

EVALUACIÓN DE LOS CAMINOS DE MÍNIMA ENERGÍA Y ESTRUCTURAS DE LOS COMPLEJOS INTERMEDIARIOS PARA LA REACCIÓN OH + CH₃OH, MEDIATNE MP2 Y DFT (B3LYP, CAM-B3LYP y BMK)

F. J. HERNÁNDEZ, J. C. FERRERO Y GUSTAVO A. PINO

Dirección: INFIQC, Dpto. de Fisicoquímica, Fac. de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Pabellón Argentina, 5000 Córdoba, Argentina.

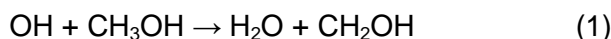
J. PALMA

Dirección: Roque Sáenz Peña 352 Bernal, Buenos Aires

federico2099@gmail.com

El radical OH tiene un rol central en la química de la atmósfera durante el día, dado que es el principal agente foto-oxidante de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) emitidos a la troposfera, iniciando su degradación.¹ Existen evidencias de que en un gran número de reacciones del radical OH con COVs oxigenados, las interacciones por puente de hidrógeno con el co-reactante, tanto con grupos ricos en electrones como con sistemas π , afectan la dinámica de las colisiones y por lo tanto la cinética de la reacción. Por lo general, estas reacciones presentan energías de activación negativas y/o curvatura en los gráficos de Arrhenius. Este comportamiento ha sido asociado con la formación de complejos o aductos que, a energías colisionales bajas, podrían ser estabilizados por colisiones o descomponer a productos²

El metanol (CH₃OH) es uno de los COVs oxigenados más abundante en la atmósfera. Es utilizado como combustible alternativo (combustible “verde”) y como aditivo en combustibles, a fin de reducir la emisión de hidrocarburos a la atmósfera. Se conoce que este compuesto está presente en la parte alta de la troposfera, de donde es removido por reacciones con el radical OH de acuerdo con los siguientes canales de reacción:³



Esta reacción presenta curvaturas en los gráficos de Arrhenius y energías de activación negativas, como es esperado para las reacciones con formación de complejos intermediarios. Si bien la reacción ha sido muy estudiada desde el punto de vista experimental, los estudios teóricos son relativamente escasos y están restringidos a cálculos de estructura electrónica destinados a caracterizar las regiones más importantes de la superficie de energía potencial (SEP), acompañados por cálculos de $k(T)$ basados en diferentes versiones de la teoría del estado de transición (TET).⁴⁻⁸ Probablemente, la ausencia de estudios dinámicos se deba a la carencia de una superficie global para el sistema, lo cual puede explicarse por las dificultades para obtener una superficie de exactitud química para reacciones con un número elevado de átomos. Esta carencia ha imposibilitado la realización de estudios de dinámica cuántica que permitirían determinar

la importancia de la transferencia de H por efecto túnel así como también detectar la formación de complejos intermedios y establecer como los mismos afectan la probabilidades de reacción y las distribuciones de productos en (1) y (2).

En este trabajo se estudió la reacción entre el radical OH y CH₃OH como modelo para las reacciones entre este radical y alcoholes saturados. En particular, se calcularon los caminos de mínima energía para (1) y (2) con diferentes métodos de estructura electrónica, lo que ha permitido caracterizar las estructuras más relevantes de ambos procesos. Los métodos utilizados en estos cálculos fueron MP2, B3LYP, CAM-B3LYP y BMK con bases aug-cc-PVTZ y 6311++G(d,p). Sin embargo, es importante destacar que estos resultados no constituyen un fin en si mismos, sino que son el insumo requerido para el desarrollo de una SEP analítica, que posibilite la realización de estudios teóricos de dinámica cuántica. Para ello, en nuestro grupo estamos desarrollando un algoritmo de ajuste de datos de estructura electrónica basado en el método de interpolación de Shepard, el cual ha sido exitosamente adaptado a la obtención de SEPs analíticas por Collins y sus colaboradores.⁹

En nuestra presentación mostraremos las principales estructuras que caracterizan a los procesos (1) y (2) (reactivos, productos, intermedios y estado de transición) de acuerdo a los resultados obtenidos en los cálculos de estructura electrónica. Los mismos serán además comparados con estudios previos de otros autores. En particular se discutirá la incidencia de un intermediario el cual no ha sido reportado previamente (estructura B de la figura 1).

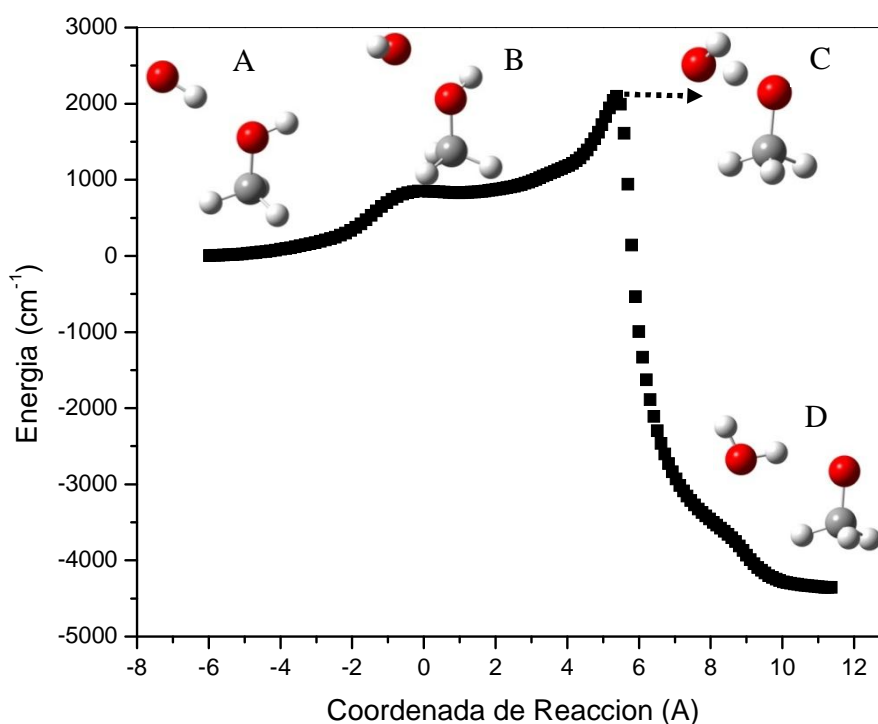


Figura 1: Cálculo de coordenada intrínseca de reacción obtenida con CAM-B3LYP/6311++G (d,p). Se muestran además (de A a D) las estructuras más importantes.

Bibliografía

- 1) B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr., Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press (2000).
- 2) I. W. Smith, A. R. Ravishankara, J. Phys. Chem. A. 106, 4798 (2002).
- 3) S. Xu and M. C. Lin, Proc. Comb. Inst. 31, 159 (2007).
- 4) L. Pardo, J. R. Banfelder and R. Osman, Journal of the American Chemical Society **114**, 2382 (1992).
- 5) J. T. Jodkowski, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, T. Berces and S. Dobe, The Journal of Physical Chemistry A **103**, 3750 (1999).
- 6) A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, G. Bravo-Perez and M. E. Ruiz-Santoyo, Physical Chemistry-Chemical Physics **4**, 4648 (2002).
- 7) B. Du, C. Feng, W. Zhang and L. Mu, Chemical Physics **367**, 52 (2009).
- 8) J. Moc and J. M. Simmie, The Journal of Physical Chemistry A **114**, 5558 (2010).
- 9) K. C. Thompson, M. J. T. Jordan and M. A. Collins, J. Chem. Phys. 108, 8302 (1998).