el uso de estos compuestos, aceptada por muchas naciones en el Protocolo de Montreal de 1989, y sus posteriores revisiones de Londres y Copenhague, la continua emisión durante los últimos 60 años, y la renuncia de muchos países al Protocolo de Montreal, hacen que la destrucción de estos compuestos en la atmósfera sea muy lenta. En la siguiente sección se ampliará la información sobre los efectos antropogénicos que afectan al cambio climático, con los comentarios sobre el Protocolo de Kioto y la cumbre de Buenos Aires.

Además de estos compuestos, los halones, o análogos bromados de los CFCs, también provocan efectos similares en la destrucción de ozono. Sin embargo, gracias al Congreso de Viena de 1995 sobre sustancias destructoras de ozono, se alcanzó un acuerdo para eliminar totalmente el uso de bromuro de metilo en el año 2010.

Pero no solo los compuestos halogenados creados por el hombre provocan daños en los niveles de ozono estratosférico. El óxido de dinitrógeno ( $N_2O$ ), resultado de la desnitrificación en suelos con alto contenido en ión nitrato, y producido por una nitrificación excesiva debido al uso de fertilizantes nitrogenados, migra a la estratosfera donde reacciona con oxígeno en estado excitado para formar óxido nítrico, el cual interviene en el ciclo catalítico de destrucción de ozono.

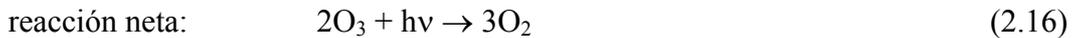


Las concentraciones de ozono en la estratosfera se han venido monitorizando desde los años 50. Uno de los laboratorios más importantes ha sido la Halley Bay Station, en la Antártida, donde a principios de los años 80 se detectó una disminución considerable de los niveles de ozono en esa zona durante la primavera temprana. Hacia 1984 se hizo evidente que el fenómeno era de carácter recurrente, y que se producía cada año a finales de octubre. En la Antártida existen condiciones por las que se puede producir una disminución de los niveles de ozono en unas fechas concretas y en muy poco tiempo. Esto se debe a una compleja combinación de factores climáticos, y a la acumulación de especies que actúan como una reserva de compuestos, los cuales, con los primeros rayos solares de la primavera polar, reaccionan vigorosamente para proporcionar una pérdida de ozono mayor. A finales del mes de octubre, la radiación solar

proporciona energía para la fotólisis del cloro y el hipoclorito de hidrógeno para producir radical cloro:



El radical cloro puede entonces eliminar ozono mediante el ciclo catalítico estándar, o mediante las reacciones (2.12) - (2.16):



Cuando las condiciones climáticas cambian, y la temperatura del aire aumenta, esta situación ya no se produce, y se vuelve a los niveles de ‘pre-agujero’.

Actualmente hay una gran preocupación por si se produjera el caso de que las masas de aire, cuando se encuentran con unos niveles bajos de ozono, se puedan extender sobre las regiones más meridionales de Sudamérica, Australia, y Nueva Zelanda, exponiendo a la población a altos niveles de radiación UV-B. También hay que destacar el hecho de que, más recientemente, observaciones análogas sobre la disminución de la capa de ozono se han detectado en la región Ártica.

### 2.2.5. La troposfera

La troposfera es la región de la atmósfera más cercana a la superficie de la Tierra, en la cual se desarrolla la actividad biológica. Comenzando desde la superficie, donde la temperatura media es aproximadamente de 14 °C, ésta disminuye a medida que se gana en altitud, hasta alcanzar alrededor de -60 °C en la tropopausa.

La troposfera es una región de alta mezcla convectiva, y contiene aproximadamente el 85% en masa del total atmosférico. En ella se pueden distinguir dos zonas: la capa límite planetaria, la cual se extiende desde la superficie hasta el primer kilómetro de altitud, y representa una zona

relativamente estática, y la troposfera libre, una zona turbulenta y con importantes corrientes convectivas, que se extiende hasta la tropopausa.

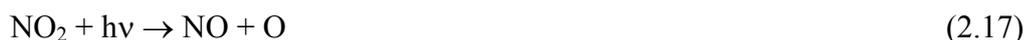
A pesar de que la mayoría de radiación solar altamente energética se ha absorbido en las capas superiores, es importante destacar el hecho de que, cuando la radiación solar de menor energía no absorbida en capas altas golpea la superficie de la Tierra, ésta es parcialmente absorbida y re-emitida a continuación como radiación infrarroja (IR). Algo de esta radiación IR es absorbida por ciertos gases en la troposfera (los dos principales son el vapor de agua y el dióxido de carbono). Esta absorción provoca el calentamiento cerca de la superficie de la Tierra, un efecto que disminuye con la altitud, pues hay menos radiación que puede ser absorbida y la concentración de gases absorbentes es también menor. Este calentamiento de la Tierra es conocido como ‘efecto invernadero’, y es un factor clave para mantener la vida en el planeta tal y como la conocemos. Sin embargo, debido a los efectos antropogénicos el balance puede ser alterado con consecuencias catastróficas para la vida. Además del vapor de agua y el CO<sub>2</sub>, compuestos como el metano, el ozono, el N<sub>2</sub>O, los CFCs, y los aerosoles, han contribuido de forma cada vez más evidente, debido a la acción del hombre, al balance energético que se establece entre la radiación proveniente del Sol y la que se pierde reflejada por la superficie terrestre. Así, según se desprende del informe del Working Group 1 of the World Meteorological Association’s Intergovernmental Panel on Climate Change<sup>2</sup>, la temperatura superficial global ha aumentado  $0.6 \pm 0.2$  °C durante los últimos 140 años, y esto es consistente con el aumento de los gases de efecto invernadero, desde el comienzo de la revolución industrial.

El Protocolo de Kioto, establecido en 1997, es un tratado internacional cuyo objetivo principal es lograr que para los años 2008-2012 los países desarrollados disminuyan sus emisiones de gases de efecto invernadero a un 5% menos del nivel de emisiones de 1990. El Protocolo establece mecanismos concretos para combatir los gases de efecto invernadero (en especial el CO<sub>2</sub>), liberados por la quema de combustibles fósiles y otras actividades humanas, industriales y agropecuarias. Tras la adhesión del gobierno ruso, el 18 de noviembre del 2004, el Protocolo tomó carácter vinculante al ser ratificado por países que representan más del 55% de las emisiones de todo el planeta.

La reciente X Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP 10), celebrada en Buenos Aires del 6 al 17 de diciembre del 2004, concluyó sin acuerdos de gran calado de cara a que países como Estados Unidos (que es el causante de aproximadamente el 30% de los gases que originan el calentamiento global) o Australia se adhiriesen al Protocolo. En cualquier caso, sí se lograron avances en su implementación, buscando nuevas vías para integrar a agentes económicos mundiales como EE.UU. y países en vías de desarrollo como China e India.

### 2.2.5.1. Química de la troposfera

La troposfera es un medio oxidante, y su química está dominada por las reacciones de los radicales OH y NO<sub>3</sub>. El radical OH se forma en la troposfera por distintos medios, pero el más importante es un proceso en cuatro pasos, dos de los cuales son fotoquímicos:



En este segundo paso, la combinación de oxígeno molecular y atómico tiene lugar en un ‘tercer cuerpo’, representado como M. Como el N<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> son las especies más comunes en la atmósfera, el tercer cuerpo es normalmente una de estas moléculas.



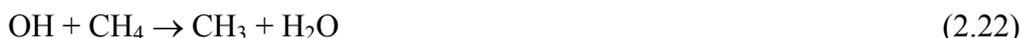
El oxígeno producido en la reacción (2.17) se encuentra en estado fundamental, mientras que el producido en la reacción (2.3) se encuentra en estado excitado. Para la primera reacción, la radiación en la región visible proporciona suficiente energía para dar una constante de velocidad alta, mientras que para la última es necesaria radiación ultravioleta de más alta energía ( $\lambda < 325$  nm).

Otro mecanismo para la generación del radical hidroxilo parte de una reacción que implica a los óxidos de nitrógeno:



Estas dos reacciones son especialmente importantes en atmósferas altamente contaminadas.

Debido a su baja concentración y a su alta reactividad, es extremadamente difícil medir concentraciones del radical hidroxilo<sup>3</sup>, aunque se ha estimado que éste se encuentra presente en la franja de  $2.5 \times 10^5$  y  $1 \times 10^7$  moléculas por  $\text{cm}^3$ , con valores mayores a bajas altitudes, durante el día, y en áreas de mayor contaminación atmosférica. El radical OH interviene en gran cantidad de reacciones atmosféricas, aunque cuantitativamente las dos más importantes son:



Estas reacciones representan aproximadamente el 70% y el 30% respectivamente del total de reacciones que implican al radical OH en una atmósfera no contaminada.

Los radicales hidrógeno y metilo generados reaccionan posteriormente,



produciendo radicales peróxido muy reactivos, los cuales pueden reaccionar con NO para generar  $\text{NO}_2$ , y radicales alcóxido:



Existen reacciones de terminación que eliminan hidroxilo, a su precursor dióxido de nitrógeno, y al radical hidroperóxido:



Los productos de estas reacciones son relativamente estables. El ácido nítrico y el peróxido de hidrógeno son solubles en agua y desaparecen de la atmósfera por precipitación.

El ozono también está implicado en la producción de  $\text{NO}_3$ , que es el oxidante atmosférico predominante durante la noche:



El radical nitrato se forma durante el día y la noche, pero se acumula solo durante la noche porque es eliminado por fotólisis.

El ozono troposférico es también un oxidante importante, especialmente en el caso de compuestos insaturados como son los terpenos. En estas reacciones, el  $\text{O}_3$  se adiciona a un doble enlace para formar un compuesto con un anillo de cinco

miembros -COOOC- llamado ozónido primario o molozónido, el cual rápidamente desintegra formando radicales peróxido, que reaccionan como muestra la ecuación (2.25).

### **2.2.5.2. Efectos antropogénicos en la troposfera**

#### *a) El fenómeno del smog. Clásico y fotoquímico*

El término smog se refiere a una forma de contaminación atmosférica en la cual la visibilidad es parcialmente disminuida por una nube consistente en partículas sólidas y/o aerosoles líquidos. El nombre deriva de la combinación de las palabras smoke y fog, y según sus características se puede clasificar en smog clásico o 'London smog' y smog fotoquímico o 'Los Angeles smog'.

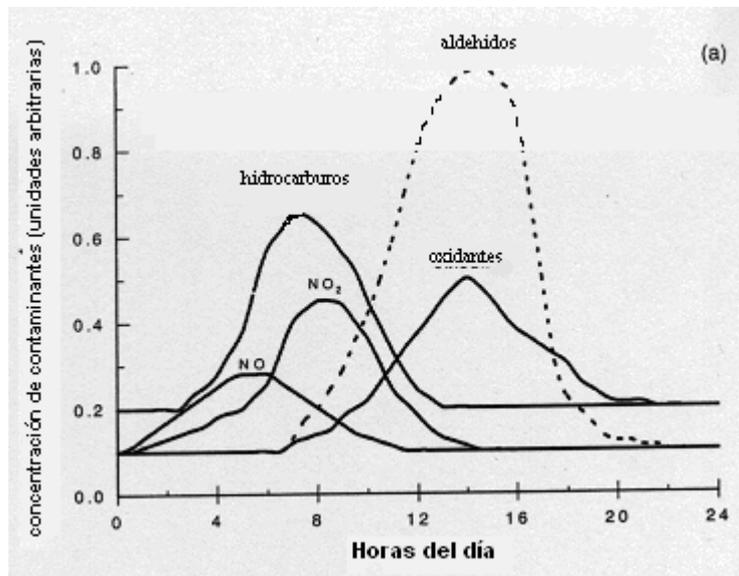
El smog clásico se llama así porque está asociado con el uso del carbón, un combustible tradicional, y se caracteriza por una alta concentración de partículas derivadas de la emisión de materia orgánica no quemada así como de niveles elevados de SO<sub>2</sub> en la atmósfera. Esta situación se encontraba en el siglo XIX y XX en muchas ciudades industriales, donde carbón altamente sulfurado era empleado para uso doméstico e industrial. El ejemplo más famoso de este tipo de fenómeno ocurrió en Londres en el año 1952, cuando un episodio de smog con una duración de varias semanas provocó la muerte de más de 4000 personas<sup>4</sup>. Desgraciadamente, esta situación continúa presente hoy en muchos países de Europa del Este, donde las regulaciones medioambientales no son muy estrictas. Como ejemplo valga citar la región polaca situada en Silesia Superior adyacente a la ciudad industrial de Cracovia.

En contraste con el smog clásico, el smog fotoquímico se basa en las emisiones procedentes de la combustión de compuestos derivados del petróleo y de óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub>, principalmente producidas en los motores de los vehículos, seguido de una serie de reacciones químicas y fotoquímicas que suceden bajo unas condiciones climáticas específicas. Este fenómeno fue observado por primera vez en Los Angeles a mediados de los años 40<sup>5-12</sup>, pero está actualmente muy extendido, apareciendo durante períodos de tiempo cálido y estable en muchas ciudades de Norte América, Europa y Asia.

Las características esenciales de un episodio de smog fotoquímico típico de ciudades americanas como Los Ángeles se describen a continuación, y se muestran esquemáticamente en la figura 2.3(a).

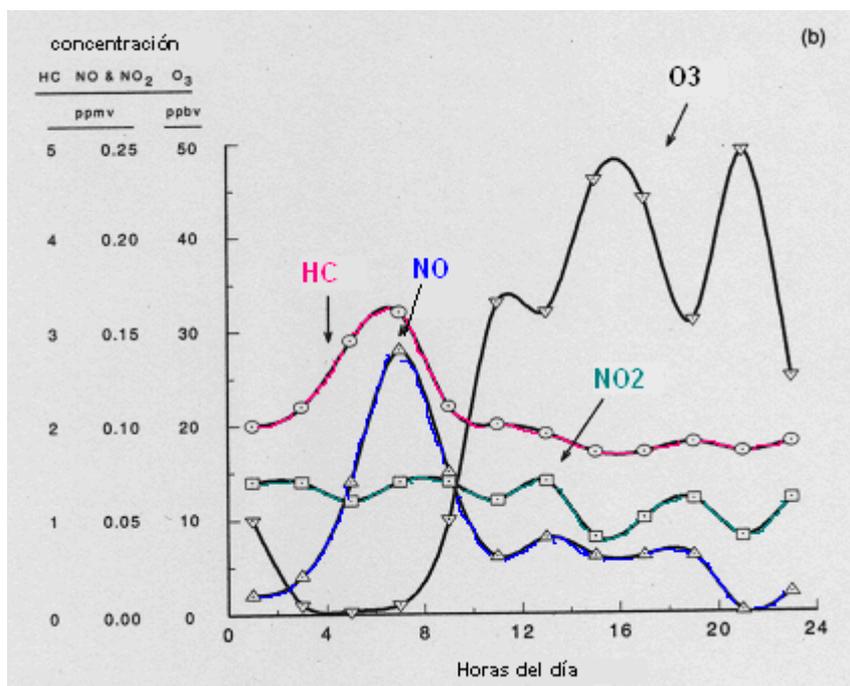
Alrededor de las 6 de la madrugada, en lo que será un día soleado y caluroso, cuando el tráfico de la mañana toma la calle, se observa un aumento simultáneo de la concentración atmosférica de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y óxido nítrico. La concentración de óxido nítrico alcanza rápidamente un máximo, y comienza a decrecer al tiempo que la concentración de dióxido de nitrógeno comienza a aumentar. Posteriormente a lo largo de la mañana, las concentraciones de hidrocarburos y de dióxido de nitrógeno comienzan a disminuir, y se detectan niveles elevados de agentes oxidantes como el ozono.

**Figura 2.3(a).** Secuencia de especies químicas que aparecen durante un episodio de smog fotoquímico. Gráfico idealizado basado en resultados obtenidos en estudios de laboratorio en una cámara de smog.



La figura 2.3(b) representa un episodio de smog fotoquímico real ocurrido en la ciudad de Toronto, Canadá, el 26 de mayo de 1992, en un día despejado, con máximas de 26 °C. (Datos obtenidos del Ministerio de Medioambiente y Energía del Gobierno de Ontario). En ella se puede observar la secuencia de especies químicas descritas anteriormente.

**Figura 2.3(b).** Especies químicas aparecidas durante el episodio de smog fotoquímico sucedido en Toronto, el 26 de mayo de 1992. Las medidas fueron tomadas en la confluencia de las calles Bay y Grosvenor.



Fue en el año 1952 cuando Blacet<sup>13</sup> sugirió la fotólisis del NO<sub>2</sub> en el aire como el proceso químico responsable de los fenómenos de la contaminación fotoquímica:



El NO reacciona rápidamente con O<sub>3</sub>, formando de nuevo NO<sub>2</sub>:



Debido a esta reacción no pueden coexistir concentraciones significativas de ozono y óxido nítrico, y el pico de ozono no se produce hasta que la concentración de NO ha bajado a niveles muy pequeños, como se muestra en la figura 2.3(a).

Este es un proceso cíclico, que depende de la cantidad de óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub> en el aire. Si se considera la aproximación del estado estacionario, la concentración de ozono derivado de esta serie de reacciones viene dada por la relación comúnmente conocida como relación de Leighton<sup>14</sup>:

$$[\text{O}_3] = \frac{J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]}{k_{30} [\text{NO}]}$$

Donde  $J_{NO_2}$  es la velocidad de fotólisis del  $NO_2$ , y  $k_{30}$  es la velocidad de la reacción (2.30).

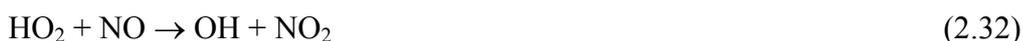
El proceso global que explica la contaminación fotoquímica plantea una serie de cuestiones, como la comprensión del proceso de oxidación de  $NO$  a  $NO_2$ , el papel de los compuestos orgánicos volátiles, y las reacciones que concluyen estos procesos.

Al principio se sugirió que el  $NO$  era oxidado térmicamente por el  $O_2$ :



Sin embargo, esta reacción es de segundo orden respecto al  $NO$ , y cuando la concentración de  $NO$  disminuye a niveles ambientales, la velocidad de la oxidación disminuye drásticamente. Únicamente en el caso donde se tienen altas concentraciones de  $NO$ , como son las plantas industriales no controladas convenientemente, los niveles puntuales de  $NO$  debido a las emisiones pueden ser suficientemente elevados para que la reacción (2.31) se produzca. Para explicar la oxidación del  $NO$  a  $NO_2$ , hay que incluir en el esquema de reacción a los compuestos orgánicos volátiles, como son los terpenos y el isopreno, objeto de estudio de esta Tesis Doctoral.

El  $OH$  reacciona con el  $CO$  y con compuestos orgánicos de forma rápida. Para el caso del  $CO$  el esquema de reacción sería:



Esta secuencia regenera  $OH$  y convierte  $NO$  en  $NO_2$ . Finalmente, este ciclo termina cuando se producen reacciones en que desaparecen los radicales, generándose compuestos más estables:



La reacción (2.22) iniciaría la secuencia para los compuestos orgánicos.

En definitiva, el  $NO$  es convertido a  $NO_2$  durante las horas de luz solar, en una secuencia de reacciones iniciada por el ataque del  $OH$  a compuestos orgánicos volátiles, y que implica la presencia de radicales libres  $HO_2$  y  $RO_2$ . Son estos radicales las especies que realmente transforman el  $NO$  en  $NO_2$ .

*b) La lluvia ácida*

Ya en el siglo XVIII fue reconocida la presencia de compuestos de azufre y ácidos en el aire y la lluvia, pero fue en el año 1872 cuando R. A. Smith acuñó el término lluvia ácida, y describió muchos de los factores que afectan a esta forma de precipitación atmosférica<sup>15</sup>.

La lluvia ácida parte de la oxidación de SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> en la troposfera, formando ácido sulfúrico y nítrico, además de otras especies, las cuales son depositadas en la superficie de la Tierra, bien por precipitación (deposición por vía húmeda), o bien en forma seca (deposición por vía seca).

La oxidación del NO<sub>2</sub> es iniciada por reacción con radicales hidroxilo:



Tras la puesta de sol, una secuencia alternativa aparece en la producción de ácido nítrico, la cual implica la formación del radical nitrato:

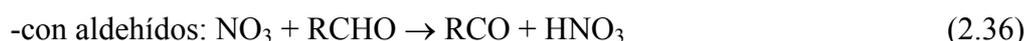


Este radical es destruido por reacciones con óxidos de nitrógeno:

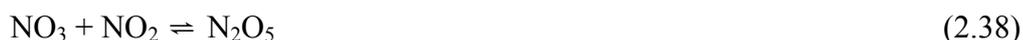


De este modo se genera NO<sub>2</sub>, el cual puede volver a reaccionar con el radical hidroxilo.

Al igual que el radical OH, el NO<sub>3</sub> puede reaccionar con compuestos orgánicos, en una reacción de abstracción de hidrógeno:



Por último, mediante reacción con dióxido de nitrógeno, se puede producir la formación de pentóxido de dinitrógeno, el cual genera ácido nítrico por reacción con agua:



También se ha sugerido que el NO<sub>3</sub> puede hidrolizar en gotitas de agua para formar ácido nítrico.

La producción de ácido sulfúrico a partir de SO<sub>2</sub> tiene lugar mediante la siguiente secuencia de reacciones:



Este es el paso determinante de la velocidad de reacción de producción de ácido sulfúrico. El radical formado en la reacción (2.40) puede sufrir una serie de reacciones relativamente rápidas, algunas de las cuales resultan en la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El proceso más simple e importante es la reacción con oxígeno:



Esta reacción es seguida por la disolución en agua para formar ácido sulfúrico:



El radical hidroperóxido producido en la secuencia también reacciona con óxido nítrico,



generándose dióxido de nitrógeno, el cual puede volver a tomar parte en la secuencia de formación del ácido nítrico.

En el caso del  $\text{SO}_2$ , la oxidación en fase acuosa, presente en la atmósfera en forma de partículas de aerosol, nubes y niebla, es también importante. El  $\text{SO}_2$  en fase gas se disuelve en gotitas de agua y puede ser oxidado dentro de ellas por  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , y especies iónicas. La oxidación en la superficie de sólidos presentes en el aire o suspendidos en gotitas de agua también es posible.

### 2.3. Compuestos naturales emitidos a la atmósfera. Los terpenos

La emisión global de compuestos orgánicos volátiles por parte de la vegetación se ha estimado<sup>16</sup> que es del orden de 1150 Tg carbono año<sup>-1</sup>, y aproximadamente la mitad (54%) de estas emisiones corresponden al isopreno (2-metil-1,3-butadieno) y a monoterpenos como el  $\alpha$ -pineno, el  $\beta$ -pineno, y el limoneno. Las emisiones naturales exceden a las antropogénicas a escala global<sup>17</sup>. Debido a la alta reactividad atmosférica de muchos de estos compuestos orgánicos volátiles biogénicos, comparada con la de los compuestos antropogénicos (con tiempos de vida calculados para los VOCs biogénicos típicamente de unas pocas horas o menos, frente a unos pocos días para algunas clases de VOCs antropogénicos), los VOCs biogénicos desempeñan un papel predominante en la química de la baja troposfera y de la capa límite planetaria<sup>18,19</sup>.

Los terpenos son típicos constituyentes de los aceites esenciales de las plantas (esencias de naranja, de menta, de laurel, de lavanda, de rosa, de geranio, etc.),

pero también se encuentran en especies animales donde, a veces, desempeñan un papel fisiológico importante (vitamina A, hormona juvenil de los insectos, etc.).

La unión de las cadenas de isopreno, que da lugar a los terpenos, suele ser de la forma cabeza-cola, aunque también se han encontrado casos de unión cabeza-cabeza. Los terpenos se clasifican según el número de unidades de isopreno que se unen (tabla 2.2). Algunos autores reservan el nombre de terpeno para los monoterpenos y llaman terpenoides al grupo general, aunque la mayoría llama terpenos a todo el grupo. Esta palabra, terpeno, proviene del nombre alemán de la esencia de trementina: Terpentin.

**Tabla 2.2.** Clasificación de los terpenos.

Nº de isoprenos	Nº de carbonos	Nombre
2	10	Monoterpenos
3	15	Sesquiterpenos
4	20	Diterpenos
6	30	Triterpenos
8	40	Tetraterpenos
x	5x	Politerpenos

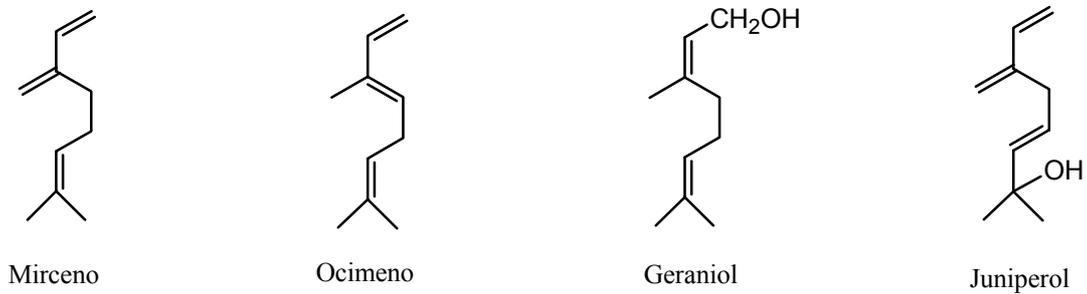
El mayor interés se ha centrado sobre el isopreno y los monoterpenos, debido al potencial con el que contribuyen en la formación de ozono, así como en la formación de aerosoles. Un buen ejemplo lo constituye la neblina que se forma sobre los bosques densamente poblados durante los días calurosos de verano. ‘The Great Smokey Mountains of North Carolina’ en los Estados Unidos, es a menudo citado como ejemplo donde este fenómeno natural es evidente; concretamente, fue en el año 1960 cuando Went<sup>20</sup> sugirió que la reacción de alquenos emitidos por los pinos y el ozono existente en la atmósfera era la responsable de la neblina azul observada en estas montañas de Tennessee. Los terpenos y compuestos relacionados son relativamente volátiles, y son emitidos a la atmósfera, produciendo los atractivos olores que caracterizan a los bosques. Las emisiones de árboles de hoja caduca, tales como robles, álamos, sauces, y chopos, están comprendidas principalmente de isopreno, mientras que los bosques de coníferas, tales como pinos, abetos, píceas, enebros, cedros, y secoyas emiten principalmente monoterpenos. Algunos árboles, como el eucalipto, producen tanto isopreno como terpenos<sup>21</sup>. Estas emisiones pueden depender de la luz y de la temperatura<sup>22-25</sup>. Por ejemplo, las emisiones de isopreno aumentan con la

temperatura y con la intensidad de luz<sup>23</sup>. Sin embargo, las emisiones de  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, mirceno, *d*-limoneno, y  $\beta$ -felandreno, aumentan con la temperatura, pero no varían significativamente con la intensidad de luz<sup>24,26</sup>. La humedad relativa también se ha visto que afecta a la emisión de  $\alpha$ -pineno, con la velocidad aumentando a medida que aumenta la humedad relativa<sup>25</sup>.

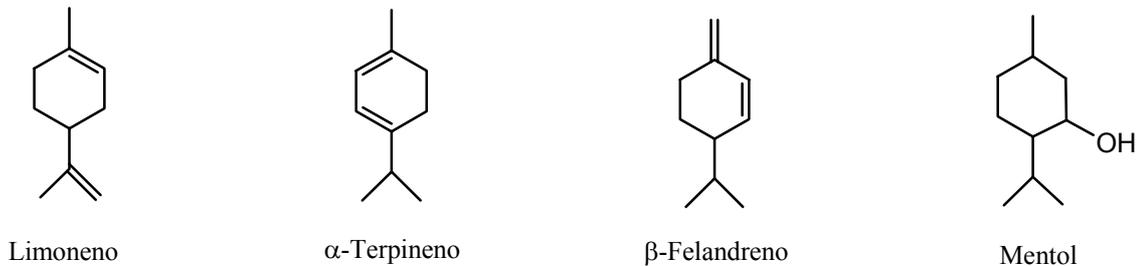
La figura 2.4 muestra la estructura de algunos monoterpenos emitidos a la atmósfera de forma natural.

**Figura 2.4.** Estructura de algunos terpenos implicados en procesos atmosféricos naturales.

- Acíclicos:



- Monocíclicos:



- Bicíclicos:



Una vez liberados a la atmósfera, estos compuestos reaccionan rápidamente con radicales oxidantes como el OH, el NO<sub>3</sub>, y también con el O<sub>3</sub>, siendo el radical hidroxilo el que desempeña el papel fundamental durante las horas de luz solar.

Mientras que las constantes de velocidad de los procesos de oxidación de los terpenos por acción del radical hidroxilo se conocen bastante bien<sup>16,27,28</sup>, los productos de reacción y su porcentaje de obtención, y especialmente los mecanismos de reacción, se encuentran todavía sin comprender en la mayor parte de los casos.

El estudio del mecanismo de oxidación tanto del isopreno, como de los terpenos más significativos, por parte del radical hidroxilo, constituye la piedra angular de la presente Tesis Doctoral, en la cual hemos pretendido clarificar un poco más el complejo entramado de reacciones químicas que pueden sufrir estos compuestos, una vez son emitidos y liberados a la atmósfera.



## II. METODOLOGÍA

J. J. Thomson, también inglés contemporáneo nuestro, dijo que todos los átomos se componen solamente de un número enorme de cuerpecitos pequeñísimos, llamados *corpúsculos o electrones*, que son cargas eléctricas negativas. Así, el H constaría de 770 electrones, el Hg de 150000. Posteriormente se ha visto la necesidad de admitir otro componente fundamental de carácter positivo, el *protón*.

Esta hipótesis está siendo actualmente el objeto de notables y continuas modificaciones...

*Manual de Química Moderna*  
(Por el Profesor Eduardo Vitoria, S. J.,  
Décima Edición, 1929)



### **3. La química teórica y computacional como herramienta de trabajo**

La química, según la definición dada por la Real Academia Española de la Lengua, es la ciencia que estudia la estructura, propiedades y transformaciones de la materia a partir de su composición atómica. Una de las ramas más importantes de esta ciencia es la química teórica, en la que los métodos matemáticos se combinan con las leyes fundamentales de la física para estudiar procesos de interés químico<sup>29-33</sup>. Las bases de la química teórica son la mecánica cuántica y la mecánica estadística, que son las ciencias que relacionan las propiedades moleculares y macroscópicas con el movimiento y las interacciones de electrones y núcleos. Se define la química cuántica como la ciencia que trata de aplicar las leyes de la mecánica cuántica a los sistemas químicos.

El primer cálculo químico-cuántico se remonta a 1927, cuando Heitler y London publicaron su trabajo sobre la molécula de hidrógeno<sup>34</sup>. Fue entre los años 1930 y 1950 cuando esta disciplina alcanzó su máximo desarrollo, con la descripción de la mayoría de teorías y métodos empleados actualmente.

Una de las características más importantes de la química cuántica es su fuerte dependencia de las máquinas de cálculo. Aunque la mecánica cuántica es una teoría muy bien establecida desde hace muchos años, su utilización práctica sólo fue posible con el desarrollo de los ordenadores modernos y, sobre todo, las supercomputadoras. Esto dio lugar a la creación de una nueva área de la química dentro de la química teórica, la química computacional, en la cual el ordenador se utiliza como una herramienta de tipo “experimental”. El objetivo de la química computacional es la resolución de problemas de interés químico, como la determinación de estructuras moleculares, el cálculo de propiedades espectroscópicas, de energías relativas, de mecanismos de reacción, y de constantes de velocidad. Esta disciplina no se ocupa, sin embargo, del desarrollo directo de nuevas metodologías y teorías, aunque existe una fuerte conexión entre la química teórica tradicional y la química computacional, pues el desarrollo de nuevos modelos teóricos permite el estudio de nuevos problemas utilizando como herramienta de trabajo el ordenador.

Otro aspecto interesante de la química teórica y computacional es su capacidad como herramienta predictiva. Gracias a los modernos programas de cálculo teórico y análisis gráfico que existen actualmente, se puede “experimentar” con sustancias que todavía no han sido sintetizadas, o cuya

identificación o síntesis es muy compleja, como determinados productos e intermedios de reacción. Esto permite orientar a los investigadores experimentales acerca de propiedades moleculares y caminos de reacción más favorables, ahorrando mucho tiempo de trabajo en el laboratorio.

La importancia de esta área de la química ha sido ampliamente reconocida con la concesión en el año 1998 del premio Nobel de química a John Pople y Walter Kohn, los cuales “han realizado contribuciones pioneras desarrollando métodos que pueden ser utilizados para estudios teóricos de las propiedades moleculares y de los procesos químicos en los cuales están involucrados” (tomado de la página web de la Real Academia Sueca de Ciencias: <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1998/press.html>). Concretamente, en palabras del propio Comité, el galardón les fue concedido por los siguientes motivos: “to Walter Kohn for his development of the density-functional theory and to John Pople for his development of computational methods in quantum chemistry”.

#### 4. Aproximación metodológica

En las siguientes secciones se van a introducir los distintos conceptos y técnicas metodológicas empleados en el trabajo de investigación que se describe en la presente memoria. La elección de un método de cálculo es determinante a la hora de obtener unos buenos resultados. Esta elección está fuertemente condicionada a aspectos de tipo físico y químico como son el tamaño y el medio en que se encuentran los compuestos a estudiar, la naturaleza de dichos compuestos (moléculas en estado fundamental o en estado excitado, moléculas neutras o iónicas, moléculas de tipo capa cerrada o de tipo radicalario, etc.), las propiedades físicas y químicas que se desean determinar, y también está condicionada a aspectos prácticos de tipo computacional, como son las máquinas de cálculo disponibles, y la viabilidad de los estudios a realizar.

Así pues, el conocimiento de las distintas metodologías desarrolladas por la química cuántica, y su capacidad para ser aplicadas de forma práctica al estudio computacional de sistemas químicos con unas determinadas características, representa la clave para que los resultados obtenidos y las conclusiones que se pueden derivar de un trabajo basado en la química cuántica y computacional sean más o menos correctos o completos.

##### 4.1. Introducción

En 1926, el físico austriaco Erwin Schrödinger propuso una ecuación para definir la función de ondas  $\Phi$  de cualquier sistema. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, no relativista, se puede expresar como:

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

En dicha ecuación,  $\hat{H}$  representa el operador Hamiltoniano asociado a la energía de un sistema de núcleos y electrones,  $E$  representa la energía del sistema, y  $\Phi$  corresponde a la función de onda que representa el estado del sistema.

En unidades atómicas, el Hamiltoniano para un sistema de  $N$  electrones y  $M$  núcleos descrito por los vectores de posición  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{R}_A$ , respectivamente, viene dado por la expresión:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

siendo  $\nabla^2$  los operadores Laplacianos asociados a los electrones o a los núcleos,  $M_A$  la masa del núcleo relativa al electrón, y  $Z_A$  el número atómico del núcleo correspondiente. En esta ecuación, el primer término está asociado a la energía cinética de los electrones, el segundo término está asociado a la energía cinética de los núcleos, el tercero corresponde a la atracción electrostática entre electrones y núcleos, el cuarto corresponde a la repulsión interelectrónica, y el último está asociado a la repulsión internuclear.

La ecuación de Schrödinger sólo tiene solución exacta para sistemas de dos partículas, por lo que es necesario el uso de aproximaciones para sistemas mayores.

En primer lugar se va a considerar la aproximación de Born-Oppenheimer<sup>35</sup>, clave en química cuántica. Dado que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, se mueven de forma mucho más lenta. Por tanto, se puede considerar que los electrones en una molécula se mueven en un campo de núcleos fijos, mientras los núcleos ven el promedio del movimiento de los electrones.

Esto permite separar el operador Hamiltoniano en dos operadores, uno que afecta a los electrones y otro que afecta a los núcleos:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nu}$$

El tercer término en la expresión del operador Hamiltoniano, el cual representa la atracción entre electrones y núcleos, se atribuye al  $\hat{H}_{el}$ . De este modo, la solución a la ecuación de Schrödinger que implica al Hamiltoniano electrónico,

$$\hat{H}_{el}\Phi_{el} = E_{el}\Phi_{el}$$

es la función de onda electrónica  $\Phi_{el}$ , la cual depende explícitamente de las coordenadas electrónicas, y paraméricamente de las coordenadas nucleares, al igual que la energía electrónica  $E_{el}$ . Así pues, para cada conformación de los núcleos,  $\Phi_{el}$  es una función diferente de las coordenadas electrónicas.

Por tanto, la energía total para una conformación de los núcleos dada se puede expresar como:

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

En cualquier caso, la ecuación de Schrödinger electrónica continúa sin poder resolverse de forma exacta para sistemas que poseen más de un electrón debido al

término de repulsión interelectrónica. La química cuántica trata de desarrollar métodos que resuelvan de la forma más aproximada posible esta ecuación. Estos métodos se suelen clasificar como métodos *ab initio*, en los que se calculan explícitamente todas las integrales necesarias para realizar el cálculo, sin más aproximaciones que las derivadas del nivel de cálculo escogido, y métodos semiempíricos, en los que algunas de las cantidades necesarias para el cálculo (generalmente ciertos conjuntos de integrales de cálculo muy costoso), son aproximadas o estimadas a partir de magnitudes empíricas.

#### 4.2. El método Hartree-Fock<sup>36,37</sup> (HF)

La función de onda más sencilla que puede ser usada para describir el estado fundamental de un sistema con N electrones, y que satisface el principio de antisimetría, corresponde a un determinante de Slater, que se simboliza por:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N)\rangle$$

De acuerdo con el principio variacional, la mejor función de onda es aquella que minimiza la energía electrónica:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

Si se minimiza  $E_0$  respecto al conjunto de espín orbitales, se puede obtener una pseudoecuación de valores propios, llamada ecuación de Hartree-Fock, la cual determina cuáles son los espín orbitales óptimos:

$$\hat{f}_a \chi_a = \varepsilon_a \chi_a$$

donde  $\hat{f}_a$  es un operador monoeléctrico efectivo, llamado operador de Fock,  $\varepsilon_a$  son los correspondientes valores propios, asignables a las energías orbitales, y  $\chi_a$  son las funciones propias del operador de Fock y constituyen su conjunto canónico. Una transformación unitaria de los orbitales permite diagonalizar la matriz de energías.

El operador de Fock tiene la forma:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b^N (\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1))$$

donde  $\hat{h}$  incluye la energía cinética y la atracción electrón-núcleo, y es un operador estrictamente monoeléctrico, y  $\hat{J}$  y  $\hat{K}$  son los operadores de Coulomb e intercambio, respectivamente, y representan el potencial promedio

experimentado por un electrón debido a la presencia de los otros electrones. La esencia de la aproximación HF es reemplazar el complicado problema de  $N$  electrones por un problema en el que la repulsión interelectrónica se trata de forma promediada. Los operadores de Coulomb y de intercambio son operadores monoeléctricos efectivos, es decir, el campo visto por un electrón depende de los espín orbitales de los otros electrones. Así pues, el operador de Fock depende de sus funciones propias, y la expresión  $\hat{f}_a \chi_a = \varepsilon_a \chi_a$  no es lineal y debe ser resuelta de forma iterativa. El procedimiento de resolución de la ecuación de Hartree-Fock se conoce como el método del campo autoconsistente o self-consistent-field method (SCF).

Se parte de un conjunto de espín orbitales de prueba, se construyen los operadores, se resuelve la ecuación de valores propios, y se itera el proceso hasta la convergencia.

Si se realiza un estudio más específico acerca de la forma de los espín orbitales, se puede clasificar el método HF en tres modalidades, según si se adoptan o no restricciones de espín.

- Método HF restringido (RHF, o Restricted Closed-Shell Hartree-Fock). Cada pareja de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  se obliga a que compartan la misma función espacial.
- Método HF no restringido (UHF, o Unrestricted Open-Shell Hartree-Fock). En este caso cada electrón  $\alpha$  y  $\beta$  posee diferente función espacial.
- Método HF restringido de capa abierta<sup>38</sup> (ROSHF, o Restricted Open-Shell Hartree-Fock). Es un caso intermedio en el cual se mantiene la restricción de la función espacial para parejas de electrones  $\alpha$  y  $\beta$ , pero trata de forma no restringida los electrones desapareados.

La desventaja de los métodos no restringidos frente a aquellos en capa cerrada es que las funciones de onda obtenidas no son funciones propias del operador  $\hat{S}^2$ . Esto conduce a una contaminación de espín que conlleva que el valor esperado de  $\hat{S}^2$  para un determinante de Slater no restringido es siempre mayor que el que le debería corresponder. A pesar de esto, se utiliza a menudo la metodología no

restringida como primera aproximación a la función de onda para estados multiplete, debido a que las funciones de onda no restringidas disminuyen la energía variacional.

En el procedimiento intermedio ROSHF las funciones de onda sí son funciones propias del operador  $\hat{S}^2$ , pero la restricción de orbitales ocupados por pares aumenta la energía variacional, de modo que esta metodología no está muy generalizada.

#### 4.2.1. Aproximación de Roothaan: método CLOA

Aunque la aproximación HF representa una gran simplificación de cara a resolver la ecuación de Schrödinger, las ecuaciones resultantes implican la resolución de un sistema íntegro-diferencial bastante complejo, de modo que no es factible para sistemas moleculares. La aproximación de Roothaan<sup>39</sup>, propuesta en 1951, consiste en la introducción de un conjunto de funciones de base de forma que las ecuaciones diferenciales HF se convierten en un conjunto de ecuaciones algebraicas que pueden ser resueltas de modo matricial.

Esta aproximación se conoce con el nombre de aproximación CLOA, o combinación lineal de orbitales atómicos, debido a que los orbitales moleculares se expresan como una combinación lineal de funciones de base  $\{\phi_\mu(r) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ , donde  $\phi_\mu$  representan los orbitales atómicos:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K$$

Si el conjunto de base  $\{\phi_\mu\}$  fuera completo, ésta sería una expansión exacta, pero debido a razones prácticas de tipo computacional esto no puede llevarse a cabo, y se tiene que restringir el conjunto de base a un número finito de funciones. Así, es muy importante escoger una base que proporcione una expansión para los orbitales moleculares  $\{\Psi_i\}$  de modo que se obtengan resultados satisfactorios en los cálculos con un coste computacional razonable.

#### 4.2.2. Generalización del método CLOA en capa abierta. Aproximación de Pople-Nesbet

Obviamente, no todos los sistemas pueden ser descritos en términos de pares de electrones apareados. En situaciones en que una molécula tiene uno o más

electrones desapareados, hay que adaptar el formalismo previo en capa cerrada para una descripción más correcta del sistema. En este caso, se elimina la restricción de que los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  compartan la misma función espacial, de modo que se obtienen las ecuaciones de valores propios espaciales (una vez que se ha integrado sobre el espín):

$$\hat{f}^{\alpha}(1)\Psi_j^{\alpha}(1) = \varepsilon_j^{\alpha}\Psi_j^{\alpha}(1)$$

$$\hat{f}^{\beta}(1)\Psi_j^{\beta}(1) = \varepsilon_j^{\beta}\Psi_j^{\beta}(1)$$

Para resolver estas ecuaciones no restringidas se introduce un conjunto de base de igual forma que se realizó para el caso en capa cerrada. Esto fue hecho por primera vez por Pople y Nesbet<sup>40</sup> en 1954, y conduce a las siguientes dos expansiones de orbitales atómicos:

$$\Psi_i^{\alpha} = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu}^{\alpha} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K$$

$$\Psi_i^{\beta} = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu}^{\beta} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K$$

De igual modo que en el caso de capa cerrada, las ecuaciones diferenciales HF se convierten en un conjunto de ecuaciones algebraicas que pueden ser resueltas de una forma sencilla de modo matricial.

### 4.2.3. Conjuntos de bases

Dada la imposibilidad de utilizar un conjunto infinito de funciones de base, en la práctica se emplean conjuntos finitos, caracterizados por el tipo de funciones escogidas y su número. Principalmente se emplean dos tipos de funciones de base:

- Funciones de tipo Slater (STO, o Slater Type Orbitals). Se pueden representar de forma general como:  $\phi^{SF} = Ne^{-\alpha r}$ , donde  $N$  es la constante de normalización,  $\alpha$  es el exponente del orbital de Slater, y  $r$  es el módulo del vector de posición del electrón.
- Funciones de tipo Gaussian (GTO, o Gaussian Type Orbitals). Se representan de forma general como:  $\phi^{GF} = Ke^{-\zeta r^2}$ , donde  $K$  es la constante de normalización,  $\zeta$  es el exponente del orbital de Gaussian, y  $r$  el módulo del vector de posición del electrón.

La principal diferencia entre las dos funciones radica en el término exponencial. Para  $r = 0$ , la función de Slater tiene una pendiente finita, mientras que la gaussiana tiene pendiente cero. Para valores muy altos de  $r$ , la función gaussiana decae mucho más rápidamente que la función de Slater.

Las funciones de Slater describen mejor los orbitales que las funciones gaussianas. Sin embargo, las funciones gaussianas se utilizan mucho más extensamente debido a que son mucho más fáciles de integrar. Tienen la propiedad de que el producto de dos de ellas es otra función gaussiana centrada entre las dos anteriores, lo que simplifica en gran manera los cálculos de las integrales electrónicas. Para solventar el problema de la descripción de los orbitales moleculares se emplean las llamadas funciones gaussianas contraídas (CGF, o Contracted Gaussian Functions), que consisten en combinaciones lineales fijas, o contracciones, de funciones gaussianas primitivas  $\phi^{GF}$ , de forma que se aproximen lo máximo posible a los orbitales moleculares.

En cuanto al número de funciones de base, también se puede realizar una clasificación, según la complejidad del conjunto escogido:

- Un conjunto en base mínima es aquel en que la base está formada tomando, para cada átomo en una molécula, todos los orbitales atómicos que describen la estructura de ese átomo aislado, hasta la capa de valencia. Una de las bases más empleadas de este tipo es la STO-3G, donde una combinación lineal de 3 funciones gaussianas primitivas se ajusta a una función de tipo Slater.

Los conjuntos de base mínima no proporcionan resultados cuantitativos muy precisos. Una forma de mejorar los resultados consiste en utilizar conjuntos de base que utilicen más de una función para representar los orbitales de las capas ocupadas:

- Los conjuntos de base Doble  $\zeta$  (DZ), Triple  $\zeta$  (TZ),..., N-tuple  $\zeta$  (NZ) suponen el empleo de dos, tres,..., o N funciones de base, respectivamente, por cada función de base del conjunto mínimo.
- En los conjuntos de base de valencia desdoblada (split valence), cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones de base (DZ,

TZ,..., NZ), mientras que, para no hacer demasiado costosos los cálculos, cada orbital interno está constituido por una única función gaussiana contraída. Por ejemplo, la base 4-31G implica que cada orbital interno está descrito por una función gaussiana contraída la cual es combinación lineal de 4 gaussianas primitivas, y cada orbital atómico de valencia está formado por la combinación de 2 funciones gaussianas, una de ellas resultado de la contracción de 3 gaussianas primitivas, y la otra correspondiente a una gaussiana primitiva libre.

Otra opción para mejorar la descripción de la base consiste en utilizar funciones con un número cuántico de momento angular mayor al de los orbitales de valencia (conjuntos de base polarizada).

- Los conjuntos de funciones de base polarizada contienen funciones con un momento angular mayor del requerido para la descripción del átomo, aumentando de esta forma la flexibilidad en la parte angular de la función de onda. Como ejemplo se tiene la base 6-31G\*, una de las más empleadas en los cálculos realizados en la presente Tesis Doctoral. En este conjunto de base se añaden funciones de tipo *d* sobre los átomos de la primera fila Li-F. En la base 6-31G\*\*, además de esto, también se añaden funciones de tipo *p* para el H.
- Existen conjuntos de base que incluyen funciones difusas. Son funciones de tipo *s* y *p* cuya extensión espacial es mucho mayor que las que participan en mayor medida en la descripción de los orbitales de valencia. Permiten ocupar a los electrones una región del espacio mayor. Son importantes en sistemas como moléculas con pares solitarios, aniones, o estados excitados. Por ejemplo, la base 6-31+G\* añade funciones difusas sobre los átomos pesados.

Dunning y colaboradores<sup>41</sup> han desarrollado otro tipo de funciones de base destinadas a cálculos que incluyen correlación electrónica, como las bases cc-pVDZ y cc-pVTZ. Si se añaden funciones difusas polarizadas y no polarizadas se obtienen las series aumentadas aug-cc-pVDZ, adecuadas para cálculos de correlación en aniones y especies con enlaces de hidrógeno<sup>41b</sup>.

Otro tipo de funciones de base especialmente diseñadas para su utilización en los métodos que incluyen correlación son las bases de orbitales naturales atómicos (ANOs, o Atomic Natural Orbitals), diseñadas por Almlöf y Taylor<sup>42,43</sup>.

### 4.3. Energía de correlación. Métodos ‘post Hartree-Fock’

Debido a la repulsión electrónica, el movimiento de los electrones está correlacionado. Un determinante de Slater incorpora un cierto grado de esta correlación. La probabilidad de encontrar dos electrones con espín paralelo en el mismo punto del espacio es cero (se dice que existe un hueco de Fermi alrededor de cada electrón). Sin embargo, hay una probabilidad finita de encontrar dos electrones con espín opuesto en el mismo punto del espacio (se habla entonces de ausencia del hueco de Coulomb). Existe pues una necesidad de ir más allá de la representación monodeterminantal de la función de onda.

Se suele distinguir entre correlación dinámica y correlación no dinámica, estática o también llamada cuasi-degenerada<sup>44</sup>, según el motivo por el cual es necesario introducir más de un determinante de Slater para describir a un sistema de forma más correcta. La correlación dinámica viene determinada por la necesidad de describir el movimiento correlacionado de los electrones inducido por su repulsión mutua instantánea. En el límite de disociación molecular, por el contrario, la necesidad de ir más allá de la representación monodeterminantal viene determinada por la degeneración de las configuraciones electrónicas, de forma que interaccionan en gran medida entre ellas y no pueden ser tratadas de forma aislada. Esto también ocurre en sistemas que poseen configuraciones degeneradas o con energía muy próxima entre sí, como sucede en la molécula de ozono.

En regiones intermedias, la inclusión de más de un determinante sirve al doble propósito de incluir los efectos de la repulsión de Coulomb y la cuasi-degeneración de las configuraciones.

El método HF es insuficiente para describir correctamente muchos sistemas, debido a que los electrones se mueven en un campo promedio que no permite la correlación de sus movimientos. Para corregir esto, es necesario incluir la correlación electrónica.

Se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta no relativista en la base considerada y la energía Hartree-Fock:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_0$$

Los denominados métodos ‘post Hartree-Fock’ tratan de recuperar la mayor cantidad posible de este valor. Según su naturaleza, se clasifican en varias categorías. A continuación se expondrán brevemente las bases de aquellos empleados en este proyecto de Tesis.

#### 4.4. Interacción de configuraciones

El método de interacción de configuraciones<sup>45</sup> (CI, o Configuration Interaction) es un método de carácter variacional, en el cual se representa la función de onda exacta como una combinación lineal de determinantes que incluye al estado fundamental, y a todos los determinantes que representan todas las excitaciones de los electrones desde orbitales ocupados o de hueco (a,b,c,...) a orbitales virtuales o de partícula (r,s,t,...). Esta expansión de determinantes se puede expresar como:

$$\Phi_0 = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots$$

Esta es la forma de la función CI completa, (FCI, o Full Configuration Interaction). Desafortunadamente, incluso para moléculas pequeñas, el número de determinantes que deben ser incluidos en un cálculo FCI es extremadamente grande. Así pues, en la práctica, se debe truncar la expansión de la función de onda FCI y se emplea sólo una pequeña fracción de todos los posibles determinantes. Un procedimiento sistemático consiste en considerar aquellas configuraciones que difieren de la función de onda HF del estado fundamental en no más de un número determinado de espín orbitales.

De este modo se obtienen métodos como el SDCI (Singly and Doubly Excited CI), o interacción de configuraciones incluyendo las mono- y di-excitaciones.

El problema de los métodos CI truncados es que no son consistentes con el tamaño (size-consistent). Esta propiedad consiste en que la energía de dos sistemas no interactivos sea equivalente a la suma de las energías individuales de los sistemas. El caso más claro es cualquier proceso de disociación  $AB \rightarrow A + B$ . Esto quiere decir que la energía de un sistema A-B donde A y B se encuentran en el límite en que no interaccionan (a distancia infinita), no es igual a la suma de las energías de A y de B por separado. Una definición más general es la extensividad

con el tamaño, que consiste en que el tratamiento conjunto de un número de subsistemas no interactivos de cualquier tamaño debe producir el mismo resultado en energía que la suma de energías de los subsistemas tratados por separado. Es decir, debe de haber una relación de proporcionalidad correcta con el número de partículas.

Para corregir el problema de la consistencia con el tamaño se han desarrollado varios métodos<sup>46</sup>. El más sencillo de ellos consiste en la corrección de Davidson, que está basada en criterios perturbativos y que se añade a posteriori, una vez calculada la energía. La expresión de esta corrección es muy simple por lo que es muy usada:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{corr}}^{\text{SDCI}} + \Delta E_{\text{Davidson}}, \text{ con } \Delta E_{\text{Davidson}} = (1 - c_0^2) E_{\text{corr}}^{\text{SDCI}}$$

donde  $c_0$  es el coeficiente de  $\Psi_0$  en la  $\Phi^{\text{SDCI}}$  normalizada.

Otra alternativa es la llamada Quadratic CI, introducida por Pople<sup>47</sup> en 1987: consiste en incluir términos cuadráticos mediante productos de coeficientes de mono- y di-excitaciones. Está más cerca de un tratamiento coupled-cluster, pero con la inclusión de algunos términos menos. Concretamente, los métodos QCISD y QCISD(T), el cual representa la inclusión de las tri-excitaciones de un modo perturbativo, han sido los más empleados para realizar cálculos de alta precisión sobre cálculos *ab initio* previos en la presente Tesis Doctoral.

#### 4.5. Teoría de perturbaciones

La teoría de perturbaciones (PT, o Perturbation Theory) es un procedimiento alternativo para incluir la energía de correlación. Es un método no variacional, de modo que no conocemos el signo del error cometido para el cálculo de la energía, pero por el contrario, es un método consistente con el tamaño, para cada orden de perturbación.

En esta aproximación, el Hamiltoniano total del sistema se divide en dos partes: un Hamiltoniano de orden cero,  $\hat{H}_0$ , que representa el sistema sin perturbar y del cual conocemos los valores propios y las funciones propias, y una perturbación  $\hat{V}$ , que es pequeña frente a  $\hat{H}_0$ .

De esta forma, se expresa la ecuación de valores propios general como:

$$\hat{H}|\Phi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V})|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i|\Phi_i\rangle$$

donde las funciones y valores propios de  $\hat{H}_0$  son conocidos,

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle$$

Para mejorar las funciones propias y valores propios de  $\hat{H}_0$  de forma que sean más próximas a aquellos valores del Hamiltoniano total  $\hat{H}$ , se introduce un parámetro  $\lambda$  en la perturbación del sistema:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$ , y se expanden las funciones propias y valores propios exactos como series de Taylor en función del parámetro  $\lambda$ :

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots$$

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$

El valor  $E_i^{(n)}$  se conoce como la energía de orden n. Combinando las expresiones anteriores y haciendo uso de la normalización intermedia, se obtiene una expresión para la energía de segundo orden:

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

Como el objetivo del método de perturbaciones es incluir de alguna forma la energía de correlación que no contempla el método HF, un tratamiento adecuado es escoger el Hamiltoniano HF como Hamiltoniano de orden cero,  $\hat{H}_0$ . Esto fue propuesto ya en 1934 por C. Møller y M. S. Plesset<sup>48</sup>, y a la teoría resultante se le conoce como Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT, o Møller-Plesset Perturbation Theory).

En este caso tendríamos:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}(i) = \sum_i [\hat{h}(i) + \hat{v}^{HF}(i)], \text{ y } \hat{V} = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i \hat{v}^{HF}(i)$$

Operando del mismo modo que en el caso general, se puede ver que la energía HF es la suma de las energías de orden cero y de primer orden, de modo que la primera corrección a la energía HF se produce en el segundo orden de perturbación.

Así, se puede expresar la energía de segundo orden como:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

De esta expresión se desprende que, si se da el caso en que hay degeneración entre orbitales ocupados y virtuales, el resultado para la energía no es bueno, pues  $E_0^{(2)} \rightarrow \infty$ . Lo mismo sucede cuando el sistema requiere un tratamiento multirreferencial. En este caso, una solución es construir un Hamiltoniano efectivo hasta el orden de perturbación deseado.

Los resultados obtenidos al aplicar el tratamiento de Møller y Plesset se conocen como series  $MP_n$ , según el orden  $n$  en el que se termine la serie. El método MP2 es el más sencillo de toda la serie, ya que la energía MP1 se incluye en la energía HF. Este método ha sido usado ampliamente en el transcurso de la presente Tesis Doctoral, como resultado de partida para la obtención de la energía molecular, y como resultado para la obtención de las geometrías de los compuestos optimizados.

#### 4.6. La aproximación Coupled Cluster (CC)

Esta teoría fue formulada en los años 60 por J. Čížek y J. Paldus<sup>49-52</sup>. La forma de la función de onda, que deja de ser una expansión lineal para tomar una forma exponencial, asegura una correcta separabilidad de los fragmentos y una correcta N-dependencia (size-consistency). Por el contrario, esta metodología no es variacional, por lo que es posible obtener más del 100% de la energía de correlación exacta.

En la teoría CC, la función de onda se postula como:  $\Phi = e^{\hat{T}} \Psi_0$ , donde  $\Psi_0$  representa la función de onda HF del estado fundamental,  $\Phi$  es la función de onda exacta del estado fundamental, y  $\hat{T}$  es el operador de cluster, que puede expandirse en función de los operadores de excitación:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$$

donde  $\hat{T}_1$  representa la excitación de un electrón,  $\hat{T}_2$  representa la excitación de dos electrones, y así sucesivamente.

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r a_r^+ a_a \quad , \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{a,b \\ r,s}} t_{ab}^{rs} a_r^+ a_s^+ a_b a_a$$

En estas expresiones,  $t_a^r, t_{ab}^{rs}, \dots$ , son las llamadas amplitudes de cluster.

Expandiendo la exponencial en serie de Taylor se obtiene:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots$$

El procedimiento CC se puede visualizar como la representación de la función de onda exacta como combinación lineal de determinantes de Slater que incluyen  $\Psi_0$  y todas las posibles excitaciones de los electrones desde orbitales ocupados a los virtuales.

Con objeto de obtener una aproximación práctica desde el punto de vista computacional es necesario truncar el operador de cluster  $\hat{T}$ . El primer nivel de aproximación consiste en truncar la expansión de  $\hat{T}$  hasta el operador de excitación de segundo orden:  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ . Esto da lugar al método de clusters acoplados simples y dobles (CCSD, o Coupled Cluster Single and Double). El método CCSDT, el cual incluye las tri-excitaciones, proporciona resultados muy precisos para las energías de correlación, pero exige un gran coste computacional. Así, se ha desarrollado el método CCSD(T), en el que el efecto de las tri-excitaciones se incluye de forma aproximada<sup>53</sup>, de modo que se hace computacionalmente asequible.

Para determinar la importancia de la correlación no dinámica, y por tanto el carácter multirreferencial de un sistema químico, Lee, Taylor, y col.<sup>54,55</sup> desarrollaron el diagnóstico llamado  $T_1$ , que se define como:

$$T_1 = \frac{\|t_1\|}{\sqrt{N}}$$

donde  $\|t_1\|$  es la norma del vector de las amplitudes correspondientes a las mono-excitaciones, y N es el número de electrones correlacionados del sistema dentro del tratamiento CCSD. Así, valores por encima de 0.02 indicarían la importancia creciente de la correlación no dinámica, y la necesidad de incluir más de una configuración en la función de onda de referencia.

Para sistemas en capa abierta, Jayatilaka y Lee<sup>56</sup> sugirieron un diagnóstico  $T_1$  modificado para funciones de referencia UHF, cuyo límite sería superior incluso a 0.04. De hecho, Rienstra-Kiracofe y colaboradores<sup>57</sup> encuentran valores de hasta 0.045 como aceptables para estos sistemas.

La metodología Coupled-Cluster se ha empleado en la presente Tesis Doctoral en el estudio de la reacción entre la molécula  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  y el  $\text{O}_2$ ; concretamente en

la localización del primer estado de transición, correspondiente a la adición de oxígeno al radical.

#### 4.7. Métodos multiconfiguracionales

Los métodos post-HF tratados hasta el momento se incluyen dentro de la categoría de métodos monoconfiguracionales. Están basados en una única función de referencia HF como función de orden cero de partida. Dado que el estado fundamental de un gran número de moléculas en la geometría de equilibrio y en sus cercanías queda bien descrito cualitativamente mediante una sola configuración electrónica (bien sea capa cerrada o capa abierta), los tratamientos post-HF descritos anteriormente suelen proporcionar resultados satisfactorios. Sin embargo, en el caso de estados electrónicos excitados, cuya descripción requiere de varias configuraciones, en el caso de estados electrónicos fundamentales para moléculas con conformaciones alejadas de su geometría de equilibrio, como pueden ser los estados de transición en reacciones químicas, o bien en el caso de los metales de transición (los cuales tienen niveles de energía muy próximos y electrones desapareados), una única función de referencia HF no suele constituir un buen punto de partida.

Una forma de contemplar la naturaleza multiconfiguracional de la estructura electrónica es mediante la aproximación MCSCF, o Multiconfigurational Self-Consistent Field, en la que se incluyen varias configuraciones en el proceso SCF, llevándose a cabo la determinación variacional óptima tanto de los coeficientes de la expansión de configuraciones como de los orbitales implicados en las mismas. En el caso de una sola configuración, el proceso MCSCF sería equivalente al modelo HF.

Uno de los métodos MCSCF más comúnmente empleados en la actualidad es el denominado CASSCF<sup>58-60</sup> (Complete Active Space SCF). En este método, los orbitales se clasifican en tres tipos, dependiendo del papel que juegan en la construcción de la función de onda multielectrónica: orbitales inactivos, activos, y secundarios o virtuales. Los orbitales inactivos y activos están ocupados en la función de onda, mientras que los orbitales virtuales constituyen el resto del espacio orbital. En todas las configuraciones que se usan en la función CASSCF, los orbitales inactivos están doblemente ocupados. El resto de los electrones (llamados electrones activos), se distribuyen en el conjunto de orbitales activos.

La función de onda CASSCF se forma mediante una combinación lineal de todas las configuraciones posibles que se pueden construir entre los orbitales activos y los electrones activos, consistentes con la simetría espacial y de espín requerida. Es la elección de este espacio activo el punto determinante en la obtención de unos resultados precisos.

Una extensión posterior del método CASSCF es el denominado RASSCF<sup>61-63</sup> (Restricted Active Space SCF). En este tipo de cálculos el espacio orbital activo se subdivide en tres subespacios: RAS1, con un límite superior en el número de huecos permitido en cada configuración; RAS2, el cual no tiene restricciones en cuanto a la ocupación; y RAS3, con un límite superior en el número de electrones permitido en cada configuración. La aproximación RASSCF se ha empleado en la realización de esta Tesis Doctoral, al igual que los métodos CC, en el estudio de la reacción entre el radical  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  y el  $\text{O}_2$ .

La inclusión de varias configuraciones en el proceso SCF es un método muy bueno para el tratamiento de la correlación no dinámica. Los efectos restantes de la correlación electrónica se tratan mediante aproximaciones multirreferenciales MRCI, MRCC, o MCPT<sup>64-68</sup>. La aproximación CASSCF/MRCI suele ser costosa, y a menudo impracticable, ya que una selección satisfactoria de las configuraciones de referencia conlleva el uso de grandes recursos de computación. Los métodos MRCC también tienen una implementación compleja, y su uso está lejos de poder ser considerado como rutinario. Por el contrario, la teoría de perturbaciones a segundo orden con una función de referencia multiconfiguracional CASSCF, es decir, la aproximación CASSCF/CASPT2, se ha mostrado como una alternativa viable, con una relación calidad/coste de los resultados ventajosa.

#### **4.8. Teoría del funcional de la densidad**

La teoría del funcional de la densidad (DFT, o Density Functional Theory) representa una forma alternativa a la de los métodos *ab initio* convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. De acuerdo con la DFT, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica, y de hecho el uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía constituye la base fundamental de la

DFT. Por desgracia, la fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida, y es necesario recurrir a expresiones aproximadas. El principal inconveniente de estos métodos se encuentra en el hecho de que para sistemas en que DFT da resultados erróneos no hay forma sistemática de mejorarlos. Aún así, los métodos basados en la DFT se han popularizado en los últimos años para el cálculo de sistemas de cierto tamaño, y en especial para los complejos de metales de transición, a partir de la introducción de funcionales de correlación-intercambio que proporcionan resultados de calidad comparable o superior a la que ofrece el método MP2, con un coste computacional más reducido.

#### 4.8.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

El primer teorema de Hohenberg y Kohn<sup>69</sup>, que supone el nacimiento de la DFT, se enuncia:

- Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.

Para los casos en que el teorema es válido se tiene, para la energía electrónica:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho]$$

donde,  $E_v[\rho]$  representa la energía electrónica como un funcional de la densidad,  $\rho(\vec{r})$  es la densidad electrónica,  $v(\vec{r})$  es el potencial externo (electrón-núcleo), y  $F_{HK}[\rho]$  es un funcional que engloba a los términos de energía cinética de los electrones  $T[\rho]$  y los términos de interacción electrón-electrón  $V_{ee}[\rho]$ .

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn proporciona el principio variacional para  $E[\rho]$ . Se puede enunciar de la siguiente forma:

- La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

Con la formulación de Levy restringida<sup>70</sup> se pueden extender los teoremas de Hohenberg y Kohn a estados fundamentales degenerados. La extensión a estados excitados fue realizada por Parr en 1989<sup>71</sup>.

#### 4.8.2. El método de Kohn y Sham

De la minimización del funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica se obtiene la ecuación fundamental de la teoría del funcional de la densidad:

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_n(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

Esta ecuación da la fórmula para minimizar la energía y determinar así la densidad del estado fundamental. El problema que presenta es que no se conoce con exactitud la expresión que relaciona  $F_{HK}$  con la densidad. En 1965, Kohn y Sham<sup>72</sup> propusieron un método para calcular la energía a partir de la densidad electrónica, similar al método del campo autoconsistente (SCF). En él se debe resolver la ecuación de valores propios:

$$\hat{h}_{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i$$

en la cual se tiene,

$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}), \text{ donde el potencial efectivo } v_{eff}(\vec{r}) \text{ se representa como:}$$

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_n(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{XC}(\vec{r})$$

En esta última expresión, el primer término corresponde al potencial de interacción núcleo-electrón, el segundo término viene derivado de la repulsión coulombiana, mientras que el tercero representa el potencial de correlación-intercambio.

Los orbitales  $\chi_i$  son los llamados orbitales Kohn-Sham, y permiten el cálculo de la densidad electrónica a partir de:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\chi_i(\vec{r})|^2$$

Al igual que en el método HF, en el procedimiento de resolución se parte de un conjunto de orbitales moleculares de prueba,  $\{\chi_i(\vec{r})\}$ , con los que se determina la densidad electrónica, mediante la expresión anterior. Esta densidad a su vez

sirve para poder obtener  $v_{eff}(\vec{r})$ , y solucionar a continuación la ecuación de valores propios. Este proceso debe repetirse hasta llegar a la convergencia. En la práctica, la resolución algebraica de las ecuaciones de Kohn-Sham se realiza utilizando la aproximación CLOA.

#### 4.8.3. Aproximaciones al potencial de correlación-intercambio

En la expresión anterior del potencial efectivo  $v_{eff}(\vec{r})$ , todo es conocido excepto el potencial de correlación-intercambio  $v_{xc}(\vec{r})$ . Para poner en práctica la teoría del DFT se necesitan buenas aproximaciones a este potencial.

En las aproximaciones de la densidad local (LDA, o Local Density Approach) se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto. Se tratan separadamente las contribuciones a la correlación y al intercambio, utilizando una serie de modelos físicos y matemáticos<sup>73,74</sup>. Como ejemplos de funcionales LDA se tienen el VWN y el PW92. Esta aproximación funciona muy bien en sistemas en los que la densidad se mantiene aproximadamente constante. Sin embargo, no son adecuados para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones termoquímicas fiables. Su principal fuente de error se encuentra en la energía de intercambio que suele estar subestimada en un 10-15% aproximadamente.

Las correcciones de gradiente generalizado a la energía de correlación-intercambio (GGA, o Generalized Gradient Approach) consisten en introducir gradientes de la densidad en la descripción de los efectos de correlación-intercambio. De esta forma se tiene en cuenta el valor de la densidad en cada punto y cómo varía esta densidad alrededor de cada punto. Una de las aproximaciones de este tipo es la corrección de Becke a la energía de intercambio<sup>75</sup>, la cual añade un término de corrección a las expresiones LDA. Para la parte de correlación quizás las correcciones de gradiente generalizado más empleadas son las de Perdew<sup>76</sup> y las de Lee, Yang, y Parr<sup>77</sup>. Ejemplos de estos métodos son los funcionales SVWN, PWP, y BLYP. Con las correcciones GGA se mejoran las geometrías, las frecuencias y las densidades de carga LDA. Se obtienen errores promedio de 6 kcal mol<sup>-1</sup> en tests termoquímicos y funcionan

razonablemente bien para sistemas con enlaces por puente de hidrógeno, aunque continúan fallando en la descripción de complejos de van der Waals.

La mejora de los potenciales o energías de correlación-intercambio es un campo de investigación muy activo en la actualidad. Los métodos DFT híbridos incluyen parcialmente el intercambio exacto procedente de un cálculo HF. Como ejemplos de estas aproximaciones se tiene el método Half&Half, y los métodos B3LYP y B3PW91.

#### 4.9. Métodos semiempíricos

Los métodos semiempíricos son aquellos en los que algunas de las cantidades necesarias para el cálculo (generalmente ciertos conjuntos de integrales de cálculo muy costoso) son aproximadas o estimadas a partir de magnitudes empíricas, que son usadas como parámetros ajustables del método.

La primera aproximación que incluyen estos métodos es la de core efectivo, en la cual los electrones de valencia experimentan un potencial efectivo debido al núcleo y a los electrones de core. El tipo de aproximaciones que se hacen para las integrales de repulsión bielectrónicas da nombre a los distintos métodos semiempíricos existentes:

- ZDO<sup>78</sup> (Zero Differential Overlap)
- PPP<sup>79,80</sup> (Pariser-Parr-Pople)
- CNDO<sup>81</sup> (Complete Neglect Differential Overlap)
- INDO<sup>82</sup> (Intermediate Neglect Differential Overlap)
- MINDO<sup>83</sup> (Modified Intermediate Neglect Differential Overlap)
- NDDO<sup>84</sup> (Neglect Diatomic Differential Overlap)
- MNDO<sup>85</sup> (Modified Neglect Diatomic Overlap)
- AM1<sup>86</sup> (Austin Model 1)
- PM3<sup>87</sup> (Parametric Method Number 3)

Estos métodos resultan apropiados para: a) el estudio de sistemas muy grandes para los cuales no se pueden utilizar otros métodos mecano-cuánticos, b) la obtención de estructuras de partida previas a una optimización *ab initio* o DFT, c) la caracterización de estados fundamentales de sistemas moleculares para los cuales el método semiempírico está bien parametrizado y bien calibrado, y d) la

obtención de información cualitativa sobre una molécula (orbitales moleculares, cargas atómicas, o modos normales de vibración). Sin embargo, se encuentran limitados por las aproximaciones del método y por la precisión en los datos experimentales de los parámetros.

En este trabajo se ha empleado el método semiempírico AM1 como punto de partida para el estudio de la hipersuperficie de energía potencial del mecanismo de oxidación tanto del isopreno como del  $\alpha$ -pineno por parte del radical OH. Este método ha sido escogido pues incorpora un procedimiento nuevo de optimización respecto al formalismo MNDO, que proporciona mejores mínimos en la hipersuperficie de energía potencial (PEHS, o Potential-Energy HyperSurface). Además, da buenos resultados para reacciones de abstracción de hidrógeno<sup>88</sup>, o para la adición de radicales a enlaces múltiples.



## 5. Herramientas informáticas empleadas

En la aproximación metodológica se han mostrado algunas de las múltiples alternativas que la química cuántica ofrece para la resolución de los problemas de interés químico a los que se enfrenta un profesional del campo de la química teórica. Para que estas metodologías se puedan aplicar de forma práctica es requisito fundamental disponer de unos sistemas informáticos con suficiente capacidad para realizar los complicados cálculos matemáticos que exigen los métodos cuánticos. Asimismo, también es imprescindible disponer de programas informáticos de cálculo y análisis de datos, a través de los cuales el químico teórico pueda extraer la información que necesita.

En este capítulo se va a dar una breve descripción tanto de las características de los ordenadores empleados en los cálculos, como de los programas informáticos más utilizados a lo largo de esta Tesis Doctoral.

### 5.1. Estaciones de trabajo

Los cálculos realizados en la presente Tesis Doctoral han sido posibles gracias a las siguientes máquinas:

- JIFA: es un ordenador SGI Origin-2000 que dispone de 8 procesadores MIPS R10000 a 195 MHz. La memoria RAM total del sistema es de 2.0 GB y el área de disco es de aproximadamente 108 GB. Utiliza la versión 6.5.12 del sistema operativo IRIS.
- HÜCKEL: es un equipo cuya estación de control es un ordenador modelo IBM RS6K 43P Model 140 con un procesador PPC604e a 332 MHz, con 128 MB de memoria RAM y 2 discos de 9 GB. Posee varios nodos de las siguientes características: nodos 1-5, de nombre Spn1, Spn2, Spn3, Spn4 y Spn5 respectivamente, con 4 procesadores Power3 a 375 MHz y dos discos de 9 GB cada uno. Spn1, tiene instalada 3 GB de memoria RAM, Spn2 y Spn4 4 GB, y Spn3 y Spn5 8 GB. Existe un sexto nodo, Spn6, que es un ordenador IBM PSERIES 650, con 8 procesadores Power4 a 1200 MHz, con 16 GB de RAM y 4 discos de 146.8 GB. El sistema operativo empleado es el AIX 5.1.

- BOHR: es un equipo cuya estación de control es un ordenador modelo SGI Altix 350 con 8 procesadores Itanium 2 a 1400 MHz, con 16 GB de memoria RAM y 1 disco de 14 GB como disco de sistema. El sistema operativo que emplea es una versión desarrollada por SGI de Red Hat 7.2, llamada ProPack 2.6 con kernel 2.4.21.
- TIBERIO: es un ordenador Cray-Silicon Graphics Origin 2000 con 64 procesadores (MIPS R12000 a 300 MHz), 16 GB de memoria central y 390 GB en disco. El sistema operativo que emplea es el IRIS 6.5.5.

## 5.2. Programas informáticos

Existen muchos programas de cálculo desarrollados para resolver problemas químicos con la metodología cuántica. De entre ellos, los que se han empleado en el presente trabajo han sido:

- GAUSSIAN 98<sup>89</sup>: Se trata de un conjunto de programas interconectados entre sí que permite realizar una amplia variedad de cálculos. Incluye todos los métodos *ab initio* más comunes, además de una amplia gama de métodos semiempíricos. Es capaz de predecir un gran número de propiedades de moléculas y reacciones en fase gas o acuosa, tales como energías y estructuras moleculares, estados de transición, frecuencias de vibración, espectros IR y Raman, propiedades termoquímicas, energías de reacción y de enlace, afinidades electrónicas y potenciales de ionización, entre otras. Los cálculos pueden realizarse tanto sobre sistemas en su estado fundamental como en cualquier estado excitado. En consecuencia, se trata de una herramienta eficaz capaz de explorar áreas de interés químico como son las superficies de energía potencial y los mecanismos de reacción. Se han empleado las versiones del programa A.7, A.9, y A.11.1.

- MOLCAS 5.0<sup>90</sup>: Es un conjunto de programas químico-cuánticos cuyo objetivo fundamental es el de tratar sistemas con estados altamente degenerados, como ocurre generalmente en estados excitados y estados de transición de algunas reacciones químicas, para los que es necesario utilizar una aproximación de tipo multiconfiguracional. Permite optimizar, con este nivel de cálculo, estructuras moleculares en su estado fundamental, pero también en estados excitados. Permite además la optimización de estados de transición, el cálculo de frecuencias e incluso modelar el efecto del solvente. Se caracteriza por la gran intervención del usuario a lo largo de todo el proceso de cálculo.
- MOPAC 93<sup>91</sup>: Es un paquete informático que se emplea para estudios de tipo semiempírico. Permite obtener orbitales moleculares, el calor de formación, y su derivada para una geometría molecular dada. A partir de estos datos, MOPAC puede calcular el espectro vibracional, datos termodinámicos, efectos isotópicos, y constantes de fuerza para moléculas, radicales, iones, y polímeros. Asimismo, permite la localización de estados de transición para el estudio de reacciones químicas. Está implementado para cálculos de tipo MNDO, MINDO/3, AM1 y PM3.
- MOLDEN<sup>92</sup>: Es un programa de libre disposición que permite representar gráficamente densidades moleculares procedentes de cálculos *ab initio* realizados con programas como GAMESS y GAUSSIAN. Es capaz por tanto de leer toda la información necesaria para ello de los ficheros de salida de estos programas de cálculo. También permite visualizar vibraciones moleculares y vías de reacción, lo que lo hace muy útil a la hora de dilucidar mecanismos de reacción. El programa MOLDEN posee además un editor de la matriz Z que permite construir cualquier tipo de molécula, lo que facilita la laboriosa tarea de búsqueda de estados de transición.



## 6. **Objetivos**

Las reacciones de oxidación del isopreno y los terpenos se han estudiado durante los últimos años desde diversos puntos de vista. En general, se trata de establecer el mecanismo de reacción y cuantificar los productos e intermedios de degradación.

Las técnicas experimentales pueden ser de naturaleza absoluta o relativa, y emplean diversos métodos de trabajo, como pueden ser:

- a) Utilización de reactores de gran volumen. Los reactivos se introducen en cantidades y condiciones similares a las de la troposfera. La mezcla de reacción se muestrea periódicamente, analizando las muestras por diversos métodos: FTIR, CG-masas, absorción de los gases sobre diversos soportes con elución posterior y análisis mediante HPLC, etc. No se suelen reportar datos cinético-formales de las reacciones estudiadas.
- b) Reactores de menor volumen donde las condiciones experimentales están más controladas. Las técnicas de detección en estos sistemas suelen ser LIF, CG con detección por masas o FID, o bien seguimiento de la reacción a través de FTIR. La generación de radicales se suele hacer de forma fotoquímica.
- c) Detección y seguimiento de alguno de los compuestos intermedios radicalarios. Utilizan reactores de flujo y se observa la fluorescencia de alguno de los radicales, inducida con un láser. Especialmente adecuado para seguir la concentración de radicales  $\text{NO}_3$  y OH en función del tiempo.

Estos experimentos aportan información muy valiosa acerca del rendimiento de ciertos productos estables, y sobre constantes cinéticas. Basándose en esto se proponen mecanismos de reacción (cualitativos), los cuales están sujetos a controversias, debido a la complejidad de los intermedios de reacción radicalarios.

Los estudios teóricos pueden ayudar a comprender esta compleja red de reacciones químicas que ocurren en la troposfera, analizando los posibles caminos

de reacción y los intermedios generados, validando así los mecanismos de reacción propuestos según datos experimentales.

El proyecto pretende estudiar un conjunto de reacciones químicas en fase gas que incluyen terpenos de origen natural, por una parte, y compuestos derivados del isopreno, por otra.

Los objetivos concretos de la presente Tesis Doctoral son:

- Estudio de los principales terpenos emitidos a la atmósfera:
  - 1) Validación, mediante cálculos químico-cuánticos, del mecanismo de oxidación del monoterpeno más abundante, el  $\alpha$ -pineno, con el radical hidroxilo, propuesto según resultados experimentales.
  - 2) Análisis de la reacción inicial de oxidación de dos importantes monoterpenos, el  $\beta$ -pineno y el *d*-limoneno, por parte del radical OH. Comparación, dentro de un mismo nivel de cálculo, de los posibles caminos de reacción.
- Estudio del isopreno y compuestos derivados:
  - 3) Aproximación general al mecanismo de la oxidación del isopreno, iniciada por el radical OH.
  - 4) Estudio de la reacción de formación de formaldehído.
  - 5) Análisis conformacional de la reacción de formación de la metilvinilcetona. Estudio de los dos isómeros *cis* y *trans*, y su posible interconversión.
  - 6) Estudio de compuestos C5-hidroxicarbonílicos derivados del isopreno. Análisis de la viabilidad de su formación por reacción de radicales dihidroxialquilo con O<sub>2</sub>.

En los siguientes capítulos se van a analizar los resultados más notables obtenidos en este trabajo de investigación. En primer lugar se analizarán todos los terpenos estudiados (capítulos 7, 8, y 9), comenzando con el mecanismo de

oxidación del  $\alpha$ -pineno, que es la primera tarea que se abordó en el transcurso de esta Tesis Doctoral.

Una vez finalizado el estudio de los terpenos se comentarán los resultados obtenidos para el isopreno y algunos de sus compuestos de oxidación (capítulos 10, 11, 12 y 13).



### III. RESULTADOS

'Ron - are you OK?'

'Where's the dog?'

'Not a dog,' Ron moaned. His teeth were gritted with pain.

'Harry, it's a trap -'

'What -'

*'He's the dog ... he's an Animagus ...'*

Ron was staring over Harry's shoulder. Harry wheeled around. With a snap, the man in the shadows closed the door behind them.

A mass of filthy, matted hair hung to his elbows. If eyes hadn't been shining out of the deep, dark sockets, he might have been a corpse. The waxy skin was stretched so tightly over the bones of his face, it looked like a skull. His yellow teeth were bared in a grin. It was Sirius Black.

*Harry Potter and the Prisoner of Azkaban*

*J. K. Rowling*



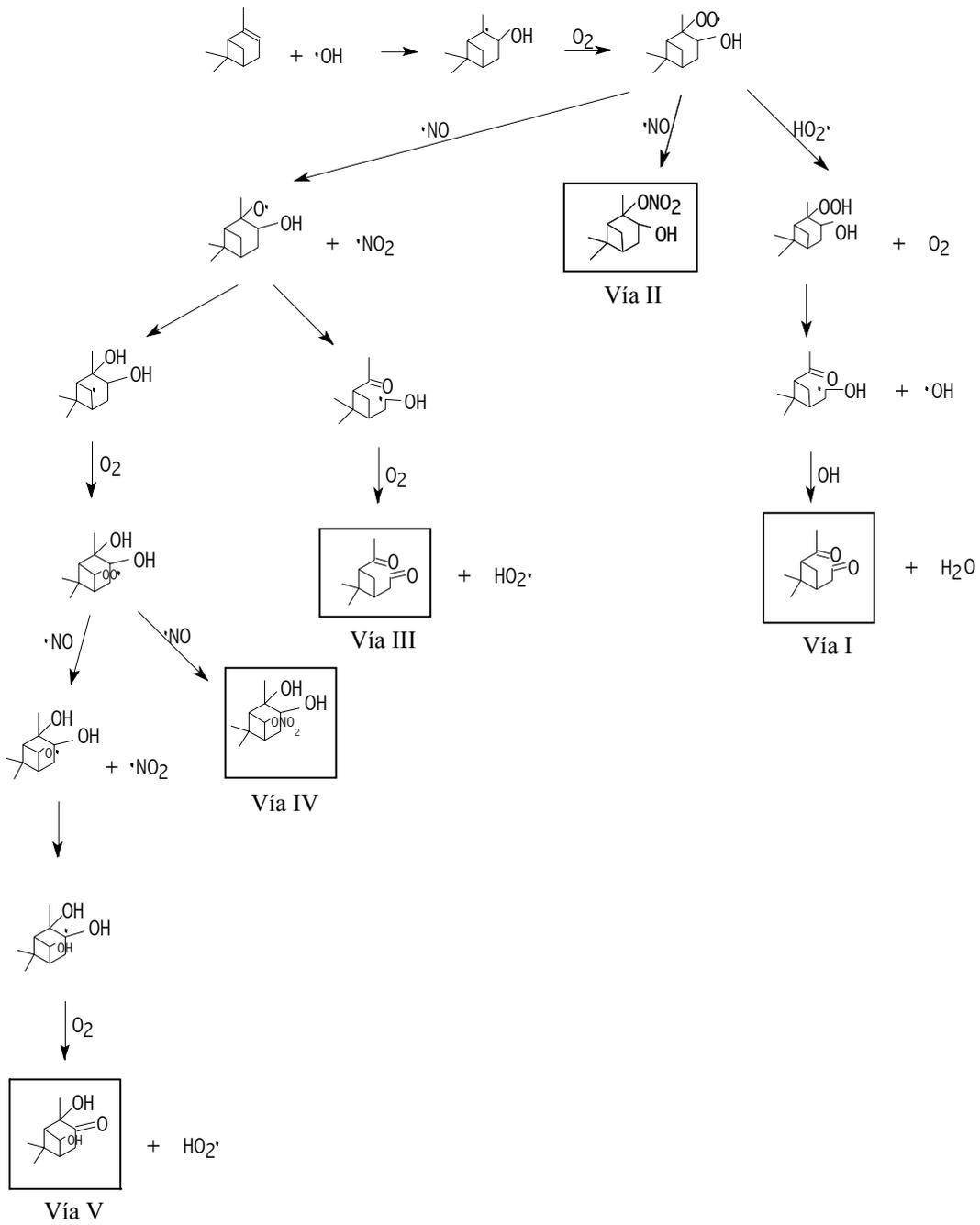
### **7. Estudio del mecanismo de oxidación del $\alpha$ -pineno, iniciado por el radical OH**

Como ya se comentó en la Introducción (sección 2.3), aproximadamente la mitad de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) por parte de la vegetación corresponden al isopreno y a monoterpenos tales como el  $\alpha$ -pineno, el  $\beta$ -pineno, o el limoneno. Las emisiones naturales son más importantes que las antropogénicas. Además de esto, la reactividad de muchos de los VOCs emitidos de forma natural es muy superior a la de los emitidos por fuentes antropogénicas. Así pues, los VOCs biogénicos desempeñan un papel muy importante en la química de la baja troposfera y la capa límite. Su abundancia a escala global hace que ejerzan un control importante sobre las concentraciones de radicales oxidantes como el OH y de otros compuestos orgánicos, incluyendo el gas de efecto invernadero metano<sup>93</sup>.

En este trabajo se ha hecho un estudio energético del primer mecanismo de oxidación del  $\alpha$ -pineno, propuesto por Atkinson y Arey<sup>94</sup> para explicar algunos de los compuestos previamente identificados y cuantificados experimentalmente. Este mecanismo se expone en la figura 7.1.

Además, se ha realizado un estudio detallado de la reacción inicial de ataque del radical OH sobre este importante VOC, comparando el proceso de adición sobre los dos átomos de carbono del doble enlace endocíclico, con el proceso de abstracción de H.

**Figura 7.1.** Mecanismo de oxidación del  $\alpha$ -pino, iniciado por el radical OH. En cajas se representan los productos identificados experimentalmente.



## 7.1. Introducción

Entre los monoterpenos, el  $\alpha$ -pino destaca por ser el más abundante y el que más rápidamente se emite a la atmósfera<sup>95-100</sup>. En la región mediterránea, medidas de campo muestran como, en muchos de los ecosistemas estudiados, las emisiones de monoterpenos sobrepasan en gran medida a las de isopreno<sup>101-104</sup>.

Se han llevado a cabo numerosos estudios en laboratorio sobre la oxidación del  $\alpha$ -pino iniciada por el radical OH<sup>105-110</sup>, empleando métodos como la cromatografía de gases, la espectroscopia FTIR (Fourier-Transformed Infra-Red), o la espectrometría de masas acoplada a sistemas de ionización a presión atmosférica, pero hasta la aparición del trabajo teórico de Peeters y col. en el año 2001<sup>111</sup>, muy pocos estudios concernientes al mecanismo de oxidación habían aparecido en la bibliografía.

Una de las mayores divergencias sobre los productos de degradación observados experimentalmente se refiere a la obtención de pinaldehído (3-acetil-2,2-dimetil-ciclobutil-etanal), el cual ha sido detectado como el producto de oxidación principal. Los porcentajes de obtención varían desde el 6% hasta el 87%, aunque la media de todos ellos se sitúa en torno al 42%<sup>105,106,107,109,112,113</sup>. Estas divergencias se deben principalmente a los diferentes métodos experimentales utilizados. Larsen y col.<sup>112</sup> justifican su bajo porcentaje de obtención por las fuertes condiciones oxidantes de sus experimentos, mientras que los análisis con espectroscopia FTIR tienden a sobreestimar el porcentaje debido a la contribución de otros carbonilos.

A consecuencia de la complejidad de los productos de oxidación del  $\alpha$ -pino, y de las dificultades que entraña su análisis, el estudio de posibles mecanismos de oxidación que indiquen las vías de reacción más probables es muy importante, y puede esclarecer algunas de las dudas que surgen en los procedimientos experimentales.

El objetivo del presente trabajo consiste en validar un mecanismo de oxidación propuesto según datos experimentales, y determinar qué caminos de reacción son más favorables de cara a la obtención de productos identificados en el laboratorio, dentro de un mismo nivel de cálculo.

Los estudios teóricos sobre mecanismos de reacción en fase gaseosa suponen la aceptación de la aproximación de Born-Oppenheimer y de las hipersuperficies

de energía potencial (PEHS) que se derivan de ella. La aplicación a la interpretación de datos cinéticos se hace dentro de la teoría del estado de transición, asociando la energía de activación a la energía relativa de los puntos de silla de la superficie, considerando las energías de punto cero (o nivel vibracional más bajo en energía), tanto de los reactivos como del estado de transición.

Las geometrías de los puntos estacionarios a lo largo del mecanismo de oxidación han sido optimizadas a nivel semiempírico AM1, y partiendo de estos resultados, se han realizado cálculos DFT utilizando el funcional B3LYP con la base 6-31G(d,p). El estudio de estos procesos exige un gran coste computacional, por lo que no se han empleado metodologías de más alto nivel. La utilización del método semiempírico AM1 para realizar una exploración preliminar de la PEHS se basa en la verificación previa realizada por numerosos grupos de investigación de que el número y la naturaleza de los puntos estacionarios de la PEHS obtenidos con el método AM1 y con cálculos *ab initio* son los mismos, con lo que basta reoptimizar éstos a nivel *ab initio*. Además, el uso del funcional B3LYP con las bases 6-31G(d) y 6-31G(d,p) se ha mostrado muy efectivo para el estudio de las barreras de activación de las reacciones de descomposición de los radicales alcóxido generados tras la adición de OH al doble enlace molecular y posterior adición de O<sub>2</sub> y NO<sup>114-117</sup>. El empleo del método B3LYP con bases mayores tiende a subestimar las barreras energéticas<sup>115,116,118</sup>.

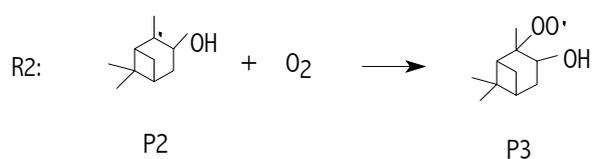
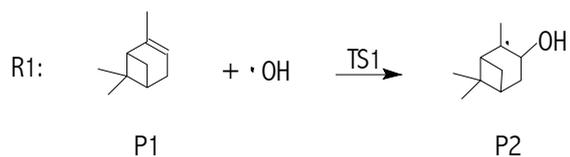
Para el estudio específico de la reacción inicial de ataque del radical OH sobre el  $\alpha$ -pino, se han empleado los métodos de cálculo HF y UMP2, con las bases 6-31G(d,p) y 6-31G, respectivamente, pues el funcional B3LYP es incapaz de obtener estados de transición correspondientes a reacciones de adición de OH a estos alquenos.

## 7.2. Resultados y discusión

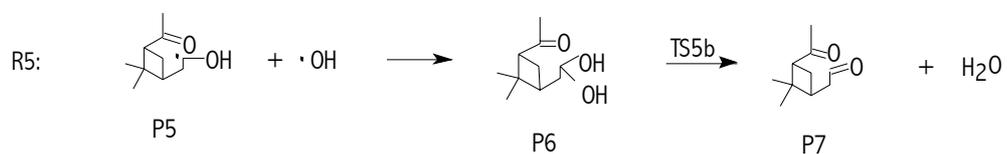
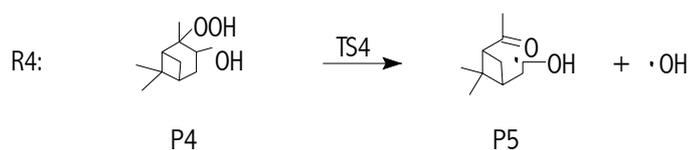
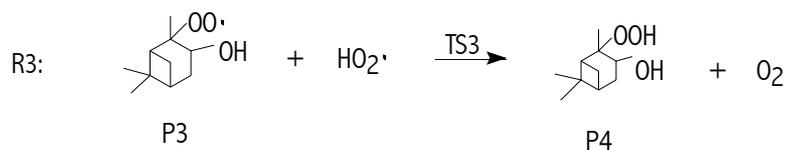
En las secciones siguientes se describe de forma resumida el estudio realizado sobre el  $\alpha$ -pino. Se han analizado las cinco vías de reacción, y los perfiles energéticos indican cuáles son las más favorecidas. Para simplificar el análisis, y no hacer la discusión excesivamente larga, los resultados de los cálculos semiempíricos no se han incluido. Se hará referencia a ellos si es necesaria alguna aclaración.

### 7.2.1. Mecanismo de reacción y puntos estacionarios

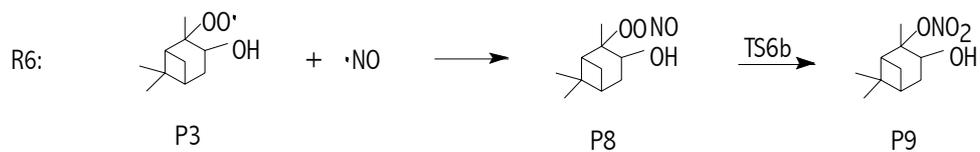
Se han agrupado las reacciones estudiadas según las vías de reacción que dan lugar a los productos observados experimentalmente. Así pues, la nomenclatura utilizada ha sido la siguiente:



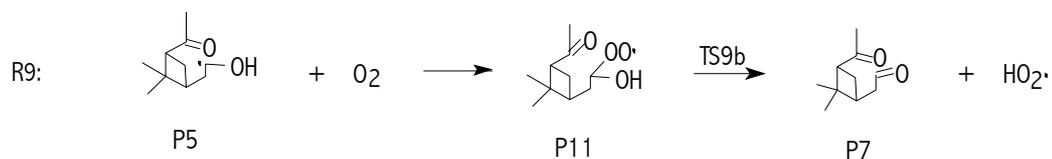
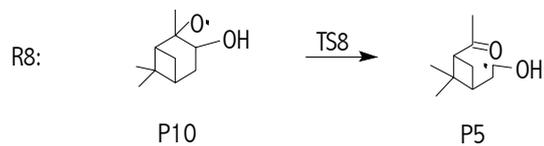
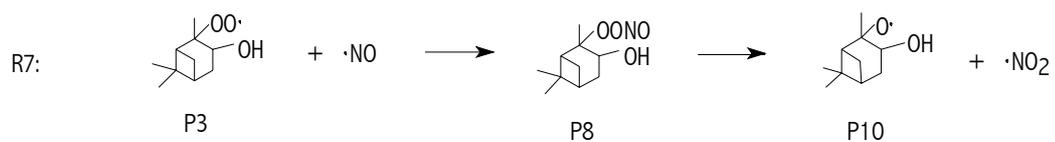
Vía de reacción I:



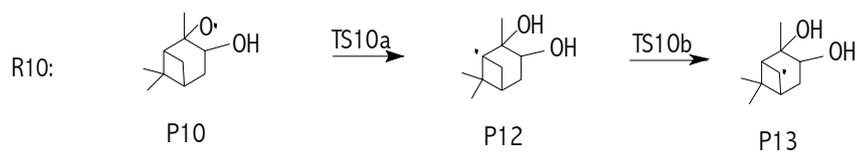
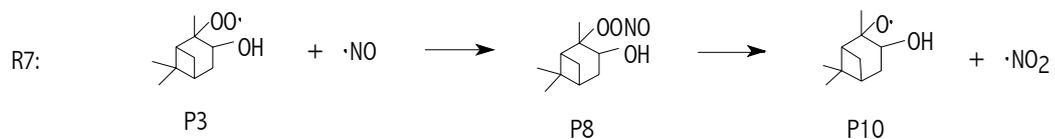
## Vía de reacción II:

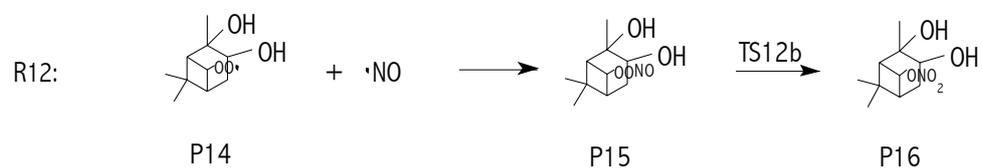
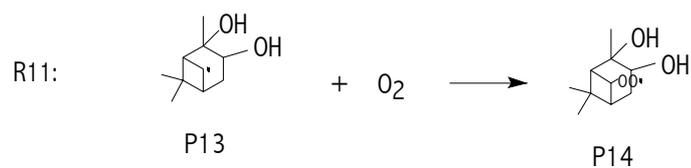


## Vía de reacción III:

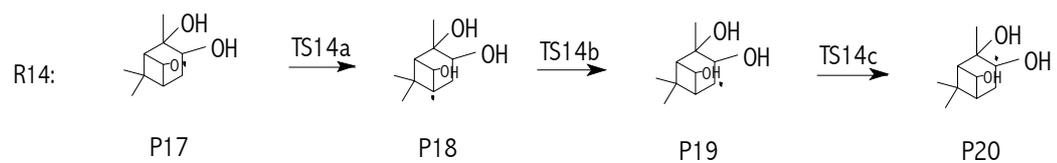
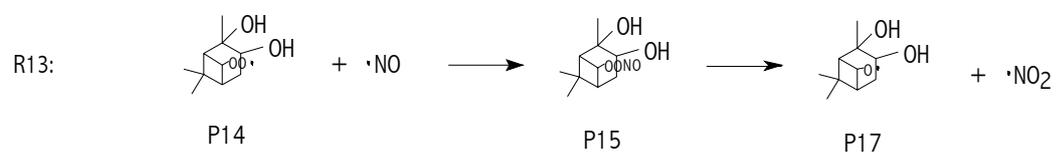
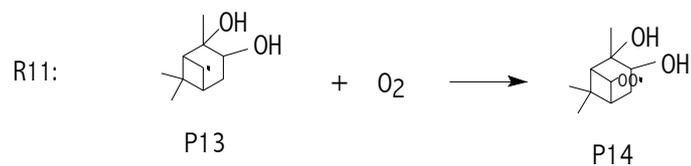
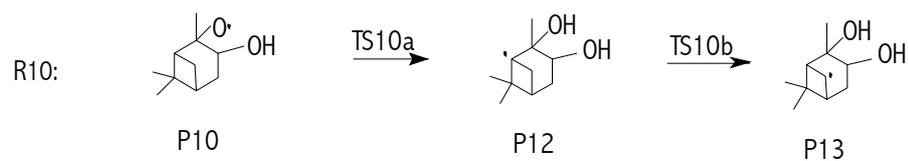
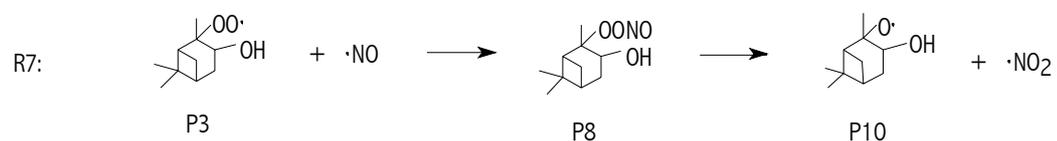


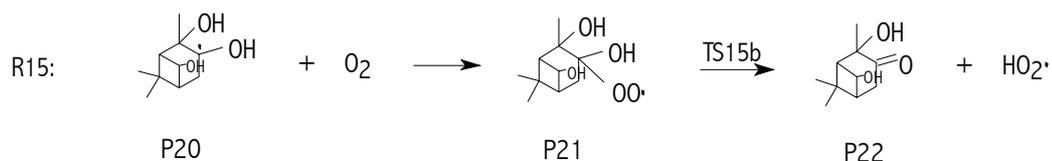
## Vía de reacción IV:





Vía de reacción V:

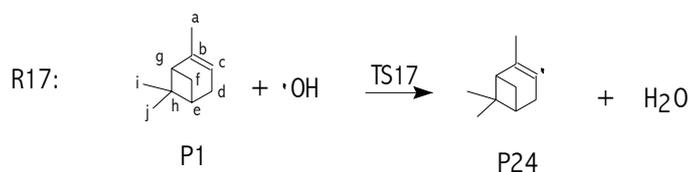
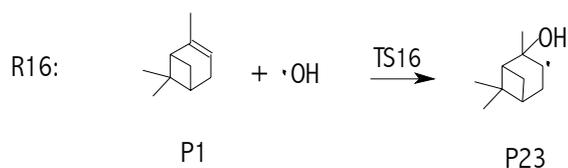
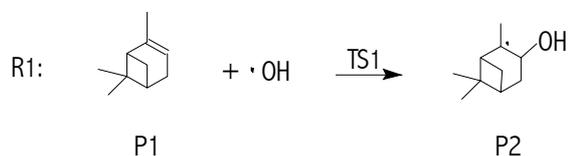




La degradación del  $\alpha$ -pineno, como la de otros alquenos, comienza fundamentalmente por adición del radical OH (R1) seguida de adición de oxígeno molecular (R2), formándose un radical peróxido. Los radicales peróxido pueden formar radicales alcóxido fundamentalmente por reacción con NO (R7), o también pueden adicionar H por reacción con radicales HO<sub>2</sub> (R3). La reacción con NO también puede dar lugar a la formación de nitratos orgánicos (R6).

Una vez formados, los radicales alcóxido evolucionan en la atmósfera isomerizando (R10) o descomponiéndose (R8), para posteriormente reaccionar con O<sub>2</sub> (R9,R11). Estos procesos y sus reacciones posteriores dan lugar a los productos observados experimentalmente.

En cuanto al estudio de la reacción inicial de ataque del OH al  $\alpha$ -pineno se tiene:



El ataque del OH se puede producir mediante una adición a cualquiera de los dos átomos de carbono del doble enlace del  $\alpha$ -pineno, bien sea por la cara *syn* o

por la cara *anti* a los dos grupos metilo del anillo bicíclico, o bien mediante una abstracción de H.

El proceso de abstracción se puede producir en principio sobre todos los átomos de H de la molécula; no obstante, aquellos H unidos a los átomos de carbono a y d (véase P1 en R17) están más favorecidos, pues su abstracción conduce a radicales alilo estabilizados por resonancia. De ambos, se espera que la abstracción se produzca más favorablemente desde el átomo de carbono d, pues conduce a productos radicalarios más sustituidos<sup>111</sup>. En cualquier caso, y por comparación con el proceso de adición, se ha estudiado además de la abstracción en 'd', la reacción sobre el H del átomo de carbono del doble enlace (R17).

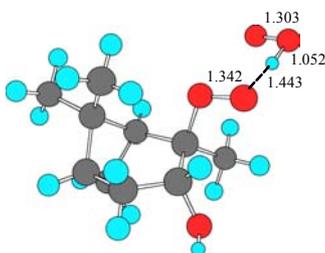
### 7.2.2. Consideraciones energéticas

En esta sección se van a analizar los diferentes caminos de reacción propuestos por Atkinson y Arey, incidiendo en su viabilidad energética.

- *Vía I*

El radical de tipo peróxido (P3), resultado de la adición de OH y O<sub>2</sub> sobre el  $\alpha$ -pineno, reacciona con el radical hidropéroxido HO<sub>2</sub> en un proceso muy exotérmico (-31.07 kcal mol<sup>-1</sup>), a través de un estado de transición (TS3, figura 7.2) que representa una barrera de activación negativa (-8.91 kcal mol<sup>-1</sup>). En efecto, este tipo de adiciones que implican dos radicales, proporcionan productos mucho más estabilizados que los reactivos de partida, y son muy rápidas, pues ocurren sin barrera energética.

**Figura 7.2.** Estructura optimizada B3LYP/6-31G(d,p) del estado de transición TS3. (Distancias en Å).



Los valores de  $\Delta E$  para todo el proceso global correspondiente a esta vía, cuyo producto final es el pinonaldehído, vienen dados en la tabla 7.1. Asimismo, se

muestran los valores de la frecuencia imaginaria que caracteriza a cada estado de transición.

**Tabla 7.1.** Energías de reacción y barreras energéticas para los estados de transición, a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

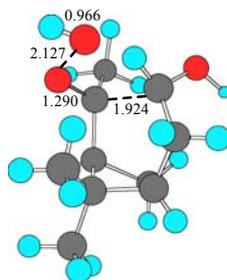
Procesos elementales	$\Delta E_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta E^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
<b>R3. P3+HO<sub>2</sub></b>			
TS3		-8.91	327.5i
P4+O <sub>2</sub>	-31.07		
<b>R4. P4</b>			
TS4		40.36	453.8i
P5+OH	24.86		
<b>R5. P5+OH</b>			
P6	-93.58		
TS5b		39.54	1716.0i
P7+H <sub>2</sub> O	-86.87		

<sup>a</sup>Energías de los productos e intermedios relativas a los reactivos en cada proceso, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Está incluida la corrección de punto cero (ZPE).

<sup>b</sup>Energías de los TS relativas a los reactivos en cada paso elemental, o al intermedio inmediatamente anterior, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Está incluida la corrección de punto cero (ZPE).

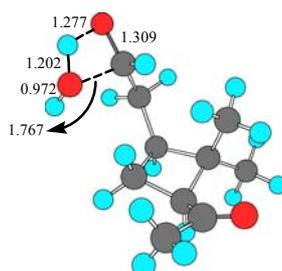
El producto P4 formado en la reacción R3 puede sufrir una rotura interna de enlace C-C, al tiempo que se desprende un radical OH, en un proceso muy energético (40.36 kcal mol<sup>-1</sup>), que supone una barrera de 9.29 kcal mol<sup>-1</sup> (TS4, figura 7.3) respecto a los reactivos iniciales, pues P4 resulta estar muy estabilizado.

**Figura 7.3.** Estructura optimizada B3LYP/6-31G(d,p) del estado de transición TS4. (Distancias en Å).



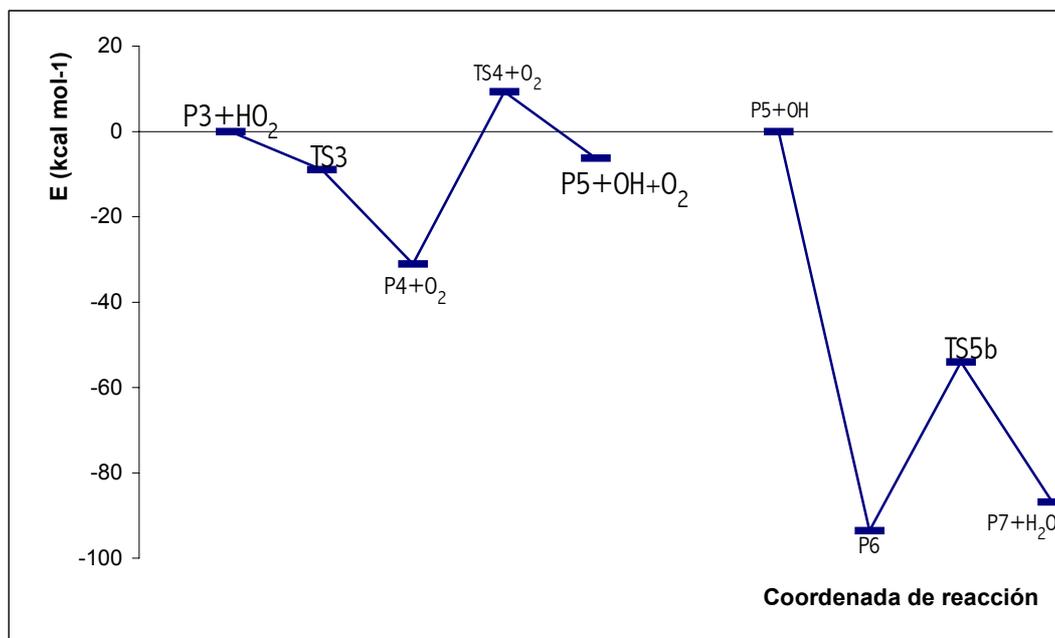
Como resultado de esta reacción (R4), se obtienen productos (P5 + OH) cuya energía es superior a P4. Tras estabilizarse por colisiones, el producto P5 reacciona con OH, formando el intermedio P6 muy estabilizado ( $-93.58 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), el cual, a través del estado de transición TS5b (figura 7.4) elimina  $\text{H}_2\text{O}$  y forma pinonaldehído (P7).

**Figura 7.4.** Estructura optimizada B3LYP/6-31G(d,p) del estado de transición TS5b. (Distancias en Å).



La figura 7.5 muestra el perfil de energía para el proceso global correspondiente a la Vía I.

**Figura 7.5.** Perfil de energía potencial B3LYP/6-31G(d,p) para la Vía I. Las energías relativas respecto a los reactivos iniciales, dadas en  $\text{kcal mol}^{-1}$ , incluyen la energía de punto cero (ZPE).



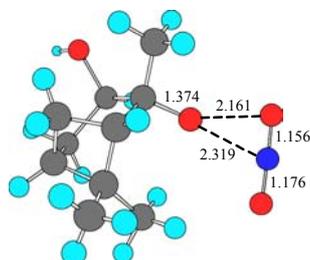
Tras considerar las etapas que componen esta primera vía de reacción, y teniendo en cuenta la barrera del proceso global, comparándola con la Vía III que

se verá a continuación, se puede afirmar que este camino de reacción no está favorecido, y que, como se verá más adelante, la formación del producto mayoritario pinonaldehído transcurre por otro mecanismo.

- *Vía II*

El producto P3 adiciona NO, formándose el intermedio P8, el cual, a través del estado de transición TS6b (figura 7.6), da lugar a la formación del nitrato orgánico P9.

**Figura 7.6.** Estructura optimizada B3LYP/6-31G(d,p) del estado de transición TS6b. (Distancias en Å).



Esta reacción (R6) posee una barrera energética muy elevada, por lo que se ha descartado este proceso como responsable mayoritario de la formación de los compuestos nitrogenados observados experimentalmente. Los datos energéticos correspondientes a esta vía, y la frecuencia imaginaria del estado de transición implicado, se recogen en la tabla 7.2.

**Tabla 7.2.** Energías de reacción y barrera energética para el estado de transición, a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

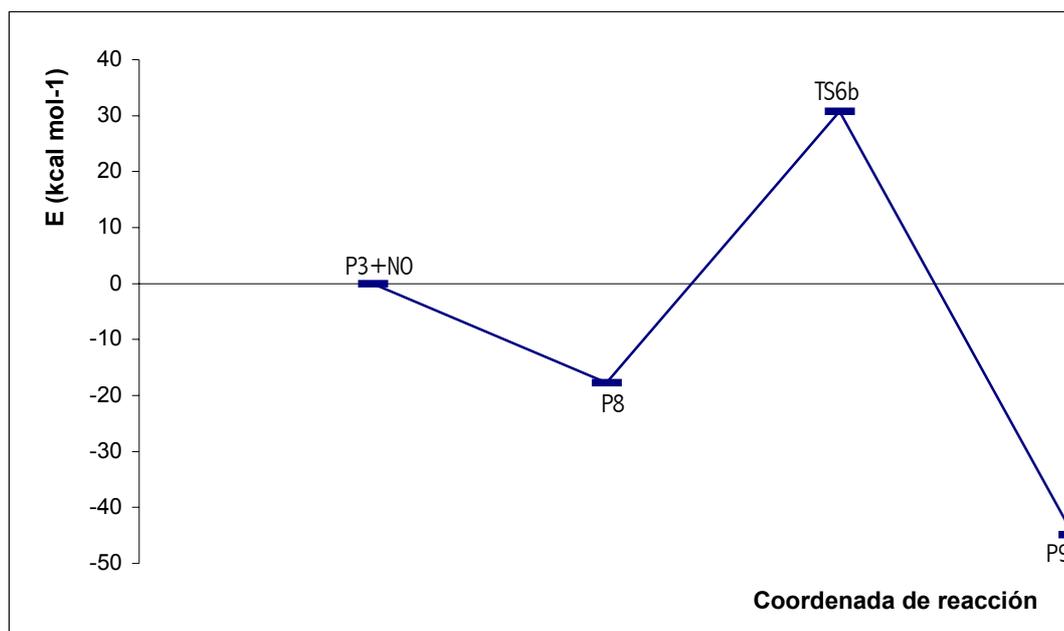
Procesos elementales	$\Delta E_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta E^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
<b>R6. P3+NO</b>			
P8	-17.74		
TS6b		48.54	816.5i
P9	-44.84		

<sup>a</sup>Energías de los productos e intermedios relativas a los reactivos, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Está incluida la corrección de punto cero (ZPE).

<sup>b</sup>Energía del TS relativa al intermedio P8, calculada en kcal mol<sup>-1</sup>. Está incluida la corrección de punto cero (ZPE).

A pesar de estar P8 bastante estabilizado respecto a los reactivos de partida ( $-17.74 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), la barrera energética que supone el estado de transición es demasiado alta, por lo que este proceso no puede ocurrir en condiciones normales en la atmósfera. Esto se aprecia claramente en el perfil energético de la reacción (figura 7.7).

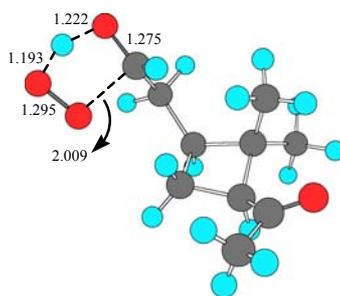
**Figura 7.7.** Perfil de energía potencial B3LYP/6-31G(d,p) para la Vía II. Las energías relativas respecto a los reactivos iniciales, dadas en  $\text{kcal mol}^{-1}$ , incluyen la energía de punto cero (ZPE).



Estos datos están de acuerdo con estudios previos que indican que la fracción de nitratos obtenida a partir del  $\beta$ -hidroxiperoxinitrito P8 es menor del 3%<sup>119</sup>.

- *Vía III*

La mayor parte del peroxinitrito P8 se va a disociar (R7) para dar el radical alcóxido P10 y  $\text{NO}_2$ , en una reacción bastante exotérmica ( $-14.86 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), sin barrera energética. El radical alcóxido formado sufre una rotura de enlace C-C mediante la rápida reacción R8. La barrera energética de esta reacción es solamente de  $3.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ . El producto P5 estabilizado térmicamente reacciona con oxígeno molecular (R9), obteniéndose pinonaldehído y  $\text{HO}_2$ . La adición de  $\text{O}_2$  transcurre sin barrera energética, formándose el intermedio P11 ( $-32.85 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), el cual elimina  $\text{HO}_2$  en una reacción concertada, a través del estado de transición TS9b, que se muestra en la figura 7.8.

**Figura 7.8.** Estructura optimizada B3LYP/6-31G(d,p) del estado de transición TS9b. (Distancias en Å).

Los valores de  $\Delta E$  del proceso global, cuyo producto final es el pinonaldehído, vienen dados en la tabla 7.3. También se muestran los valores de la frecuencia imaginaria que caracteriza a cada estado de transición.

**Tabla 7.3.** Energías de reacción y barreras energéticas para los estados de transición, a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Procesos elementales	$\Delta E_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta E^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
<b>R7. P3+NO</b>			
P8	-17.74		
P10+NO <sub>2</sub>	-14.86		
<b>R8. P10</b>			
TS8		3.05	357.0i
P5	-12.27		
<b>R9. P5+O<sub>2</sub></b>			
P11	-32.85		
TS9b		7.13	729.7i
P7+HO <sub>2</sub>	-21.19		

<sup>a</sup>Energías de los productos e intermedios relativas a los reactivos en cada proceso, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Está incluida la corrección de punto cero (ZPE).

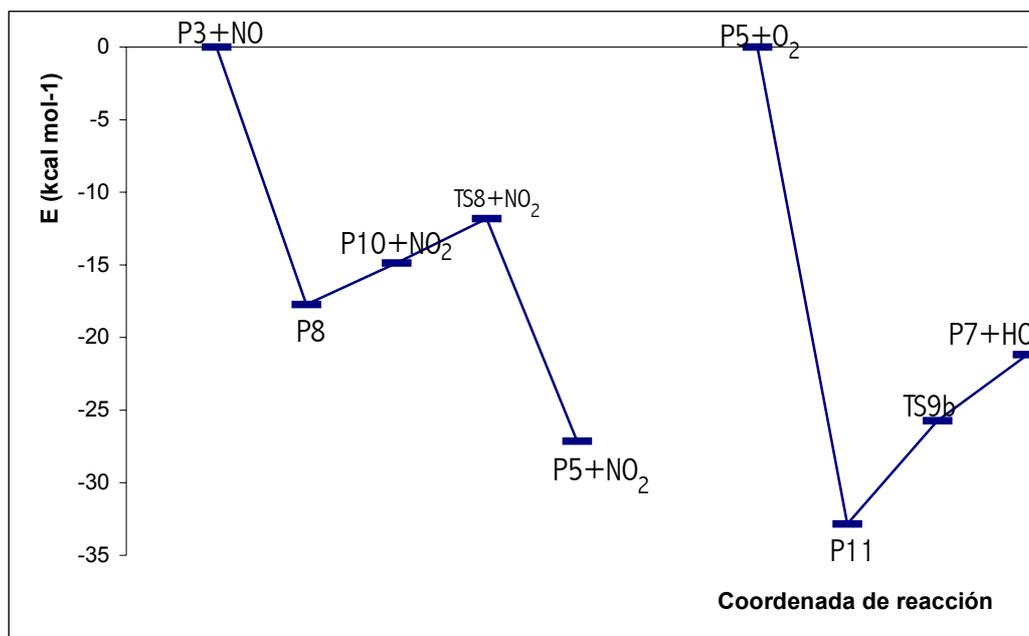
<sup>b</sup>Energías de los TS relativas a los reactivos en cada paso elemental, o al intermedio inmediatamente anterior, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Está incluida la corrección de punto cero (ZPE).

El proceso global transcurre de forma muy rápida y sin barrera energética. En condiciones de atmósfera real, la descomposición de los radicales  $\alpha$ -hidroxialquilperoxilo (P11), para dar pinonaldehído y HO<sub>2</sub>, se espera que

prevalezca sobre otras posibles reacciones de estos radicales con NO, HO<sub>2</sub>, y RO<sub>2</sub><sup>111</sup>.

El perfil energético correspondiente a la Vía III se observa en la figura 7.9.

**Figura 7.9.** Perfil de energía potencial B3LYP/6-31G(d,p) para la Vía III. Las energías relativas respecto a los reactivos iniciales, dadas en kcal mol<sup>-1</sup>, incluyen la energía de punto cero (ZPE).



- *Vía IV*

Los radicales alcóxido pueden sufrir, además de procesos de descomposición intramolecular, toda una serie de isomerizaciones. Así pues, el radical  $\beta$ -hidroxialcóxido P10 puede sufrir un doble proceso de isomerización (R10) en el cual el centro radicalario situado en el átomo de O arranca un átomo de H del carbono contiguo (P12), y éste a su vez le quita posteriormente un átomo de H al carbono H-sustituido que está a su lado (P13). Esta compleja secuencia de abstracción de H representa el paso a través de dos barreras correspondientes a los estados de transición TS10a y TS10b muy energéticas, como indican los valores de la tabla 7.4.

**Tabla 7.4.** Energías de reacción y barreras energéticas para los estados de transición, a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Procesos elementales	$\Delta E_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta E^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
<b>R7. P3+NO</b>			
P8	-17.74		
P10+NO <sub>2</sub>	-14.86		
<b>R10. P10</b>			
TS10a		41.94	2138.6i
P12	4.13		
TS10b		55.24	2097.0i
P13	3.11		
<b>R10'. P10'</b>			
	-0.42 <sup>c</sup>		
TS10'		14.68	1761.4i
<b>R11. P13+O<sub>2</sub></b>			
P14	-31.37		
<b>R12. P14+NO</b>			
P15	-19.55		
TS12b		39.27	913.3i
P16	-49.37		

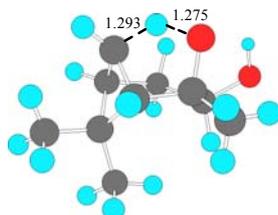
<sup>a</sup>Energías de los productos e intermedios relativas a los reactivos en cada proceso, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Está incluida la corrección de punto cero (ZPE).

<sup>b</sup>Energías de los TS relativas a los reactivos en cada paso elemental, o al intermedio inmediatamente anterior, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Está incluida la corrección de punto cero (ZPE).

<sup>c</sup>Energía de P10' respecto al isómero P10.

Aunque se parte del radical P10 estabilizado tras su formación en R7, las barreras energéticas tan grandes de R10 hacen que esta isomerización no se pueda dar en condiciones atmosféricas. Para que la reacción se produzca, el camino más favorable es un desplazamiento 1,4 de H, a través de una reacción concertada (R10'). Esto solo es posible para aquellos isómeros que tienen el centro radicalario alcóxido en P10 con orientación *syn* respecto al centro de abstracción. El isómero estudiado P10' es 0.42 kcal mol<sup>-1</sup> más estable que P10, y reacciona a través de TS10' (figura 7.10), con una barrera energética de 14.68 kcal mol<sup>-1</sup>, que no representa un obstáculo en el proceso global, pues P10' está suficientemente estabilizado.

**Figura 7.10.** Estructura optimizada B3LYP/6-31G(d,p) del estado de transición TS10'. (Distancias en Å).

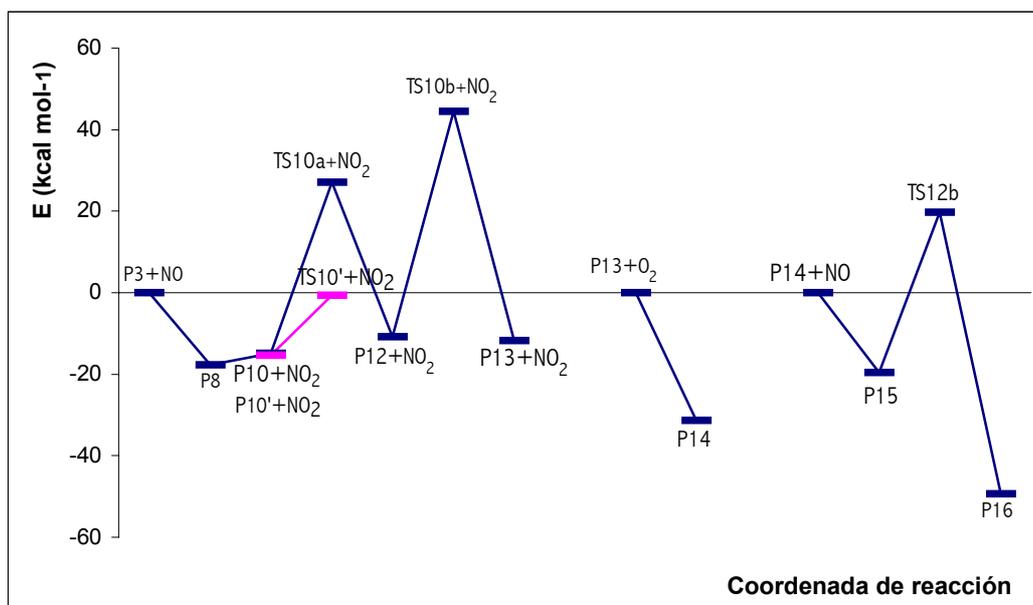


Los radicales dihidroxialquilo formados de este modo adicionan oxígeno en una reacción sin barrera de activación (R11), formándose el radical de tipo dihidroxiperoxilo P14, en una reacción muy exotérmica ( $-31.37 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

P14 finalmente reacciona con NO (R12), formándose el intermedio peroxinitrito P15 ( $-19.55 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), el cual forma el nitrato orgánico P16 como producto final. Esta reorientación atómica, como sucedía en la Vía II, es muy energética ( $39.27 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), y a pesar de la estabilización de P15, la barrera resultante todavía es un tanto considerable ( $19.72 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

El perfil energético correspondiente a esta vía se muestra en la figura 7.11.

**Figura 7.11.** Perfil de energía potencial B3LYP/6-31G(d,p) para la Vía IV. Las energías relativas respecto a los reactivos iniciales, dadas en  $\text{kcal mol}^{-1}$ , incluyen la energía de punto cero (ZPE).



Las dos reacciones de formación de nitratos orgánicos (Vía II y Vía IV) representan procesos energéticos muy costosos. Esto está de acuerdo con los

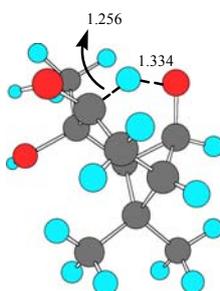
porcentajes de obtención para estos compuestos estimados para estas vías mediante un ‘Structure-Activity Relationship’ (SAR) revisado<sup>111,119</sup>.

- *Vía V*

Este camino de reacción comparte las tres primeras reacciones (R7, R10, y R11) con la vía anterior. Así pues, como sucede para la Vía IV, el proceso global es energéticamente favorable solo para aquellos isómeros de P10 que tienen el centro radicalario alcóxido con orientación *syn* respecto al centro de abstracción, de forma que se pueda dar un desplazamiento 1,4 de H.

El producto de R11, P14, en lugar de formar un nitrato orgánico, elimina en este caso NO<sub>2</sub>, en la reacción exotérmica sin barrera energética R13, (-18.53 kcal mol<sup>-1</sup>). Este producto (P17) puede sufrir una isomerización del mismo modo que ocurría con P10. La compleja secuencia de etapas de desplazamiento de H en R14 supone pasar por tres barreras energéticas muy elevadas (véase tabla 7.5), lo que descarta completamente este proceso en la atmósfera real. Sin embargo, como ocurría en R10, para aquellos isómeros con el centro radicalario con orientación *syn* respecto al centro de abstracción, se puede producir un desplazamiento 1,5 de H, a través de una reacción concertada (R14’). Esta reacción supone una barrera energética (TS14’, figura 7.12) de tan solo 6.54 kcal mol<sup>-1</sup>, haciendo el proceso competitivo.

**Figura 7.12.** Estructura optimizada B3LYP/6-31G(d,p) del estado de transición TS14’. (Distancias en Å).



**Tabla 7.5.** Energías de reacción y barreras energéticas para los estados de transición, a nivel B3LYP/6-31G(d,p). Por simplicidad, las reacciones compartidas con la Vía IV no están incluidas.

Procesos elementales	$\Delta E_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta E^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
<b>R13. P14+NO</b>			
P15	-19.55		
P17+NO <sub>2</sub>	-18.53		
<b>R14. P17</b>			
TS14a		47.37	2261.2i
P18	7.78		
TS14b		50.89	2084.6i
P19	0.79		
TS14c		39.51	1962.6i
P20	-8.13		
<b>R14'. P17'</b>			
	-4.69 <sup>c</sup>		
TS14'		6.54	1335.6i
<b>R15. P20+O<sub>2</sub></b>			
P21	-23.93		
TS15b		5.05	717.9i
P22+HO <sub>2</sub>	-19.33		

<sup>a</sup>Energías de los productos e intermedios relativas a los reactivos en cada proceso, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Está incluida la corrección de punto cero (ZPE).

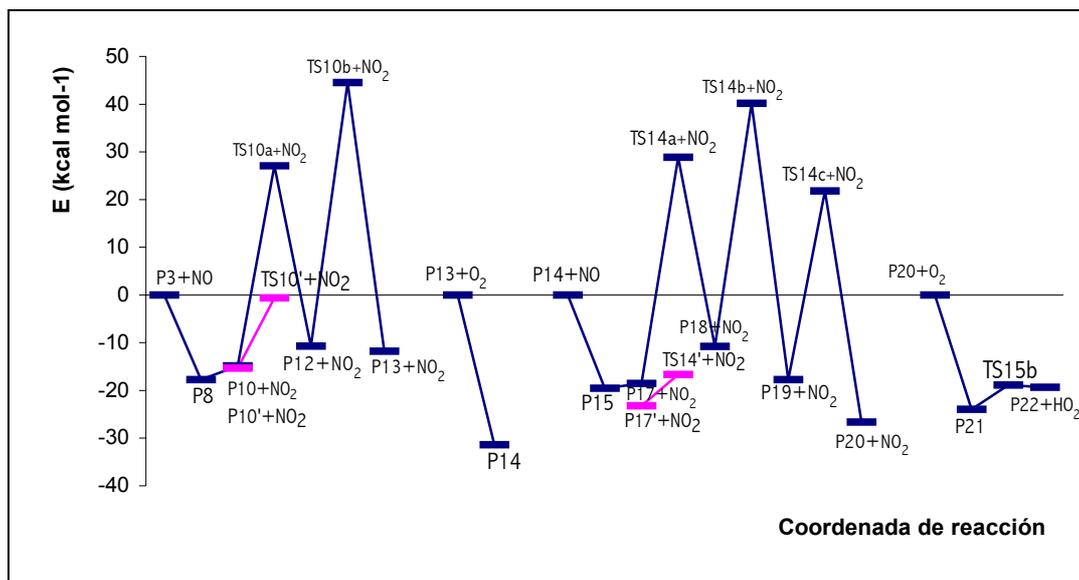
<sup>b</sup>Energías de los TS relativas a los reactivos en cada paso elemental, o al intermedio inmediatamente anterior, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Está incluida la corrección de punto cero (ZPE).

<sup>c</sup>Energía de P17' respecto al isómero P17.

Finalmente, el producto P20 reacciona adicionando O<sub>2</sub> (R15), en un proceso sin barrera energética, formando un intermedio estabilizado (-23.93 kcal mol<sup>-1</sup>), el cual elimina hidroperóxido en una reacción concertada, a través del estado de transición TS15b, formando el producto carbonílico identificado experimentalmente (P22).

El perfil de energía correspondiente a la Vía V se representa en la figura 7.13.

**Figura 7.13.** Perfil de energía potencial B3LYP/6-31G(d,p) para la Vía V. Las energías relativas respecto a los reactivos iniciales, dadas en kcal mol<sup>-1</sup>, incluyen la energía de punto cero (ZPE).



Esta vía, energéticamente muy favorable para aquellos isómeros con una orientación adecuada, es responsable, en parte, del porcentaje de compuestos (hidroxi)carbonílicos obtenidos experimentalmente. Concretamente, esta secuencia de reacción propuesta por Atkinson y Arey, no ha sido considerada en trabajos teóricos previos, y aunque está un tanto limitada por consideraciones de orientación espacial, se ha visto cómo energéticamente puede competir con el proceso de rotura de enlace C-C en R8.

### 7.3. Estudio de la reacción inicial de adición de OH y de abstracción de H sobre el $\alpha$ -pineno

En este apartado se ha hecho un estudio más específico sobre la reacción inicial del mecanismo de oxidación del  $\alpha$ -pineno. Dado que el método B3LYP no es capaz de encontrar el punto de silla de reacciones de adición de OH sobre alquenos, se ha escogido la metodología HF y MP2 para llevar a cabo el estudio de estos procesos. Partiendo de las geometrías optimizadas HF/6-31G(d,p), se ha escogido el nivel de cálculo UMP2/6-31G para el análisis de las posibles vías de adición de OH.

El  $\alpha$ -pineno es un monoterpeneo con un doble enlace endocíclico. Así pues, existen cuatro vías de adición de OH, según si esta se produce sobre el átomo de carbono H-sustituido (R1), o sobre el átomo de carbono metil-sustituido (R16).

Para cada átomo de carbono el ataque del radical se puede producir con orientación *syn* o *anti* respecto a los dos grupos metilo en la estructura bicíclica, resultando en un total de cuatro caminos de reacción.

El objetivo de este trabajo es comparar las distintas vías de adición de OH al  $\alpha$ -pino, dentro del mismo nivel de cálculo, al tiempo que se compara el proceso de adición de OH con el proceso de abstracción de H (R17).

### 7.3.1. Consideraciones energéticas

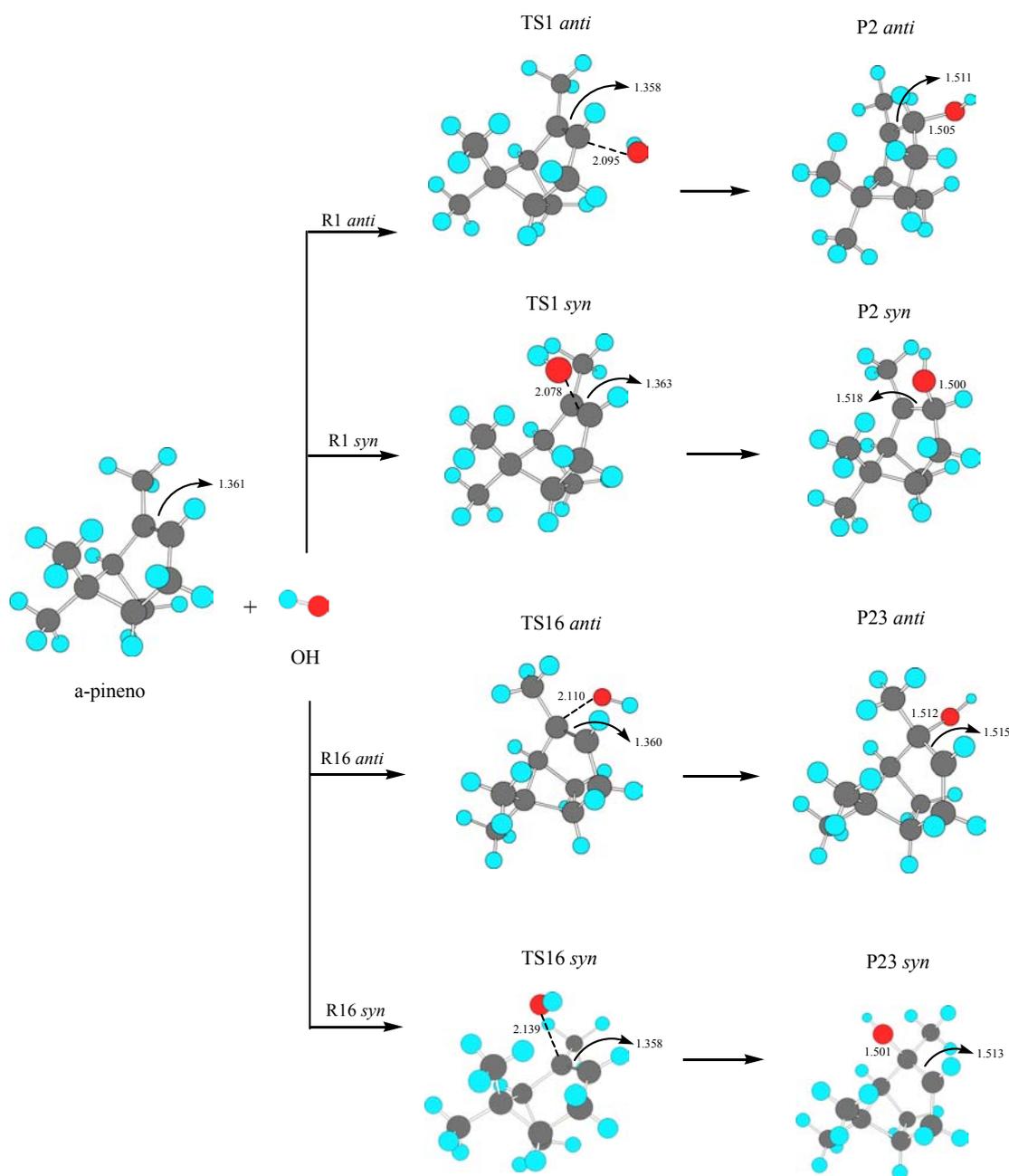
Para no hacer excesivamente larga la discusión de resultados, los cálculos HF no se han detallado en la presente memoria. Se hará referencia a ellos cuando sea necesaria alguna aclaración.

En la figura 7.14 se muestran las geometrías de las estructuras optimizadas a nivel de cálculo UMP2/6-31G, para la adición de OH al  $\alpha$ -pino. En ella se indican los parámetros geométricos más significativos. Estas geometrías no han podido ser comparadas con ningún resultado experimental debido a la falta de datos derivados de experiencias en el laboratorio. En la figura se observan claramente las cuatro posibles vías de adición, con la formación de los cuatro aductos hidroxialquilo.

La distancia  $\alpha$ -pino-OH en los cuatro estados de transición varía entre 2.0 y 2.1 Å. Asimismo se observa el aumento en la distancia C-C del doble enlace del  $\alpha$ -pino a medida que se forman los aductos y desaparece este doble enlace.

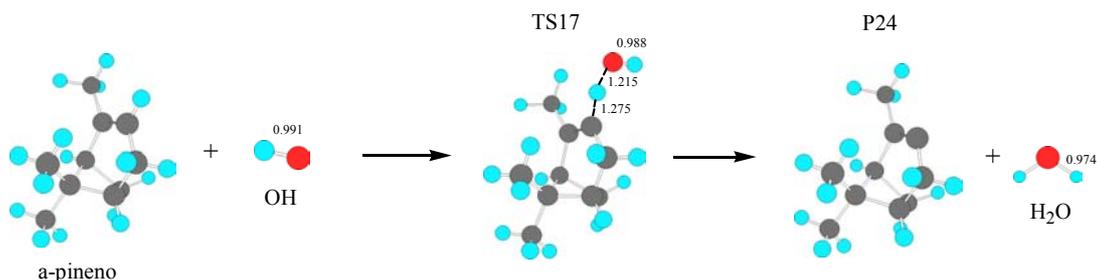
Cada estado de transición tiene asociada una frecuencia vibracional armónica imaginaria. Para el nivel de computación UMP2/6-31G las frecuencias encontradas han sido 486.0i, 532.1i, 453.7i, y 436.7i  $\text{cm}^{-1}$ , para los estados de transición TS1 *anti*, TS1 *syn*, TS16 *anti*, y TS16 *syn*, respectivamente.

**Figura 7.14.** Estructuras optimizadas de todos los puntos estacionarios en la adición de OH al  $\alpha$ -pineno, calculados al nivel de teoría UMP2/6-31G. (Distancias en Å).



El proceso de abstracción (R17) queda reflejado en la figura 7.15. El OH abstrae el átomo de H del átomo de C del doble enlace, formándose el radical alquenilo P24 y  $\text{H}_2\text{O}$ . La reacción pasa por el estado de transición TS17 en el que el H que se abstrae está a una distancia intermedia entre el C del doble enlace y el O del OH, y el cual tiene una frecuencia imaginaria de  $2272.6i \text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 7.15.** Estructuras optimizadas de los puntos estacionarios en la reacción de abstracción de H, calculados al nivel de teoría UMP2/6-31G. (Distancias en Å).



La tabla 7.6 recoge los datos de entalpías de reacción y barreras energéticas para las cuatro vías de adición de OH al  $\alpha$ -pineno, así como los datos del proceso de abstracción, para los cálculos UMP2. Los datos de  $\Delta H^0$  indican que la reacción de adición de OH es exotérmica y conduce a aductos muy estabilizados. Los cálculos previos HF/6-31G(d,p) conducen a los mismos resultados. Curiosamente, y de forma contraria a lo que se podría esperar, son los aductos correspondientes a R16 los que más se estabilizan, a pesar de ser radicales secundarios, frente a los radicales terciarios que se forman en R1. Estos últimos no poseen una hiperconjugación eficiente del centro radicalario situado en ‘b’ (véase esquema de reacción de R17, sección 7.2.1) hacia el carbono g. Como el centro radicalario  $C_b$  en los aductos P2 *anti* y P2 *syn* está restringido por el anillo de seis miembros, no puede alinear su orbital p parcialmente ocupado con ninguno de los orbitales  $sp^3$  en  $C_g$ , pues los ejes respectivos forman ángulos de  $45^\circ$ , lo que no permite un solapamiento efectivo<sup>111</sup>. De este modo, los aductos P2 deben ser considerados prácticamente como radicales secundarios, y su estabilización es cercana a la de los aductos P23 derivados de R16.

**Tabla 7.6.** Entalpía de reacción y barreras energéticas para los estados de transición, correspondientes a los procesos de adición de OH y de abstracción de H, a nivel de cálculo UMP2/6-31G.

Método <sup>a</sup>	$\Delta H^\circ_{R1\ anti}$	$\Delta H^\circ_{R1\ syn}$	$\Delta H^\circ_{R16\ anti}$	$\Delta H^\circ_{R16\ syn}$	$\Delta H^\circ_{R17}$
UMP2(Full)/6-31G	-16.78	-16.74	-19.02	-19.47	13.64
PUMP2(Full)/6-31G	-17.89	-17.96	-20.03	-20.40	6.11
Método <sup>a</sup>	$\Delta E^\ddagger_{TS1\ anti}$	$\Delta E^\ddagger_{TS1\ syn}$	$\Delta E^\ddagger_{TS16\ anti}$	$\Delta E^\ddagger_{TS16\ syn}$	$\Delta E^\ddagger_{TS17}$
UMP2(Full)/6-31G	9.77	12.52	10.56	14.20	19.33
PUMP2(Full)/6-31G	1.15	3.39	2.30	5.85	10.57

<sup>a</sup>Energías relativas a los reactivos, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Están incluidas la corrección de punto cero (ZPE) y la corrección térmica.

En cuanto al proceso de abstracción, este resulta ser endotérmico tanto para los cálculos UMP2, como para los HF.

Los datos de las barreras de activación  $\Delta E_{TS}^\ddagger$  muestran como las vías correspondientes a adiciones de OH con orientación *anti* respecto a los dos grupos metilo del anillo bicíclico son las más favorecidas cinéticamente. Los resultados HF son consistentes con estos datos. El impedimento estérico determina las energías de los estados de transición, siendo el camino más favorable el que transcurre a través de TS1 *anti*.

En general, la adición de OH a alquenos se caracteriza por poseer una energía de activación negativa, resultando en un proceso sin barrera energética. Trabajos teóricos previos confirman esto<sup>120,121</sup>. El método MP2 sobreestima las barreras de potencial, y al igual que ocurre para el  $\beta$ -pineno, como se verá en el siguiente capítulo, proporciona en este caso valores de energía de activación positivos.

Se ha calculado la energía de activación de nuestra vía más favorable R1 *anti*, para los resultados PUMP2, mediante la expresión  $E_a = \Delta H^{\ddagger 0} + 2RT$ . El valor obtenido ha sido de 1.74 kcal mol<sup>-1</sup>, y difiere en unas 2.5 kcal mol<sup>-1</sup> respecto a las medidas de Kleidienst *et al.*<sup>122</sup>, y Gill y Hites<sup>16</sup>. Teniendo en cuenta el tamaño de estos compuestos y la metodología empleada, acorde con la capacidad de las máquinas disponibles en el momento de realizar estos cálculos, los valores no son muy distantes.

En cualquier caso, la metodología utilizada proporciona resultados muy válidos para cumplir el objetivo de este trabajo, que es la comparación, dentro de un mismo nivel de cálculo, de la distinta probabilidad de las vías de ataque del radical OH al  $\alpha$ -pineno.

Respecto al proceso de abstracción, la barrera energética es significativamente más alta. Como se ha comentado en la sección 7.2.1 la abstracción sobre el carbono d es la más favorable de todas. Los cálculos AM1 realizados para este proceso desvelan que la diferencia de energía entre el proceso de abstracción en 'd' y el estudiado en 'c' es menor de 1 kcal mol<sup>-1</sup>, por lo que, aún en el caso más favorable, la adición de OH es mucho más probable que el proceso de abstracción. Esto es consistente con el trabajo previo de Peeters y col.<sup>111</sup> que indica que la abstracción es un proceso minoritario (~12%).

#### 7.4. Conclusiones

En este trabajo se ha hecho un estudio general del mecanismo de oxidación del  $\alpha$ -pinoeno propuesto por Atkinson y Arey según datos experimentales. Del estudio de las cinco vías consideradas se deduce que la Vía III, que conduce a la formación de pinonaldehído (el producto de oxidación mayoritario), es la más favorecida cinéticamente. La Vía I, que también forma pinonaldehído, es mucho menos probable por tener que pasar una barrera de 9.29 kcal mol<sup>-1</sup>. Las reacciones de obtención de nitratos son procesos muy energéticos, en especial la Vía II, y tan solo son procesos un tanto favorables para determinadas orientaciones moleculares en la Vía IV. La fracción de estos compuestos obtenida experimentalmente no es muy elevada; en cualquier caso habría que investigar nuevas vías de formación que justifiquen su porcentaje de obtención experimental. Finalmente, parte del porcentaje reportado para compuestos carbonílicos se puede atribuir a reacciones similares a las de la Vía V, que implican desplazamientos 1,5 de H, siempre y cuando la orientación molecular sea favorable.

Respecto al estudio de la reacción inicial de ataque del OH, cabe decir que el proceso de adición es mucho más favorable que el proceso de abstracción, y que, para las distintas adiciones posibles, el impedimento estérico determina el valor de la barrera de activación, siendo la reacción más favorecida cinéticamente la R1 *anti*.



## 8. Estudio de la reacción de adición de OH al $\beta$ -pineno

En este trabajo se ha estudiado el paso inicial del mecanismo de degradación del  $\beta$ -pineno por parte del radical OH, en fase gaseosa. Existen cuatro posibles caminos de reacción para la adición de este radical al doble enlace de la molécula de  $\beta$ -pineno, y como nuestros resultados muestran, hay orientaciones más favorables energéticamente que otras, lo que conduce a que existan caminos de reacción más favorecidos.

### 8.1. Introducción

La reacción del  $\beta$ -pineno con el radical OH se ha venido estudiando desde hace más de veinte años de modo experimental, con el objetivo de determinar la constante de velocidad y su variación con la temperatura<sup>16,122,123-125</sup>. Asimismo, se han realizado estudios con objeto de determinar las posibles vías de oxidación, y los productos que de ellas se derivan<sup>105-108,110,126</sup>. Sin embargo, el mecanismo de degradación del  $\beta$ -pineno todavía no se encuentra totalmente comprendido. A diferencia del  $\alpha$ -pineno, en este caso menos del 50% de los productos de oxidación han sido cuantificados hasta el momento<sup>127</sup>, y se están estudiando nuevas vías alternativas a los caminos de oxidación tradicionales que han guiado los estudios experimentales realizados hasta la fecha<sup>128</sup>.

Nuestra investigación se ha centrado en el estudio teórico del proceso de adición inicial de OH al monoterpeno. Esta adición se puede producir a través de cuatro vías diferentes de reacción, según si el ataque del OH se produce sobre el átomo de carbono incluido en la estructura cíclica o se produce sobre el átomo de carbono terminal. Para cada átomo de carbono el ataque del radical se puede producir con orientación *syn* o *anti* respecto a los dos grupos metilo en la estructura bicíclica, resultando en un total de cuatro caminos de reacción.

El objetivo de este trabajo es comparar la distinta probabilidad de que se produzcan estos cuatro caminos de reacción dentro del mismo nivel computacional, y no proporcionar un valor preciso de la constante de velocidad.

Las geometrías de los puntos estacionarios implicados en la adición de OH al  $\beta$ -pineno han sido optimizadas a los niveles de cálculo UMP2/6-31G y UMP2/6-31G(d). Posteriormente se han realizado cálculos puntuales de alto nivel QCISD(T)/6-31G y QCISD(T)/6-31G(d) sobre las estructuras optimizadas UMP2.

Las moléculas bajo estudio tienen un tamaño considerable, lo que exige un gran coste computacional, que crece con la complejidad del método de cálculo y la base empleada. El uso de la base 6-31G(d) proporciona resultados fiables para esta clase de sistemas, teniendo en cuenta el límite práctico de capacidad de los ordenadores disponibles, justificándose así su empleo para realizar este trabajo.

## **8.2. Resultados y discusión**

En las siguientes secciones se describe de forma resumida el estudio realizado sobre el *β*-pineno. Una discusión más detallada del mismo se puede encontrar en la publicación original, la cual se ha incluido en el Apéndice B como Artículo I.

### **8.2.1. Mecanismo de reacción**

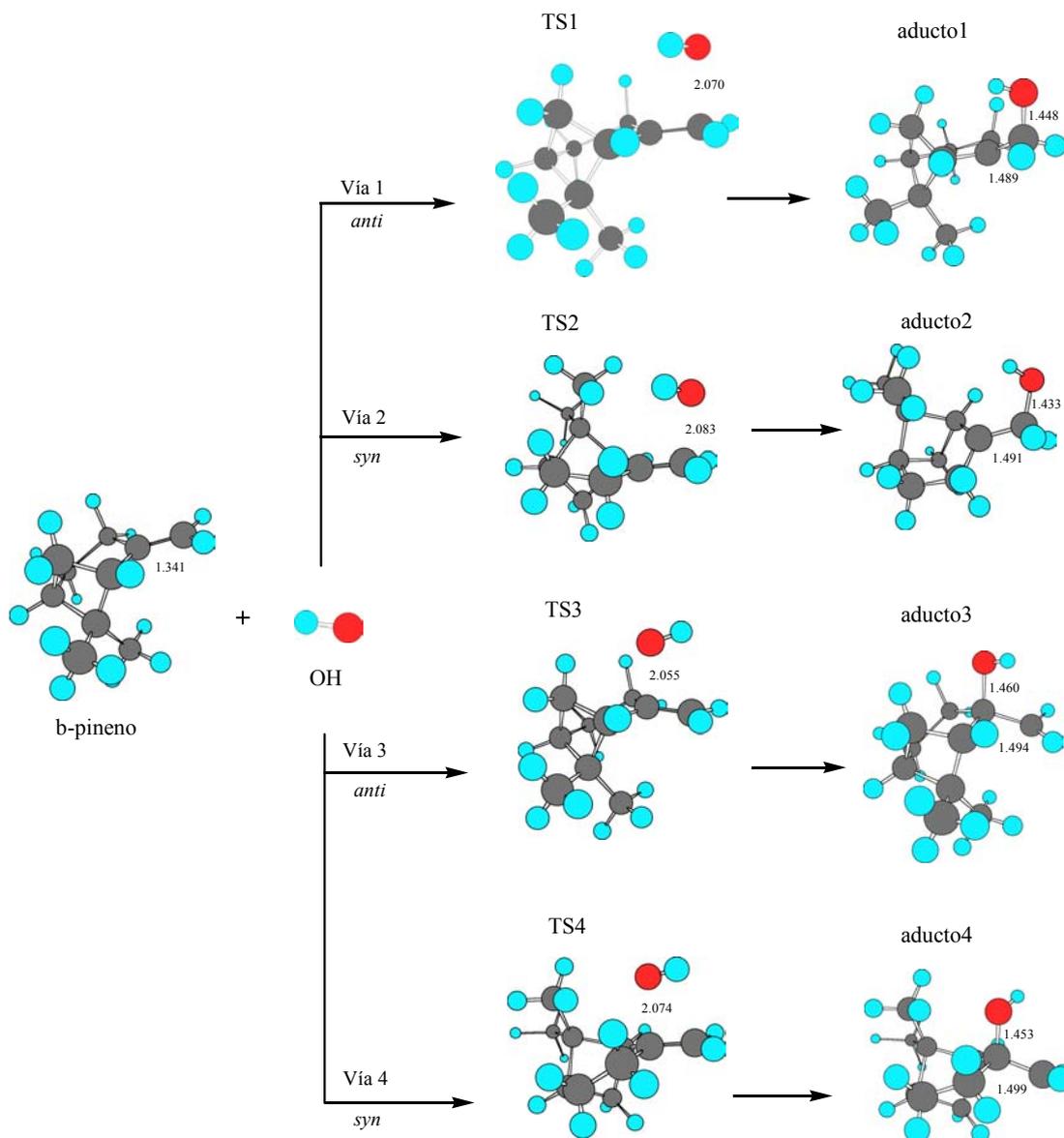
En la figura 8.1 se muestran las geometrías optimizadas de los puntos estacionarios para los cuatro caminos de reacción, a nivel UMP2/6-31G(d), indicándose la variación de los parámetros geométricos más significativos. Estos parámetros no han podido ser comparados con ningún resultado experimental debido a la falta de geometrías experimentales para estos compuestos.

En la figura se observan claramente las cuatro posibles vías de reacción, con la formación de los cuatro aductos correspondientes.

La distancia *β*-pineno-OH en los cuatro estados de transición varía entre 2.0 y 2.1 Å. También se aprecia el aumento en la distancia C-C del doble enlace inicial a medida que se forman los radicales hidroxialquilo y desaparece el doble enlace.

Cada estado de transición tiene asociada una frecuencia vibracional armónica imaginaria. Para el nivel de computación UMP2/6-31G(d) las frecuencias encontradas han sido 542.4i, 523.2i, 551.7i, y 526.9i cm<sup>-1</sup>, para los estados de transición TS1, TS2, TS3, y TS4, respectivamente.

**Figura 8.1.** Estructuras optimizadas de todos los puntos estacionarios en la adición de OH al  $\beta$ -pineno, calculados al nivel de teoría UMP2/6-31G(d). (Distancias en Å).



### 8.2.2. Consideraciones energéticas

La tabla 8.1 compila los datos correspondientes a la entalpía de reacción, y las barreras energéticas para los estados de transición, a distintos niveles de cálculo.

**Tabla 8.1.** Entalpía de reacción y barreras energéticas para los estados de transición, a distintos niveles de teoría.

Método <sup>a</sup>	$\Delta H_{r1}^{\circ}$	$\Delta H_{r2}^{\circ}$	$\Delta H_{r3}^{\circ}$	$\Delta H_{r4}^{\circ}$	$\Delta E_{TS1}^{\ddagger}$	$\Delta E_{TS2}^{\ddagger}$	$\Delta E_{TS3}^{\ddagger}$	$\Delta E_{TS4}^{\ddagger}$
UMP2(Full)/6-31G	-15.39	-15.32	-15.77	-15.19	10.14	11.04	9.74	13.03
PUMP2(Full)/6-31G	-16.64	-16.45	-16.66	-16.02	1.39	2.04	1.47	5.05
QCISD(T)/6-31G//BS1 <sup>b</sup>	-24.22	-24.56	-22.56	-22.27	-0.02	0.60	0.74	3.80
UMP2(Full)/6-31G(d)	-28.23	-28.62	-27.31	-26.94	6.82	8.02	6.55	9.82
PUMP2(Full)/6-31G(d)	-28.76	-29.13	-27.73	-27.31	-0.60	0.24	-0.66	2.87
QCISD(T)/6-31G(d)//BS2 <sup>c</sup>	-25.05	-25.40	-23.32	-23.00	0.75	1.40	1.25	4.50

<sup>a</sup>Energías relativas a los reactivos, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Están incluidas la corrección de punto cero (ZPE) y la corrección térmica.

<sup>b</sup>BS1 representa las estructuras optimizadas a nivel de cálculo UMP2/6-31G.

<sup>c</sup>BS2 representa las estructuras optimizadas a nivel de cálculo UMP2/6-31G(d).

El proceso de adición es claramente exotérmico, como indican los valores de  $\Delta H^0$ . Para nuestros cálculos de mayor precisión (QCISD(T)/6-31G(d)//UMP2/6-31G(d)),  $\Delta H^0$  varía entre -23.00 kcal mol<sup>-1</sup> y -25.40 kcal mol<sup>-1</sup>. Los aductos más estabilizados son aquellos que implican la formación de un radical terciario (vías 1 y 2), en los cuales  $\Delta H^0$  se encuentra alrededor de -25 kcal mol<sup>-1</sup>. Los que implican un radical primario (vías 3 y 4), poseen un valor de  $\Delta H^0$  alrededor de -23 kcal mol<sup>-1</sup>.

Los valores de  $\Delta E_{TS}^{\ddagger}$  muestran cómo los caminos de reacción 1 y 3 son los más favorecidos cinéticamente. Esto es, el ataque del OH *anti* a los dos grupos metilo en el biciclo predomina sobre el ataque *syn*. Los grupos metilo provocan un impedimento estérico sobre el OH, favoreciendo el ataque *anti*. El hecho de que el camino de reacción 2 tenga una barrera energética mayor que el 3, a pesar de que se forma un radical terciario más estable a través de TS2 que el radical primario que se forma a través de TS3, se debe a la falta de una hiperconjugación eficiente en el camino de reacción 2 del centro radicalario con los átomos de carbono vecinos<sup>111</sup>. Como el centro radicalario en TS2 está restringido por el anillo de seis miembros, no puede alinear su orbital p parcialmente ocupado con ninguno de los orbitales sp<sup>3</sup> de los átomos de carbono unidos a él, pues los ejes respectivos forman ángulos de aproximadamente 45°, que no permiten un solapamiento eficiente. Como la hiperconjugación no es eficiente, el impedimento estérico es el factor que determina el valor de la barrera energética.

La vía 4, que transcurre a través de un ataque *syn* y conduce a un radical hidroxialquilo primario, es la menos favorecida de todas.

La nopinona, o 6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]heptan-2-ona, y el formaldehído, han sido identificados como los productos mayoritarios de la reacción del  $\beta$ -pineno con OH<sup>106,107,129</sup>. Algunos mecanismos propuestos que conducen a la formación de nopinona<sup>126,129</sup> sostienen que para obtener este producto la adición de OH se debe de producir en el átomo de carbono terminal del doble enlace. Sin embargo, algunos productos minoritarios observados experimentalmente, tales como el perilaldehído, se forman a través de la adición de OH al átomo de carbono incluido en el anillo<sup>129</sup>. Así pues, aunque la adición al átomo de carbono terminal lleva a los productos de reacción mayoritarios, la adición al carbono del anillo también debe de considerarse.

La tabla 8.2 muestra la energía de activación para las cuatro vías de reacción, a nuestro nivel de cálculo más preciso. Los resultados se corresponden con los valores de  $\Delta E_{TS}^\ddagger$ , siendo mayores para los caminos de reacción con una barrera más alta.

**Tabla 8.2.** Energías de activación para las cuatro vías de reacción, calculadas a 298.15 K, al nivel computacional más alto, QCISD(T)/6-31G(d)//BS2<sup>a</sup>.

Vía	$E_a$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
R1	1.35
R2	1.99
R3	1.84
R4	5.09

<sup>a</sup>BS2 representa las estructuras optimizadas a nivel de cálculo UMP2/6-31G(d).

La energía de activación se ha calculado con la expresión  $E_a = \Delta H^{\ddagger 0} + 2RT$ . Si se compara con los resultados experimentales, se obtiene una diferencia de alrededor de 2 kcal mol<sup>-1</sup> entre nuestra vía más favorable (vía 1) y las medidas de Kleindienst *et al.*<sup>122</sup>, y Gill y Hites<sup>16</sup>, que es razonablemente buena teniendo en cuenta la metodología empleada. Los métodos perturbacionales como el MP2 sobreestiman el valor de la barrera energética, y nuestros resultados más precisos están calculados sobre la base de los datos MP2.

### 8.2.3. Diagnóstico $T_1$

Todos los puntos estacionarios han sido tratados con una función de onda monorreferencial. Para asegurar que este tratamiento es correcto, se ha realizado el diagnóstico  $T_1$  para cada punto estacionario de la PEHS. Los resultados están recogidos en la tabla 8.3, junto a los valores propios de espín.

**Tabla 8.3.** Valores del diagnóstico  $T_1$ , valores propios de espín de la función de onda no restringida, y su proyección para todos los puntos estacionarios en la adición de OH al  $\beta$ -pineno.

Estructura	QCISD(T)/6-31G(d) <sup>a</sup>	UHF/6-31G(d)	PUHF/6-31G(d)
	$T_1$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle_A$
$\beta$ -pineno	0.0096	0.000	0.000
OH	0.0063	0.755	0.750
TS1	0.0203	0.942	0.756
TS2	0.0204	0.955	0.756
TS3	0.0205	0.936	0.755
TS4	0.0205	0.930	0.755
Aducto1	0.0110	0.750	0.765
Aducto2	0.0109	0.765	0.750
Aducto3	0.0107	0.764	0.750
Aducto4	0.0106	0.763	0.750

<sup>a</sup>Resultados obtenidos sobre las geometrías optimizadas UMP2/6-31G(d).

La molécula de  $\beta$ -pineno es el único sistema en capa cerrada que participa en la reacción y su valor de  $T_1$  es 0.0096, claramente por debajo de 0.02, que es el límite para el cual se debe empezar a sospechar la existencia de carácter multirreferencial, como ya se indicó en la sección 4.6.

Para sistemas en capa abierta, valores de  $T_1$  de 0.045 se consideran aceptables. Así pues, nuestros valores de 0.0205 obtenidos para TS3 y TS4 se encuentran fuera de toda sospecha.

En cuanto a la contaminación de espín, a pesar de la ligera contaminación en los estados de transición, ésta desaparece prácticamente tras la proyección conveniente.

### 8.3. Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la adición de OH a la molécula de  $\beta$ -pineno, por medio de métodos computacionales basados en la teoría cuántica.

Nuestros resultados han mostrado que existen dos orientaciones más favorables para la adición, que corresponden al ataque sobre el doble enlace del  $\beta$ -pineno por la cara que tiene menor impedimento estérico (la cara *anti* a los dos grupos metilo del anillo bicíclico). Asimismo, los resultados obtenidos de más alto nivel sugieren que la vía 2 tampoco es descartable.

La metodología MP2 empleada sobreestima en cierto grado para este caso las barreras de activación. Sin embargo, dada la magnitud de los compuestos estudiados, se puede decir que el método es adecuado para comparar, dentro de un mismo nivel computacional, la mayor o menor viabilidad de los distintos caminos de reacción.



## 9. Estudio de la reacción de adición de OH al *d*-limoneno

En el presente trabajo se ha estudiado el primer paso del mecanismo de oxidación del *d*-limoneno por parte del radical OH, en fase gaseosa. Debido a que el limoneno posee dos dobles enlaces (uno exocíclico y otro endocíclico), existen ocho posibles vías de reacción para la adición del radical. Nuestros resultados sobre energías de activación muestran cual es el camino de reacción más favorecido, y ponen en duda la anterior creencia de que la adición al doble enlace exocíclico es más favorable.

### 9.1. Introducción

El *d*-limoneno, o 4-isopropenil-1-metil-ciclohexeno es un monoterpeno monocíclico, formado por más de 300 especies de plantas. Su reacción con el radical OH se ha estudiado previamente. Se han llevado a cabo varios trabajos sobre la cinética de esta reacción, y su dependencia con la temperatura, así como otros sobre el mecanismo de degradación, y los productos de reacción obtenidos<sup>27,112,123,130-132</sup>.

El limonon aldehído, o 3-isopropenil-6-oxo-heptanal, también conocido como IPOH, y la limona cetona, o 4-acetil-1-metil-ciclohexeno, también conocida como MACH, han sido encontrados experimentalmente como los compuestos mayoritarios del mecanismo de oxidación en fase gas<sup>107,112,133</sup>.

Al igual que sucede con el  $\beta$ -pineno, el mecanismo de oxidación del limoneno tampoco está totalmente comprendido. Aunque se han realizado algunos intentos para dilucidarlo, como el trabajo de Calogirou *et al.*<sup>125</sup>, se requieren más estudios sobre este complejo entramado de reacciones químicas.

Nuestra investigación se centra en el estudio teórico de la reacción de adición inicial de OH al *d*-limoneno. Esta adición se puede producir a través de ocho vías de reacción, cuatro de ellas correspondientes al doble enlace endocíclico, y las otras cuatro al doble enlace exocíclico del monoterpeno.

Para el doble enlace endocíclico la adición se puede producir sobre el átomo de carbono con el grupo sustituyente metilo, o sobre el átomo de carbono H-sustituido. Para cada carbono, el ataque del OH se puede dar con orientación *syn* o *anti* respecto al grupo isopropenilo, resultando en un total de cuatro caminos de reacción.

En cuanto al doble enlace exocíclico, la adición se puede producir sobre el átomo de carbono terminal, o sobre el átomo de carbono con el grupo sustituyente metilo. Para cada uno de ellos, el OH puede encontrarse con orientación *syn* o *anti* respecto al anillo de seis miembros. De este modo se completan las ocho vías de reacción posibles.

El objetivo de este trabajo es realizar una comparación dentro del mismo nivel de cálculo de la mayor o menor viabilidad de estos posibles caminos de reacción. Esta información puede ayudar a diseñar mecanismos de reacción para la oxidación del *d*-limoneno.

Las geometrías de los puntos estacionarios presentes en la adición de OH al *d*-limoneno han sido optimizadas a nivel de cálculo UMP2/6-31G(d). El empleo de la teoría de perturbaciones para incluir la energía de correlación proporciona buenos resultados para las adiciones de OH a alquenos<sup>120</sup>. Además, se han realizado cálculos puntuales de alto nivel QCISD(T)/6-31G(d) para refinar las energías, sobre las estructuras optimizadas UMP2.

## 9.2. Resultados y discusión

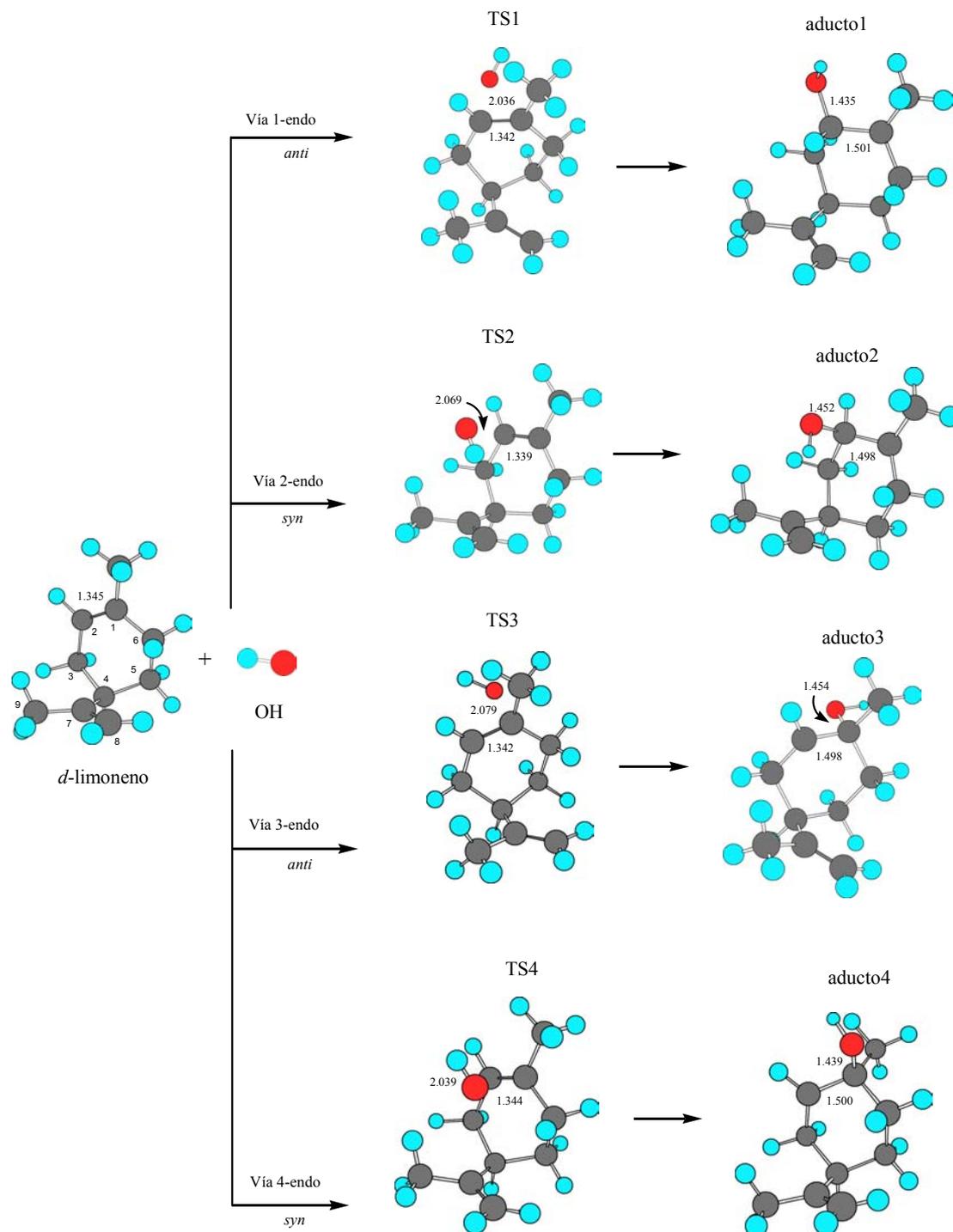
En las siguientes secciones se describe de forma resumida el estudio realizado sobre el *d*-limoneno. Una discusión más ampliada del mismo se puede encontrar en la publicación original, la cual se ha incluido en el Apéndice B como Artículo II.

Nuestros cálculos muestran que hay cuatro posibilidades para la adición de OH a cada doble enlace del *d*-limoneno. Estas adiciones transcurren a través de un estado de transición y dan el correspondiente radical hidroxialquilo.

### 9.2.1. Mecanismo de reacción

En la figura 9.1 se muestran las geometrías optimizadas de los puntos estacionarios para las cuatro vías de la reacción de ataque del OH al doble enlace endocíclico, a nivel UMP2/6-31G(d), indicándose la variación de los parámetros geométricos más significativos. Al igual que para el  $\beta$ -pineno, estos parámetros no han podido ser comparados con ningún resultado experimental debido a la falta de geometrías experimentales para estos compuestos.

**Figura 9.1.** Geometrías optimizadas de todos los puntos estacionarios en la adición de OH al doble enlace endocíclico del *d*-limoneno, calculados al nivel de teoría UMP2/6-31G(d). (Distancias en Å).



En la figura se observa como la distancia C-C del doble enlace se mantiene prácticamente igual en los estados de transición, y aumenta claramente cuando se forma un enlace sencillo en los aductos OH-limoneno. La distancia *d*-limoneno-OH en los cuatro estados de transición oscila entre 2.03 y 2.08 Å. Estos estados de transición tienen una geometría similar a los reactivos, de acuerdo con el postulado de Hammond<sup>134</sup>, como es de esperar para esta clase de reacciones altamente exotérmicas.

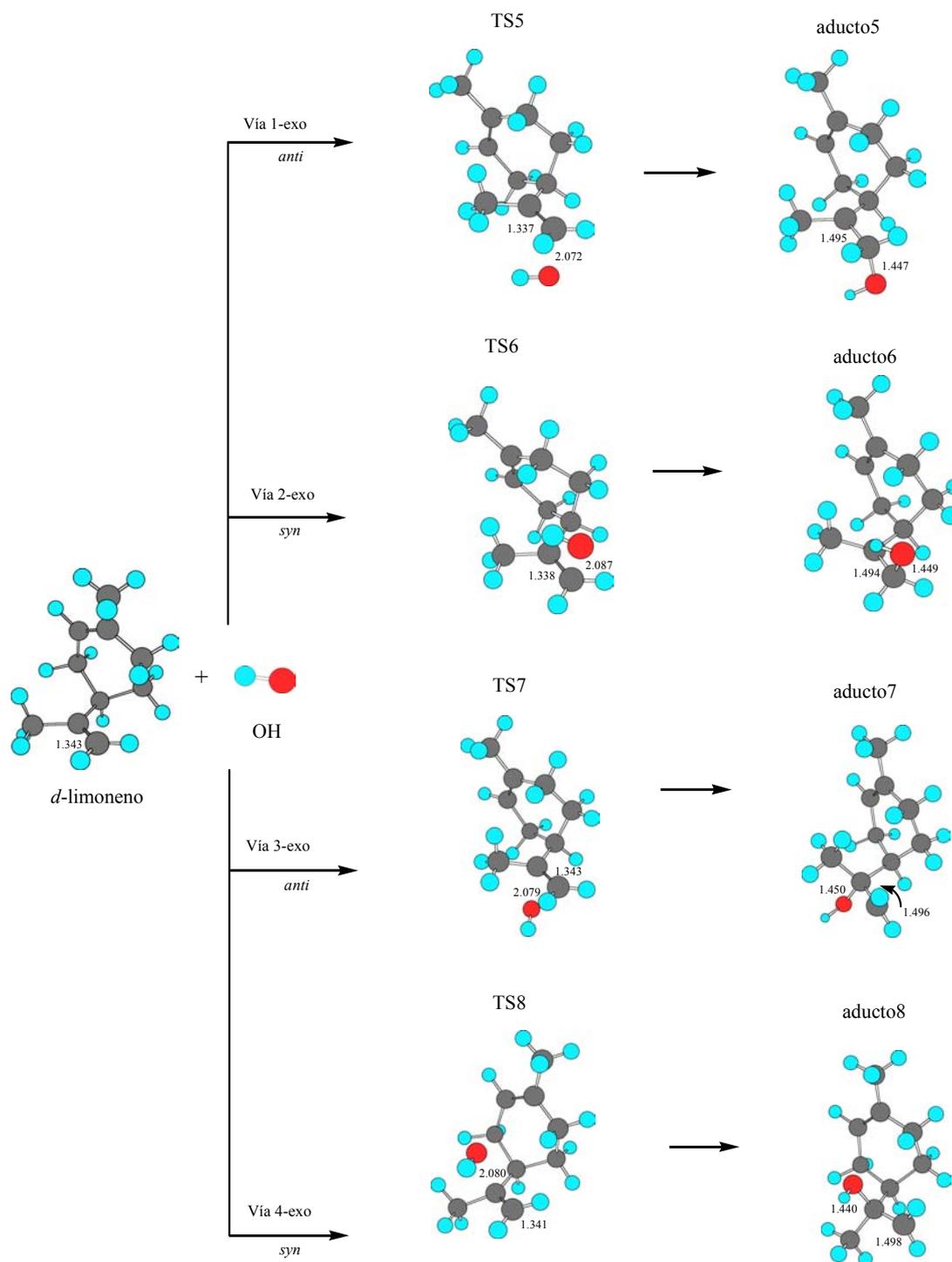
Cada estado de transición tiene asociada una frecuencia vibracional armónica imaginaria. Para el nivel de cálculo UMP2/6-31G(d) las frecuencias encontradas han sido 595.7i, 554.2i, 539.9i, y 599.3i cm<sup>-1</sup>, para los estados de transición TS1, TS2, TS3, y TS4, respectivamente.

La figura 9.2 representa las estructuras optimizadas de los puntos estacionarios para las cuatro vías de reacción de ataque del OH al doble enlace exocíclico, a nivel UMP2/6-31G(d).

En la figura se aprecia como la distancia *d*-limoneno-OH en los estados de transición varía entre 2.07 y 2.09 Å, así como un incremento de nuevo en la distancia C-C del doble enlace cuando se forman los aductos OH-limoneno.

Las frecuencias vibracionales imaginarias asociadas a los cuatro estados de transición para el nivel de computación UMP2/6-31G(d) son 529.0i, 521.5i, 520.9i, y 516.1i cm<sup>-1</sup>, para los estados de transición TS5, TS6, TS7, y TS8, respectivamente.

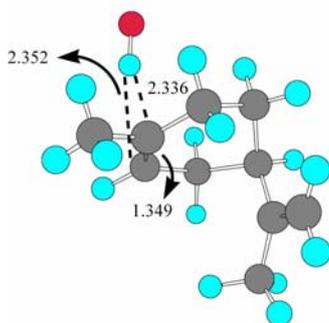
**Figura 9.2.** Geometrías optimizadas de todos los puntos estacionarios en la adición de OH al doble enlace exocíclico del *d*-limoneno, calculados al nivel de teoría UMP2/6-31G(d). (Distancias en Å).



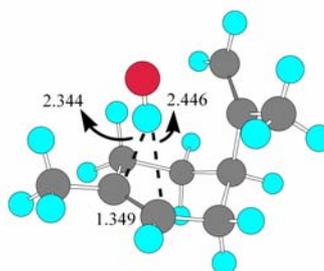
Para asegurar que nuestro tratamiento es correcto, se han calculado los cuatro posibles complejos prerreactivos en los distintos caminos de reacción, a nivel de teoría UMP2/6-31G(d). La figura 9.3 muestra las geometrías de los complejos de van der Waals optimizados. En todos los casos se tiene una conformación de forma que el átomo de H del grupo OH apunta hacia el doble enlace correspondiente del *d*-limoneno.

**Figura 9.3.** Geometrías optimizadas de los complejos prerreactivos implicados en la adición de OH al *d*-limoneno. (Distancias en Å).

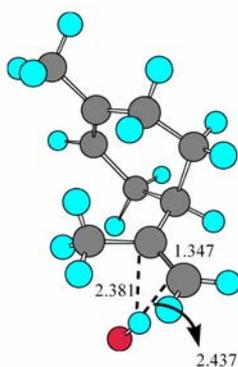
Complejo de van der Waals 1



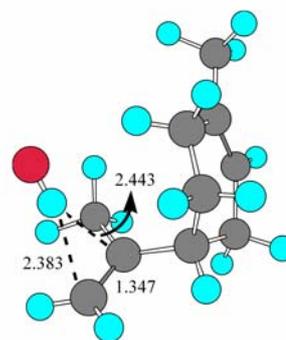
Complejo de van der Waals 2



Complejo de van der Waals 3



Complejo de van der Waals 4



### 9.2.2. Consideraciones energéticas

La tabla 9.1 muestra los datos correspondientes a la entalpía de reacción, y las barreras energéticas para los estados de transición, a diferentes niveles de cálculo, para el ataque del OH al doble enlace endocíclico.

**Tabla 9.1.** Entalpía de reacción y barreras energéticas para los estados de transición, a distintos niveles de teoría. (Ataque del OH al doble enlace endocíclico).

Método <sup>a</sup>	$\Delta H_{1\text{-endo}}^{\circ}$	$\Delta H_{2\text{-endo}}^{\circ}$	$\Delta H_{3\text{-endo}}^{\circ}$	$\Delta H_{4\text{-endo}}^{\circ}$	$\Delta E_{\text{TS1}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{TS2}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{TS3}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{TS4}}^{\ddagger}$
UMP2(Full)/6-31G(d)	-28.54	-31.64	-28.37	-28.28	8.02	4.35	6.27	7.03
PUMP2(Full)/6-31G(d)	-28.92	-32.06	-28.69	-28.65	1.17	-2.77	-0.25	0.71
QCISD(T)/6-31G(d)//BS1 <sup>b</sup>	-25.01	-27.94	-24.45	-24.46	2.51	-1.70	1.00	1.82

<sup>a</sup>Energías relativas a los reactivos, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Están incluidas la corrección de punto cero (ZPE) y la corrección térmica.

<sup>b</sup>BS1 representa las estructuras optimizadas a nivel UMP2/6-31G(d).

La adición de OH es un proceso claramente exotérmico, como indican los valores de  $\Delta H_{\text{endo}}^{\circ}$ . Los aductos más estabilizados son aquellos que implican la formación de un radical terciario (vía 2-endo, con un valor de  $\Delta H^{\circ}$  de  $\sim -27.9$  kcal mol<sup>-1</sup>, y vía 1-endo, con  $\Delta H^{\circ} \sim -25.0$  kcal mol<sup>-1</sup>, ambos valores a nivel QCISD(T)/6-31G(d)//UMP2/6-31G(d). Aquellas vías que implican la formación de un radical secundario (vías 3-endo y 4-endo), poseen un valor de  $\Delta H^{\circ}$  de  $\sim -24.5$  kcal mol<sup>-1</sup>, al mismo nivel de teoría.

Los valores de  $\Delta E_{\text{TS}}^{\ddagger}$  revelan que la vía 2-endo sería la más favorable cinéticamente. De esta forma, la adición de OH al carbono 2 (véase figura 9.1) en la cara *syn* al grupo isopropenilo sería la orientación preferida. Este grupo está suficientemente lejos de la posición de adición del OH, y por tanto no representa un impedimento estérico.

En la tabla 9.2 se muestran los datos correspondientes a la entalpía de reacción, y las barreras energéticas para los estados de transición, a diferentes niveles de cálculo, para el ataque del OH al doble enlace exocíclico.

**Tabla 9.2.** Entalpía de reacción y barreras energéticas para los estados de transición, a distintos niveles de teoría. (Ataque del OH al doble enlace exocíclico).

Método <sup>a</sup>	$\Delta H_{1\text{-exo}}^{\circ}$	$\Delta H_{2\text{-exo}}^{\circ}$	$\Delta H_{3\text{-exo}}^{\circ}$	$\Delta H_{4\text{-exo}}^{\circ}$	$\Delta E_{\text{TS5}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{TS6}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{TS7}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{TS8}}^{\ddagger}$
UMP2(Full)/6-31G(d)	-28.52	-26.98	-29.82	-28.50	8.20	9.73	6.50	9.37
PUMP2(Full)/6-31G(d)	-29.06	-27.61	-30.17	-28.85	0.65	2.06	-0.45	2.72
QCISD(T)/6-31G(d)//BS1 <sup>b</sup>	-24.93	-23.51	-26.38	-24.11	2.20	3.28	1.69	3.83

<sup>a</sup>Energías relativas a los reactivos, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Están incluidas la corrección de punto cero (ZPE) y la corrección térmica.

<sup>b</sup>BS1 representa las estructuras optimizadas a nivel UMP2/6-31G(d).

La adición de OH también es exotérmica para las cuatro vías, como indican los valores de  $\Delta H_{\text{exo}}^{\circ}$ . Los aductos más estabilizados son el aducto7 (aunque

implica la formación de un radical primario), con un valor de  $\Delta H^0$  de  $\sim -26.4$  kcal mol<sup>-1</sup>, y el aducto5, con  $\Delta H^0 \sim -24.9$  kcal mol<sup>-1</sup>, al nivel de cálculo QCISD(T)/6-31G(d)//UMP2/6-31G(d).

Según los valores de  $\Delta E_{TS}^\ddagger$  la vía 3-exo sería la más favorecida cinéticamente. El ataque del OH al átomo de carbono 7 (véase numeración en figura 9.1) en la cara *anti* al anillo de seis miembros sería la orientación preferida. En este caso, la disposición geométrica del OH determina los caminos más favorables. Las vías 3-exo y 1-exo, que representan una adición *anti*, tienen menos impedimento estérico que aquellas que representan una adición *syn*, dando estados de transición menos energéticos.

La tabla 9.3 muestra los valores de energía de activación para las ocho vías de reacción, a nuestro nivel de cálculo más alto. Estos han sido calculados utilizando la expresión  $E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT$ .

**Tabla 9.3.** Energías de activación QCISD(T)/6-31G(d)//BS1<sup>a</sup> para los ocho caminos de reacción, calculadas a 298.15 K.

Vía	$E_a$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
1-endo	3.10
2-endo	-1.10
3-endo	1.59
4-endo	2.41
1-exo	2.79
2-exo	3.87
3-exo	2.28
4-exo	4.42

<sup>a</sup>BS1 representa las estructuras optimizadas a nivel UMP2/6-31G(d).

Si se compara con los valores experimentales, se observa una diferencia de 0.3 kcal mol<sup>-1</sup> entre nuestra vía más favorecida (vía 2-endo) y las medidas de Gill y Hites<sup>16</sup>, lo cual supone una concordancia excelente.

En la tabla 9.4 se resumen las energías de los complejos prerreactivos caracterizados. A pesar de la presencia de dobles enlaces sustituidos, la estabilización de los complejos de van der Waals no es significativa. Para nuestro camino de reacción más favorecido, el complejo prerreactivo asociado (complejo de van der Waals 2) es incluso un poco más energético que el estado de transición (a nivel de cálculo PMP2). Así pues, los complejos prerreactivos no tienen en este caso un efecto sobre la cinética de reacción, y se puede aplicar el mecanismo

considerado por Álvarez-Idaboy y col.<sup>120</sup>, en el que se calcula la energía de activación teniendo en cuenta solamente los reactivos iniciales y los estados de transición.

**Tabla 9.4.** Energía relativa de los complejos prerreactivos respecto a los reactivos iniciales, calculadas a 298.15 K.

Método <sup>a</sup>	$\Delta E_{vdw1}$	$\Delta E_{vdw2}$	$\Delta E_{vdw3}$	$\Delta E_{vdw4}$
MP2(Full)/6-31G(d)	-2.94	-2.10	-4.13	-4.15
PMP2(Full)/6-31G(d)	-2.93	-2.18	-4.14	-4.16

<sup>a</sup>Energías relativas a los reactivos, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Están incluidas la corrección de punto cero (ZPE) y la corrección térmica.

La adición de OH a olefinas se caracteriza por tener una energía de activación negativa, siendo un proceso sin barrera energética, como ocurre para nuestra vía más favorable. Trabajos teóricos previos utilizando la teoría canónica variacional del estado de transición<sup>121</sup> y la teoría clásica del estado de transición<sup>120</sup> confirman esto. En este caso, el método MP2 es capaz de reproducir los resultados experimentales, sobreestimando en menor grado las barreras energéticas que para el caso del  $\beta$ -pineno.

El *d*-limoneno tiene una mayor reactividad hacia el OH que otros terpenos con un único enlace doble. La presunción previa de que la adición al doble enlace exocíclico es más favorable<sup>112</sup> queda puesta en tela de juicio. Como muestra la tabla 9.3, la vía más favorecida corresponde a un ataque endocíclico, y para las otras, la energía de activación está en el mismo rango, por lo que ambos dobles enlaces deben ser considerados.

### 9.2.3. Diagnóstico $T_1$

Todos los puntos estacionarios se han tratado con una función de onda monorreferencial. Para asegurar que este tratamiento es correcto, se ha realizado el diagnóstico  $T_1$  para cada punto estacionario de la hipersuperficie de energía potencial. Los resultados están recogidos en la tabla 9.5, junto a los valores propios de espín.

Solamente el *d*-limoneno representa un sistema de capa cerrada. Su valor de  $T_1$ , 0.0101, está claramente por debajo de 0.02.

Para el resto de sistemas, todos en capa abierta, nuestro valor máximo de  $T_1$  (0.0212) obtenido para TS4 queda libre de sospecha.

**Tabla 9.5.** Valores del diagnóstico  $T_1$ , valores propios de espín de la función de onda no restringida y su proyección, para todos los puntos estacionarios localizados en la adición de OH al *d*-limoneno.

Estructura	QCISD(T)/6-31G(d) <sup>a</sup>	UHF/6-31G(d)	PUHF/6-31G(d)
	$T_1$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle_A$
<i>d</i> -limoneno	0.0101	0.000	0.000
OH	0.0063	0.755	0.750
TS1	0.0209	0.921	0.755
TS2	0.0210	0.933	0.755
TS3	0.0208	0.917	0.754
TS4	0.0212	0.905	0.754
TS5	0.0206	0.946	0.756
TS6	0.0208	0.951	0.756
TS7	0.0209	0.931	0.755
TS8	0.0208	0.921	0.754
Aducto1	0.0109	0.763	0.750
Aducto2	0.0114	0.764	0.750
Aducto3	0.0108	0.762	0.750
Aducto4	0.0108	0.763	0.750
Aducto5	0.0112	0.765	0.750
Aducto6	0.0116	0.767	0.750
Aducto7	0.0107	0.763	0.750
Aducto8	0.0106	0.763	0.750

<sup>a</sup>Magnitudes calculadas sobre las geometrías optimizadas UMP2/6-31G(d).

Los valores de  $\langle S^2 \rangle$  indican que solamente los estados de transición poseen una ligera contaminación de espín, que desaparece prácticamente tras la proyección adecuada.

### 9.3. Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado la reacción de adición de OH al *d*-limoneno por medio de métodos computacionales. Nuestros resultados muestran que existe una orientación favorecida para esta reacción (vía 2-endo), que tiene una energía de activación negativa, de acuerdo con resultados previos sobre este tipo de adiciones a alquenos.

Finalmente hay que destacar que, dentro del error de la metodología empleada, la adición a ambos dobles enlaces es significativa, y debe considerarse en la elaboración de posibles mecanismos de oxidación.

## 10. Estudio de los productos de la oxidación del isopreno, iniciada por el radical OH

Es conocido desde hace más de 30 años que el isopreno se emite a la atmósfera a través de la vegetación<sup>135,136</sup>. Numerosos estudios llevados a cabo desde 1970 han mostrado como una gran variedad de compuestos orgánicos volátiles son emitidos a la atmósfera por las plantas<sup>26,137-141</sup>. Aproximadamente, a escala global, entre el 40 y el 44% de las emisiones de VOCs a la atmósfera se han atribuido al isopreno<sup>17</sup>.

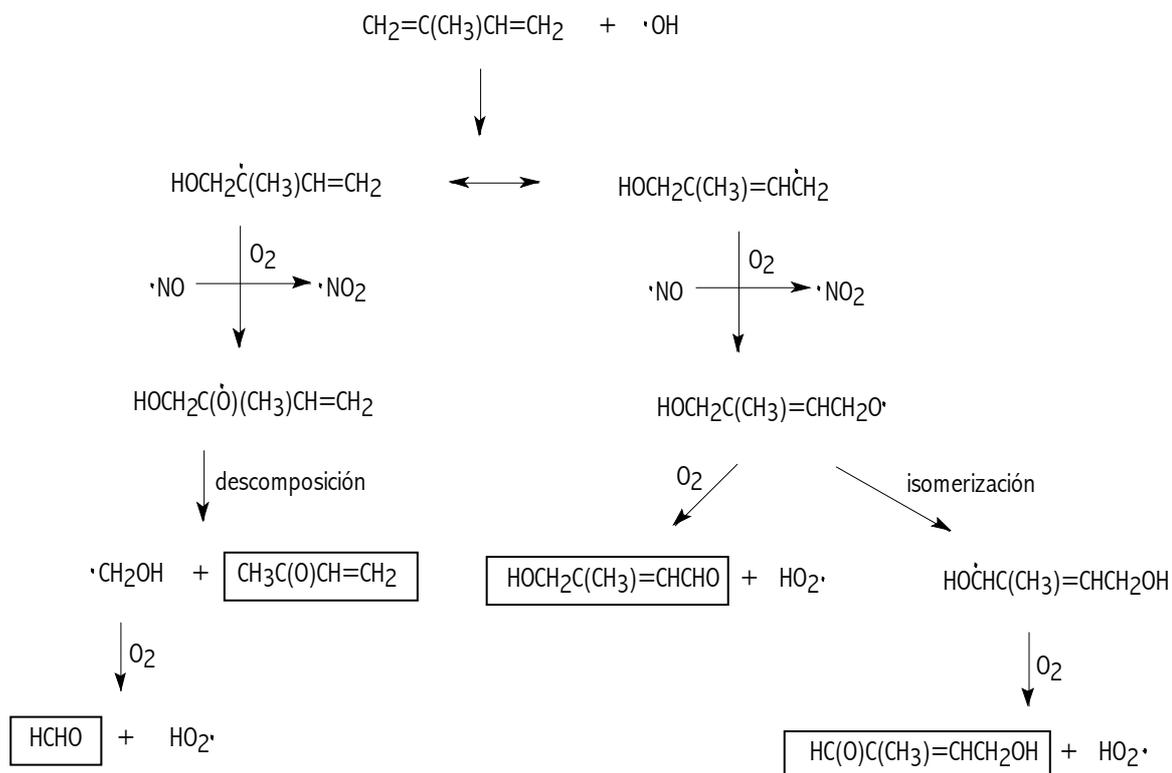
El impacto medioambiental potencial del isopreno ha llevado a la realización de numerosos estudios sobre su degradación en la atmósfera. Debido a su alta reactividad, el isopreno puede contribuir a la química de producción de ozono en la troposfera<sup>142-145</sup>.

Dado que el isopreno es emitido por las plantas solo durante las horas de luz solar, la reacción con el radical OH es el principal proceso de pérdida en la atmósfera. El mecanismo de la reacción de oxidación del isopreno iniciada por el radical OH ha recibido gran atención en química atmosférica. Trabajos experimentales han podido cuantificar alrededor del 75% de los productos de degradación en atmósfera contaminada<sup>143,144,146-148</sup>. Estudios más recientes han empleado SARs<sup>149</sup>, cálculos cuánticos<sup>116,150-157</sup>, y monitorización a tiempo real de intermedios de reacción<sup>150,152,158,159</sup>, para investigar la química del isopreno y su cinética.

Varios grupos han proporcionado constantes de velocidad, y su dependencia con la temperatura, para la reacción del isopreno con el radical OH, y se han identificado los productos mayoritarios de reacción, que incluyen compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados (metilvinilcetona y metacroleína), formaldehído, 3-metilfurano, nitratos orgánicos, e hidroxicarbonilos<sup>143,144,146,147,160-164</sup>.

En este trabajo se ha hecho un estudio acerca de la reacción de formación de los productos de oxidación del isopreno obtenidos según el mecanismo general de degradación propuesto por Atkinson y Arey<sup>94</sup>, y reflejado en la figura 10.1:

**Figura 10.1.** Mecanismo de oxidación del isopreno, iniciado por el radical OH. En cajas se representan los productos identificados experimentalmente.



### 10.1. Consideraciones acerca del mecanismo de reacción

Los esfuerzos para dilucidar el mecanismo de oxidación del isopreno son realmente considerables, debido a los múltiples lugares para la adición de OH y al potencial que tienen los intermedios formados para reaccionar por medio de múltiples caminos de reacción. Estas reacciones están condicionadas fuertemente a la conformación de los distintos isómeros de reacción, que determina que procesos son más favorables. La complejidad conformacional de los intermedios de reacción hace que su análisis experimental sea muy difícil debido a la ausencia general de auténticos estándares. Por lo tanto, los métodos teóricos basados en la química cuántica son una buena elección para el estudio de estos sistemas.

El isopreno puede existir en dos conformaciones, *cis* y *trans*. La forma *trans* es más estable, y estudios previos sugieren que más del 90% existe en esta forma<sup>165-167</sup>. Sin embargo, estudios más recientes<sup>152</sup> indican que la conformación *cis* es solo 1.5 kcal mol<sup>-1</sup> más energética, y que de hecho ambas conformaciones probablemente se interconviertan a temperatura normal. A propósito de este equilibrio conformacional, se han realizado cálculos MP2 y QCISD con la base

6-31G(d). Los resultados se muestran en la tabla 10.1. Nuestros cálculos confirman la mayor estabilidad de la forma *trans*, aunque la forma *cis* es solamente alrededor de 2 kcal mol<sup>-1</sup> más alta en energía.

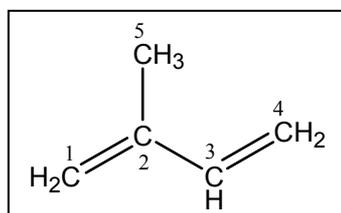
**Tabla 10.1.** Diferencia de energía entre las dos conformaciones del isopreno, a distintos niveles de cálculo.

Método <sup>a</sup>	$\Delta E_{cis-trans}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
UMP2/6-31G(d)	2.18
QCISD/6-31G(d)	2.09

<sup>a</sup>Energía de la forma *cis* relativa a la forma *trans*. Están incluidas la corrección de punto cero (ZPE) y la corrección térmica.

El TS de interconversión se ha calculado también para la metodología MP2, y resulta tener una energía respecto a la forma más estable *trans* de solamente 4.52 kcal mol<sup>-1</sup>, por lo que es factible la interconversión de los dos conformeros.

En la figura 10.1 está representada la adición de OH a la posición 1 del isopreno. Como muestra la figura 10.2, el isopreno permite la adición a cualquiera de los carbonos de los dobles enlaces que posee:



**Figura 10.2.** Estructura del isopreno *trans*. Los átomos de C están numerados según la convención de la IUPAC.

Las energías de activación calculadas experimentalmente para la adición de OH al isopreno resultan ser negativas. Al igual que sucedía para el *d*-limoneno, esto no implica que las reacciones de formación de todos los aductos OH-isopreno transcurran sin barrera energética. Como muestra el trabajo de Francisco-Márquez *et al.*<sup>168</sup>, las adiciones a los átomos de C terminales (1 y 4) transcurren a través de estados de transición con menor energía que los reactivos, respondiendo así a la energía de activación experimental negativa, mientras que las adiciones a los átomos de C internos (2 y 3) implican barreras mucho más energéticas y representan procesos no competitivos a temperaturas normales. Otros trabajos basados en el ‘Master Chemical Mechanism’ para el isopreno (MCM)

desarrollado por Jenkin y col.<sup>169-171</sup> solamente consideran las adiciones a los C terminales en sus modelos<sup>172</sup>. En general, las adiciones a los C 2 y 3 del isopreno representan menos del 10% de la reacción global<sup>116,173,174</sup>. La diferencia de energía entre los aductos formados tras la adición de OH a los C terminales, y los formados tras la adición a los C internos está entre 12.0 y 15.1 kcal mol<sup>-1</sup>, mientras que para los estados de transición<sup>168</sup>, esta diferencia de energía está entre 3.8 y 6.9 kcal mol<sup>-1</sup>. La razón para esto es bien sencilla, y es consecuencia de la formación de aductos de tipo alilo estabilizados por resonancia para las adiciones a los átomos de C 1 y 4 (véase figura 10.1, adición al C 1). El efecto estabilizador de los aductos también se produce, aunque en menor medida, en los estados de transición correspondientes.

De las adiciones a las posiciones 2, 3, y 4 se obtienen como productos de reacción, entre otros, metilvinilcetona + HCHO, metacroleína + HCHO, y metacroleína + HCHO + HOCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CHCHO y/o HC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CHCH<sub>2</sub>OH, respectivamente, a través de secuencias análogas a la figura 10.1<sup>94</sup>.

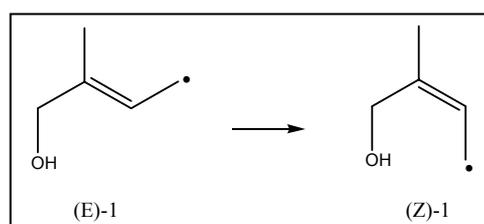
Sobre la formación de 3-metilfurano existen ciertas controversias. Algunos autores defienden que se obtiene a partir de la adición de OH sobre los átomos de C internos 2 y 3<sup>151,152,154,175</sup>, mientras que otros han sugerido que se forma a partir de la adición de OH a los átomos de C terminales<sup>160,172,176</sup>.

Bajo condiciones atmosféricas, los aductos hidroxialquilo formados tras la adición de OH reaccionan en primer lugar con O<sub>2</sub> para formar radicales hidroxialquilperoxilo, los cuales reaccionan a continuación con NO para formar radicales hidroxialcóxido, intermediarios clave en la oxidación del isopreno. Como resultado de la adición de OH al C 1 y debido a la formación de un compuesto con estructura alílica, la adición de O<sub>2</sub> se puede producir en las posiciones β o δ respecto al OH. Lei y col.<sup>154</sup> han demostrado que la reacción con O<sub>2</sub> se produce preferentemente sobre las posiciones más sustituidas. Así, la adición sobre el carbono β conduce a radicales más estabilizados que la adición al carbono δ terminal (alrededor de 5 kcal mol<sup>-1</sup>).

La posterior reacción con NO genera en este caso radicales β- o δ-hidroxialcóxido, como se observa en la figura 10.1. Los radicales alcóxido pueden sufrir reacciones de descomposición, isomerización, o reacción con O<sub>2</sub><sup>177</sup>.

Cálculos cuánticos han mostrado que las barreras correspondientes a las roturas de enlace C-C entre los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  son muy bajas, por lo que estos procesos de disociación unimolecular son los dominantes para los radicales  $\beta$ -hidroxialcóxido<sup>116,153</sup>. En la figura 10.1 se observa como para la adición de OH al C 1, el intermedio  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O}\cdot)(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  se descompone dando lugar a metilvinilcetona y  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  que reacciona dando formaldehído.

Por el contrario, las barreras para la descomposición de los radicales  $\delta$ -hidroxialcóxido son muy elevadas, por lo que estos procesos no son competitivos<sup>116,153</sup>. Estos intermedios evolucionan por reacción con  $\text{O}_2$  o mediante una isomerización consistente en un desplazamiento de H intramolecular. Estas reacciones están totalmente condicionadas a la conformación de los isómeros de reacción. Como se muestra en la figura 10.3, para la adición de OH a la posición 1 del isopreno *trans* se tiene la siguiente situación conformacional:



**Figura 10.3.** Rotación alrededor del centro alílico.

Lo mismo ocurre para la adición de OH a la otra posición terminal. En principio, si la configuración se mantiene, la adición de OH al isopreno *trans* lleva a la formación del isómero (E)-1. La rotación alrededor del centro alílico en el aducto 1 posee una barrera suficientemente alta, de modo que la reacción con  $\text{O}_2$  es más favorable que la reacción  $(\text{E}) \rightleftharpoons (\text{Z})$  alcance el equilibrio. Sin embargo, la formación del aducto químicamente activado, previa a su estabilización térmica, sí permite la rotación, por lo que estos dos isómeros existen en un porcentaje apreciable<sup>176,178</sup>. La posterior reacción con  $\text{O}_2$  y NO de este tipo de aductos genera las distintas conformaciones de los radicales alcóxido, que determinan el tipo de reacción que pueden sufrir. Este último aspecto se verá con más detalle en el capítulo 13, donde se estudia la formación de compuestos hidroxicarbonílicos derivados del isopreno.

Así pues, nuestro trabajo se ha centrado en el estudio de las reacciones de formación de algunos de los productos de degradación del isopreno, como son el formaldehído, la metilvinilcetona y los compuestos hidroxicarbonílicos. Tras una exploración preliminar del mecanismo detallado en la figura 10.1 a nivel semiempírico AM1, y cuyos resultados no se muestran por no hacer excesivamente larga la discusión, se ha dividido el estudio sobre el isopreno en tres capítulos. En el capítulo 11 se trata la reacción de formación de formaldehído a partir del radical  $\text{CH}_2\text{OH}$  y  $\text{O}_2$ . En el capítulo 12 se verá la reacción de formación de los dos isómeros de la metilvinilcetona y su posible interconversión, mientras que en el capítulo 13 se estudiarán algunos de los compuestos hidroxicarbonílicos formados a partir de la reacción de radicales dihidroxialquilo con  $\text{O}_2$ .

## 11. Estudio de la reacción de formación de formaldehído a partir del radical hidroximetilo y oxígeno molecular

En este trabajo se ha estudiado el mecanismo de la reacción en fase gas  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$ , por medio de cálculos *ab initio*. Nuestros resultados muestran la presencia de un estado de transición para la adición inicial de  $\text{O}_2$  no considerado hasta la fecha para esta reacción. Aunque en este caso dicho estado de transición posee una energía similar a la de los reactivos, es muy interesante considerar su estudio, pues esta clase de estados de transición podría tener una influencia decisiva en otras reacciones similares de adición a compuestos radicalarios.

### 11.1. Introducción

La reacción entre radicales  $\alpha$ -hidroxialquilo ( $\text{RCHOH}$ ) y  $\text{O}_2$ , la cual ocurre comúnmente en procesos de combustión y en química atmosférica<sup>161,179</sup>, se ha supuesto durante mucho tiempo que transcurre por adición de  $\text{O}_2$  seguida de eliminación de  $\text{HO}_2$  a través de un estado de transición (TS)<sup>180-183</sup>.

Los radicales  $\text{RCHOH}$ , y más concretamente el radical  $\text{CH}_2\text{OH}$ , reaccionan con  $\text{O}_2$  en las últimas etapas de los mecanismos de degradación de isopreno y algunos monoterpenos<sup>94,126,129</sup>, para dar formaldehído y radical hidroperóxido.

Estudios teóricos previos suponen que la adición inicial de  $\text{O}_2$  transcurre sin barrera energética<sup>184,185</sup>, por analogía con la reacción  $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ <sup>186</sup>. Estos estudios también sugieren que la reacción de eliminación se origina a partir de un aducto con enlace por puente de hidrógeno:



Este complejo se espera que se descomponga por la simple escisión del enlace  $\text{O}---\text{HO}_2$ :



Sin embargo, nuestros resultados muestran que existe un estado de transición no predicho hasta la fecha, para el primer proceso de adición de  $\text{O}_2$ .

Así pues, el esquema correcto de reacción sería:



Las geometrías de los puntos estacionarios han sido optimizadas a nivel de cálculo UMP2/6-31G(d) y QCISD/6-31G(d). Además, se han realizado cálculos puntuales de alta precisión a nivel QCISD(T)/6-31G(d) y QCISD(T)/6-311+G(2df,2p) sobre las geometrías optimizadas QCISD, para refinar los valores de energía potencial.

Para el estado de transición TS1 se han hecho cálculos extra a nivel CCSD/6-31G(d) para la optimización, y cálculos puntuales CCSD(T)/6-31G(d) sobre la estructura optimizada QCISD. Asimismo, se han realizado cálculos Restricted Active Space SCF (RASSCF), con ayuda del programa MOLCAS.

## 11.2. Resultados y discusión

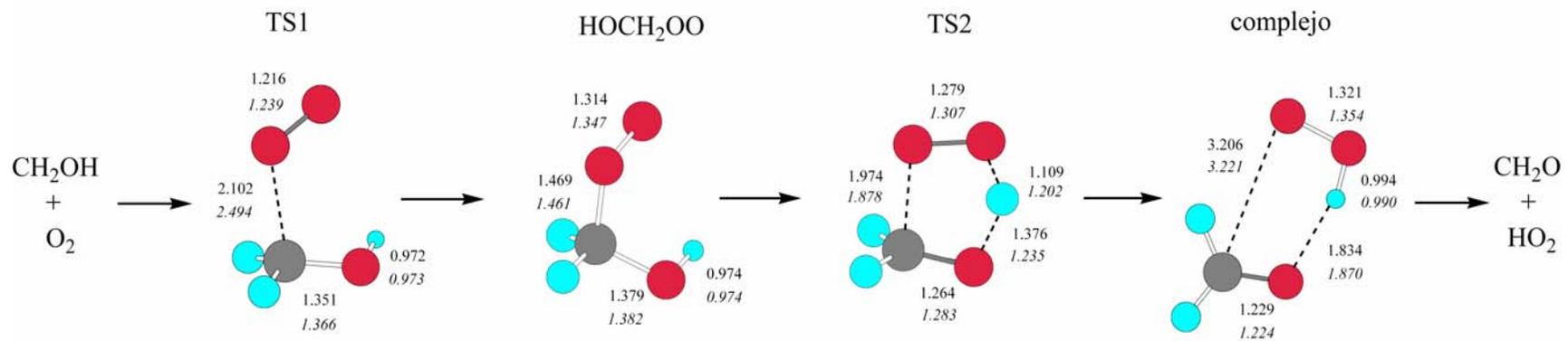
En los siguientes apartados se describe de forma resumida el mecanismo de la reacción  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$ . Una discusión más ampliada del mismo se puede encontrar en el correspondiente artículo (enviado para publicación), el cual se ha incluido en el Apéndice B como Artículo III.

### 11.2.1. Estructura de los puntos estacionarios

En la figura 11.1 se observan las geometrías del intermedio  $\text{HOCH}_2\text{OO}$ , el complejo  $\text{CH}_2=\text{O}---\text{HO}_2$ , y ambos estados de transición (TS1 y TS2). Ninguna de las moléculas que participan en la reacción presenta características de simetría. Los principales parámetros estructurales de los reactivos, productos, intermedios, y estados de transición son mostrados, a nivel UMP2/6-31G(d) y QCISD/6-31G(d). Los resultados son similares para ambas metodologías, y son consistentes con trabajos teóricos previos<sup>184,185</sup>, donde se utilizaron como métodos computacionales el funcional B3LYP y el método CASSCF.

La principal diferencia entre los cálculos MP2 y los QCISD se encuentra en TS1. La distancia entre el oxígeno y el átomo de carbono en el radical  $\text{CH}_2\text{OH}$  es 2.102 Å para MP2 y 2.494 Å para QCISD. Esto hace que la frecuencia imaginaria que caracteriza al TS sea mucho menor para el caso QCISD ( $166.3i \text{ cm}^{-1}$ ) frente a los  $675.8i \text{ cm}^{-1}$  para el caso MP2.

**Figura 11.1.** Estructuras optimizadas de los puntos estacionarios de la reacción  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ . Se muestran los parámetros geométricos más significativos (en Å), a nivel UMP2/6-31G(d) y QCISD/6-31G(d) (en cursiva).



A nivel CCSD/6-31G(d), la distancia C-O es de 2.451 Å, muy cercana al valor QCISD. Sin embargo, para este caso, la convergencia en la optimización de la geometría se alcanzó solamente con el procedimiento numérico, mientras que el test de convergencia analítico final falló. Aunque sí se obtuvo una frecuencia imaginaria ( $212.5i \text{ cm}^{-1}$ ), los valores de Desplazamiento Máximo y Desplazamiento RMS en el criterio de convergencia de GAUSSIAN no convergieron.

En el estado de transición TS2 la posición del átomo de H que se transfiere determina el valor de la frecuencia imaginaria ( $746.8i \text{ cm}^{-1}$  para el caso MP2 y  $1258.6i \text{ cm}^{-1}$  para el caso QCISD).

### 11.2.2. Mecanismo de reacción

La figura 11.1 muestra claramente cómo tiene lugar la reacción. El hecho más destacable es la presencia del estado de transición TS1, no considerado en trabajos previos. Este estado de transición no está relacionado con ningún complejo previo de van der Waals, o al menos, éste no se pudo localizar. El intermedio que se genera, HOCH<sub>2</sub>OO, sufre una eliminación concertada de HO<sub>2</sub> a través de un estado de transición con una estructura de anillo de cinco miembros (TS2), con la subsiguiente formación del complejo CH<sub>2</sub>=O---HO<sub>2</sub>. Este complejo finalmente da los productos de reacción. Olivella *et al.*<sup>184</sup> investigaron otras posibilidades tales como reagrupamiento para formar el intermedio OCH<sub>2</sub>OOH y posterior descomposición, pero sus resultados muestran que las barreras implicadas en estas reacciones son demasiado altas, por lo que no son competitivas. Otro conformero del complejo plano CH<sub>2</sub>=O---HO<sub>2</sub> fue localizado por Dibble<sup>185</sup>, pero es más alto en energía, y muestra una frecuencia imaginaria a nivel MP2.

### 11.2.3. Consideraciones energéticas

La tabla 11.1 muestra los datos correspondientes a entalpía de reacción, barreras energéticas para los estados de transición TS1 y TS2, y energías de estabilización para el intermedio HOCH<sub>2</sub>OO y el complejo de puente de hidrógeno CH<sub>2</sub>=O---HO<sub>2</sub>, a diferentes niveles de cálculo.

**Tabla 11.1.** Entalpía de reacción, barreras energéticas para TS1 y TS2, y energías de estabilización para el intermedio HOCH<sub>2</sub>OO y el complejo CH<sub>2</sub>=O---HO<sub>2</sub>, con respecto a los reactivos, a distintos niveles de cálculo.

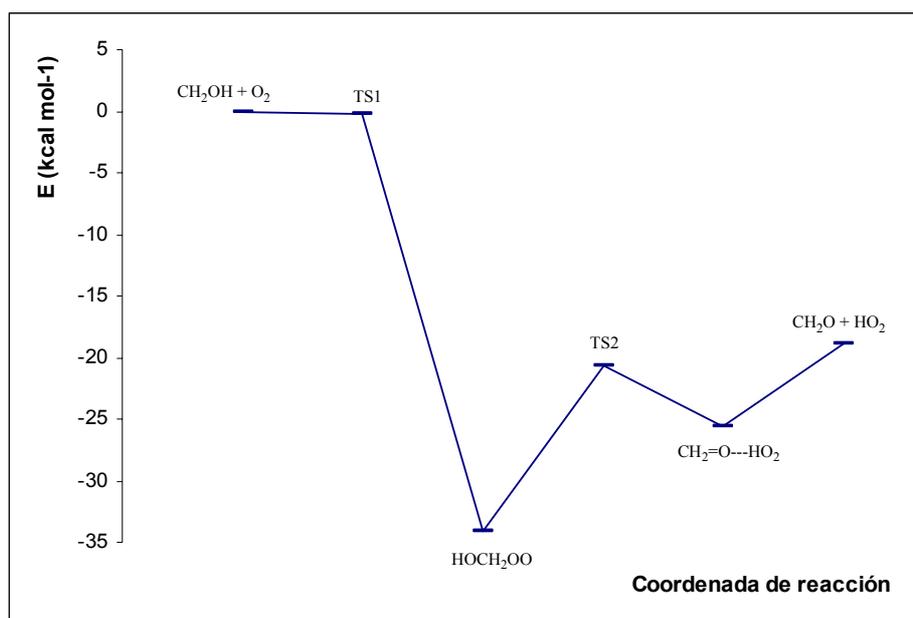
Método <sup>a</sup>	$\Delta H_r^0$	$\Delta E_{TS1}^\ddagger$	$\Delta E_{TS2}^\ddagger$	$\Delta E_{Int}$	$\Delta E_{complejo}$
UMP2(Full)/6-31G(d)	-12.04	12.33	-13.89	-25.89	-20.20
PUMP2(Full)/6-31G(d)	-8.66	-0.10	-11.25	-22.57	-16.89
QCISD/6-31G(d)	-19.90	0.09	-15.01	-33.39	-27.48
QCISD(T)/6-31G(d)//BS1 <sup>b</sup>	-19.93	-0.72	-18.65	-33.55	-27.75
QCISD(T)/6-311+G(2df,2p)//BS1	-18.92	-0.28	-20.65	-34.04	-25.53

<sup>a</sup>Energías relativas a los reactivos, calculadas en kcal mol<sup>-1</sup>. Están incluidas la corrección de punto cero (ZPE) y la corrección térmica.

<sup>b</sup>BS1 representa las estructuras optimizadas a nivel QCISD/6-31G(d).

La reacción global es exotérmica para todos los métodos empleados. En la figura 11.2 se observa el perfil de energía potencial para el mecanismo de reacción, a nivel de cálculo QCISD(T)/6-311+G(2df,2p)//QCISD/6-31G(d). El  $\Delta H_r^0$  para la reacción global es de -18.92 kcal mol<sup>-1</sup>. TS1 se encuentra muy próximo en energía a los reactivos, de modo que para algún nivel de cálculo se puede dar el caso de la presencia de una pequeña barrera de activación. Se requiere más trabajo concerniente a esta clase de estados de transición correspondientes a adiciones de oxígeno a radicales, para determinar exactamente su naturaleza.

**Figura 11.2.** Perfil de energía potencial QCISD(T)/6-311+G(2df,2p)//QCISD/6-31G(d) para la reacción CH<sub>2</sub>OH + O<sub>2</sub>. Las energías, relativas a los reactivos, incluyen la ZPE y la corrección térmica a 298.15 K.



La tabla 11.1 muestra como el intermedio HOCH<sub>2</sub>OO está fuertemente estabilizado, por lo que el estado de transición TS2, a pesar de tener una energía 13.39 kcal mol<sup>-1</sup> superior al intermedio, es fácilmente sobrepasado una vez los productos pasan a través de TS1, pues la energía cinética de las moléculas es suficiente. Cuando el segundo estado de transición es sobrepasado, se forma el complejo CH<sub>2</sub>=O---HO<sub>2</sub>, que tiene menos energía que TS2, pero está menos estabilizado que el intermedio (-25.53 kcal mol<sup>-1</sup> respecto a reactivos). Este complejo da los productos finales por un proceso de rotura de enlace sin barrera energética.

#### 11.2.4. Diagnóstico $T_1$

Todos los puntos estacionarios en la reacción de oxidación del radical CH<sub>2</sub>OH se han tratado con una función de onda monorreferencial. Se ha realizado el diagnóstico  $T_1$  para cada punto estacionario de la PEHS, para asegurar que este tratamiento es correcto. Los resultados se resumen en la tabla 11.2, junto con los valores propios de espín.

**Tabla 11.2.** Valores del diagnóstico  $T_1$ , valores propios de espín de la función de onda no restringida y su proyección, para todos los puntos estacionarios localizados en la reacción CH<sub>2</sub>OH + O<sub>2</sub>.

Estructuras	QCISD/6-311+G(2df,2p) <sup>a</sup>	UHF/6-311+G(2df,2p)	PUHF/6-311+G(2df,2p)
	$T_1$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle_A$
CH <sub>2</sub> OH	0.0171	0.76	0.75
O <sub>2</sub>	0.0181	2.05	2.00
TS1	0.0337	1.73	0.91
HOCH <sub>2</sub> OO	0.0307	0.76	0.75
TS2	0.0289	0.78	0.75
CH <sub>2</sub> =O---HO <sub>2</sub>	0.0302	0.76	0.75
CH <sub>2</sub> =O	0.0171	0.00	0.00
HO <sub>2</sub>	0.0346	0.76	0.75

<sup>a</sup>Todas las magnitudes han sido calculadas sobre las geometrías optimizadas QCISD/6-31G(d).

El formaldehído es el único sistema en capa cerrada, y su valor de  $T_1$  está bajo el límite de sospecha de 0.02. Para el resto de sistemas, nuestro valor más alto correspondiente a TS1 también está por debajo del límite de 0.045 aceptado como fiable en el trabajo de Rienstra-Kiracofe<sup>57</sup>. A nivel de cálculo CCSD(T)/6-31G(d)//QCISD/6-31G(d), el valor de  $T_1$  para TS1 es de 0.0315, sugiriendo de

nuevo el carácter monorreferencial de la función de onda. Para confirmar esto, se hizo un cálculo full-valence RASSCF, con 19 orbitales y 25 electrones en el espacio activo, sobre la geometría optimizada UMP2. El resultado muestra que la función de onda puede ser considerada como bien definida por una sola configuración (87%). Se intentó optimizar la geometría de TS1 con el método RASSCF incluyendo las excitaciones triples, pero los cálculos no lograron hallar su estructura.

La tabla 11.2 también recoge los valores de  $\langle S^2 \rangle$  calculados a nivel UHF/6-311+G(2df,2p). Solamente TS1 muestra una importante contaminación de espín, que disminuye notablemente al proyectar la función de onda. A nivel de teoría QCISD no hay contaminación de espín, tras la aniquilación de los estados de espín no deseados.

### 11.3. Conclusiones

Se ha analizado el mecanismo de la reacción  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$  por medio de cálculos *ab initio*. Nuestros resultados muestran la presencia de un estado de transición para la adición de  $\text{O}_2$  al radical  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Este TS tiene energía similar a los reactivos, pero es muy interesante su estudio, ya que podría suponer una barrera de activación para otros procesos de adición. Cálculos previos MultiWell<sup>185</sup> muestran que los radicales  $\text{HOCH}_2\text{OO}$  que no se descomponen rápidamente hacia reactivos, se transforman en  $\text{CH}_2=\text{O} + \text{HO}_2$  a través de TS2. Nuestros resultados confirman esto. Excluyendo TS1, el resto de puntos estacionarios localizados están de acuerdo con trabajos previos realizados sobre esta reacción.



## 12. Estudio conformacional de la reacción de formación de la metilvinilcetona

En este trabajo se ha estudiado la reacción de formación de los dos isómeros de la metilvinilcetona (MVK) a partir de los correspondientes radicales alcóxido, por medio de cálculos *ab initio*. Nuestra aproximación conformacional muestra que el isómero *cis* es ligeramente más estable que el isómero *trans*, aunque ambos están muy próximos en energía y deben ser considerados. También se muestra la reacción de interconversión de ambos isómeros, localizando el correspondiente estado de transición, no descrito hasta el momento.

### 12.1. Introducción

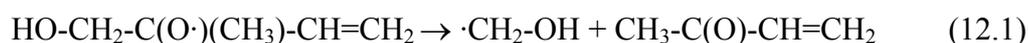
Como se comentó en el capítulo 10, la reacción con OH es el principal proceso de pérdida de isopreno en la atmósfera. Se han identificado los productos mayoritarios de reacción, siendo la metilvinilcetona el que se obtiene en mayor porcentaje<sup>145,146,164,187-189</sup>.

El equilibrio conformacional de los compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados ha recibido gran interés, debido en parte al uso de estos compuestos como dienófilos en la reacción de Diels-Alder y a la influencia que el equilibrio conformacional puede tener en la reactividad de los dienófilos y en la selectividad de las reacciones.

Como se ha visto, existen muchos estudios acerca de la distribución de los productos de degradación del isopreno. Sin embargo, no hay mucho trabajo respecto a cómo se producen estas últimas etapas de degradación, y las diferentes posibilidades conformacionales.

Se han realizado algunos trabajos sobre la oxidación de la MVK por el radical OH, su cinética y productos de reacción<sup>142,146,190-194</sup>, pero hay poco trabajo hecho sobre la reacción de formación de este importante compuesto atmosférico. Su química es importante para el conocimiento de la oxidación del isopreno. Además, la MVK también es altamente reactiva y puede influir en la producción de ozono a escala regional<sup>145</sup>.

Basado en el mecanismo de oxidación propuesto por Atkinson y Arey para el isopreno<sup>94</sup>, y representado en la figura 10.1, se ha estudiado la reacción de descomposición de dos conformeros del mismo radical hidroxialcóxido:



La reacción (12.1) lleva a la formación de los dos confórmeros (*cis* o *trans*) de la MVK más el radical hidroximetilo. El trabajo previo de Dibble<sup>116</sup> muestra la formación de uno de estos confórmeros, pero no está descrita la formación del otro, ni su posible interconversión en condiciones atmosféricas.

Las geometrías de los puntos estacionarios localizados han sido optimizadas utilizando el método perturbacional UMP2/6-31G(d), y la teoría del funcional de la densidad, concretamente los funcionales B3LYP y BHandHLYP con la base 6-31G(d,p). No se han aplicado restricciones de simetría para realizar los cálculos.

## **12.2. Resultados y discusión**

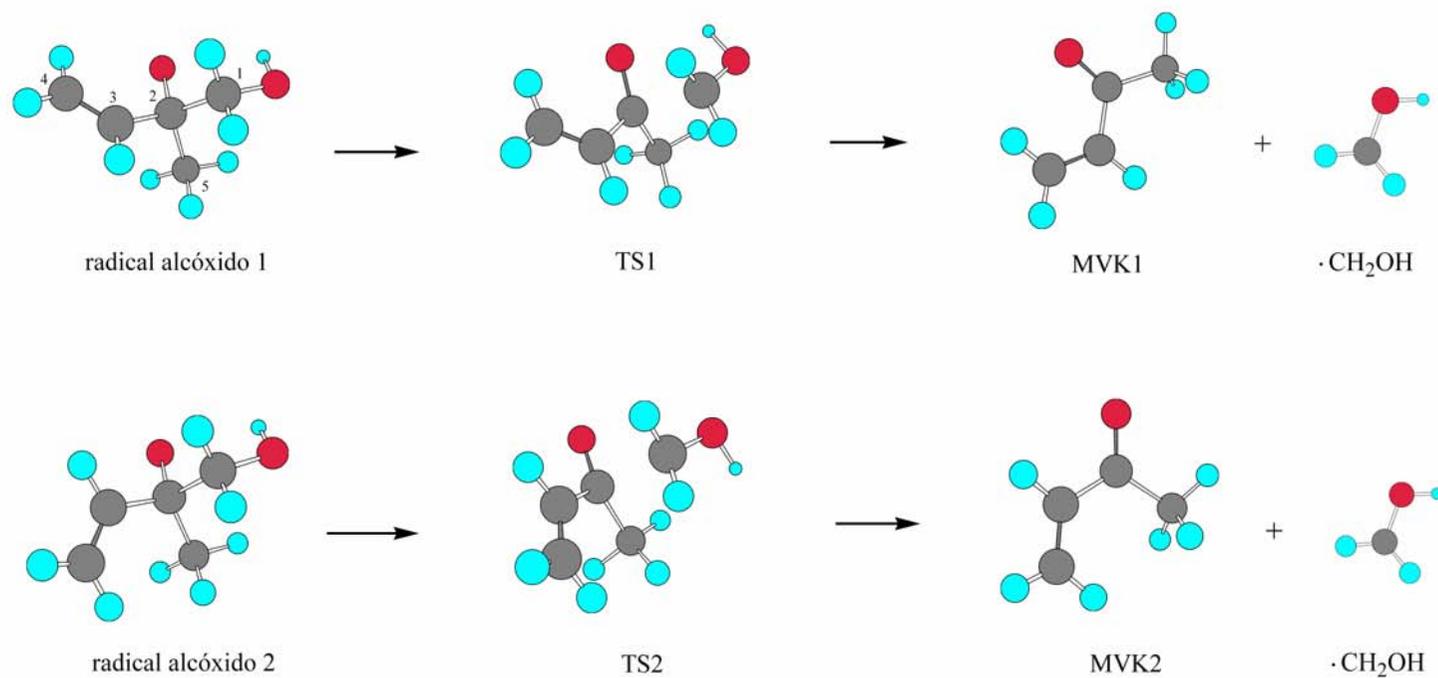
En los siguientes apartados se describe de forma resumida la formación de los dos isómeros de la MVK y el TS correspondiente a su interconversión. Una discusión más ampliada se puede encontrar en el artículo (aceptado para publicación), el cual se ha incluido en el Apéndice B como Artículo IV.

### **12.2.1. Mecanismo de reacción**

La figura 12.1 muestra las estructuras optimizadas de los compuestos implicados en la formación de la MVK. Se observa claramente la rotura del enlace C-C en los TS.

MVK1 y MVK2 representan, respectivamente, lo que tradicionalmente se conoce como isómeros *cis* y *trans* (aunque aquí no existe enlace doble), dependiendo de la orientación relativa entre los dos dobles enlaces. Los parámetros geométricos más significativos se resumen en las tablas 12.1, 12.2, y 12.3.

**Figura 12.1.** Geometrías optimizadas de los puntos estacionarios implicados en la formación de los dos isómeros de la MVK, calculadas a nivel UMP2/6-31G(d). Los átomos de C están numerados según la convención de la IUPAC.



**Tabla 12.1.** Geometría de los radicales alcóxido 1 y 2 (en cursiva), para los tres niveles de cálculo. Las distancias vienen dadas en Å y los ángulos diedros en grados.

Parámetro <sup>a</sup>	UMP2/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d,p)	BHandHLYP/6-31G(d,p)
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1.539 <i>1.540</i>	1.569 <i>1.556</i>	1.540 <i>1.542</i>
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1.507 <i>1.508</i>	1.516 <i>1.517</i>	1.506 <i>1.507</i>
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	1.320 <i>1.322</i>	1.331 <i>1.332</i>	1.320 <i>1.321</i>
C <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	1.538 <i>1.533</i>	1.569 <i>1.572</i>	1.542 <i>1.534</i>
CO·	1.398 <i>1.405</i>	1.370 <i>1.379</i>	1.380 <i>1.389</i>
CO	1.418 <i>1.418</i>	1.407 <i>1.409</i>	1.396 <i>1.396</i>
OH	0.975 <i>0.976</i>	0.970 <i>0.971</i>	0.957 <i>0.957</i>
d(CH <sub>2</sub> =CH-CO-CH <sub>3</sub> )	-118.4 <i>22.4</i>	-117.3 <i>107.4</i>	-113.8 <i>24.1</i>
d(CH <sub>2</sub> =CH-C=O)	-2.3 <i>138.2</i>	-0.2 <i>-139.5</i>	2.5 <i>140.9</i>

<sup>a</sup>Átomos de carbono numerados según convención de la IUPAC (C<sub>1</sub> es el carbono unido al grupo OH, y C<sub>5</sub> es el carbono del grupo metilo).

La tabla 12.2 muestra las estructuras de los estados de transición TS1 y TS2. El parámetro crítico, C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>, que determina la rotura del esqueleto de carbonos, tiene un valor similar para los cálculos DFT, y para ambos TS (alrededor de 2 Å). Para los cálculos UMP2 es ligeramente inferior, y difiere alrededor de 0.1 Å entre los dos TS.

**Tabla 12.2.** Geometría de los estados de transición 1 y 2 (en cursiva), para los tres niveles de cálculo. Las distancias vienen dadas en Å y los ángulos diedros en grados.

Parámetro	UMP2/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d,p)	BHandHLYP/6-31G(d,p)
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1.887 <i>1.974</i>	2.004 <i>2.058</i>	2.025 <i>2.072</i>
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1.514 <i>1.526</i>	1.502 <i>1.503</i>	1.495 <i>1.494</i>
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	1.311 <i>1.303</i>	1.336 <i>1.336</i>	1.324 <i>1.324</i>
C <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	1.531 <i>1.530</i>	1.534 <i>1.534</i>	1.519 <i>1.519</i>
CO·	1.253 <i>1.232</i>	1.275 <i>1.266</i>	1.255 <i>1.250</i>
CO	1.352 <i>1.351</i>	1.352 <i>1.356</i>	1.342 <i>1.345</i>
OH	0.985 <i>0.973</i>	0.975 <i>0.967</i>	0.960 <i>0.954</i>
d(CH <sub>2</sub> =CH-CO-CH <sub>3</sub> )	-135.0 <i>13.6</i>	-152.5 <i>8.5</i>	-152.5 <i>7.2</i>
d(CH <sub>2</sub> =CH-C=O)	15.5 <i>166.8</i>	-1.3 <i>159.2</i>	0.6 <i>159.5</i>

A medida que la reacción avanza el parámetro  $\text{CO}\cdot$  también sufre cambios significativos. La distancia del O al átomo de C disminuye al tiempo que la rotura de enlace se completa y se forma un grupo carbonilo. Como muestran las tablas 12.1, 12.2 y 12.3 este parámetro decrece desde un valor medio de 1.39 Å en los radicales alcóxido a un valor medio de 1.22 Å en las MVK, pasando por un valor de 1.26 Å en los estados de transición.

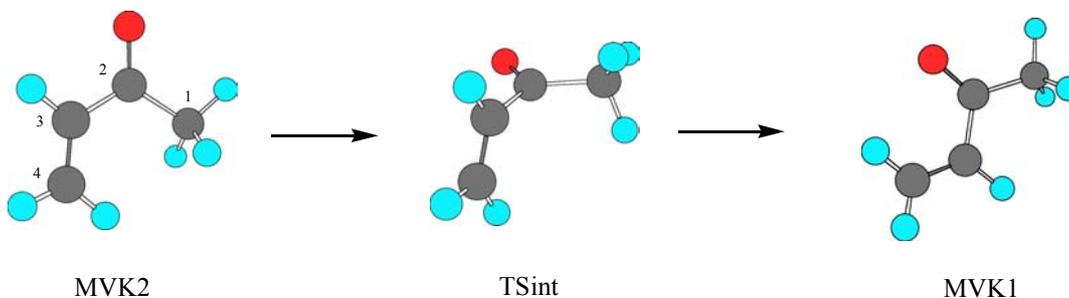
**Tabla 12.3.** Geometría de las MVK 1 y 2 (en cursiva), y del TS de interconversión (subrayado), a los tres niveles de cálculo. Las distancias vienen dadas en Å y los ángulos diedros en grados.

Parámetro <sup>a</sup>	UMP2/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d,p)	BHandHLYP/6-31G(d,p)
$\text{C}_1\text{C}_2$	1.511	1.517	1.505
	<i>1.514</i>	<i>1.520</i>	<i>1.508</i>
	<u>1.510</u>	<u>1.516</u>	<u>1.505</u>
$\text{C}_2\text{C}_3$	1.493	1.496	1.488
	<i>1.485</i>	<i>1.489</i>	<i>1.483</i>
	<u>1.502</u>	<u>1.510</u>	<u>1.500</u>
$\text{C}_3\text{C}_4$	1.340	1.336	1.324
	<i>1.343</i>	<i>1.337</i>	<i>1.325</i>
	<u>1.338</u>	<u>1.332</u>	<u>1.320</u>
CO	1.231	1.220	1.206
	<i>1.233</i>	<i>1.222</i>	<i>1.207</i>
	<u>1.228</u>	<u>1.216</u>	<u>1.202</u>
$d(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{O})$	0.0	0.0	0.0
	<i>180.0</i>	<i>-180.0</i>	<i>180.0</i>
	<u>90.4</u>	<u>90.0</u>	<u>90.7</u>

<sup>a</sup>Átomos de carbono numerados según la convención de la IUPAC (véase figura 12.2). Nótese que la numeración no corresponde con la de las tablas previas.

La figura 12.2 refleja la reacción de interconversión de la MVK. En esta figura, el TS de interconversión, TSint, es mostrado.

**Figura 12.2.** Reacción de interconversión de la MVK. Geometrías calculadas a nivel UMP2/6-31G(d). Los átomos de C están numerados según la convención de la IUPAC.



El ángulo diedro que corresponde a la barrera de rotación se incluye en la tabla 12.3. Como muestra la tabla, este ángulo tiene un valor aproximado de 90

grados, prácticamente en medio de la conformación de la MVK1 y la MVK2. Las distancias de enlace en ambos rotámeros son consistentes dentro de las diferentes metodologías empleadas, y con trabajos teóricos previos<sup>195</sup>.

Cada estado de transición se caracteriza por una frecuencia vibracional imaginaria. Estas frecuencias imaginarias para los TS están resumidas en la tabla 12.4. Las frecuencias imaginarias para el TS1 y el TS2 son mayores para los cálculos UMP2 que para los DFT. Los métodos perturbacionales sobreestiman las barreras energéticas. Como se verá en la sección siguiente, para este tipo de reacciones exotérmicas la geometría del estado de transición es más parecida a la de los reactivos que a la de los productos, de acuerdo con el postulado de Hammond<sup>134</sup>. Como la barrera para el TS UMP2 es mayor, la geometría del estado de transición es más parecida a la de los reactivos que para el caso DFT. Esto hace que los estados de transición DFT, y este es un hecho conocido para el método B3LYP<sup>196,197</sup>, estén más cerca de los productos a lo largo de la coordenada de reacción, resultando en una menor curvatura del perfil de energía, y por lo tanto en frecuencias vibracionales menores. En el caso BHandHLYP, la barrera energética es mayor que para B3LYP, aunque hay un desplazamiento a lo largo de la coordenada de reacción hacia productos similar a B3LYP, por lo que el perfil de energía potencial es similar al del otro funcional, y las frecuencias vibracionales son del mismo orden.

**Tabla 12.4.** Frecuencias imaginarias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para los distintos estados de transición, correspondientes a las reacciones de formación e interconversión de la MVK.

Estados de transición	UMP2/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d,p)	BHandHLYP/6-31G(d,p)
TS1	1036.5i	389.4i	483.4i
TS2	790.8i	366.7i	459.0i
TSint	141.8i	148.9i	146.9i

Para todas las metodologías empleadas, TSint tiene valores muy parecidos. Estos valores están de acuerdo con esta clase de estados de transición correspondientes a la rotación alrededor de un enlace simple.

### 12.2.2. Consideraciones energéticas

La tabla 12.5 compila los datos de entalpía de reacción, y barreras energéticas para los estados de transición TS1 y TS2, a distintos niveles de cálculo. Hay diferencias apreciables entre los métodos de cálculo. Contrariamente a lo que se

podría pensar, estas diferencias son más importantes entre los funcionales, que entre los métodos B3LYP y UMP2.

**Tabla 12.5.** Entalpías de reacción, y barreras energéticas para los estados de transición TS1 y TS2, a distintos niveles de teoría.

Método <sup>a</sup>	$\Delta H_{r1}^0$	$\Delta H_{r2}^0$	$\Delta E_{TS1}^\ddagger$	$\Delta E_{TS2}^\ddagger$
UMP2(Full)/6-31G(d)	-3.68	-5.81	13.45	18.13
PUMP2(Full)/6-31G(d)	-3.18	-5.41	9.15	11.22
B3LYP/6-31G(d,p)	-0.48	-1.54	3.52	7.25
BHandHLYP/6-31G(d,p)	4.53	3.07	10.98	14.08

<sup>a</sup>Energías relativas calculadas en la tabla (en kcal mol<sup>-1</sup>), incluyen la ZPE y la corrección térmica.

Los valores de  $\Delta H_r^0$  revelan que la reacción de formación de la MVK es exotérmica, excepto para el funcional BHandHLYP. La formación de la MVK2 es entre ~1 y ~2 kcal mol<sup>-1</sup> más exotérmica que la formación de la MVK1. En cuanto a los valores de  $\Delta E_{TS}^\ddagger$ , las barreras más bajas son para los cálculos B3LYP. Los resultados están de acuerdo con los de Dibble<sup>116</sup>, que escogió el método B3LYP con las bases 6-31G(d) y 6-311G(2df,2p), y el método CBS, para la reacción de formación de la MVK. El método BHandHLYP proporciona valores de barreras energéticas mayores que PUMP2. Trabajos previos basados en cálculos cuánticos y SARs que tratan con esta clase de reacciones de rotura de enlace donde se forma un radical  $\alpha$ -hidroxialquilo, revelan que éstas son muy rápidas y normalmente exotérmicas, y los estados de transición implicados tienen barreras de activación pequeñas<sup>111,116,126</sup>. Así pues, los resultados BHandHLYP, que implican reacciones de formación endotérmicas, y que dan valores muy altos para las barreras energéticas, deben ser considerados los menos fiables de todos.

La combinación de los funcionales de correlación e intercambio para el método BHandHLYP respecto al funcional B3LYP no da buenos resultados para esta clase de reacciones. Nótese también que la formación de la MVK2 respecto a la MVK1 implica barreras mayores para todos los métodos de cálculo empleados.

La tabla 12.6 muestra los datos de energía correspondientes a la reacción de interconversión. Ambos isómeros tienen una energía similar (difieren en menos de 1 kcal mol<sup>-1</sup> para  $\Delta H_{int}^0$ ). Estudios experimentales de este equilibrio conformacional observan una mayor estabilidad para la forma *trans*<sup>198-200</sup>, de

$0.68 \pm 0.26$  kcal mol<sup>-1</sup>. Estudios previos *ab initio* de algunos compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados han mostrado que la diferencia de energía entre los dos conformeros está fuertemente condicionada al nivel de cálculo. García y col.<sup>195</sup> sostienen que los cálculos pueden sobreestimar la repulsión estérica entre el sustituyente del grupo carbonilo y uno de los átomos de H del grupo vinilo en la conformación *trans*.

**Tabla 12.6.** Entalpía de la reacción de interconversión y barrera energética para el estado de transición TS<sub>int</sub>, a distintos niveles de computación.

Método <sup>a</sup>	$\Delta H_{int}^0$	$\Delta E_{TS_{int}}^\ddagger$ <sup>b</sup>
UMP2(Full)/6-31G(d)	-0.23	4.79
B3LYP/6-31G(d,p)	-0.32	5.43
BHandHLYP/6-31G(d,p)	-0.31	5.38

<sup>a</sup>Energías relativas calculadas en la tabla (en kcal mol<sup>-1</sup>), incluyen la ZPE y la corrección térmica.

<sup>b</sup> $\Delta E_{TS_{int}}^\ddagger$  calculado con respecto a la MVK2.

En nuestros cálculos, la MVK2 ha resultado ser ligeramente más alta en energía que la MVK1.

En cuanto a los resultados de  $\Delta E_{TS_{int}}^\ddagger$ , se ha obtenido una media de alrededor de 5 kcal mol<sup>-1</sup>. Estos valores son menores que las barreras correspondientes a la formación de la MVK, excepto para los cálculos B3LYP, en los que el valor de 5.43 kcal mol<sup>-1</sup> de la barrera de interconversión está entre el valor para TS1 (3.52 kcal mol<sup>-1</sup>) y TS2 (7.25 kcal mol<sup>-1</sup>). Según esto, en condiciones atmosféricas, sería más probable la reacción de interconversión, una vez formado uno de los dos isómeros de la MVK.

### 12.3. Conclusiones

Se ha estudiado la reacción de formación de la metilvinilcetona, un compuesto atmosférico de gran relevancia, mediante métodos computacionales basados en la química cuántica. Además, se ha analizado la reacción de interconversión entre ambos isómeros de la MVK, localizando el correspondiente TS, no descrito hasta la fecha.

Nuestro estudio conformacional concluye que la forma *cis* es ligeramente más estable que la forma *trans*, aunque ambos isómeros están prácticamente al mismo nivel de energía.

Los cálculos realizados confirman que la reacción de interconversión transcurre a través de una barrera menor que las de los procesos de formación (excepto la formación de la MVK1 para los cálculos B3LYP/6-31G(d,p)). Según esto, una vez formado uno de los dos isómeros, es más fácil su conversión al otro isómero que la correspondiente reacción de formación a partir de un radical alcóxido.

En cuanto a los métodos empleados, el funcional BHandHLYP ha dado los resultados más divergentes, en términos de  $\Delta H^0$ , con respecto a los otros métodos de cálculo. Las barreras de formación que proporciona también son muy elevadas. Este método no es apropiado para describir esta clase de sistemas.



### 13. Estudio de varios radicales hidroxialquilo derivados de la oxidación del isopreno: formación de compuestos hidroxicarbonílicos

En este trabajo se ha estudiado la evolución de dos radicales dihidroxialquilo, originados como productos de la degradación intermedia del isopreno con el radical OH, resultando en la formación de dos hidroxicarbonilos. Nuestros resultados muestran que la reacción de estos radicales con O<sub>2</sub> es un proceso muy favorable que explica la formación de los compuestos carbonílicos identificados experimentalmente.

#### 13.1. Introducción

El porcentaje de obtención para la suma de todos los isómeros de tipo C5-hidroxicarbonilo, es decir, compuestos carbonílicos con cinco átomos de carbono y un grupo OH, procedentes de la oxidación del isopreno con el radical OH en presencia de NO, se ha calculado que es de  $19.3 \pm 6.1$ <sup>164</sup>. Por tanto, estos productos pueden tener un papel significativo en la química de la atmósfera<sup>17</sup>.

Tras el ataque inicial del OH al isopreno, los radicales hidroxialquilo reaccionan con O<sub>2</sub> para formar radicales hidroxialquilperoxilo<sup>154,158,159,161</sup>:

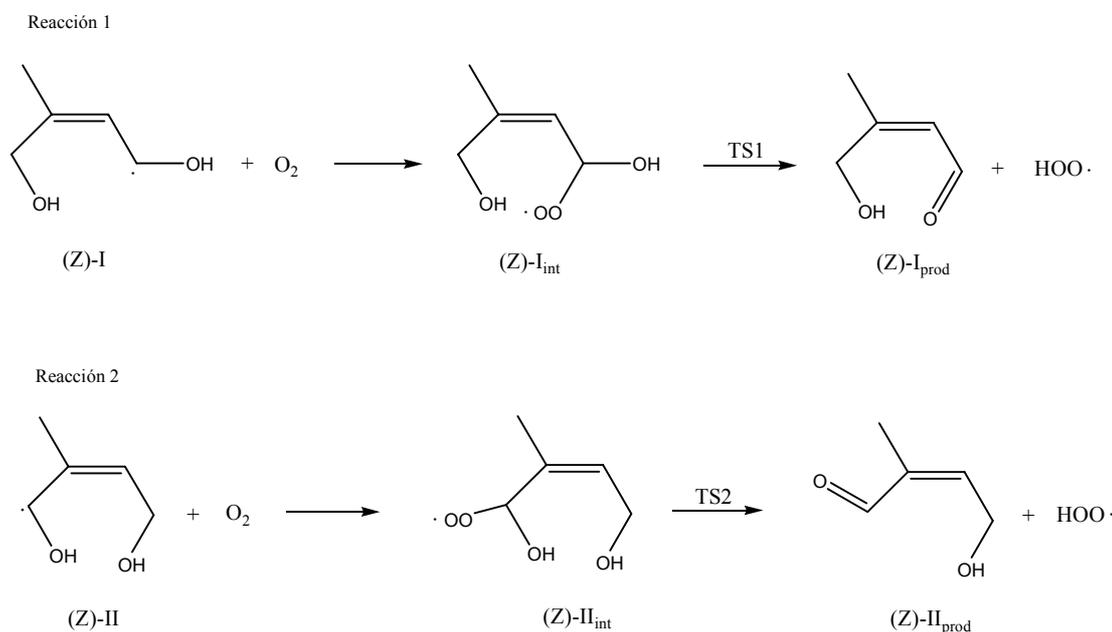


La reacción subsiguiente de estos radicales con NO genera radicales hidroxialcóxido,



Como se comentó en el capítulo 10, bajo condiciones atmosféricas, los radicales hidroxialcóxido pueden sufrir descomposición, isomerización, o reacción con O<sub>2</sub>. Como se observa en la figura 10.1, los hidroxicarbonilos pueden formarse bien por abstracción directa de H por O<sub>2</sub>, o por desplazamiento 1,5 de H y posterior reacción con O<sub>2</sub>. El trabajo de Zhao<sup>201</sup> muestra el dominio del desplazamiento 1,5 de H sobre la estabilización para los radicales δ-alcóxido químicamente excitados. Sus resultados también indican que el desplazamiento 1,5 de H de los radicales δ-alcóxido termalizados domina sobre la abstracción directa por O<sub>2</sub>. La isomerización de los radicales hidroxialcóxido ha sido estudiada previamente por Dibble<sup>178</sup>, resultando en la formación de radicales dihidroxialquilo. Siguiendo estos resultados, en este trabajo se ha investigado la

reacción con  $O_2$  de dos radicales dihidroxialquilo con la configuración (Z), como una posible ruta de formación de compuestos estables:



Las geometrías de los puntos estacionarios implicados en la formación de 4-hidroxi-3-metil-2-butenal, o (Z)-I<sub>prod</sub>, y 4-hidroxi-2-metil-2-butenal, o (Z)-II<sub>prod</sub> han sido optimizadas a nivel UMP2/6-31G(d). Asimismo, se han realizado cálculos puntuales de alto nivel QCISD(T)/6-31G(d) sobre las geometrías UMP2 para refinar los valores de energía.

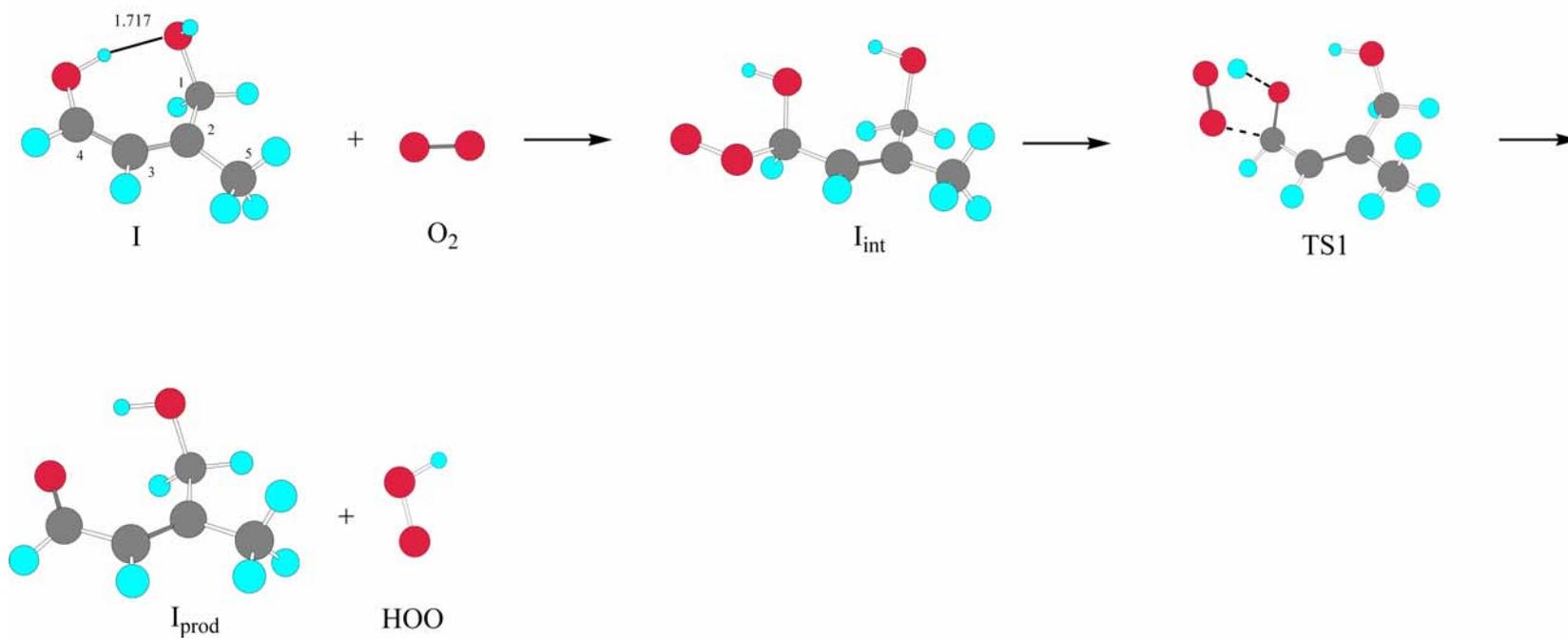
## 13.2. Resultados y discusión

En las siguientes secciones se describe brevemente la formación de los dos compuestos aldehídicos (Z)-I<sub>prod</sub> y (Z)-II<sub>prod</sub> a partir de los radicales correspondientes. Una discusión más ampliada se puede encontrar en la publicación original, la cual se ha incluido en el Apéndice B como Artículo V.

### 13.2.1. Mecanismo de reacción

La figura 13.1 muestra las estructuras optimizadas para la formación de I<sub>prod</sub> (Reacción 1). Tras la adición de  $O_2$  en un proceso sin barrera energética, se forma un intermedio, I<sub>int</sub>, el cual elimina radical hidropéroxido, a través de un proceso concertado, formando I<sub>prod</sub>. Este producto, con un peso molecular MW=100, es del tipo observado experimentalmente<sup>147,162</sup>.

**Figura 13.1.** Geometrías optimizadas UMP2/6-31G(d) de los puntos estacionarios de la reacción 1. Los átomos de C están numerados según convención de la IUPAC para el isopreno. Se muestra el valor del enlace de H en I. (Distancias en Å).



En la figura, las líneas punteadas representan los enlaces que se están rompiendo en el estado de transición TS1, y la línea continua representa el enlace por puente de hidrógeno en el reactivo I. Este átomo de H es el que posteriormente se abstrae, por lo que el enlace de H desaparece a lo largo de la coordenada de reacción. Sin embargo, una nueva interacción de H aparece en el intermedio  $I_{\text{int}}$ , a una distancia de alrededor de 2 Å, implicando al átomo de H del otro grupo OH, y esta interacción permanece en el producto  $I_{\text{prod}}$ , estabilizándolo respecto a otros isómeros. La misma situación ocurre en la reacción 2.

La tabla 13.1 resume los parámetros geométricos más significativos de la reacción 1. La evolución del centro radicalario con la adición de  $O_2$  se observa claramente: el radical alilo pierde su carácter ( $C_3C_4$  cambia de 1.373 Å en I a 1.492 Å en  $I_{\text{int}}$ ), el doble enlace OO se rompe y el centro radicalario se desplaza al O terminal (OO cambia de 1.247 Å en el  $O_2$  libre a 1.311 Å tras la adición). En TS1 se evidencia la formación del hidroxicarbonilo por la disminución de la distancia de enlace  $C_4OH$  (1.286 Å, pues se está formando un enlace doble), y la formación de hidroperóxido por los valores de  $C_4OO$  y OOH (1.965 Å y 1.136 Å, respectivamente).

**Tabla 13.1.** Geometría de los puntos estacionarios implicados en la formación de  $I_{\text{prod}}$ , a nivel de cálculo UMP2/6-31G(d). Las distancias vienen dadas en Å, y los ángulos y diedros en grados.

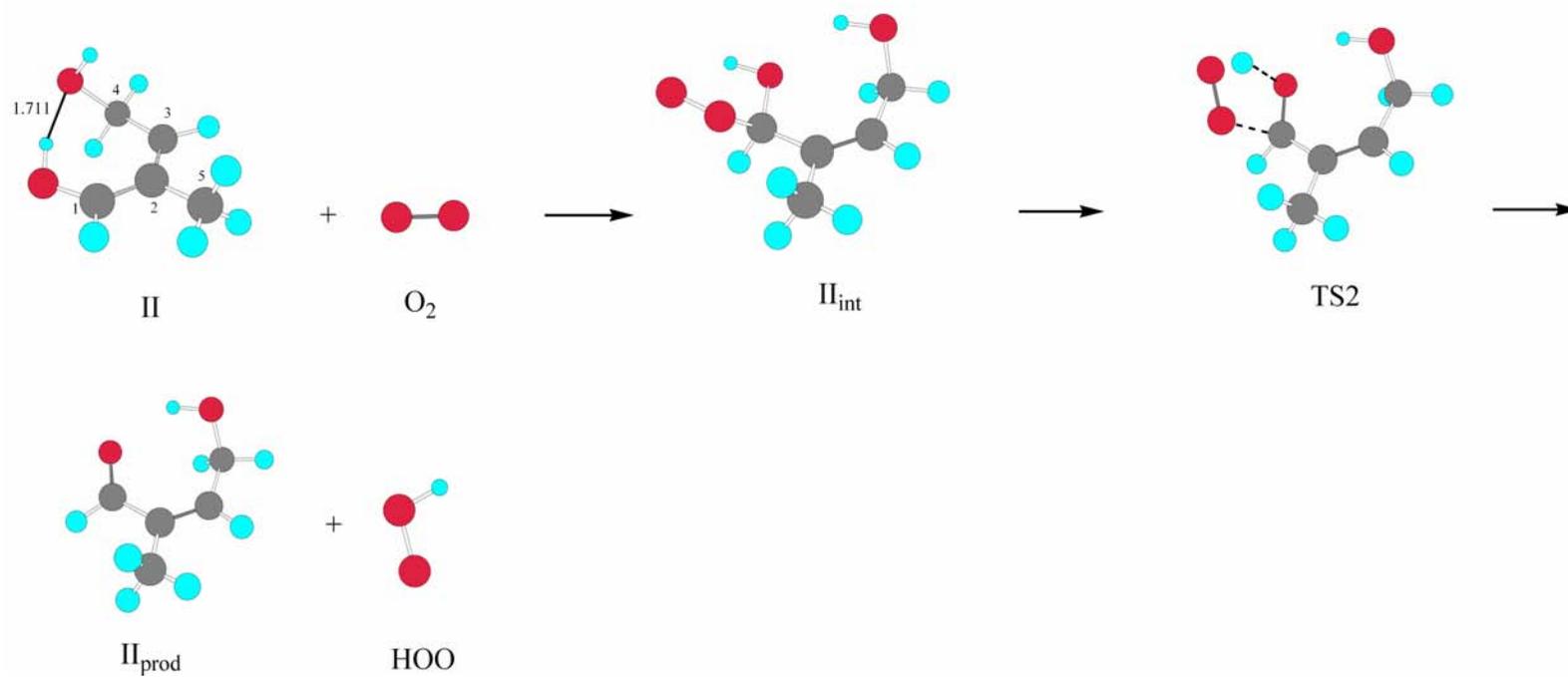
Parámetro	I + O <sub>2</sub>	I <sub>int</sub>	TS1	I <sub>prod</sub> + HOO
C <sub>1</sub> OH	1.454	1.427	1.424	1.422
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1.498	1.511	1.518	1.517
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1.395	1.348	1.335	1.354
C <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	1.502	1.500	1.499	1.498
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	1.373	1.492	1.471	1.465
C <sub>4</sub> OH	1.347	1.397	1.286	—
OH	0.992	0.978	1.330	—
C <sub>4</sub> OO	—	1.478	1.965	—
OO	1.247	1.311	1.280	1.326
OOH	—	—	1.136	0.983
C <sub>4</sub> O	—	—	—	1.237
a(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	122.7	121.8	123.3	122.7
a(O-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	113.5	110.6	111.5	112.0
a(O-C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> )	128.8	110.6	122.8	125.7
a(O-O-C <sub>4</sub> )	—	108.8	—	—
d(C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	-5.6	1.2	0.9	1.0
d(C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	-177.9	175.1	179.2	179.5
d(O-C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> )	-3.7	-57.7	-23.7	-17.2
d(C <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O)	-131.2	-84.0	-100.1	-105.9
d(O-O-C <sub>4</sub> -O)	—	—	3.7	—

La estructura de TS1 es más parecida a la de los productos que a la del intermedio  $I_{\text{int}}$ , de acuerdo con el postulado de Hammond<sup>134</sup>, como se verá en la siguiente sección. Finalmente, en  $I_{\text{prod}}$  el grupo carbonilo se ha formado y  $C_4O$  tiene un valor de 1.237 Å.

En la figura 13.2 se muestran las estructuras optimizadas para la formación de  $II_{\text{prod}}$  (Reacción 2). De nuevo, la adición de  $O_2$  representa un proceso sin barrera energética. Tras la adición se forma el intermedio  $II_{\text{int}}$ . Su geometría es adecuada para la subsiguiente eliminación concertada de HOO, a través del estado de transición TS2.

Como muestra la figura, en el TS2, las líneas punteadas representan los enlaces que se están rompiendo. El producto obtenido,  $II_{\text{prod}}$ , también tiene un peso molecular MW=100, como se ha observado experimentalmente.

**Figura 13.2.** Geometrías optimizadas UMP2/6-31G(d) de los puntos estacionarios de la reacción 2. Los átomos de C están numerados según convención de la IUPAC para el isopreno. Se muestra el valor del enlace de H en II. (Distancias en Å).



La tabla 13.2 recoge los parámetros más significativos correspondientes a la reacción 2. Como sucede en la reacción 1, el carácter alílico del centro radicalario desaparece cuando se añade la molécula de O<sub>2</sub> (C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> tiene un valor de 1.378 Å, y 1.500 Å en II, y II<sub>int</sub>, respectivamente).

En la formación de II<sub>prod</sub>, la distancia C<sub>1</sub>OH disminuye (1.282 Å) a medida que se forma el doble enlace en TS2, y también se observa la formación de HOO (C<sub>1</sub>OO = 1.968 Å, y OOH = 1.131 Å). Finalmente, para II<sub>prod</sub>, el valor de C<sub>1</sub>O obtenido es de 1.234 Å.

**Tabla 13.2.** Geometría de los puntos estacionarios implicados en la formación de II<sub>prod</sub>, a nivel de cálculo UMP2/6-31G(d). Las distancias vienen dadas en Å, y los ángulos y diedros en grados.

Parámetro	II + O <sub>2</sub>	II <sub>int</sub>	TS2	II <sub>prod</sub> + HOO
C <sub>1</sub> OH	1.346	1.386	1.282	—
OH	0.993	0.978	1.336	—
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1.378	1.500	1.486	1.478
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1.393	1.326	1.320	1.353
C <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	1.516	1.508	1.506	1.506
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	1.492	1.514	1.513	1.511
C <sub>4</sub> OH	1.458	1.425	1.424	1.423
C <sub>1</sub> OO	—	1.493	1.968	—
OO	1.247	1.310	1.280	1.326
OOH	—	—	1.131	0.983
C <sub>1</sub> O	—	—	—	1.234
a(C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> )	125.8	129.2	127.4	126.1
a(O-C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> )	113.3	112.6	112.7	112.8
a(O-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	128.5	114.0	127.4	125.9
a(O-O-C <sub>1</sub> )	—	108.4	—	—
d(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )	-6.8	2.1	3.1	2.2
d(C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	174.0	-180.0	178.4	179.6
d(O-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	-5.0	-15.5	-23.9	-20.6
d(C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -O)	60.6	76.7	75.0	71.9
d(O-O-C <sub>1</sub> -O)	—	—	4.6	—

Nuestro trabajo describe una eliminación concertada del radical HOO como el mecanismo para la formación de los aldehídos. Trabajos previos para esta clase de reacciones consideraron la posibilidad de un mecanismo que implique un intermedio con un enlace por puente de hidrógeno OOH---OCHR<sup>182</sup>, de igual forma que sucede con la formación de formaldehído (capítulo 11). En este caso no se investigó esta posibilidad; en cualquier caso, este proceso debería de pasar a través de un TS similar al nuestro para que se produzca la transferencia del átomo de H de un oxígeno al otro.

### 13.2.2. Consideraciones energéticas

La tabla 13.3 resume los datos energéticos de la reacción 1. La formación de  $I_{\text{prod}}$  es exotérmica a nivel de computación UMP2/6-31G(d), y para los cálculos puntuales QCISD(T)/6-31G(d)//UMP2/6-31G(d). Sin embargo, a nivel PUMP2/6-31G(d), los valores de  $\Delta H_r^0$  indicarían que la reacción es endotérmica. Como se discutirá en la siguiente sección, esto se debe a la contaminación de espín presente en la función de onda UHF de los reactivos.

**Tabla 13.3.** Entalpía de reacción, barrera para el estado de transición TS1, y energía de estabilización para  $I_{\text{int}}$ , relativas a los reactivos.

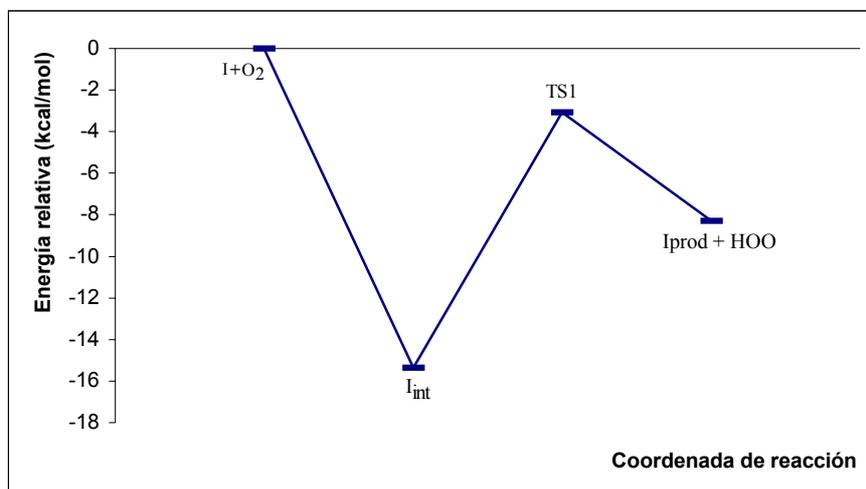
Método <sup>a</sup>	$\Delta H_r^0$	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{TS1}}^\ddagger$
UMP2(Full)/6-31G(d)	-6.59	-13.42	-4.52
PUMP2(Full)/6-31G(d)	3.85	-3.09	4.60
QCISD(T)/6-31G(d)//BS1 <sup>b</sup>	-8.30	-15.36	-3.06

<sup>a</sup>Energías relativas calculadas en la tabla (en kcal mol<sup>-1</sup>), incluyen la ZPE y la corrección térmica.

<sup>b</sup>BS1 representa las estructuras optimizadas a nivel UMP2/6-31G(d).

En la figura 13.3 se representa el perfil de energía potencial de la reacción 1.  $\Delta E_{I_{\text{int}}}$  muestra que tras la adición de O<sub>2</sub> se forma un intermedio muy estable, el cual elimina HOO, formando  $I_{\text{prod}}$  mediante TS1. El proceso global es bastante exotérmico, y de acuerdo con el postulado de Hammond, la estructura del TS1 es más parecida a los productos que al intermedio, pues éste es menos energético que los productos de reacción.

**Figura 13.3.** Perfil de energía potencial QCISD(T)/6-31G(d)//UMP2/6-31G(d) para la reacción 1. Las energías, en kcal mol<sup>-1</sup>, relativas a los reactivos incluyen la energía de punto cero y la corrección térmica a 298.15 K.



Como se observa en la figura, el proceso global de formación de  $I_{\text{prod}}$  tiene lugar sin barrera energética. TS1, que supone una barrera de  $12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , no es un obstáculo en el camino de reacción, pues  $I_{\text{int}}$  está muy estabilizado.

En la tabla 13.4 están recogidos los datos correspondientes a la reacción 2. Como sucedía para la reacción 1, la formación de  $II_{\text{prod}}$  es exotérmica a nivel UMP2 y QCISD(T), pero no lo es para los cálculos PUMP2.

**Tabla 13.4.** Entalpía de reacción, barrera para el estado de transición TS2, y energía de estabilización para  $II_{\text{int}}$ , relativas a los reactivos.

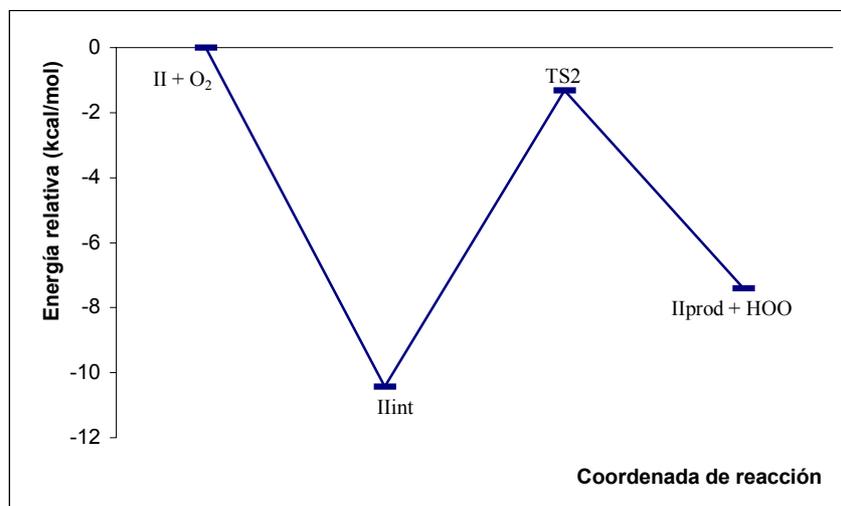
Método <sup>a</sup>	$\Delta H_r^\circ$	$\Delta E_{II_{\text{int}}}$	$\Delta E_{TS2}^\ddagger$
UMP2(Full)/6-31G(d)	-5.55	-8.41	-2.71
PUMP2(Full)/6-31G(d)	4.86	1.64	6.13
QCISD(T)/6-31G(d)//BS1 <sup>b</sup>	-7.41	-10.43	-1.31

<sup>a</sup>Energías relativas calculadas en la tabla (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ), incluyen la ZPE y la corrección térmica.

<sup>b</sup>BS1 representa las estructuras optimizadas a nivel UMP2/6-31G(d).

Tras la adición de  $O_2$ , se forma el intermedio  $II_{\text{int}}$ . Este compuesto elimina HOO, formando  $II_{\text{prod}}$ , a través de TS2. La eliminación concertada de HOO supone una barrera de  $9.12 \text{ kcal mol}^{-1}$  respecto a  $II_{\text{int}}$ , para nuestros cálculos más precisos, QCISD(T)/6-31G(d)//BS1. Sin embargo, como el intermedio está muy estabilizado, la energía cinética de las moléculas es suficiente para superar la barrera que TS2 representa. El proceso global se esquematiza en la figura 13.4.

**Figura 13.4.** Perfil de energía potencial QCISD(T)/6-31G(d)//UMP2/6-31G(d) para la reacción 2. Las energías, en  $\text{kcal mol}^{-1}$ , relativas a los reactivos incluyen la energía de punto cero y la corrección térmica a 298.15 K.



### 13.2.3. Diagnóstico $T_1$

Todos los cálculos realizados han empleado funciones de onda monorreferenciales. Para asegurar la fiabilidad de este tratamiento, se ha realizado el diagnóstico  $T_1$  para cada punto estacionario. La tabla 13.5 muestra los valores de  $T_1$  y de  $\langle S^2 \rangle$ . Todas las estructuras optimizadas están fuera de toda sospecha.

**Tabla 13.5.** Valores del diagnóstico  $T_1$  para los cálculos QCISD, y valores de  $\langle S^2 \rangle$  UHF y PUHF para los puntos estacionarios de las reacciones 1 y 2.

Estructuras	QCISD/6-31G(d)	UHF/6-31G(d)	PUHF/6-31G(d)
	$T_1$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle_A$
I	0.0224	0.930	0.756
I <sub>int</sub>	0.0214	0.761	0.750
TS1	0.0241	0.776	0.751
I <sub>prod</sub>	0.0159	0.000	0.000
II	0.0230	0.932	0.756
II <sub>int</sub>	0.0217	0.764	0.750
TS2	0.0239	0.781	0.751
II <sub>prod</sub>	0.0149	0.000	0.000
O <sub>2</sub>	0.0147	2.037	2.001
HOO	0.0312	0.760	0.750

Las reacciones de I y II con O<sub>2</sub> implican sistemas en capa abierta, que han sido representados por una forma no restringida de la función de onda. Esto lleva consigo una pequeña contaminación de espín por componentes de mayor multiplicidad, como sucede en los productos iniciales I y II. Tras proyectar, la contaminación de espín resulta ser casi inexistente, y la energía PUMP2 disminuye respecto a la energía UMP2. Como solo los reactivos han mostrado una contaminación de espín apreciable, son ellos los que más se estabilizan respecto a las otras estructuras cuando se realiza la proyección, haciendo que los valores de  $\Delta H_r^0$  y de  $\Delta E$  aumenten significativamente. QCISD introduce una mayor correlación electrónica que MP2, corrigiendo mejor la contaminación de espín.

### 13.3. Conclusiones

En este trabajo se ha investigado el destino de dos radicales dihidroxialquilo, los cuales conducen a la formación de dos aldehídos identificados experimentalmente como productos de degradación del isopreno. La reacción con O<sub>2</sub> de estas moléculas ocurre de forma muy rápida en la atmósfera, y transcurre sin barrera energética (los cálculos PUMP2 son una excepción, como se comentó

en la sección anterior). Así pues, la reacción de estos intermedios con O<sub>2</sub> resulta ser una explicación muy razonable para la formación de compuestos C5-hidroxicarbonílicos.



## 14. Conclusiones generales

En la presente Tesis Doctoral se ha abordado el estudio de las reacciones de oxidación de algunos de los terpenos más significativos, y se ha realizado un estudio general de la química del isopreno y de algunos de sus productos derivados.

Los terpenos que se han tratado han sido escogidos según su importancia dentro de la química atmosférica. El  $\alpha$ -pineno es el monoterpeno más abundante, y junto con el  $\beta$ -pineno, el limoneno y el isopreno, constituyen más del 50% de los compuestos orgánicos volátiles emitidos a la atmósfera por parte de la vegetación. Particularmente, la molécula de isopreno representa por sí sola algo más del 40% de la emisión global de VOCs a la atmósfera.

Estos compuestos han generado y generan gran interés en química atmosférica debido a que pueden causar fenómenos de smog natural como precursores de la formación de aerosoles, y sobre todo debido a su potencial para la formación de ozono en la troposfera. Esta formación de ozono se puede producir de forma rápida, por generación de moléculas de  $\text{NO}_2$  en los procesos de oxidación de estos compuestos en atmósferas más o menos contaminadas donde existe  $\text{NO}$ . El  $\text{NO}_2$  creado fotoliza, alterando el ciclo del ozono (sección 2.2.5.2). Asimismo, el ozono también puede producirse sobre un periodo de horas o días, debido a la degradación de compuestos carbonílicos estables como los que se han estudiado, y cuya química no es muy conocida.

Como especie oxidante de los compuestos orgánicos volátiles estudiados, se ha empleado el radical  $\text{OH}$ , pues es la reacción con ésta especie el proceso de degradación principal de terpenos e isopreno en la atmósfera.

En cuanto a la metodología empleada, cabe decir que se ha utilizado un amplio rango de métodos computacionales, de carácter semiempírico, *ab initio*, o DFT. El empleo del método semiempírico AM1 se ha mostrado efectivo para realizar exploraciones preliminares de las PEHS.

Para el mecanismo de oxidación del  $\alpha$ -pineno, se ha utilizado el funcional B3LYP como método principal de cálculo. Este método, junto con la base empleada 6-31G(d,p), proporciona resultados muy satisfactorios en cuanto al balance coste computacional-calidad de resultados obtenidos. El mecanismo de degradación estudiado implica un gran número de reacciones donde intervienen

compuestos de gran tamaño. Con los medios disponibles en el momento de realizar los cálculos, la metodología DFT se ha visto que proporciona resultados de calidad aceptable para cumplir el objetivo del trabajo, la comparación energética de las distintas vías de degradación. Este método es muy efectivo para el estudio de las barreras energéticas de las reacciones de descomposición de radicales alcóxido, reacciones que generan el compuesto mayoritario de oxidación, el pinonaldehído. Para el estudio específico de la reacción de ataque del OH no se empleó el método B3LYP, pues este método no puede localizar la estructura de los TS de adición de OH a estos alquenos. Así pues, se utilizó la metodología MP2 para hacer una comparación de las distintas vías de reacción.

Los estudios realizados más recientemente sobre la reacción inicial de OH con el  $\beta$ -pineno y el *d*-limoneno han empleado la metodología MP2 como punto de partida para las estructuras optimizadas, y se han realizado cálculos QCISD puntuales sobre estas geometrías, alcanzando el límite práctico de capacidad de los ordenadores.

En cuanto al isopreno, tras una exploración previa del mecanismo de oxidación a nivel AM1, se han empleado varios métodos *ab initio* y DFT para el estudio de los productos de oxidación. En el caso de la formación de formaldehído, el tamaño de las moléculas ha permitido usar una variedad de métodos para comparar los resultados obtenidos. Para la metilvinilcetona se ha empleado la metodología MP2, el funcional B3LYP muy efectivo para reacciones de descomposición de radicales alcóxido, y se ha probado además el funcional desarrollado más recientemente BHandHLYP. Finalmente, para la formación de compuestos hidroxycarbonílicos se realizaron cálculos MP2 como punto de partida *ab initio*, y sobre ellos se refinó la energía a nivel QCISD.

Los resultados del diagnóstico  $T_1$  muestran el escaso carácter multiconfiguracional de los compuestos estudiados. Así pues, excepto en el caso del formaldehído, donde se empleó la metodología RASSCF para contrastar los resultados, se han utilizado siempre metodologías monoconfiguracionales para describir la función de onda de las moléculas bajo estudio.

A continuación se muestran algunos de los resultados más significativos sobre el conjunto de reacciones estudiadas.

Sobre el mecanismo de oxidación del  $\alpha$ -pineno se tiene:

- De los cinco caminos de reacción estudiados, se ha visto que la Vía III es la más favorecida cinéticamente. Esta vía conduce a la formación del compuesto mayoritario observado experimentalmente, el pinonaldehído.
- La formación de pinonaldehído transcurre únicamente por la Vía III, quedando la Vía I descartada. Esto está de acuerdo con el trabajo teórico previo de Peeters y col<sup>111</sup>.
- La formación de compuestos nitrogenados a través de la Vía II es muy costosa, y no sucede en condiciones normales en la atmósfera.
- Las vías de reacción IV y V sólo pueden ocurrir en el caso de que la orientación molecular permita desplazamientos 1,5 de hidrógeno, a través de estados de transición concertados. Concretamente la Vía IV, propuesta por Atkinson y Arey, debe además superar una barrera final de 19.72 kcal mol<sup>-1</sup>, haciendo este proceso muy costoso en condiciones atmosféricas. Se concluye pues que la fracción de nitratos observada experimentalmente, aunque no es muy elevada, probablemente transcurra a través de otras vías reactivas. La Vía V sí permite explicar parte de la fracción de compuestos hidroxicarbonílicos obtenida experimentalmente, aunque también está restringida por consideraciones espaciales.
- En cuanto al estudio de la reacción inicial de OH con el  $\alpha$ -pineno, se concluye que el proceso de adición es mucho más favorable que el proceso de abstracción.
- Para las distintas vías de adición, el impedimento estérico determina la barrera de activación.

Sobre la reacción de adición de OH al  $\beta$ -pineno se puede concluir:

- Existen dos orientaciones más favorables para la adición, que corresponden al ataque del OH por la cara *anti* a los dos grupos metilo del anillo bicíclico.

- Los cálculos más precisos QCISD(T)/6-31G(d) realizados sobre las geometrías optimizadas UMP2 proporcionan valores de las barreras de adición positivos. Para los cálculos PUMP2/6-31G(d), las dos vías de reacción más favorables sí son capaces de reproducir el signo de las energías de activación encontradas experimentalmente (tabla 8.1). Estos resultados indican que la metodología MP2 sobreestima en cierto grado para este caso las barreras de activación. Sin embargo, dada la magnitud de los compuestos estudiados, se puede decir que el método es adecuado para comparar, dentro de un mismo nivel computacional, la viabilidad de los distintos caminos de reacción.

Sobre la reacción de adición de OH al *d*-limoneno se concluye:

- Existe una orientación favorecida para la reacción (vía 2-endo), correspondiente a la adición al carbono H-sustituido del doble enlace endocíclico, por la cara *syn* al grupo isopropenilo. Este grupo no ejerce efecto estérico, pues está suficientemente lejos del lugar donde se produce la adición.
- Se descarta la anterior presunción de que la adición exocíclica esté más favorecida que la endocíclica. Ambas adiciones deben ser consideradas en la elaboración de posibles mecanismos de reacción.
- Los cálculos de más alto nivel QCISD(T)/6-31G(d) sobre las geometrías optimizadas UMP2 dan un valor de energía de activación para la vía 2-endo más similar al experimental que para el caso del  $\beta$ -pineno. En este caso, las barreras energéticas no están tan sobreestimadas. La metodología empleada es buena para obtener resultados comparativos dentro del mismo nivel de cálculo.

Sobre la reacción de formación de formaldehído se puede decir:

- El mecanismo de la reacción de  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$  transcurre por medio de una adición de  $\text{O}_2$  al radical, seguida de una eliminación de  $\text{HOO}$ . Se ha localizado un estado de transición (TS1) para la adición inicial de  $\text{O}_2$ .
- El estado de transición TS1 no ha sido localizado, sin embargo, para otras reacciones similares de adición de  $\text{O}_2$  a radicales. Su energía es ligeramente inferior a la de los reactivos. En este caso no supone una barrera energética para el proceso global, aunque su estudio es interesante pues estados de transición similares sí podrían representar una barrera para otros procesos de adición de  $\text{O}_2$ , probablemente para reacciones menos exotérmicas.
- El tratamiento multirreferencial no consiguió optimizar el estado de transición TS1. Sin embargo, los valores del diagnóstico  $T_1$  sugieren que las moléculas descritas en el mecanismo de reacción, incluyendo el mencionado TS, pueden ser tratadas mediante métodos monoconfiguracionales.
- El trabajo plantea la necesidad de un mayor estudio de estos estados de transición en reacciones de adición de  $\text{O}_2$ , para determinar su importancia energética en mecanismos de reacción.

Sobre la reacción de formación de la metilvinilcetona se tiene:

- Nuestros resultados establecen como forma más estable la forma *cis*, aunque la diferencia de energía con la forma *trans* es menor de  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , es decir, menor que la precisión del método.
- La reacción de interconversión en general posee una barrera menor que las correspondientes reacciones de formación de ambos isómeros. Una vez formado uno de los dos isómeros, es más factible que el otro se forme a partir del primero, que su creación a partir de un radical alcóxido.

- El método BHandHLYP no proporciona buenos resultados para esta clase de reacciones de rotura de enlace C-C en radicales alcóxido.

Sobre la reacción de formación de compuestos hidroxicarbonílicos se puede concluir:

- La reacción con O<sub>2</sub> de radicales dihidroxialquilo es una ruta muy favorable energéticamente que permite explicar la formación de compuestos hidroxicarbonílicos, identificados experimentalmente.
- El mecanismo propuesto consiste en una adición de O<sub>2</sub> sin barrera energética, seguida de una eliminación concertada de HOO, a través de un estado de transición (TS2).
- Las interacciones por puente de hidrógeno estabilizan los compuestos estudiados a lo largo de la coordenada de reacción.

## IV. BIBLIOGRAFÍA

'El que escribe en el alma de un niño escribe para siempre'

*Anónimo*



**15. Bibliografia**

- [1] S. A. Chapman, Mem. Roy. Meteorol. Soc., 3, (1930), 103.
- [2] D. L. Albritton, M. R. Allen, *et al.*, WG 1 Report Climate Change 2001: The Scientific Basis; Summary for Policymakers. IPCC Secretariat. World Meteorological Association, Geneva, Switzerland. IPCC Third Assessment Report: Contributions of IPCC Working Groups. (2001).
- [3] F. L. Elsele, J. K. Bradshaw, *Analyt. Chem.*, 65, (1993), 927A-39A.
- [4] R. P. Wayne, The Earth's Troposphere, en *Chemistry of Atmospheres*, 415, Oxford University Press, Oxford, (2000).
- [5] J. T. Middleton, J. B. Kendrick Jr., H. W. Schwalm, *Plants Dis. Rep.*, 34, (1950), 245.
- [6] A. J. Haagen-Smit, *Indust. Eng. Chem.*, 44, (1952), 1342.
- [7] A. J. Haagen-Smit, M. M. Fox, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 4, (1954), 105.
- [8] A. J. Haagen-Smit, M. M. Fox, *SAE Trans.*, 63, (1955), 575.
- [9] A. J. Haagen-Smit, M. M. Fox, *Indust. Eng. Chem.*, 48, (1956), 1484.
- [10] A. J. Haagen-Smit, E. F. Darley, M. Zaitlin, H. Hull, W. Noble, *Plant Physiol.*, 27, (1952), 18.
- [11] A. J. Haagen-Smit, C. E. Bradley, M. M. Fox, *Indust. Eng. Chem.*, 45, (1953), 2086.
- [12] A. J. Haagen-Smit, M. F. Brunelle, J. W. Haagen-Smit, *Rubber Chem. Technol.*, 32, (1959), 1134.
- [13] F. E. Blacet, *Indust. Eng. Chem.*, 44, (1952), 1339.
- [14] P. A. Leighton, *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, New York, (1961).

- [15] R. A. Smith, *Air and Rain; The Beginnings of a Chemical Climatology*, Longmans, Green, London, (1872).
- [16] K. J. Gill, R. A. Hites, *J. Phys. Chem. A*, 106, (2002), 2538.
- [17] A. Guenther, C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, P. J. Zimmerman, *J. Geophys. Res.*, 100, (1995), 8873.
- [18] M. Trainer, E. J. Williams, D. D. Parrish, M. P. Buhr, E. J. Allwine, H. H. Westberg, F. C. Fehsenfeld, S. C. Liu, *Nature*, 329, (1987), 705.
- [19] M. Trainer, E. Y. Hsie, S. A. McKeen, R. Tallamraju, D. D. Parrish, F. C. Fehsenfeld, S. C. Liu, *J. Geophys. Res.*, 92, (1987), 11879.
- [20] F. W. Went, *Nature*, 187, (1960), 641.
- [21] R. A. Rasmussen, A Review of the Natural Hydrocarbon Issue, en *Atmospheric Biogenic Hydrocarbons*, Vol. 1, Emissions, J. J. Bufalini and R. R. Arnts, Eds., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, (1981), 3-14.
- [22] G. A. Sanadze, A. M. Kalandadze, *Fiziol. Rast. Moscow*, 13, (1966), 411.
- [23] D. T. Tingey, M. Manning, L. C. Grothaus, W. F. Burns, *Physiol. Plant*, 47, (1979), 112.
- [24] D. T. Tingey, M. Manning, L. C. Grothaus, W. F. Burns, *Plant Physiol.*, 65, (1980), 797.
- [25] B. Lamb, H. Westberg, G. Allwine, T. Quarles, *J. Geophys. Res.*, 90, (1985), 2380.
- [26] V. A. Isidorov, I. G. Zenkevich, B. V. Ioffe, *Atmos. Environ.*, 19, (1985), 1.
- [27] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 1, (1989), 3.

- [28] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, (1997), 215.
- [29] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1999).
- [30] W. J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1986).
- [31] T. Veszprémi, M. Fehér, *Quantum Chemistry Fundamentals to Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishing, Dordrecht, New York, Norwell, (1999).
- [32] C. Sándorfy, *Chem. Listy*, 97, (2003), 182.
- [33] S. Wilson (ed.), *Methods in Computational Chemistry*, vol. 1, Plenum Press, New York, (1988).
- [34] W. Heitler, F. London, *Z. Physik.*, 44, (1927), 455.
- [35] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, (1927), 457.
- [36] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24, (1928), 328.
- [37] V. A. Fock, *Z. Phys.*, 15, (1930), 126.
- [38] A. C. Hurley, *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*, Academic Press, New York, (1976).
- [39] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, (1951), 69.
- [40] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 22, (1954), 571.
- [41] a) T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 90, (1989), 1007; b) R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 96, (1992), 6796; c) D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 98, (1993), 1358.
- [42] J. Almlöf, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 86, (1987), 4070.
- [43] J. Almlöf, P. R. Taylor, *Adv. Quantum Chem.*, 22, (1991), 301.

- [44] T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, J. Wiley & Sons, LTD, England, (2000), 162.
- [45] A. Meckler, *J. Chem. Phys.*, 21, (1953), 1750.
- [46] R. Caballol, M. Solá, en *Química Teórica y Computacional*, (J. Andrés, J. Beltrán, eds.), Publicacions de la Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, (2000), 96.
- [47] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 87, (1987), 5968.
- [48] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, (1934), 618.
- [49] J. Čížek, *J. Chem. Phys.*, 45, (1966), 4256.
- [50] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.*, 14, (1969), 35.
- [51] J. Čížek, J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.*, 5, (1971), 359.
- [52] J. Čížek, J. Paldus, *Physica Scripta*, 21, (1980), 251.
- [53] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 157, (1989), 479.
- [54] T. J. Lee, P. R. Taylor, *Int. J. Quantum. Chem. Symp.*, 23, (1989), 199.
- [55] T. J. Lee, A. P. Rendell, P. R. Taylor, *J. Phys. Chem.*, 94, (1990), 5463.
- [56] D. Jayatilaka, T. J. Lee, *J. Chem. Phys.*, 98, (1993), 9734.
- [57] J. C. Rienstra-Kiracofe, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, 104, (2000), 9823.
- [58] H. J. Werner, en *Ab initio methods in Quantum Chemistry-II*, (K. P. Lawley, ed.), John Wiley & Sons Ltd., New York, *Advances in Chemical Physics*, 69, (1987), 1.

- [59] R. Shepard, en *Ab initio methods in Quantum Chemistry-II*, (K. P. Lawley, ed.), John Wiley & Sons Ltd., New York, *Advances in Chemical Physics*, 69, (1987), 63.
- [60] B. O. Roos, en *Ab initio methods in Quantum Chemistry-II*, (K. P. Lawley, ed.), John Wiley & Sons Ltd., New York, *Advances in Chemical Physics*, 69, (1987), 399.
- [61] J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen, H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 89, (1988), 2185.
- [62] H. J. Aa. Jense, P. Jørgensen, T. Helgaker, J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.*, 162, (1989), 355.
- [63] P. -Å. Malmqvist, A. Rendell, B. O. Roos, *J. Phys. Chem.*, 94, (1990), 5477.
- [64] B. Huron, P. Rancurel, J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 58, (1973), 5745.
- [65] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta*, 35, (1974), 33.
- [66] K. Andersson, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.*, 94, (1990), 5483.
- [67] K. Andersson, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 96, (1992), 1218.
- [68] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, P. -Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, en *Multiconfigurational perturbation theory: applications in electronic spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd., New York, *Advances in Chemical Physics, New Methods in Computational Quantum Mechanics* (1995).
- [69] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964), 864.
- [70] M. Levy, *Phys. Rev. A*, 26, (1982), 1200.
- [71] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).

- [72] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, (1965), 1133.
- [73] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids, Volume 4, The self-consistent field for molecules and solids*, McGraw-Hill, New York, (1974).
- [74] S. H. Vosko, *et al.*, *Can. J. Phys.*, 58, (1980), 1200.
- [75] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38, (1988), 3098.
- [76] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33, (1986), 8822.
- [77] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, (1988), 785.
- [78] N. Mataga, K. Z. Nishimoto, *Phys. Chem.*, 13, (1957), 140.
- [79] R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, (1953), 767.
- [80] R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, (1953), 466.
- [81] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, (1965), S129.
- [82] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 47, (1967), 2026.
- [83] N. C. Baird, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, 50, (1969), 1262.
- [84] R. Systmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen, P. V. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, (1969), 5350.
- [85] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, (1977), 4899.
- [86] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, (1985), 3902.
- [87] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, 10, (1989), 209.
- [88] L. K. Vinson, J. J. Dannenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 11, (1989), 2777.
- [89] Gaussian 98 (Second Edition). M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A.

- Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Frakas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martín, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andrés, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburg PA, (1998).
- [90] K. Andersson, M. Baryz, A. Bernhardsson, M. R. A. Bolmberg, P. Boussard, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülcher, B. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P. Malmqvist, P. Neogady, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, B. Schimmelpfenning, M. Schtz, L. Seijo, L. Serrano, P. E. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, U. Wahlgren, P. Widmark. *MOLCAS Version 5.0*. Dept. of Theor. Chem., Chem. Center, Univ. of Lund, P. O. B. 124, s-221 00 Lund, Sweden, Lund, (2000).
- [91] Mopac 93.00 Manual, J. J. P. Stewart, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, (1993).
- [92] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14, (2000), 123.
- [93] D. B. Dickens, N. Siddique, J. J. Sloan, en *Físico-Química de la Atmósfera*, (R. Escribano, ed.), Comité de Espectroscopia, Sociedad Española de Óptica, Madrid, (2001), 21.
- [94] R. Atkinson, J. Arey, *Acc. Chem. Res.*, 31, (1998), 574.
- [95] T. E. Graedel, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, (1979), 937.
- [96] F. Fehsenfeld, J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, A. Guenther. C. N. Hewitt, B. Lamb, L. Shaw, M. Trainer, H. Westberg, P. Zimmermann, *Global Biogeochem. Cycles*, 6, (1992), 389.

- [97] M. L. Riba, L. Torres, en *Biogenic Volatile Organic Compunds in the Atmosphere*, (G. Helas, J. Slanina, R. Steinbrecher, ed.), SPB Academic Publishing, Amsterdam, (1997).
- [98] R. S. Martin, I. Villanueva, J. H. Zhang, C. J. Popp, *Environ. Sci. Technol.*, 33, (1999), 2186.
- [99] R. Janson, C. De Serves, R. Romero, *Agr. Forest Meteorol.*, 98-9, (1999), 671.
- [100] J. Rinne, H. Hakola, T. Laurila, U. Rannik, *Atmos. Environ.*, 34, (2000), 1099.
- [101] P. Kalabokas, J. G. Bartzis, T. Bomboi, P. Ciccioli, S. Cieslik, R. Dlugi, P. Foster, D. Kotzias, R. Steinbrecher, *Atmos. Environ.*, 31SI, (1997), 67.
- [102] S. Owen, C. Boissard, R. A. Street, S. C. Duckham, O. Csiky, N. C. Hewitt, *Atmos. Environ.*, 31SI, (1997), 101.
- [103] G. Seufert, J. Bartzis, T. Bomboi, P. Ciccioli, S. Cieslik, R. Dlugi, P. Foster, C. N. Hewitt, J. Kesselmeier, D. Kotzias, R. Lenz, F. Manes, R. Perez Pastor, R. Steinbrecher, L. Torres, R. Valentin, B. Versino, *Atmos. Environ.*, 31SI, (1997), 5.
- [104] R. A. Street, S. Owen, S. C. Duckham, C. Boissard, N. C. Hewitt, *Atmos. Environ.*, 31SI, (1997), 89.
- [105] J. Arey, R. Atkinson, S. Aschmann, *J. Geophys. Res.*, 95, (1990), 18539.
- [106] S. Hatakeyama, K. Izumi, T. Fukuyama, H. Akimoto, *J. Geophys. Res.*, 96, (1991), 947.
- [107] H. Hakola, J. Arey, S. M. Aschmann, R. Atkinson, *J. Atmos. Chem.*, 18, (1994), 75.
- [108] S. M. Aschmann, A. Reissell, R. Atkinson, J. Arey, *J. Geophys. Res.*, 103, (1998), 25553.
- [109] B. Nozière, I. Barnes, K.-H. Becker, *J. Geophys. Res.*, 104, (1999), 23645.

- [110] J. J. Orlando, B. Nozière, G. S. Tyndall, G. E. Orzechowska, S. E. Paulson, Y. Rudich, *J. Geophys. Res.*, 105, (2000), 11561.
- [111] J. Peeters, L. Vereecken, G. Fantechi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, (2001), 5489.
- [112] B. R. Larsen, D. di Bella, M. Glasius, R. Winterhalter, N. R. Jensen, J. Hjorth, *J. Atmos. Chem.*, 38, (2001), 231.
- [113] A. Wisthaler, N. R. Jensen, R. Winterhalter, W. Lindinger, J. Hjorth, *Atmos. Environ.*, 35, 2001, 6181.
- [114] L. Vereecken, J. Peeters, *J. Phys. Chem. A*, 103, (1999), 1768.
- [115] T. P. W. Jungkamp, J. N. Smith, J. H. Seinfeld, *J. Phys. Chem. A*, 101, (1997), 4392.
- [116] T. S. Dibble, *J. Phys. Chem. A*, 103, (1999), 8559.
- [117] T. S. Dibble, *Chem. Phys. Lett.*, 301, (1999), 297.
- [118] H. Somnitz, R. Zellner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, (2000), 1899.
- [119] J. Arey, S. M. Aschmann, E. S. C. Kwok, R. Atkinson, *J. Phys. Chem. A*, 105, (2001), 1020.
- [120] J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, A. Vivier-Bunge, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (2000), 3715.
- [121] J. Villà, A. González-Lafont, J. M. Lluch, J. C. Corchado, J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.*, 107, (1997), 7266.
- [122] T. E. Kleindienst, G. W. Harris, J. N. Pitts, *Environ. Sci. Technol.*, 16, (1982), 844.
- [123] A. M. Winer, A. C. Lloyd, K. R. Darnall, J. N. Pitts, *J. Phys. Chem.*, 80, (1976), 1635.
- [124] R. Atkinson, S. M. Aschmann, J. N. Pitts, *Int. J. Chem. Kint.*, 18, (1986), 287.

- [125] A. Calogirou, B. R. Larsen, D. Kotzias, *Atmospheric Environment*, 33, (1999), 1423.
- [126] T. S. Dibble, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 4228.
- [127] R. Atkinson, J. Arey, *J. Atmos. Environ.*, 37 (supplement 2), (2003), 197.
- [128] L. Vereecken, J. Peeters, *J. Phys. Chem. A*, 108, (2004), 5197.
- [129] J. F. Müller, S. Wallens, M. Capouet, C. Vinckier, V. van den Bergh, I. Vanhees, F. Compernelle, *Global Change and Sustainable Development, Final Reports, Federal Science Policy Office, Brussels, Belgium*, (2002), 27.
- [130] D. Grosjean, E. L. Williams, J. H. Seinfeld, *Environ. Sci. Technol.*, 26 n° 8, (1992), 1526.
- [131] V. van den Bergh, H. Coeckelberghs, H. Vankerckhoven, F. Compernelle, C. Vinckier, *Anal. Bioanal. Chem.*, 379 n° 3, (2004), 484.
- [132] S. Sonchik Marine, J. Clemons, *J. Chromatogr. Sci.*, 41, (2003), 1.
- [133] A. Calogirou, N. R. Jensen, C. J. Nielsen, D. Kotzias, J. Hjorth, *Environ. Sci. Technol.*, 33, (1999), 453.
- [134] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, (1955), 334.
- [135] G. A. Sanadze, G. M. Dolidze, *Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR*, 27, (1961), 747.
- [136] R. A. Rasmussen, F. W. Went, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 53, (1965), 215.
- [137] R. A. Rasmussen, *Environ. Sci. Technol.*, 4, (1970), 667.
- [138] R. C. Evans, D. T. Tingey, M. L. Gumpertz, W. F. Burns, *Bot. Gaz. (Chicago)*, 143, (1982), 304.
- [139] J. Arey, A. M. Winer, R. Atkinson, S. M. Aschmann, W. D. Long, C. L. Morrison, *Atmos. Environ.*, 25A, (1991), 1063.

- [140] P. D. Goldan, W. C. Kuster, F. C. Fehsenfeld, S. A. Montzka, *Geophys. Res. Lett.*, 20, (1993), 1039.
- [141] G. König, M. Brunda, H. Puxbaum, C. N. Hewitt, S. C. Duckham, J. Rudolph, *Atmos. Environ.*, 29, (1995), 861.
- [142] A. C. Lloyd, R. Atkinson, F. W. Lurmann, B. Nitta, *Atmos. Environ.*, 17, (1983), 1931.
- [143] R. Atkinson, S. M. Aschmann, E. C. Tuazon, J. Arey, B. Zielinska, *Inter. J. Chem. Kinet.*, 21, (1989), 593.
- [144] S. E. Paulson, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, *Inter. J. Chem. Kinet.*, 24, (1992), 79.
- [145] W. P. L. Carter, R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 28, (1996), 497.
- [146] E. C. Tuazon, R. Atkinson, *Inter. J. Chem. Kinet.*, 22, (1990), 1221.
- [147] E. S. C. Kwok, R. Atkinson, J. Arey, *Environ. Sci. Technol.*, 29, (1995), 2467.
- [148] R. Ruppert, K. H. Becker, *Atmos. Environ.*, 34, (2000), 1529.
- [149] J. Peeters, W. Boullart, J. V. Hoeymissen, *Proc. EUROTRAC Symp.*, 3rd, (1994), 110.
- [150] W. S. McGivern, I. Suh, A. D. Clinkenbeard, R. Zhang, S. W. North, *J. Phys. Chem. A*, 104, (2000), 6609.
- [151] W. Lei, A. Derecskei-Kovacs, R. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 113, (2000), 5354.
- [152] P. S. Stevens, E. Seymour, Z. Li, *J. Phys. Chem. A*, 104, (2000), 5989.
- [153] W. Lei, R. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, 105, (2001), 3808.
- [154] W. Lei, R. Zhang, W. S. McGivern, A. Derecskei-Kovacs, S. W. North, *J. Phys. Chem. A*, 105, (2001), 471.

- [155] V. M. Ramírez-Ramírez, I. Nebot-Gil, *Chem. Phys. Lett.*, 406, (2005), 404.
- [156] V. M. Ramírez-Ramírez, L. Serrano-Andrés, I. Nebot-Gil, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, (2004), submitted.
- [157] V. M. Ramírez-Ramírez, I. Nebot-Gil, *Inter. J. Quantum Chem.*, (2005), accepted.
- [158] R. Zhang, I. Suh, W. Lei, A. D. Clinkenbeard, S. W. North, *J. Geophys. Res. D*, 105, (2000), 24627.
- [159] D. Zhang, R. Zhang, C. Church, S. W. North, *Chem. Phys. Lett.*, 343, (2001), 49.
- [160] C. I. Gu, C. M. Rynard, D. G. Hendry, T. Mill, *Environ. Sci. Technol.*, 19, (1985), 151.
- [161] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (1994), Monograph 2.
- [162] J. Yu, H. E. Jeffries, R. M. Le Lacheur, *Environ. Sci. Technol.*, 29, (1995), 1923.
- [163] X. Chen, D. Hulbert, P. B. Shepson, *J. Geophys. Res.*, 103, (1998), 25563.
- [164] J. Zhao, R. Zhang, E. C. Fortner, S. W. North, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, (2004), 2686.
- [165] M. Traetteberg, G. Paulen, S. J. Cyvin, Y. N. Panchenko, V. I. Mochalov, *J. Mol. Struct.*, 116, (1984), 141.
- [166] S. Dzhessati, A. R. Kyazimova, V. I. Tyulin, Y. A. Pentin, *Vestn. Mosk. University, Khim*, 23, (1968), 19.
- [167] P. W. Mui, E. J. Grunwald, *Phys. Chem.*, 88, (1984), 6340.
- [168] M. Francisco-Márquez, J. R. Alvarez-Idaboy, A. Galano, A. Vivier-Bunge, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, (2003), 1392.
- [169] M. E. Jenkin, A. A. Boyd, R. Lesclaux, *J. Atmos. Chem.*, 29, (1998), 267.

- [170] M. E. Jenkin, S. M. Saunders, M. J. Pilling, *Atmos. Environ.*, 31, (1997), 81.
- [171] S. M. Saunders, M. E. Jenkin, R. G. Derwent, M. J. Pilling, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, (2003), 161.
- [172] P. Campuzano-Jost, M. B. Williams, L. D'Ottone, A. J. Hynes, *J. Phys. Chem. A*, 108, (2004), 1537.
- [173] H. J. Benkelberg, O. Boge, R. Seuwen, P. Warneck, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, (2000), 4029.
- [174] R. Y. Zhang, W. F. Lei, *J. Chem. Phys.*, 113, (2000), 8574.
- [175] W. Lei, R. Zhang, W. S. McGivern, A. Derecskei-Kovacs, S. W. North, *Chem. Phys. Lett.*, 326, (2000), 109.
- [176] S. E. Paulson, J. E. Seinfeld, *J. Geophys. Res.*, 97, (1992), 20703.
- [177] R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 29, (1997), 99.
- [178] T. S. Dibble, *J. Phys. Chem. A*, 106, (2002), 6643.
- [179] C. K. Westbrook, F. L. Dryer, *Combust. Sci. Technol.*, 20, (1979), 215.
- [180] S. Dobe, F. Temps, T. Boehland, H. G. Wagner, *Z. Naturforsch. A* 40, (1985), 1289.
- [181] F. L. Nesbitt, W. A. Payne, L. J. Stief, *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 4030.
- [182] E. M. Evleth, C. F. Melius, M. T. Rayez, J. C. Rayez, W. Forst, *J. Phys. Chem.*, 97, (1993), 5040.
- [183] J. T. Jodkowski, in: *Far-From-Equilib. Dyn. Chem. Syst., Proc. Int. Symp.*, 2nd, (1991), 360.
- [184] S. Olivella, J. M. Bofill, A. Solé, *Chem Eur. J.*, 7, (2001), 3377.
- [185] T. S. Dibble, *Chem. Phys. Lett.*, 355, (2002), 193.

- [186] S. P. Walch, *Chem. Phys. Lett.*, 215, (1993), 81.
- [187] S. E. Paulson, J. H. Seinfeld, *Int. J. Chem. Kinet.*, 24, (1992), 79.
- [188] A. Miyoshi, S. Hatakeyama, N. Washida, *J. Geophys. Res.*, 99, (1994), 18779.
- [189] M. Sprengnether, K. L. Demerjian, N. M. Donahue, J. G. Anderson, *J. Geophys. Res.*, 107, (2002), Art. No. 4269.
- [190] R. Atkinson, S. M. Aschmann, J. M. Pitts Jr., *Inter. J. Chem. Kinet.*, 15, (1983), 75.
- [191] J. P. Killus, G. Z. Whitten, *Environ. Sci. Technol.*, 18, (1984), 142.
- [192] E. C. Tuazon, R. Atkinson, *Inter. J. Chem. Kinet.*, 21, (1989), 1141.
- [193] T. Gierczak, J. B. Burkholder, R. K. Talukdar, A. Mellouki, S. B. Barone, A. R. Ravishankara, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 110, (1997), 1.
- [194] B. Chuong, P. S. Stevens, *J. Phys. Chem. A*, 107, (2003), 2185.
- [195] J. I. García, J. A. Mayoral, L. Salvatella, X. Assfeld, M. F. Ruiz-López, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 362, (1996), 187.
- [196] B. J. Lynch, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 107, (2003), 8996.
- [197] Y. Zhao, B. J. Lynch, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 108, (2004), 2715.
- [198] J. de Smedt, F. Vanhouteghem, C. van Alsenoy, H. J. Geise, B. van der Veken, P. Coppens, *J. Mol. Struct.*, 195, (1989), 227.
- [199] A. J. Bowles, W. O. George, W. F. Maddams, *J. Chem. Soc. B*, (1969), 810.
- [200] J. R. Durig, T. S. Little, *J. Chem. Phys.*, 75, (1981), 3660.
- [201] J. Zhao, R. Zhang, S. W. North, *Chem. Phys. Lett.*, 369, (2003), 204.

## V. APÉNDICES



**Apéndice A. Lista de acrónimos**

AM1	Austin Model 1
ANO	Atomic Natural Orbital
B3LYP	Becke-3 Lee Yang Parr Functional
BLYP	Becke Lee Yang Parr Functional
BHandHLYP	Un tipo de funcional Half-and-Half
B3PW91	Becke-3 Perdew Wang 91 Functional
CASPT2	Complete Active Space Perturbation Theory up to Second Order
CASSCF	Complete Active Space Self Consistent Field
CC	Coupled Cluster
CCSD	Coupled Cluster of Singles and Doubles
CCSD(T)	Coupled Cluster of Singles and Doubles with Triples introduced by perturbation theory.
CCSDT	Coupled Cluster Singles, Doubles, and Triples
CFC	Clorofluorocarbonado
CG	Cromatografía de Gases
CGF	Contracted Gaussian Function
CI	Configuration Interaction
CLOA	Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
CNDO	Complete Neglect Differential Overlap
COP 10	10ª Conferencia de las Partes sobre el Cambio Climático
DFT	Density Functional Theory
DZ	Doble $\zeta$
FCI	Full Configuration Interaction
FID	Flame Ionization Detection
FTIR	Fourier-Transformed Infra-Red
GGA	Generalized Gradient Approach
GTO	Gaussian Type Orbital
HF	Hartree Fock

HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
INDO	Intermediate Neglect Differential Overlap
IPOH	3-isopropenil-6-oxoheptanal
IR	Infrarroja
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LDA	Local Density Approach
LIF	Laser Induced Fluorescence
MACH	4-acetil-1-metilciclohexeno
MCM	Master Chemical Mechanism
MCPT	Multi-Configurational Perturbation Theory
MCSCF	Multi-Configurational Self-Consistent Field
MINDO	Modified Intermediate Neglect Differential Overlap
MNDO	Modified Neglect Diatomic Overlap
MP2	Møller-Plesset up to Second Order
MP <sub>n</sub>	Møller-Plesset N-Series
MPPT	Møller-Plesset Perturbation Theory
MRCC	Multi-Reference Coupled Cluster
MRCI	Multi-Reference Configuration Interaction
MVK	Metilvinilcetona
MW	Molecular Weight
NDDO	Neglect Diatomic Differential Overlap
NZ	N-tuple $\zeta$
PEHS	Potential-Energy HyperSurface
PM3	Parametric Method Number 3
PPP	Pariser-Parr-Pople
PT	Perturbation Theory
PUHF	Projected Unrestricted Hartree Fock
PUMP2	Projected Unrestricted Møller-Plesset up to Second Order
PW92	Perdew Wang 92 Functional
PWP	Perdew Wang Exchange Functional, Perdew Correlation Functional

---

QCISD	Quadratic Configuration Interaction of Singles and Doubles
QCISD(T)	Quadratic Configuration Interaction of Singles and Doubles with Triples introduced by perturbation theory
RASSCF	Restricted Active Space Self-Consistent Field
RAS1	Restricted Active Space Subspace 1
RAS2	Restricted Active Space Subspace 2
RAS3	Restricted Active Space Subspace 3
RHF	Restricted Closed-Shell Hartree Fock
RMS	Root-Mean-Square of the forces/displacements
ROSHF	Restricted Open-Shell Hartree Fock
SAR	Structure-Activity Relationship
SCF	Self-Consistent Field
SDCI	Singly and Doubly Excited Configuration Interaction
STO	Slater Type Orbital
SVWN	Salter Exchange, VWN Correlation Functional
TS	Transition State
TZ	Triple $\zeta$
UHF	Unrestricted Hartree Fock
UMP2	Unrestricted Møller-Plesset up to Second Order
UV	Ultravioleta
VOC	Volatile Organic Compound
VWN	Vosko Wilk Nusair 1980 Correlation Functional
ZDO	Zero Differential Overlap
ZPE	Zero Point Energy, es idéntico a ZPC



**Apéndice B. Artículos publicados**

En este apéndice se incluyen los artículos originales publicados o enviados para publicación durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

**Lista de artículos:**

- I. 'Theoretical study of the OH addition to the  $\beta$ -pinene'.  
Víctor M. Ramírez-Ramírez, Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil.  
*Chemical Physics Letters*, 391, (2004), 152.
  
- II. 'Theoretical study of the OH addition to the endocyclic and exocyclic double bonds of the *d*-limonene'.  
Víctor M. Ramírez-Ramírez, Ignacio Nebot-Gil.  
*Chemical Physics Letters*, 409, (2005), 23.
  
- III. 'Is the  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{O} + \text{HO}_2$  reaction barrierless? An ab initio study on the reaction mechanism'.  
Víctor M. Ramírez-Ramírez, Luis Serrano-Andrés, Ignacio Nebot-Gil.  
*Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, (2004), submitted.
  
- IV. 'Theoretical study of the formation reaction of the methyl vinyl ketone. A conformational approach'.  
Víctor M. Ramírez-Ramírez, Ignacio Nebot-Gil.  
*International Journal of Quantum Chemistry*, (2005), accepted.
  
- V. 'Fate of several hydroxyalkyl isoprene radicals: formation of hydroxycarbonyl compounds'.  
Víctor M. Ramírez-Ramírez, Ignacio Nebot-Gil.  
*Chemical Physics Letters*, 406, (2005), 404.

Además de estos trabajos, que tratan directamente parte de las reacciones estudiadas en este proyecto de Tesis Doctoral, hay que incluir otras publicaciones fruto del trabajo con otros miembros del grupo de investigación:

- VI. 'Ab initio study on the mechanism of the  $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$  reaction'.

Mónica Martínez-Ávila, Julio Peiró-García, Víctor M. Ramírez-Ramírez, Ignacio Nebot-Gil.

*Chemical Physics Letters*, 370, (2003), 313.

- VII. 'A Theoretical Ab Initio Study on the  $\text{H}_2\text{NO} + \text{O}_3$  Reaction'.

Julio Peiró-García, Víctor M. Ramírez-Ramírez, Ignacio Nebot-Gil.

*Journal of Computational Chemistry*, 24, (2003), 1321.

