

Información Importante

La Universidad Santo Tomás, informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento, para todos los usos que tengan **finalidad académica**, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le dé crédito al trabajo de grado y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el Artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, la Universidad Santo Tomás informa que “los derechos morales sobre documento son propiedad de los autores, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.”

Bibliotecas Bucaramanga
Universidad Santo Tomás

ROL DE INTERMEDIARIOS CARBOCATIÓNICOS EN LA FORMACIÓN DE
AEROSOLES ORGÁNICOS SECUNDARIOS (SOA) EN LA ATMÓSFERA

AURA LILIANA BAUTISTA VALBUENA

UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA

2014

ROL DE INTERMEDIARIOS CARBOCATIONICOS EN LA FORMACIÓN DE AEROSOL
ORGÁNICOS SECUNDARIOS (SOA) EN LA ATMÓSFERA

AURA LILIANA BAUTISTA VALBUENA

Trabajo de investigación para optar el título de:
Profesional en Química Ambiental

Director del Proyecto
Markus Hans Oliver Doerr
Químico *PhD*

Coodirectora del Proyecto
Martha Cecilia Daza Espinosa
Bióloga *PhD*

UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA

2014

Agradecimientos

A mi familia que siempre me apoya en todas mis decisiones,
a la Universidad Santo Tomás de Aquino, a los profesores Jairo Puente, Ciro Eduardo Rozo y Mario Barón por su dedicación en el desarrollo de este proyecto,
y agradecimientos especiales a la Universidad Industrial de Santander, a el grupo de Bioquímica teórica y a los profesores Martha Daza y Markus Doerr por su paciencia y por compartirme su tiempo y conocimientos durante la dirección de mi proyecto.

“Lo que sabemos es una gota, lo que ignoramos un inmenso océano”

Newton.

TABLA DE CONTENIDO

1. ROL DE INTERMEDIARIOS CARBOCATIONICOS EN LA FORMACIÓN DE	12
1.1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	12
1.2. JUSTIFICACIÓN.....	13
1.3. OBJETIVOS.....	14
1.3.1. Objetivo general.....	14
1.3.2. Objetivos específicos.....	14
2. MARCO REFERENCIAL	15
2.1. Marco de antecedentes.....	15
2.1.1. Aerosoles orgánicos secundarios (SOA: Secondary Organic Aerosols) provenientes de fuentes biogénicas.....	15
2.1.2. Formación de radicales oxidativos.....	15
2.1.3. Formación de epoxidios de isopreno (IEPOX).....	15
2.1.4. Hipótesis de formación del carbocatión.....	18
2.1.5. Estabilización de carbocationes.....	19
2.2. Marco teórico.....	20
2.2.1. Métodos semiempíricos.....	20
2.2.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT).....	21
2.2.3. Funciones de base.....	21
2.2.4. Superficies de energía potencial (PES).....	21
2.2.5. Frecuencias de vibración.....	22
2.2.6. Coordenada intrínseca de reacción (IRC).....	22
2.2.7. Análisis de carga.....	22
2.2.8. Puentes de Hidrógeno (X-H...Y-Z).....	23
2.2.9. Localización de estados de transición.....	23
3. DISEÑO METODOLÓGICO	24
3.1. Metodología de la investigación.....	24
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	26
4.1. COMPARACIÓN DE FUNCIONALES.....	26
4.2. COMPARACIÓN DE BASES.....	32
4.3. EXPLORACIÓN DE LA SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL del epóxido protonado.....	37
4.3.1. Exploración 1 del confórmero 1.....	37
4.3.2. Exploración 1 del confórmero 2.....	39
4.3.3. Exploración 2 del confórmero 1.....	41
4.3.4. Exploración 2 del Confórmero 2.....	43
4.4. Carbocationes.....	45
4.4.1. Carbocationes estabilizados por migración de átomos o grupos de átomos.....	45
4.4.2. Carbocationes estabilizados por hiperconjugación.....	47
4.5. ESTADOS DE TRANSICIÓN.....	49
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	53
5.1. CONCLUSIONES.....	53
5.2. RECOMENDACIONES.....	53
6. REFERENCIAS	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de formación del IEPOX y el carbocatión a partir de la oxidación del isopreno 1.....	11
Figura 2: Mecanismo propuesto para la formación de los α -IEPOX a partir del isopreno 2. .	16
Figura 3. Mecanismo propuesto para la formación del β -IEPOX a partir del isopreno con el radical OH 2.....	17
Figura 4: Mecanismo de formación de alquenotrioles (2 y 3) 2-metil-1,3,4, trihidroxi-1-buteno (cis y trans) a través de un epoxidol derivado del isopreno 8.....	18
Figura 5. Mecanismos propuestos para la formación de un carbocatión a partir de la apertura del anillo del epóxido catalizada por un ácido A (Darer et al. 2011b) , B (Lin et al. 2012).....	19
Figura 6 Mecanismo de reacción propuesto para la formación del carbocatión terciario a partir de la protonación del β -IEPOX.....	24
Figura 7: confórmero más estable del β -IEPOX.....	26
Figura 8. Confórmeros del β -IEPOX con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).....	28
Figura 9: Confórmeros del β -IEPOX con el funcional B3LYP y la base 6-311++G(d,p).....	28
Figura 10. Confórmeros del epóxido protonado con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).....	31
Figura 11: Confórmeros del epóxido protonado con el funcional B3LYP y la base 6-311++G(d,p).....	31
Figura 12: Confórmero 1 del β -IEPOX.....	33
Figura 13: Confórmero 2 del β -IEPOX.....	34
Figura 14: Confórmero 3 del β -IEPOX.....	34
Figura 15: Confórmero 4 del β -IEPOX.....	34
Figura 16: Confórmero 1 del β -IEPOX protonado.....	36
Figura 17: Confórmero 2 del β -IEPOX protonado.....	36
Figura 18: Confórmero 1 del β -IEPOX protonado.....	36
Figura 19: Confórmero 1 del β -IEPOX protonado.....	36
Figura 20. Exploración 1 de la PES del confórmero más estable de los obtenidos para el epóxido protonado. Funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).....	38
Figura 21: Estructura inicial de la exploración (Confórmero 1).....	38
Figura 22: Estructura con máxima energía de la exploración.....	39
Figura 23. Exploración 1 de la PES del segundo confórmero más estable de los obtenidos para el epóxido protonado obtenido con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).....	40
Figura 24: Estructura inicial de la exploración (Confórmero 2).....	40
Figura 25: Estructura de la exploración con máxima energía.....	41
Figura 26. Exploración 2 de la PES del confórmero más estable de los obtenidos para el epóxido protonado. Funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).....	42
Figura 27: Estructura inicial de la exploración (Confórmero 1).....	42
Figura 28: Estructura de la exploración con energía más alta.....	43
Figura 29. Exploración 2 de la PES del segundo confórmero más estable de los obtenidos para el epóxido protonado obtenido con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).....	44
Figura 30: Estructura inicial de la exploración. (Confórmero 2).....	44
Figura 31: Estructura de la exploración con energía más alta.....	45

Figura 32: Confómero más estable del carbocatión.....	46
Figura 33. Confómeros más estables del carbocatión formado a partir de la apertura del C1.	47
Figura 34: Confómero 1 de carbocatión con apertura del C2.....	48
Figura 35. Confómeros más estables del carbocatión formado a partir de la apertura del C2.	49
Figura 36: Estado de transición obtenido de la exploración 2, confómero 2. Las flechas muestran los desplazamientos de los átomos en el modo de vibración con frecuencia imaginaria.....	50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Confórmeros del β -IEPOX obtenidos con el funcional B3LYP y M05-2X y la base 6-311++G(d,p).....	29
Tabla 2: Confórmeros del β -IEPOX protonado obtenidos con el funcional B3LYP y M05-2X y la base 6-311++G(d,p).....	32
Tabla 3: Confórmeros del β -IEPOX obtenidos con el funcional M05-2X y con las bases: base 1=6-311++G(d,p), base 2=6-31+G(2d,p), base 3=6-311+G(3df,2p).....	35
Tabla 4. Energías relativas, parámetros geométricos y cargas de los cuatro mínimos obtenidos (confórmeros) del epóxido protonado obtenidos con el funcional M05-2X y con las bases: base 1=6-311++G(d,p), base 2=6-31+G(2d,p), base 3=6-311+G(3df,2p).....	37
Tabla 5. Energías relativas y absolutas, parámetros geométricos y cargas de los tres mínimos obtenidos (confórmeros) de carbocación formados a partir de la apertura del C1 (exploración 1). Funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).....	48
Tabla 6. Energías relativas y absolutas, parámetros geométricos y cargas de los tres mínimos obtenidos (confórmeros) del carbocación formados a partir de la apertura del C2 (exploración 2). Funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).....	50
Tabla 7: Parámetros para el estado de transición obtenidos con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).....	53

LISTA DE ABREVIATURAS

SOA: Aerosoles Orgánicos Secundarios.

IEPOX: Epóxido de isopreno.

DFT: teoría de los funcionales de la densidad.

PES: Superficie de Energía Potencial.

STQN: Método de tránsito sincrónico Quasi Newton. Método para optimización de estados de transición.

IRC: Coordenada Intrínseca de la reacción.

TS: Estado de transición.

RESUMEN

En cooperación con el Grupo de Bioquímica Teórica (GBQT) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) estudiamos la formación de un carbocatión a partir de un epóxido protonado derivado del isopreno. Este trabajo es parte de un estudio del mecanismo de la formación de aerosoles orgánicos secundarios que se forman en la atmósfera. Aunque existen varias hipótesis, el mecanismo de su formación todavía no está completamente entendido¹.

Como parte de este trabajo hicimos un estudio comparativo de dos funcionales de la densidad (B3LYP y M05-2X) y tres bases (6-311++G(d,p), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G (3df,2p)) y encontramos que el método que describe mejor la energía y los parámetros de las estructuras es con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p). También se puede usar la base 6-31+G(2d,p) con la que se obtuvieron resultados muy semejantes a los obtenidos con la base de mayor costo computacional analizada.

Para encontrar las estructuras más estables del epóxido de isopreno (protonado y no protonado) y de los carbocationes, hicimos una exploración de la superficie de la energía potencial, y encontramos que las estructuras más estables son aquellas en las que se forman atracciones electrostáticas entre los átomos de oxígeno e hidrógeno.

Luego de optimizar las estructuras que se forman luego de la apertura del anillo del epóxido, encontramos cetonas protonadas, que se forman por migración del grupo metilo, y carbocationes terciarios. Estas cetonas protonadas y/o carbocationes pueden ser intermediarios en la formación de los aerosoles orgánicos secundarios a partir de epóxidos de isopreno.

Palabras claves: Epóxidos de isopreno, carbocationes, cetonas protonadas, aerosoles secundarios.

ABSTRACT

In cooperation with the Theoretical Biochemistry Group of the Industrial University of Santander (UIS) we studied the formation of a carbocation from a protonated epoxydiol derived from isoprene. This work is part of a study of the mechanism of the formation of secondary organic aerosols formed in the atmosphere. Although there are several hypotheses, the mechanism of their formation is not yet fully understood.

As part of this work we made a comparative study of two density functionals (B3LYP and M05-2X) and three bases (6-311++G(d, p), 6-31+G(2d, p) and 6-311+G(3df, 2p)) and we found that the method which best describes the energy and the structures is the M05-2X functional and the basis 6-311++G(d, p). One may also use the 6-31+G(2d,p) basis, with which very similar results are obtained.

To find the most stable structures of the isoprene epoxide (protonated and unprotonated) and the carbocations, we performed a scan of the potential energy surface and found that the most stable structures are those in which electrostatic attractions exist between the oxygen and hydrogen atoms.

After optimizing the structures which are formed after opening the epoxide ring, we found protonated ketones, which are formed by methyl group migration, and tertiary carbocations. These protonated carbonyls and/or carbocations may be intermediates in the formation of secondary organic aerosols from isoprene epoxides.

Keywords: isoprene epoxides, carbocation, protonated carbonyl, secondary aerosols.

INTRODUCCIÓN

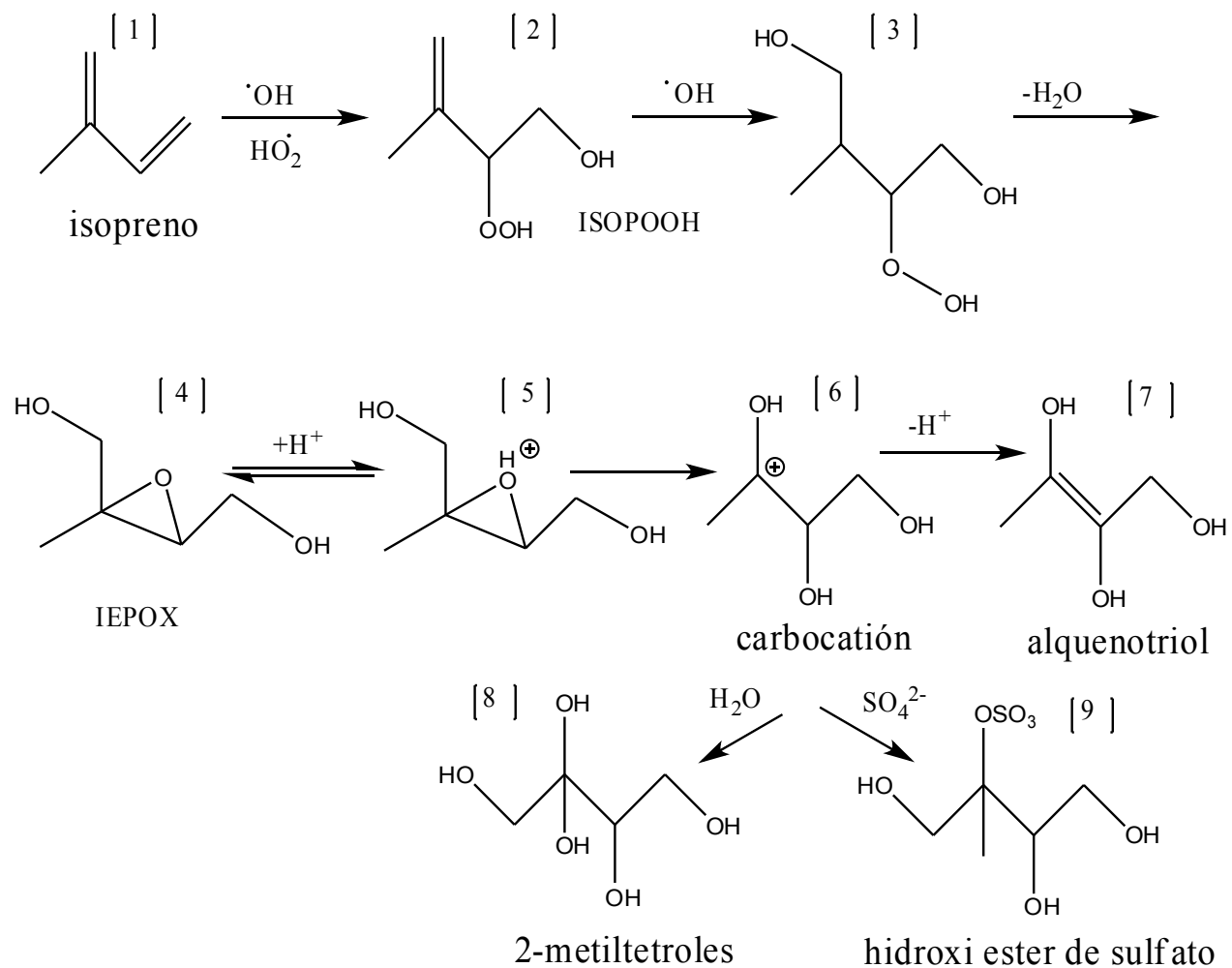
Gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) de origen biogénico y antropogénico se emiten constantemente a la atmósfera. Las emisiones globales de compuestos orgánicos volátiles de origen biogénico (BVOC) están entre el rango de 491 a 1150Tg por año y exceden aproximadamente 10 veces a las emisiones antropogénicas ³.

El isopreno (2-metil-1-3- butadieno) constituye alrededor del 40% de las emisiones de BVOC a la atmósfera y es el hidrocarburo más emitido a la atmósfera después del metano⁴. En la foto-oxidación del isopreno con los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) e hidroperoxilo ($\cdot\text{HO}_2$) en la troposfera, se forman hidroperóxidos del isopreno (ISOPOOH) y epóxidoles de isopreno (Figura 1, estructuras [2] y [4]) ². Los epóxidoles de isopreno (IEPOX) son intermediarios en la formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOA), y actúan como semillas en la formación de nubes y otros compuestos presentes en la atmósfera ⁵.

Existe evidencia experimental de la presencia del isopreno y de diferentes SOA (Figura 1, compuestos [7], [8] y [9]) en la atmósfera, como los alquenotrioles o los metilteroles ^{6, 7 8}. Sin embargo, el mecanismo de formación de los SOA como los alquenotrioles a partir del isopreno aún no está plenamente elucidado ⁸. Como parte importante del mecanismo se ha sugerido la formación de intermediarios carbocatiónicos a partir de la apertura del anillo del IEPOX que conllevan a la formación de SOA ⁹. Estos intermediarios carbocatiónicos son especies químicas altamente reactivas y son difíciles de detectar experimentalmente. En estas situaciones, la química cuántica es una herramienta altamente útil, confiable y valiosa que puede contribuir al esclarecimiento del rol de estos intermediarios. El estudio de los mecanismos de formación de los diferentes intermediarios en la formación de los SOA es valioso para el perfeccionamiento de modelos de predicción del clima y de la calidad del aire¹⁰.

En este proyecto de grado realizamos un análisis conformacional de un isómero del IEPOX, el IEPOX protonado y de la apertura del anillo del epóxido para la formación de un carbocatión derivado del isopreno (Figura 1, [6]) que hace parte del mecanismo de formación de alquenotrioles (SOA) a partir de los IEPOX (Figura 1 [4]). Con base en recomendaciones por otros autores y por experiencia de los integrantes del grupo de investigación, utilizamos los funcionales M05-2X y B3LYP¹¹ y las bases 6-311++G(d,p), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p). Este trabajo se llevó a cabo en cooperación con el Grupo de Bioquímica Teórica (GBQT) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) dirigido por la Dra. Martha Daza.

Figura 1. Mecanismo propuesto de formación del IEPOX y el carbocatión a partir de la oxidación del isopreno ¹.



1. ROL DE INTERMEDIARIOS CARBOCATIONICOS EN LA FORMACIÓN DE AEROSOLES ORGÁNICOS SECUNDARIOS (SOA) EN LA ATMÓSFERA.

1.1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Un aerosol atmosférico es una dispersión de un sólido o de un líquido en el aire ¹². Los aerosoles atmosféricos pueden dispersar o absorber la radiación solar, por lo tanto, pueden modificar las propiedades de las nubes, las precipitaciones y la cantidad de radiación solar que llega a la superficie terrestre ¹³. También pueden tener efectos adversos en la salud e influyen en el cambio climático global ¹⁴. Además proporcionan microambientes para reacciones químicas, y de este modo catalizan la formación y transformación de una diversidad de compuestos presentes en la atmósfera¹⁵. Una gran porción de las partículas de los aerosoles atmosféricos (40-50%) pertenecen al grupo de aerosoles orgánicos secundarios (SOA) ¹³.

Los SOA juegan un papel importante en la contaminación del aire y en el cambio climático, ya que afectan la visibilidad, el balance radiativo de la tierra, y actúan como semillas en la formación de nubes ⁷. Debido a su pequeño tamaño de PM (Material Particulado) 2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), los SOA pueden tener efectos negativos en la salud, pues al penetrar en los pulmones causan irritación en las membranas internas y en el tracto respiratorio ¹⁶. Por lo tanto, es de gran interés la comprensión del mecanismo de la formación de los SOA y la caracterización de sus propiedades físicas y químicas ya que con un conocimiento detallado sobre estas partículas, los modelos matemáticos que predicen la evolución del clima podrían ser mucho más precisos que los actuales.

Gran parte de los SOA se forman por la oxidación de compuestos orgánicos volátiles de origen biogénico (BVOC), y uno de los BVOC más abundante es el isopreno ¹⁷. El isopreno (2-metil-1,3-butadieno) es el hidrocarburo más abundante en la troposfera diferente del metano¹⁸. El isopreno es producido por las plantas. Se estima una producción de unas 500 a 600Tg de carbono al año (TgC/y). Una vez emitido a la atmósfera, el isopreno puede ser oxidado rápidamente por el radical hidroxilo (OH^{\bullet}). Está comprobado que la oxidación del isopreno conduce a la formación de SOA, pues contienen el mismo número de carbonos en su estructura, pero su mecanismo de formación permanece impreciso, debido a que los intermediarios en la formación de los SOA a partir del isopreno no pueden ser fácilmente observados experimentalmente por su baja estabilidad ².

Hay varios posibles mecanismos existentes para la formación de SOA, Surrat et al, encontraron alquenotrioles en sus experimentos, cuyo mecanismo de formación es una hipótesis. Una posibilidad es que la reacción proceda vía un carbocatión como intermediario ¹. Basándonos en esta hipótesis y en otros estudios realizados de la formación de alquenotrioles a partir de epóxidos de isopreno², nos propusimos dar respuesta a las preguntas: ¿Cuáles son los conformeros más estables del IEPOX, del IEPOX protonado y del carbocatión?, y ¿Cómo se da la formación del carbocatión a partir del epóxido protonado?.

1.2. JUSTIFICACIÓN

Actualmente predomina una preocupación mundial por el cambio climático y por el incremento de la contaminación atmosférica. En este contexto, la comprensión de la química atmosférica en detalle y del rol que las partículas presentes en la atmósfera tienen sobre el cambio climático global y en la salud son relevantes ¹⁹.

El conocimiento de las emisiones de gases precursores de SOA y su mecanismo de formación bajo condiciones climáticas es importante debido a que el efecto de los aerosoles sobre el clima es una de las variables en los modelos climáticos que presenta mayor incertidumbre. Pero hasta la fecha, sólo unos pocos estudios aún no conclusivos están disponibles ya que los mecanismos de formación están sin definirse ¹³.

El creciente poder de las computadoras y la capacidad predictiva de la química cuántica, nos permite hacer contribuciones a la comprensión de las reacciones involucradas en la química atmosférica ⁴. Una adecuada comprensión de los mecanismos de formación de los SOA y de su representación es útil en la construcción de modelos atmosféricos. Esto contribuye al desarrollo efectivo de planes para el manejo de la calidad del aire, que contribuyan a mitigar los efectos de los aerosoles atmosféricos sobre la salud y el clima ¹⁰.

En la construcción de un mecanismo de formación de un compuesto es indispensable el estudio detallado de la superficie de energía potencial de la reacción y de la coordenada de reacción para proponer la conexión entre reactivos, estados de transición y productos ²⁰.

Este trabajo de grado puede ayudar a la comprensión de un mecanismo implicado en la formación de los SOA a partir de epóxidos de isopreno con el estudio de un isómero del epóxido de isopreno, el epóxido de isopreno protonado y la apertura del anillo del epóxido para la posible formación de un carbocatión, del que se tienen hipótesis que actúa como intermediario en la formación de aerosoles orgánicos secundarios; y así brindar un aporte a la química atmosférica que contribuya con el desarrollo y la interpretación de modelos atmosféricos¹⁵.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo general

Estudiar parte del mecanismo de la reacción de formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOA) (apertura del anillo del epóxido de isopreno) a partir de la oxidación de un isomero de isopreno usando métodos de química computacional.

1.3.2. Objetivos específicos

- Realizar un análisis conformacional del epóxido de isopreno (IEPOX), del IEPOX protonado, y del carbocatión para determinar las estructuras más estables de estas moléculas.
- Analizar y comparar los resultados obtenidos con los funcionales B3LYP Y M05-2X. Y las bases 6-311++G(d,p), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G (3df,2p).
- Localizar posibles estados de transición entre el IEPOX protonado y el carbocatión.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1. MARCO DE ANTECEDENTES

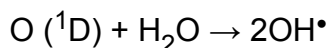
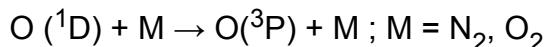
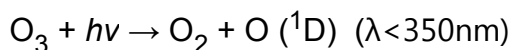
2.1.1. Aerosoles orgánicos secundarios (SOA: Secondary Organic Aerosols) provenientes de fuentes biogénicas.

Se ha encontrado recientemente que en áreas forestales la actividad microbiana del suelo tiene un papel importante en la formación de aerosoles, los cuales son el resultado de la descomposición de materia orgánica y hojarasca. Los tejidos de las plantas contienen un gran número de compuestos orgánicos, y algunos de ellos son emitidos en cantidades suficientes para influir en la química de la atmósfera. Su patrón de emisión depende de factores ambientales tales como condiciones de estrés o mecanismos de defensa propia. Estas emisiones incluyen compuestos altamente reactivos como el isopreno, terpenos, aldehídos, olefinas; siendo el isopreno el compuestos predominante²¹.

La emisión de hidrocarburos biogénicos como el isopreno aumenta al incrementarse la temperatura del ambiente. Estudios que describen las reacciones químicas que se generan en la atmósfera indican que compuestos orgánicos volátiles de origen biogénico como el isopreno y el metilbutenol, sufren oxidación atmosférica, reaccionando con los radicales NO, OH y ozono, y forman aldehídos, cetonas y compuestos carbonilos nitrogenados. Algunos de los subproductos de estas reacciones con presiones de vapor relativamente altas, se condensan y forman aerosoles orgánicos secundarios.²¹

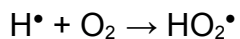
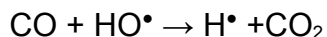
2.1.2. Formación de radicales oxidativos.

El radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) es el principal oxidante del isopreno en la troposfera (ver Figura 1)²². La formación del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) ocurre principalmente a partir de la fotólisis del ozono (O_3) en presencia de vapor de agua y luz solar como se observa en la siguiente reacción²³:



El radical $\bullet\text{OH}$ es altamente reactivo, tiene tiempos de vida cortos y es oxidante principalmente durante el día¹⁵.

Otro radical que actúa como agente oxidante es el radical hidroperoxilo ($\bullet\text{HO}_2$), que se forma principalmente por la reacción del radical hidroxilo y el monóxido de carbono²⁴:



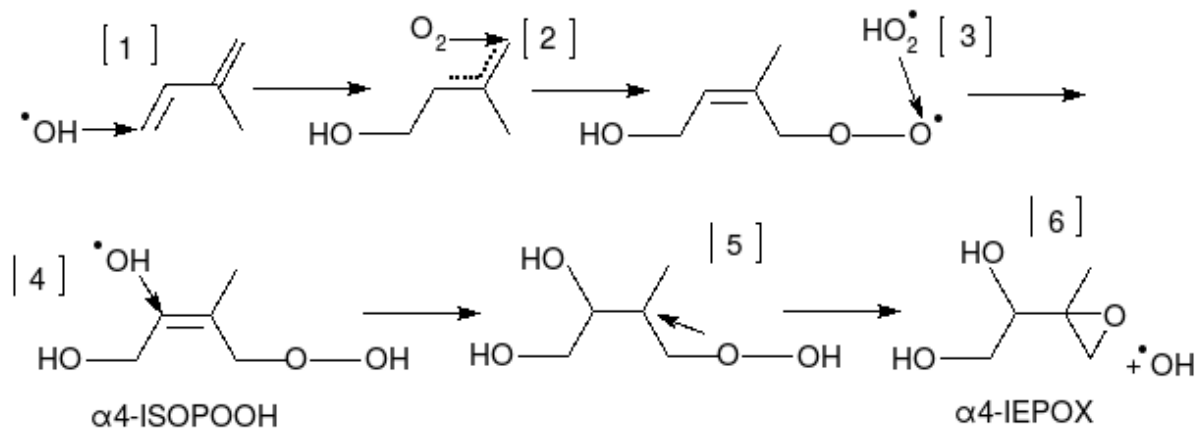
2.1.3. Formación de epóxidos de isopreno (IEPOX).

El isopreno (2-metil-1,3-butadieno, C₅H₈) es el BVOC más abundante en la atmósfera, se estima que al año se emiten aproximadamente 600 Tg/C al año ²⁵. Es emitido por una amplia variedad de plantas durante el día como un mecanismo de protección bajo condiciones extremas de temperatura y de falta de agua ¹⁹.

Debido a sus dos dobles enlaces, el isopreno es altamente reactivo y es rápidamente oxidado en la atmósfera por el radical hidroxilo ([•]OH), óxidos de nitrógeno (NO_x), y el ozono (O₃) formando nuevas estructuras como lo son los epóxidos de isopreno (IEPOX) ⁸.

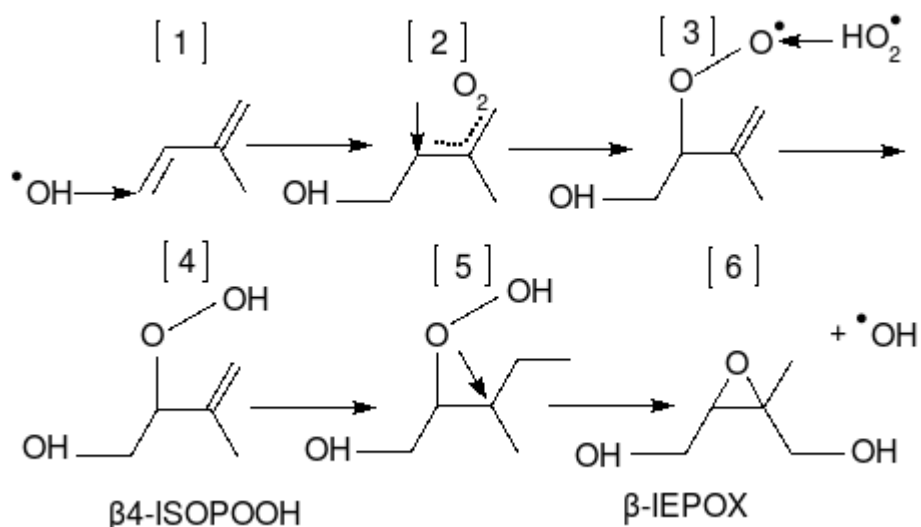
Paulot et al, plantean la formación de dihidroxiperóxidos (IEPOX= α-IEPOX + β-IEPOX), dos isómeros formados a partir del isopreno, mediante su oxidación con diferentes radicales oxigenados encontrados en la atmósfera (Figuras 2 y 3) ²

Figura 2. Mecanismo propuesto para la formación de los α-IEPOX a partir del isopreno ².



En la Figura 2 podemos observar la oxidación del isopreno con los radicales hidroxilo e hidropéroxilo.

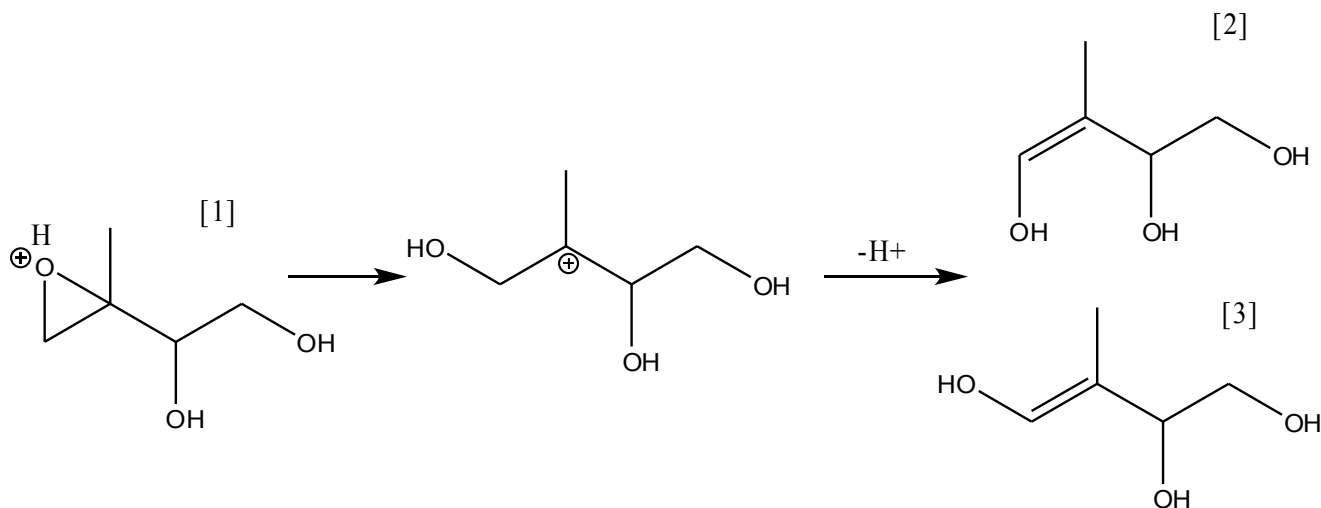
Figura 3. Mecanismo propuesto para la formación del β -IEPOX a partir del isopreno con el radical OH^\bullet ²



La oxidación del isopreno (Figura 3 [1]) con el radical hidroxilo genera hidroxihidroperóxidos (ISOPOOH) (Figura 3 [4]), que por oxidación puede formar un isómero denominado β -IEPOX (figura 3 [6]). La ruta de formación de los beta IEPOX en fase gaseosa, fue confirmada experimentalmente mediante espectrometría de masas con ionización química, y mediante cálculos de química teórica con CCSD ² y a partir de este resultado continuaremos nuestro estudio con el objeto de hacer un aporte para comprobar la hipótesis de la formación de un carbocatión a partir del beta IEPOX (figura 3 [6]).

En un estudio realizado por Wang et al 2005 ⁸, donde encontraron trioles derivados del isopreno en muestras de la atmósfera, plantean que a partir del IEPOX se puede dar la formación de alquenotrioles (Figura 4 [2] y [3]), mediante la apertura del anillo del epóxido, catalizada por un ácido (H^+) sin embargo, comprobar experimentalmente esta reacción es difícil. En la investigación realizada por Surrat et al 2010 encontraron experimentalmente epoxidioles, metiltetroles y alquenotrioles correspondientes a importantes productos en fase gaseosa formado de la fotooxidación del isopreno por el radical hidroxilo en bajas condiciones de óxidos de nitrógeno ¹.

Figura 4. Mecanismo de formación de alquenotrioles (2 y 3) 2-metil-1,3,4, trihidroxi-1-buteno (cis y trans) a través de un epoxidiol derivado del isopreno ⁸.



Las reacciones de la apertura del anillo del epóxido catalizadas por un ácido en fase gaseosa son cinéticamente favorables bajo condiciones típicas de humedad y acidez de la troposfera que le dan el carácter ácido a la reacción y se han propuesto hipótesis de formación de un carbocatión luego de la formación de los SOA ¹.

2.1.4. Carbocationes

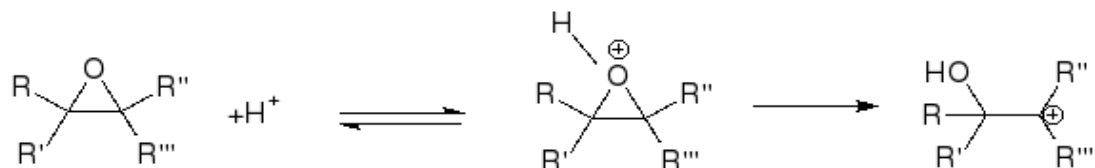
“Un carbocatión o un ión carbenio se caracteriza por poseer un átomo de carbono tricoordinado con tan sólo seis electrones en su capa de valencia y que poseerá por tanto una carga positiva”²⁷. La geometría de los carbocationes es plana con hibridación sp^2 con un orbital p vacante que se sitúa perpendicular al plano²⁷.

La estabilidad de los carbocationes aumenta de primarios, a secundarios, y los más estables son los terciarios. La razón de este orden de estabilidad se puede explicar mediante la hiperconjugación, que es resultado de una superposición de un orbital p con un orbital molecular enlazante vecino. El grupo alquilo dona densidad electrónica al centro con deficiencia de electrones, y esto estabiliza la molécula ²⁸. Otra forma de estabilización de carbocationes se puede dar mediante la transposición, que consiste en que un átomo o grupo de átomos vecinos al carbono cargado positivamente, se transfiera a este carbono junto con sus electrones de enlace, para formar una carga positiva más estable. Pueden migrar los grupos alquilo, fenilo e hidrógeno ²⁸.

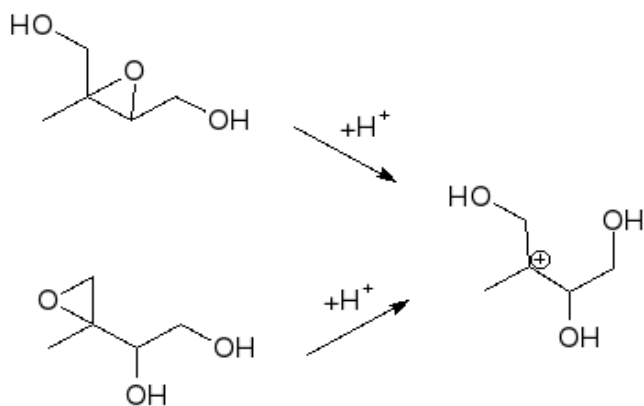
2.1.5. Hipótesis de formación del carbocatión.

Con base en estudios experimentales, donde se han obtenido las estructuras del epóxido de isopreno y estructuras de SOA, se han propuesto hipótesis sobre la formación de un carbocatión terciario a partir de la apertura del anillo del IEPOX catalizada por un ácido. En la Figura 5 se muestran 2 propuestas planteadas para la formación del carbocatión derivado del IEPOX ^{26, 18}.

Figura 5. Mecanismos propuestos para la formación de un carbocatión a partir de la apertura del anillo del epóxido catalizada por un ácido A (Darer et al. 2011b) , B (Lin et al. 2012).



A.



B.

En la Figura 5 se puede observar que las hipótesis de los dos autores coinciden en la formación del carbocatión a partir de la apertura del anillo del epóxido en medio ácido, como también lo plantean en su hipótesis Surrat et al.⁹. Con base en estas hipótesis, optimizamos las estructuras del epóxido derivado del isopreno, el epóxido protonado y del carbocatión; determinamos posibles estados de transición, y así aportar al mecanismo de formación de los SOA a partir del isopreno.

2.2. MARCO TEÓRICO

Los métodos computacionales son especialmente útiles en la determinación de mecanismos de reacción, pues es posible obtener parámetros estructurales y propiedades de sistemas independientemente de su estabilidad. Con ellos, se pueden identificar estados de transición y los intermediarios de la reacción ⁸. Estos métodos brindan una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger y describen matemáticamente la química de un sistema ²⁹.

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

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

En esta ecuación diferencial, H es el operador Hamiltoniano asociado a la energía de un sistema de N núcleos y n electrones, ψ es la función de onda que describe el estado del sistema, y E es la energía total del sistema. Mediante la solución de la ecuación de Schrödinger, se puede determinar la estructura electrónica y las propiedades de cualquier molécula ³⁰. Existen diferentes métodos que hacen posible dar solución a esta ecuación de una manera aproximada, como los métodos ab initio que emplean constantes físicas básicas como la constante de Planck, la velocidad de la luz, la carga y la masa del protón y del electrón, como lo son los métodos variacionales (HF), perturbacionales (MP2) y Coupled Cluster, entre otros.

El programa resuelve la ecuación de Schrödinger usando uno de los métodos mencionados en el párrafo anterior, y se obtiene la función de onda(o la densidad en el caso de DFT) y la energía del sistema hasta convergencia ³¹.

Las reacciones de la química atmosférica tienen particularidades que las hacen especialmente susceptibles de ser estudiadas por métodos teóricos. En primer lugar, ocurren en fase gaseosa; con presión atmosférica, las interacciones entre moléculas de un gas son relativamente débiles y es posible estudiar las moléculas aisladas sin considerar el efecto del entorno. También las moléculas gaseosas son relativamente pequeñas y es posible emplear niveles de teoría de alta calidad ³².

A continuación se describirán brevemente las aproximaciones metodológicas empleadas en este proyecto.

2.2.1. Métodos semiempíricos

Los métodos semiempíricos se caracterizan por el uso de parámetros derivados de datos experimentales con el objetivo de simplificar la solución de la ecuación de Schrödinger. Los métodos semiempíricos están basados en el método de Hartree-Fock, el cual es una simplificación a la ecuación de Schrödinger, donde el hamiltoniano es sustituido por el operador de Fock: $F\Psi=E\Psi$. La diferencia entre el operador de Fock y el hamiltoniano, es que en lugar de considerar que los electrones interactúan uno a uno mediante un potencial coulombico, como lo hace el hamiltoniano, estos mantienen una interacción promedio con todos los electrones del sistema ³³.

La calidad de los resultados con estos métodos es a veces aceptable, y el costo computacional es bastante bajo. Dos de los más comunes y que fueron usados en este proyecto, son el modelo Austin 1 (AM1) y el método paramétrico (PM6), que los usamos para calcular inicialmente las estructuras más estables y las energías para el IEPOX y el IEPOX

protonado ³⁴.

2.2.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Los métodos basados en la teoría de los funcionales de la densidad han sido ampliamente usados para la realización de cálculos de estructura electrónica y la determinación de propiedades de sistemas químicos. Permiten calcular la energía electrónica mediante el uso de funcionales diseñados para representar la densidad electrónica ³³.

En la práctica el esfuerzo computacional utilizando la teoría del funcional de densidad es semejante al esfuerzo computacional de un cálculo Hartree-Fock, pero la calidad de los resultados es mejor, ya que incluye otros parámetros como las repulsiones Coulombicas electrón – electrón en los cálculos. Hoy en día la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) se usa ampliamente para el estudio de mecanismos de reacción ²⁰

En nuestro proyecto usamos el funcional híbrido clásico B3LYP, que es recomendado por sus buenos resultados en poco tiempo, y el funcional M05-2X³⁵, un funcional híbrido de Minnesota del año 2005 con 52% de intercambio HF, que fue estudiado y recomendado para el estudio con epóxido protonados en comparación con métodos más precisos como CCSD y MP2 ¹¹.

2.2.3. Funciones de base

Una base es un conjunto de funciones matemáticas linealmente independientes, que se utilizan para la construcción de orbitales atómicos y moleculares, para aproximar la solución de la ecuación de onda del sistema químico. La elección de la base es un factor clave en la calidad de los resultados y se debe tener en cuenta que pueda describir adecuadamente las propiedades moleculares y la región intermolecular del sistema objeto de estudio. El esfuerzo computacional aumenta con el tamaño de la base, pero también influye en la calidad de los resultados ³⁷.

Las bases que usamos durante el desarrollo de este proyecto fueron bases con funciones difusas y funciones polarizadas. Las bases con polarización adicionan orbitales con mayor momento angular respecto al requerido para la descripción del estado basal de cada átomo; y las funciones difusas describen mejor la parte final de la función de onda lo que permite describir mejor a los electrones que se encuentran distantes del núcleo. Por ejemplo, estas funciones son básicas para representar apropiadamente aniones, moléculas con pares electrónicos no compartidos, estados excitados, moléculas con elevada carga negativa, sistemas con potenciales de ionización bajos, etc.

Las bases usadas en nuestra investigación 6-311++G(d,p), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p), son tres bases de Pople con base mínima de 6 componentes para los electrones internos, 3 funciones contraídas a partir de 5 primitivas para cada número angular en la capa de valencia, con funciones difusas *sp* en los átomos de la primera fila (primer +), funciones difusas en los H (segundo +), y diferentes funciones de polarización d, p y f, según corresponde ³³. La base 6-311++G(d,p) es recomendada para el trabajo con epóxidos protonados ¹¹ y las bases 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p) han sido trabajadas en el grupo de investigación y han mostrado buenos resultados³⁸.

2.2.4. Superficie de energías potenciales (PES).

Una PES es una relación matemática entre una determinada configuración nuclear y su respectivo valor de energía. Una PES contiene información de la reacción determinando la energía de los reactivos, productos, intermediarios y estados de transición. Estos se conocen como puntos estacionarios y presentan las siguientes características ²⁰:

- Corresponden a estructuras estables (mínimos en la PES) o a estados de transición (puntos de silla en la PES).
- La fuerza sobre los núcleos es nula.

El primer paso para localizar un punto estacionario en una superficie de energía potencial, es elegir el sistema de coordenadas. El segundo paso es elegir el nivel de cálculo (semiempírico o teoría del funcional de la densidad en este caso) y la base. El resultado final dependerá de esta elección. El tercer paso es la optimización de la geometría, o minimización de energía, este paso se repite para cada nueva geometría hasta que el gradiente sea próximo a cero y la energía total no cambie significativamente ³⁰.

Nuestro primer sistema de coordenadas de nuestra estructura inicial (epóxido no protonado) la obtuvimos de la estructura del B-IEPOX, y luego en una búsqueda sistemática por intuición química obtuvimos otras conformaciones que luego de ser optimizadas obtuvimos varios mínimos.

Las optimizaciones de geometría convergen a una estructura sobre la superficie de energía potencial donde las fuerzas sobre el sistema son esencialmente cero. Esta estructura puede corresponder a un mínimo o a un punto de silla. Un punto de silla es un mínimo con respecto a algunas direcciones sobre la superficie y un máximo en una o más direcciones distintas. Un punto de silla de primer orden tiene un máximo en una única dirección y es un mínimo en todas las otras direcciones ortogonales a esta, y corresponde a una estructura de un estado de transición que comunica dos mínimos. La tipificación de los puntos estacionarios se realiza con un cálculo de frecuencias ³⁷.

2.2.5. Frecuencias de vibración.

Las frecuencias de vibración se obtienen a partir de la matriz de las constantes de fuerza (las segundas derivadas de la energía con respecto a la posición de los núcleos), evaluada en un punto estacionario de la PES ³⁶. La caracterización de los puntos estacionarios se realiza calculando las frecuencias de vibración y comprobando que todas sean reales (mínimos), o que sólo haya una imaginaria (punto de silla de primer orden), que correspondería a un estado de transición ³⁰.

2.2.6. Localización de estados de transición

En nuestra investigación realizamos cálculos para hallar estados de transición mediante el método de tránsito sincrónico Cuasi Newton (STQN), el cual empieza con aproximaciones para los reactivos, productos y estructuras de transición, y avanza eficientemente a un estado de transición optimizado, combinando la aproximación Cuasi-Newton y la aproximación cuadrática de tránsito sincrónico, que busca un máximo a través de una parábola que conecta reactivos y productos, y un mínimo en todas las direcciones perpendiculares a la parábola ⁴³.

También usamos la optimización de Berny (opt=TS) que evalúa el número de valores propios negativos de la matriz Hessiana en cada paso de la optimización. La matriz Hessiana es una matriz que contiene la segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas de los núcleos.

2.2.7. Coordenada intrínseca de reacción (IRC)

Una coordenada de reacción es un parámetro que representa el progreso de una reacción. Es un camino de reacción de mínima energía en una superficie de energía potencial que conecta los reactivos con los productos a través del estado de transición. Habitualmente es una magnitud geométrica que cambia a lo largo de la conversión de uno o más reactivos en uno o más productos. Esta es llamada coordenada intrínseca de la reacción (IRC) ²⁸.

2.2.8. Análisis de carga

Las cargas atómicas son un índice de la ionicidad de un enlace, y también se pueden considerar como un índice de reactividad cuando se involucran especies cargadas en un proceso químico. La carga atómica ha sido empleada para estimar momentos dipolares, fenómenos de solvatación, puentes de hidrógeno, interacciones a larga distancia, determinar regiones susceptibles de ataques nucleofílicos, etc ³⁶

Existen diferentes tipos de aproximaciones para obtener las cargas. Los métodos basados en orbitales se basan en distribuir los electrones entre los átomos de una molécula en términos de la ocupación de los orbitales atómicos. Una segunda aproximación desarrollada se les denomina métodos basados en el espacio, y forman parte del análisis rigurosos de la función de onda electrónica, que consiste en dividir el espacio físico en regiones definidas por el volumen atómico, de modo tal que los electrones asociados a ese volumen se asignan al átomo y el proceso se limita a integrar la densidad electrónica en el volumen atómico ³².

En nuestra investigación implementamos el análisis de carga NPA³⁸, un tipo de método basado en los orbitales atómicos naturales de enlace, el cual incluye el mayor porcentaje posible de la densidad electrónica, con todos los detalles de los orbitales como los orbitales atómicos naturales, orbitales híbridos, coeficientes de polarización, etc ³⁹.

2.2.9. Puentes de Hidrógeno (X-H...Y-Z).

Los puentes de Hidrógeno son atracciones electrostáticas causadas por un hidrógeno unido covalentemente a un átomo electronegativo (C), el cual es atraído hacia un par solitario de electrones de otro elemento electronegativo (O, N, F) ⁴⁰

La evidencia de la formación de un puente de hidrógeno puede ser experimental o teórica, o idealmente, una combinación de las dos. A continuación nombraremos algunos criterios o características son usados como evidencias teóricas para puentes de hidrógeno (X-H...Y-Z):

Las fuerzas involucradas en la formación de un puente de hidrógeno incluyen las de un origen electrostático, estas se derivan de la transferencia de carga entre el donante y aceptor, que conllevan a la formación parcial de un enlace covalente entre H...Y ⁴¹

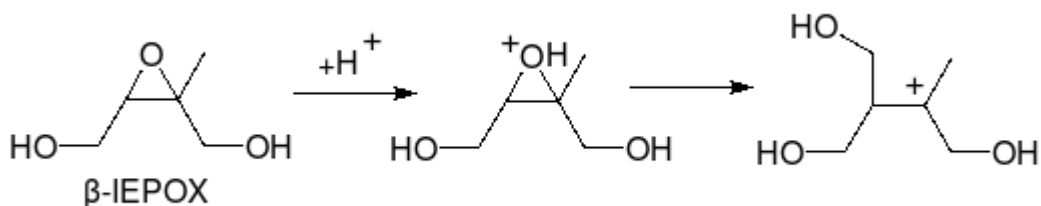
El ángulo X-H...Y es usualmente lineal (180°), entre más cercano sea el ángulo a 180° y menor la distancia H...Y, más fuerte es el puente de hidrógeno. Para valores del ángulo de 90° o menores no hay puente de hidrógeno. Los átomos X y H están unidos covalentemente entre sí y el enlace X-H se polariza, la fuerza del enlace H-Y aumenta con el aumento de la electronegatividad de X ⁴².

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

El estudio del rol del carbocatión en la formación de los SOA, constó de un trabajo mecanocuántico con el análisis energético de tres moléculas (β -IEPOX, β -IEPOX protonado y el carbocatión) y la conexión entre el epóxido protonado y el carbocatión (Figura 6).

Figura 6. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del carbocatión terciario a partir de la protonación del β -IEPOX.



Primero se hizo un análisis conformacional del β -IEPOX; La estructura base del epóxido, con la que empezamos nuestros cálculos fue el isómero β -IEPOX obtenido por Paulot en el 2009² y del cual obtuvimos diferentes conformeros, hasta obtener la estructura más estable. Luego se hizo un análisis conformacional del β -IEPOX protonado y posteriormente la formación del carbocatión a partir de la apertura del anillo del epóxido protonado.

Para esto se requiere primero relizar cálculos para localizar los mínimos sobre la superficie de la energía potencial del β -IEPOX y el β -IEPOX protonado mediante optimizaciones de la geometría con los funcionales B3LYP y M05-2X y las bases 6-311++G(d,p)⁴⁷, 6-31+G(2d,p)⁴⁸ y 6-311+G(3df,2p)⁴⁹. Del resultado de esta optimizaciones es posible obtener la energía y los parámetros geométricos de los conformeros y con base en otros estudios comparar nuestros resultados y también analizar la influencia del funcional y de la base ⁴⁴.

Luego hicimos cálculos de exploraciones de la superficie de energía potencial alrededor de la apertura del anillo del epóxido de los conformeros del epóxido protonado obtenidos anteriormente para hallar posibles estados de transición que conecten reactivos (epóxido protonado) y productos (carbocatión) ³⁰.

Para la obtención de estados de transición utilizamos como estructuras de entradas las estructuras obtenidas en las exploraciones del epóxido protonado usando el método STQN (QST2 Y QST3)⁴³, el cual usa una aproximación para acercarse a la región cuadrática del estado de transición y luego usa un algoritmo de quasi-Newton para completar la optimización. Adicionalmente usamos la optimización para el estado de transición mediante el algoritmo de Berny ³³.

Para caracterizar los puntos estacionarios (mínimos y estados de transición) obtenidos en los pasos anteriores utilizamos cálculos de frecuencias. Los mínimos deberán tener todas sus frecuencias positivas, y los estados de transición sólo su primera frecuencia negativa.

Adicionalmente hicimos cálculos de cargas NPA (Natural Population Analysis) ³⁸ para obtener la densidad de carga electrónica de los átomos principales y analizar los cambios en las diferentes conformaciones.

Todos los cálculos fueron realizados inicialmente con los funcionales AM1 y PM6 para una búsqueda sistemática de mínimos, luego se reoptimizaron con el funcional M05-2X³⁴ y con el funcional B3LYP recomendados para cálculos con epóxidos protonados^{p11}. En complemento se utilizaron las bases 6-311++G(d,p)⁴⁶, 6-31+G(2d,p)⁴⁷ y 6-311+G(3df,2p)⁴⁸ implementadas en el programa Gaussian 09 ³³. Las visualizaciones geométricas y de la densidad electrónica se realizaron con el programa Molden ⁴⁹.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Primero se muestran los conformeros optimizados del β -IEPOX y el β -IEPOX protonado con sus respectivas energías, parámetros geométricos y cargas de los átomos principales obtenidos con los funcionales B3LYP y M05-2X y la base 6-311++G(d,p), para poder analizar diferencias o similitudes entre los dos funcionales y comparar nuestros resultados con los obtenidos por Carlier et al 2006³⁵, y Zhao et al 2006¹¹ donde analizan resultados de parámetros geométricos obtenidos con diferentes funcionales para epóxidos protonados. Luego se presentan los conformeros optimizados del β -IEPOX y el β -IEPOX protonado y sus parámetros obtenidos con tres bases diferentes (6-311++G(d,p), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p)) y el funcional M05-2X para analizar el efecto de la base en nuestros resultados como también lo hace Carlier et al 2006³⁵.

También se muestran los resultados de las exploraciones de la superficie de energía potencial alrededor de la apertura del anillo del epóxido de los dos conformeros más estables del β -IEPOX protonado con el funcional M05-2X, y la base 6-311++G(d,p). De estas exploraciones pudimos obtener diferentes conformeros de carbocatión, cetonas protonadas y un estado de transición entre un conformero del β -IEPOX protonado y un conformero de cetona protonada.

4.1. COMPARACIÓN DE FUNCIONALES

Basándonos en la estructura del β -IEPOX obtenida por Paulot en el 2009² presentamos los cuatro conformeros más estables optimizados para la estructura del β -IEPOX. En la tabla 1 se muestra la energía absoluta en Hartrees, la energía relativa al conformero más estable, los principales parámetros geométricos y las cargas de los átomos principales obtenidos con los funcionales M05-2X Y B3LYP y con la base 6-311++G(d,p). En la figura 7, se presenta el conformero más estable del β -IEPOX con los átomos principales y su respectiva numeración.

En las figuras 8 y 9 , podemos observar la representación geométrica de los conformeros del β -IEPOX, obtenidos con el funcional M05-2X (figura 8) y con el funcional B3LYP (figura 9). Gracias a estas gráficas podemos observar la semejanza cualitativa de los diferentes conformeros con los dos funcionales.

Figura 7. Conformero más estable del β -IEPOX.

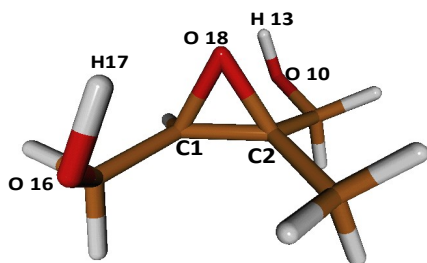


Tabla 1. Conformeros del β -IEPOX obtenidos con el funcional B3LYP y M05-2X y la base 6-311++G(d,p).

Parámetro / Funcional	Conformero 1		Conformero 2		Conformero 3		Conformero 4	
	M05-2X	B3LYP	M05-2X	B3LYP	M05-2X	B3LYP	M05-2X	B3LYP
E. Absoluta (Hartrees)	-422.2491	-422.3064	-422.2467	-422.3045	-422.2455	-422.3044	-422.2435	-422.302
E. Relativa (kJ/mol)	0.0	0.0	6.2	4.9	9.5	5.2	14.5	11.3
O18...C1 (Å)	1.442	1.450	1.433	1.439	1.438	1.446	1.435	1.442
O18...C2 (Å)	1.445	1.458	1.451	1.464	1.439	1.451	1.442	1.455
C1...C2 (Å)	1.463	1.470	1.466	1.474	1.463	1.471	1.465	1.472
<O18-C1-C2(°)	59.7	59.9	60.1	60.3	59.5	59.7	59.6	59.9
<C1-C2-O18(°)	59.4	59.3	58.8	58.7	59.4	59.3	59.2	59.0
<C2-O18-C1(°)	60.9	60.8	61.1	61.0	61.1	61.0	61.2	61.1
H17...O18 (Å)	2.200	2.307	2.204	2.300	4.055	4.080	2.192	2.312
H13...O18 (Å)	2.281	2.335	2.533	2.666	2.275	2.343	4.096	4.140
<O16-H17...O18(°)	112.6	109.9	112.4	110.1	60.4	62.3	112.8	109.5
<O10-H13...O18(°)	107.0	106.3	104.2	101.4	107.9	106.3	57.2	56.5
carga del C1	0.055	0.065	0.065	0.074	0.053	0.067	0.066	0.077
carga del C2	0.200	0.204	0.199	0.201	0.204	0.208	0.200	0.203
carga del O18	-0.611	-0.611	-0.606	-0.600	-0.589	-0.591	-0.589	-0.590
carga del O16	-0.742	-0.729	-0.740	-0.727	-0.735	-0.726	-0.742	-0.729
carga del H17	0.476	0.468	0.476	0.468	0.460	0.455	0.476	0.468
carga del O10	-0.740	-0.730	-0.738	-0.728	-0.741	-0.730	-0.738	-0.729
carga del H13	0.473	0.467	0.468	0.462	0.472	0.466	0.462	0.456

Como podemos observar en la tabla 1, en los cuatro conformeros, las distancias entre O18-C1, O18-C2, C1-C2, H17-O18 Y H13-O18, son más largas con el funcional B3LYP que con el funcional M05-2X.

Las distancias entre H17-O18 y H13-O18, y los ángulos entre O16-H17...O18 y O10-H13...O18, nos sirven para determinar si se forman interacciones electrostáticas intramoleculares entre los hidrógenos H17 y H13 y el oxígeno del epóxido O18 (átomo electronegativo).

Con el funcional M05-2X, Las distancias entre H17-O18 y H13-O18 son más cortas que con el funcional B3LYP, y los ángulos entre O16-H17...O18 y O10-H13...O18 son más grandes, lo que quiere decir que con el funcional M05-2X se forman atracciones electrostáticas intramoleculares más fuertes que con el funcional B3LYP.

Las diferencias entre los valores de los ángulos de los átomos que forman el anillo del epóxido de los dos funcionales son casi despreciables al igual que las diferencias con la variación conformacional.

Las distancias entre los átomos y las cargas que forman el anillo del epóxido (C1,C2,O18) mantienen muy semejantes sus valores a pesar del cambio conformacional, el cambio se evidencia en los diferentes valores obtenidos en los ángulos que se forman entre O16-H17...O18, y O10-H13...O18.

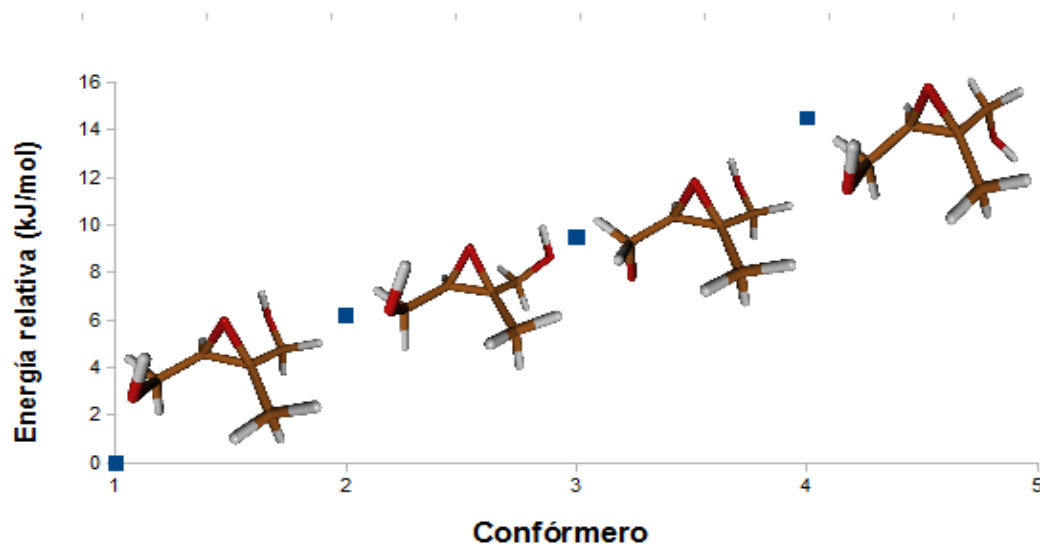
Con respecto a las cargas de los diferentes conformeros del β -IEPOX, podemos observar que es un poco más positiva la carga del C2 que la del C1, debido al grupo metilo unido a este carbono y la carga del oxígeno es negativa con un rango de valores de -0.615 a -0.569.

Esto se cumple en general para todos los conformeros con los dos funcionales y las tres bases.

Las cargas de los carbonos C1 y C2, y de los oxígenos O16 y O10 son más positivas con el funcional B3LYP que con M05-2X. Los valores de la carga de los hidrógenos son más positivos con el funcional M05-2X que con el funcional B3LYP.

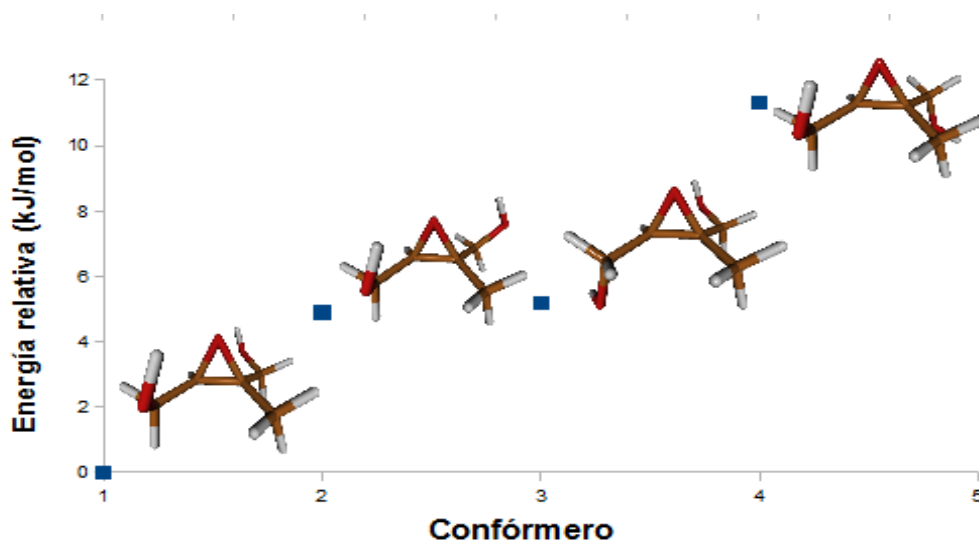
En la Figura 8 graficamos los cuatro conformeros más estables del β -IEPOX con respecto a su energía relativa al conformero más estable (conformero 1) obtenidos con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).

Figura 8. Conformeros del β -IEPOX con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).



En la Figura 9 graficamos los cuatro conformeros más estables del β -IEPOX con respecto a su energía relativa al conformero más estable (conformero 1) obtenidos con el funcional B3LYP y la base 6-311++G(d,p).

Figura 9. Confórmeros del β -IEPOX con el funcional B3LYP y la base 6-311++G(d,p).



A pesar de la semejanza cualitativa de los confórmeros con los dos funcionales, las energías relativas difieren con el cambio de funcional.

El confórmero más estable es la estructura en la que los hidroxilos están dispuestos de tal forma que forman una fuerte atracción electrostática con el oxígeno central. Esto lo podemos comprobar con las distancias menores de 3Å entre cada hidrógeno y el oxígeno central y sus ángulos entre 90° y 180° del confórmero 1 (Tabla 1). En el confórmero 1, se presentan dos interacciones electrostáticas intramoleculares entre el O18 y los hidrógenos H17 y H13, ya que las distancias entre H17-O18 y H13-O18 son de 2.200Å y 2,281Å, y los ángulos que se forman entre ellos son de 112,6° y 107°, respectivamente.

El confórmero 2 tiene una orientación de sus átomos parecida a la del confórmero 1, pero con una rotación del hidroxilo del O10, pero al igual que en el confórmero 1, la estabilidad de este confórmero se puede explicar por la interacción electrostática intramolecular del O18 con los hidrógenos H17 y H13.

Los confórmeros 3 y 4 tienen uno de sus hidroxilos en posición anti con respecto al oxígeno del epóxido, y como se puede observar en la tabla las distancias entre el O18 y uno de los hidrógenos de los hidroxilos aumentan y el ángulos entre ellos disminuye, impidiendo una interacción entre sus átomos lo que hace confórmeros menos estables, con diferencias de energía de 9,5kJ/mol y 14,5kJ/mol respectivamente en comparación con el confórmero más estable.

Adicionamos un protón (H19) al oxígeno del anillo de los confórmeros del epóxido, y optimizamos, obteniendo cuatro diferentes confórmeros del epóxido protonado calculados con los funcionales M05-2X Y B3LYP y con la base 6-311++G(d,p). Este protón añadido proviene del medio ácido en el que idealmente se encuentra la molécula en la atmósfera.

En la tabla 2 se muestra la energía absoluta en Hartrees, la energía relativa al confórmero más estable, los principales parámetros geométricos y las cargas de los átomos principales obtenidos con los funcionales M05-2X Y B3LYP y con la base 6-311++G(d,p). En la figura 10,

se presenta el conformero más estable del β -IEPOX protonado con los átomos principales y su respectiva numeración.

En las Figuras 11 y 12 presentamos la representación geométrica de los conformeros del epóxido protonado con respecto a su energía obtenidos con el funcional M05-2X (figura 11) y con el funcional B3LYP (figura 12).

Figura 10. Conformero más estable del epóxido protonado.

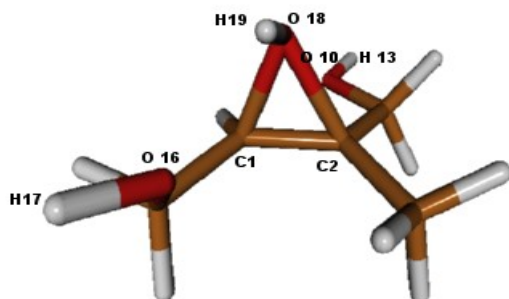


Tabla 2. Conformeros del β -IEPOX protonado obtenidos con el funcional B3LYP y M05-2X y la base 6-311++G(d,p).

Parámetro / Funcional	Conformero 1		Conformero 2		Conformero 3		Conformero 4	
	M05-2X	B3LYP	M05-2X	B3LYP	M05-2X	B3LYP	M05-2X	B3LYP
E. Absoluta (Hartrees)	-422.5812	-422.6419	-422.5794	-422.6266	-422.5766	-422.6372	-422.5636	-422.6266
E.Rel (kJ/mol)	0	0	4.6	40.1	11.9	12.3	46.0	40.1
O18...C1(Å)	1.523	1.508	1.512	1.521	1.507	1.517	1.531	1.545
O18...C2(Å)	1.568	1.631	1.561	1.606	1.558	1.603	1.568	1.614
C1...C2(Å)	1.464	1.471	1.460	1.467	1.460	1.468	1.464	1.471
<O18-C1-C2(°)	63.8	66.4	63.3	65.0	63.3	64.9	63.1	64.6
<C1-C2-O18(°)	59.2	57.9	60.0	59.1	59.8	59.0	60.5	59.9
<C2-O18-C1(°)	56.9	55.7	56.7	55.9	56.9	56.1	56.4	55.5
H17...O18(Å)	3.393	3.414	4.359	4.422	3.393	3.410	3.709	3.788
H13...O18(Å)	3.584	3.654	3.431	3.443	4.345	4.384	3.177	4.437
H19...O10(Å)	3.758	3.823	1.868	1.863	4.315	4.358	3.707	3.693
H19...O16(Å)	1.842	1.885	3.531	4.317	1.827	1.859	3.763	3.838
<O18-H19...O16(°)	122.6	122.5	36.1	39.8	122.8	123.0	16.9	17.6
<O18-H19...O10 (°)	29.3	11.1	119.9	121.7	34.6	34.6	74.2	76.8
carga del C1	0.096	0.092	0.117	0.116	0.112	0.111	0.126	0.120
carga del C2	0.289	0.302	0.297	0.302	0.299	0.306	0.308	0.314
carga del O18	-0.535	-0.530	-0.543	-0.534	-0.539	-0.530	-0.542	-0.538
carga del H19	0.550	0.533	0.555	0.541	0.556	0.539	0.528	0.516
carga del O16	-0.778	-0.764	-0.740	-0.725	-0.778	-0.764	-0.542	-0.730
carga del H17	0.516	0.508	0.495	0.490	0.517	0.510	0.528	0.516
carga del O10	-0.748	-0.735	-0.781	-0.766	-0.741	-0.728	-0.734	-0.722
carga del H13	0.499	0.209	0.517	0.511	0.496	0.491	0.218	0.493

Con la adición del protón se hacen en general más largas las distancias entre los átomos

C1-O18 y C2-O18 del epóxido sin el protón en comparación con las distancias entre los átomos que forman el epóxido protonado y el ángulo del C1 se amplía.

Con la adición del protón (H19), se presentan rotaciones en los átomos que conforman los grupos hidroxilo, y que convergen a conformaciones que permiten que se formen interacciones electrostáticas intramoleculares entre el átomo de hidrógeno añadido y los oxígenos de los hidroxilo (O10 Y O16). Para ello, evaluamos las distancias entre H19-O10 y H19-O16.

En concordancia con lo obtenido por Carlier et al, las distancias O18-C2 son más largas con el funcional B3LYP que con otros tipos de funcional ³⁵, en nuestro caso con M05-2X (ver tabla 2). Esto confirma que el funcional B3LYP no describe adecuadamente las distancias de los carbonos al oxígeno del epóxido en este tipo de moléculas.

Con respecto a las cargas de los confórmeros del epóxido protonado, podemos observar que se da una redistribución de cargas en el anillo central, debido a la adición del protón, donde las cargas de los carbonos 1 y 2, al igual que la carga del oxígeno central se vuelve 0.1 más positiva con respecto a la carga en el epóxido sin el protón. La carga del protón toma valores entre 0,528 y 0,596. Estos resultados en las cargas nos indican que al adicionarse el protón al epóxido, este cede parte de su carga positiva a los átomos del anillo (C1, C2, O18). Es interesante ver que la carga más positiva se encuentra en el C2, donde podría formarse luego el carbocatión.

También podemos observar que en los valores de las cargas de los átomos principales no se da un cambio significativo entre los diferentes confórmeros.

Figura 11. Confórmeros del epóxido protonado con el funcional M05-2X y la base 6-311+G(d,p).

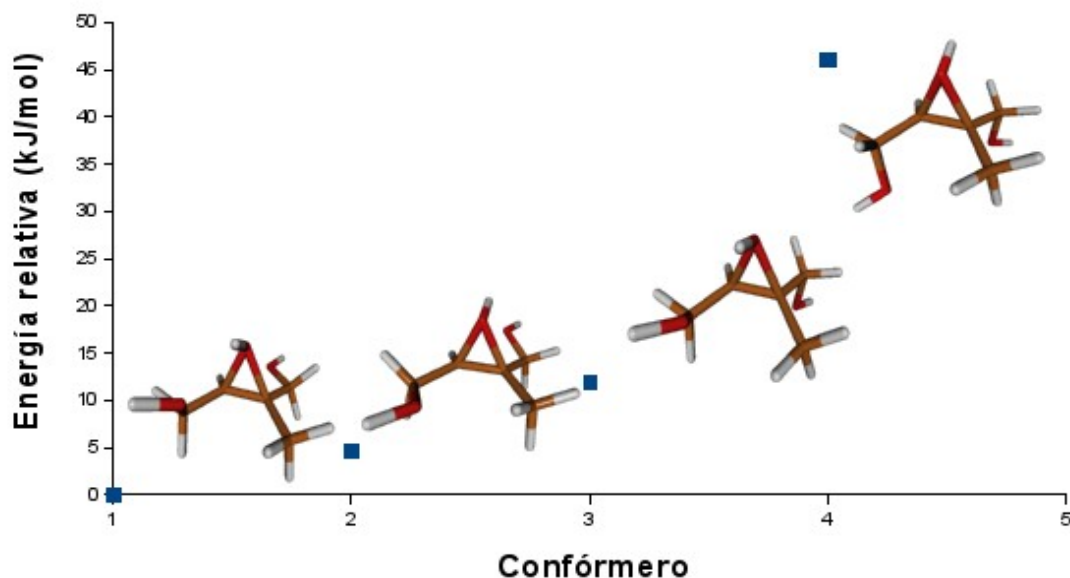
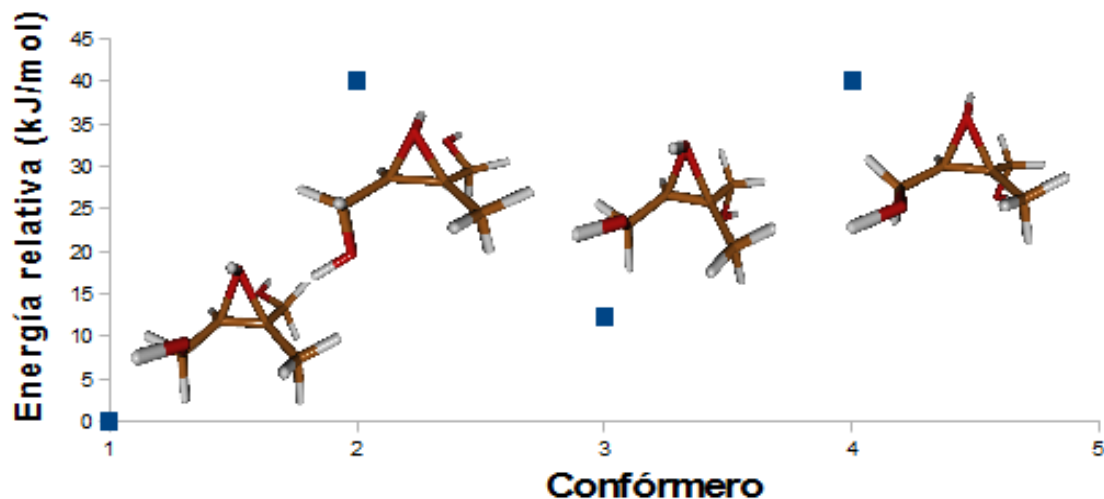


Figura 12. Confórmeros del epóxido protonado con el funcional B3LYP y la base 6-311++G(d,p).



A pesar de la semejanza cualitativa de los confórmeros con los dos funcionales, las energías relativas difieren con el cambio de funcional. Por ejemplo con el funcional B3LYP el confórmero 2 tiene mayor energía que el confórmero 3, esto quiere decir que con el funcional B3LYP la tercera conformación de esta molécula es más estable que la segunda, que es lo contrario a lo obtenido con el funcional M05-2X. Con el funcional B3LYP no fue posible encontrar un mínimo que corresponde a la estructura del confórmero 2 obtenido con el funcional M05-2X.

Los confórmeros 1 y 3 tienen el protón añadido orientado hacia la misma dirección del hidroxilo del anillo del epóxido, pero en el confórmero 1 los hidroxilos son sin con respecto a la orientación de los hidroxilos, y en el confórmero 3 uno de los hidroxilos es anti con respecto a la orientación del otro hidroxilo y del protón del anillo.

Los confórmeros 2 y 4 tienen el protón añadido orientado hacia la misma dirección, pero en el confórmero 4 los hidroxilos son anti con respecto a la posición del hidroxilo del anillo central.

En el confórmero más estable (confórmero 1) se forma una fuerte atracción electrostática, que se evidencia por la distancia entre el H19-O16 con un valor de 1,842 Å y un ángulo de 122,6° entre ellos.

En cuanto a los confórmeros 2 y 3, podemos observar que la orientación de sus átomos también les permite formar un puente de hidrógeno entre el H19 y uno de los hidroxilos de los extremos. El confórmero 2 forma una atracción electrostática entre H19-O10 con una distancia de 1,868 Å y un ángulo de 119,9° entre ellos, y el confórmero 3 forma un puente de hidrógeno entre H19-O16 con una distancia de 1,827 Å y un ángulo de 122,8° entre ellos.

El confórmero 4, siendo el menos estable, no forma ningún tipo de interacción electrostática en su estructura, y la orientación de sus hidroxilos es anti con respecto al oxígeno central, lo que puede explicar su baja estabilidad en comparación a los demás confórmeros.

Como nuestros resultados coinciden con lo obtenido por Carlier et al 2006 y Zhao et al 2006¹¹, donde obtuvieron distancias interatómicas más largas con el funcional B3LYP en comparación con otros funcionales, tomando como referencia un método más preciso (CCSD), por esta razón presentaremos nuestros resultados con el funcional M05-2X, y ahora analizaremos el efecto de la base.

4.2. COMPARACIÓN DE BASES

Basándonos en la estructura β -IEPOX presentamos los cuatro conformeros más estables optimizados para la estructura del β -IEPOX. En la tabla 3 se muestra la energía absoluta en Hartrees, la energía relativa al conformero más estable, los principales parámetros geométricos y las cargas de los átomos principales de los 4 conformeros obtenidos con el funcional M05-2X y con las bases 6-311++G(d,p), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p). Usamos estas bases porque han sido trabajadas en el grupo de investigación y han mostrado buenos resultados y quisimos analizar las diferencias o semejanzas en sus resultados que pueden ser útiles para futuras investigaciones.

Tabla 3. Conformeros del β -IEPOX obtenidos con el funcional M05-2X y con las bases: base 1=6-311++G(d,p), base 2=6-31+G(2d,p), base 3=6-311+G(3df,2p).

Parámetro/Funcional	Conformero 1			Conformero 2			Conformero 3			Conformero 4		
	Base 1	Base 2	Base 3	Base 1	Base 2	Base 3	Base 1	Base 2	Base 3	Base 1	Base 2	Base 3
E. absoluta (Hartrees)	-422.2491	-422.1652	-422.2802	-422.2467	-422.1627	-422.2778	-422.2455	-422.1616	-422.2769	-422.2435	-422.1597	-422.2750
E. Relativa (kJ/mol)	0.0	0.0	0.0	6.2	6.3	6.2	9.5	9.3	8.7	14.5	14.3	13.6
O18...C1 (Å)	1.442	1.443	1.438	1.433	1.434	1.429	1.438	1.439	1.434	1.435	1.436	1.431
O18...C2 (Å)	1.445	1.446	1.441	1.451	1.452	1.447	1.439	1.440	1.435	1.442	1.443	1.438
C1...C2 (Å)	1.463	1.464	1.460	1.466	1.467	1.463	1.463	1.464	1.460	1.465	1.466	1.461
<O18-C1-C2(°)	59.7	59.7	59.6	60.1	60.4	60.0	59.5	59.5	59.4	59.6	59.6	59.6
<C1-C2-O18(°)	59.4	59.4	59.4	58.8	58.7	58.9	59.4	59.4	59.4	59.2	59.2	59.2
<C2-O18-C1(°)	60.9	60.9	60.9	61.1	61.0	61.1	61.1	61.1	61.2	61.2	61.2	61.2
H17...O18 (Å)	2.200	2.181	2.160	2.204	2.180	2.150	4.055	4.060	4.046	2.192	2.164	2.149
H13...O18 (Å)	2.281	2.277	2.280	2.533	2.553	2.551	2.275	2.268	2.269	4.096	4.113	4.086
<O16-H17...O18(°)	112.6	112.6	114.9	112.4	111.6	115.4	60.4	60.2	60.6	112.8	114.6	115.2
<O10-H13...O18(°)	107.0	107.0	107.4	104.2	101.1	103.8	107.9	108.5	108.5	57.2	56.1	57.3
carga del C1	0.055	0.008	0.058	0.065	0.017	0.068	0.053	0.007	0.057	0.066	0.019	0.069
carga del C2	0.200	0.175	0.200	0.199	0.171	0.199	0.204	0.180	0.205	0.200	0.176	0.207
carga del O18	-0.611	-0.598	-0.615	-0.606	-0.591	-0.609	-0.589	-0.580	-0.598	-0.589	-0.580	-0.594
carga del O16	-0.742	-0.792	-0.752	-0.740	-0.789	-0.751	-0.735	-0.784	-0.746	-0.742	-0.792	-0.753
carga del H17	0.476	0.521	0.484	0.476	0.520	0.484	0.460	0.508	0.469	0.476	0.521	0.484
carga del O10	-0.740	-0.788	-0.749	-0.738	-0.788	-0.748	-0.741	-0.789	-0.750	-0.738	-0.785	-0.747
carga del H13	0.473	0.517	0.479	0.468	0.514	0.475	0.472	0.517	0.479	0.462	0.509	0.469

Las distancias entre O18-C2, O18-C1 Y C1-C2 son más largas con la base 2 que con las otras dos bases en todos los conformeros.

Las diferencias entre los valores de los ángulos de los átomos que forman el anillo del epóxido con las tres bases son despreciables al igual que las diferencias con la variación conformacional.

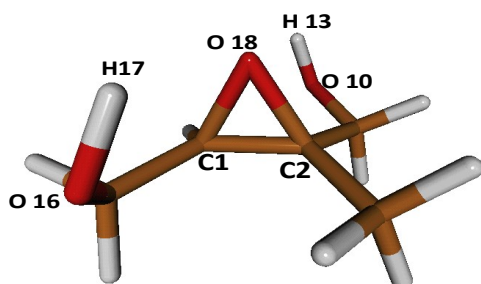
Los valores de energía obtenidos con las diferentes bases son muy semejantes en cada uno

de los conformeros, a diferencia del cambio de funcional, que si se presentaba una diferencia apreciable.

La cargas del C1 y C2 son menores con la base 2 que con las otras bases en los 4 conformeros. Las cargas de los O16 Y O10 son más negativas con la base 2 que con las otras bases, mientras que las cargas de los H17 y H13 son más positivas.

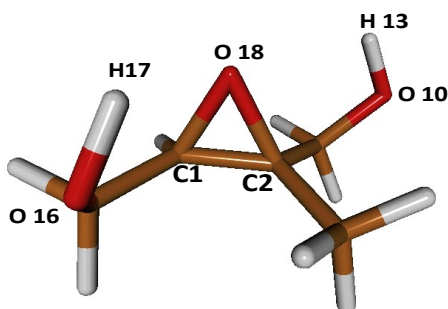
A continuación se muestran las estructuras de los conformeros obtenidos con el funcional M05-2X y la base 1, y al lado derecho de la figura se recalca el valor de la distancia O18-C2 y la diferencia que se obtiene con respecto a este valor con las otras 2 bases de los cuatro conformeros obtenidos para el β -IEPOX. Tomamos de referencia esta distancia, por la investigación realizada por Carrier et al, donde resaltan los cambios obtenidos en esta distancia, ya que es donde se dan las mayores diferencias en cuanto al cambio de base.

Figura 13. Conformero 1 del β -IEPOX.



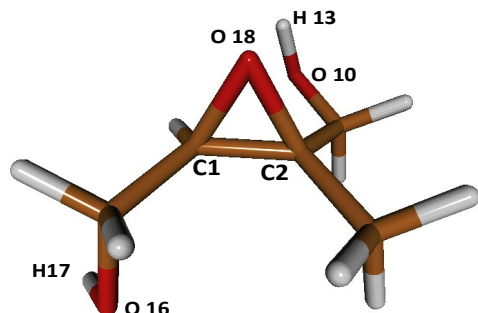
O18-C2		
BASE 1	BASE 2	BASE3
1.445Å	+0.001	-0.004

Figura 14. Conformero 2 del β -IEPOX



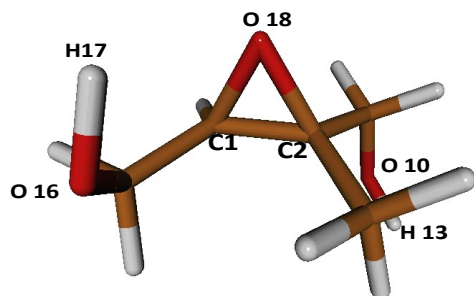
O18-C2		
BASE 1	BASE 2	BASE3
1.451Å	+0.001	-0.004

Figura 15. Conformero 3 del β -IEPOX



O18-C2		
BASE 1	BASE 2	BASE3
1.439Å	-0.001	-0.004

Figura 16. Confórmero 4 del β -IEPOX.



O18-C2

BASE 1	BASE 2	BASE3
1.442Å	+0.001	-0.004

En los 4 confórmeros se da una tendencia de que la base 2 la distancia es un poco más larga, y con la base 3 la distancia O18-C2 es 0.004A más corta.

También presentamos los cuatro confórmeros más estables optimizados para la estructura del β -IEPOX protonado. En la tabla 4 se muestra la energía absoluta en Hartrees, la energía relativa al confórmero más estable, los principales parámetros geométricos y las cargas de los átomos principales obtenidos con el funcional M05-2X y con las bases 6-311++G(d,p), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p).

Tabla 4. Energías relativas, parámetros geométricos y cargas de los cuatro mínimos obtenidos (confórmeros) del epóxido protonado obtenidos con el funcional M05-2X y con las bases: base 1=6-311++G(d,p), base 2=6-31+G(2d,p), base 3=6-311+G(3df,2p).

Parámetro/Funcional	Confórmero 1			Confórmero 2			Confórmero 3			Confórmero 4		
	Base 1	Base 2	Base 3	Base 1	Base 2	Base 3	Base 1	Base 2	Base 3	Base 1	Base 2	Base 3
E. Absoluta (Hartrees)	-422.5812	-422.4985	-422.6120	-422.5794	-422.4968	-422.6104	-422.5766	-422.4939	-422.6075	-422.5636	-422.4818	-422.5954
E. Relativa (kJ/mol)	0	0	0	4.6	4.5	4.4	11.9	12.1	12.0	46.0	43.7	43.6
O18...C1(Å)	1.523	1.503	1.497	1.512	1.516	1.509	1.507	1.510	1.504	1.531	1.535	1.528
O18...C2(Å)	1.568	1.575	1.564	1.561	1.565	1.555	1.558	1.563	1.553	1.568	1.570	1.561
C1...C2(Å)	1.464	1.465	1.460	1.460	1.461	1.457	1.460	1.462	1.458	1.464	1.466	1.461
<O18-C1-C2(°)	63.8	64.1	63.8	63.3	63.4	63.2	63.3	63.5	63.2	63.1	63.1	62.9
<C1-C2-O18(°)	59.2	59.1	59.2	60.0	60.0	60.0	59.8	59.8	59.8	60.5	60.6	60.6
<C2-O18-C1(°)	56.9	56.8	56.9	56.7	56.6	56.7	56.9	56.8	56.9	56.4	56.3	56.5
H17...O18(Å)	3.393	3.370	3.370	4.359	4.364	4.360	3.393	3.373	3.381	3.709	3.710	3.706
H13...O18(Å)	3.584	3.589	3.588	3.431	3.439	3.428	4.345	4.351	4.348	3.177	4.408	4.004
H19...O10(Å)	3.758	3.749	3.748	1.868	1.905	1.881	4.315	4.320	4.318	3.707	3.706	3.705
H19...O16(Å)	1.842	1.866	1.849	3.531	4.284	4.279	1.827	1.851	1.834	3.763	3.754	3.756
<O18-H19...O16(°)	122.6	122.7	122.9	36.1	36.2	36.4	122.8	122.9	123.0	16.9	17.1	16.9
<O18-H19...O10(°)	29.3	28.1	9.1	119.9	119.3	119.8	34.6	35.0	35.0	74.2	74.9	74.6
carga del C1	0.096	0.043	0.096	0.117	0.060	0.115	0.112	0.057	0.111	0.126	0.066	0.124
carga del C2	0.289	0.248	0.289	0.297	0.255	0.295	0.299	0.255	0.298	0.308	0.262	0.304
carga del O18	-0.535	-0.566	-0.540	-0.543	-0.570	-0.545	-0.539	-0.567	-0.541	-0.542	-0.568	-0.546
carga del H19	0.550	0.587	0.553	0.555	0.592	0.557	0.556	0.591	0.558	0.528	0.572	0.534
carga del O16	-0.778	-0.813	-0.780	-0.740	-0.786	-0.747	-0.778	-0.813	-0.780	-0.542	-0.568	-0.546
carga del H17	0.516	0.558	0.519	0.495	0.542	0.502	0.517	0.559	0.520	0.528	0.572	0.534
carga del O10	-0.748	-0.792	-0.755	-0.781	-0.815	-0.783	-0.741	-0.786	-0.747	-0.734	-0.779	-0.741
carga del H13	0.499	0.546	0.505	0.517	0.560	0.520	0.496	0.542	0.502	0.218	0.544	0.504

Los valores de energía obtenidos con las diferentes bases son muy semejantes en cada uno de los confórmeros, a diferencia del cambio de funcional, que si se presentaba una diferencia apreciable.

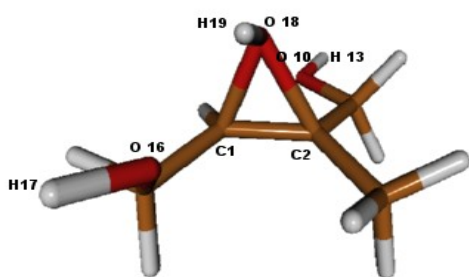
Las distancias interatómicas que se muestran con la base 1 son más cortas que con la base3, pero más largas que las que se muestran con la base 2.

Las diferencias entre los valores de los ángulos de los átomos que forman el anillo del epóxido de las tres bases son casi despreciables al igual que las diferencias con la variación conformacional.

La cargas del C1, del C2 y del O18 son más negativas con la base 2 que con las otras bases en los 4 conformeros, mientras que la carga del H19 es más positiva con la base 2 que con las otras bases.

A continuación se muestran las estructuras de los conformeros obtenidos con el funcional M05-2X y la base 1, y al lado derecho de la figura se recalca el valor de la distancia O18-C2 y la diferencia que se obtiene con respecto a este valor con las otras 2 bases de los cuatro conformeros obtenidos para el β-IEPOX protonado.

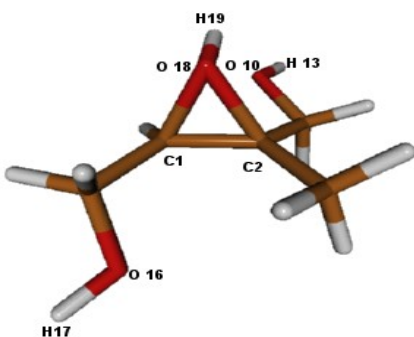
Figura 17. Conformero 1 del β-IEPOX protonado.



O18-C2

BASE 1	BASE 2	BASE3
1.568Å	+0.007	-0.004

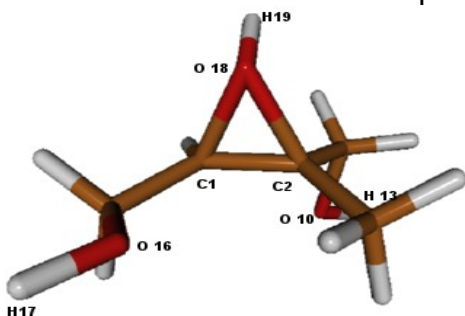
Figura 18. Conformero 2 del β-IEPOX protonado.



O18-C2

BASE 1	BASE 2	BASE3
1.561Å	+0.004	-0.006

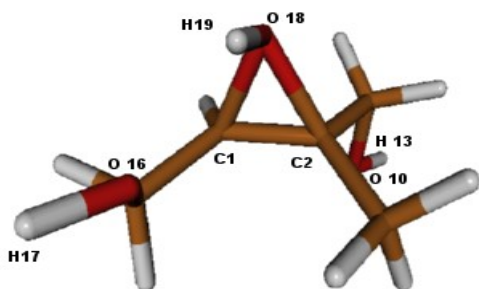
Figura 19. Conformero 1 del β-IEPOX protonado.



O18-C2

BASE 1	BASE 2	BASE3
1.558Å	+0.005	-0.005

Figura 20. Confórmero 1 del β -IEPOX protonado.



O18-C2

BASE 1	BASE 2	BASE3
1.568Å	+0.002	-0.007

En los 4 confórmeros se da una tendencia de que la base 2 presenta distancias más largas que con la base 1, y la base 3 presenta distancias más cortas que con la base 1.

Cuando no se tengan recursos computacionales suficientes, recomendamos el uso de la base 2 (6-31+G(2d,p)) ya que muestra resultados muy similares que con los obtenidos con una base más grande empleando menores recursos computacionales y tiempo.

Luego de obtener los mínimos del epóxido protonado, hicimos exploraciones de la superficie de energía potencial alrededor de la apertura del anillo del epóxido por el C1 y el C2, de los dos confórmeros más estables del epóxido protonado para obtener finalmente la formación del carbocatión y posibles estados de transición entre el epóxido protonado y el carbocatión.

4.3. EXPLORACIÓN DE LA SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL DEL EPÓXIDO PROTONADO.

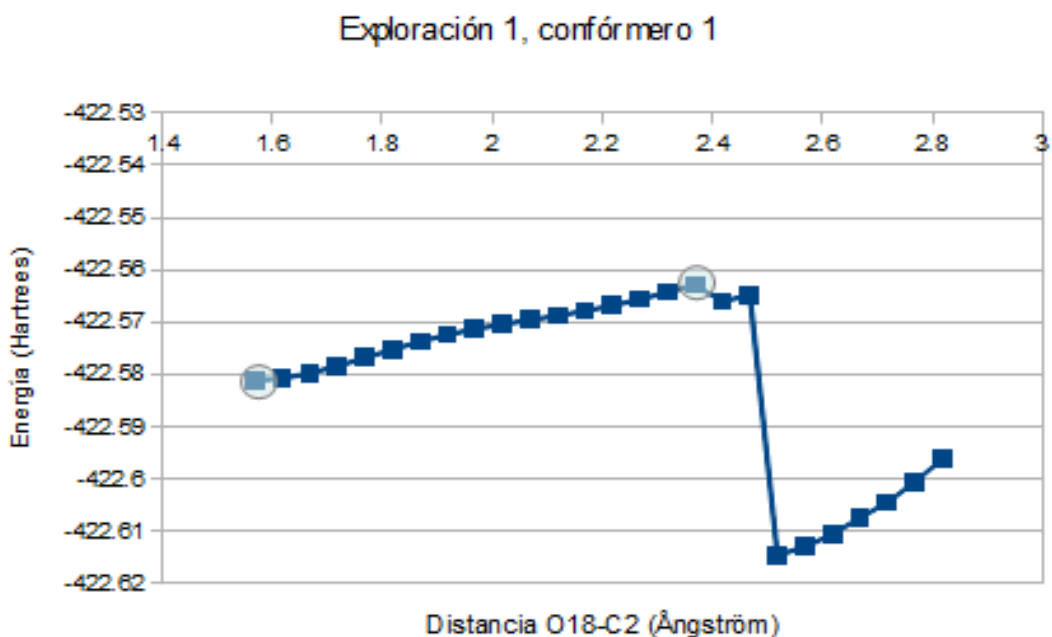
En una exploración de la superficie de energía potencial se presenta una serie de puntos de energía mínima de varias estructuras, pero de estructuras parcialmente optimizadas ²⁰. En este estudio hicimos dos exploraciones de los dos confórmeros más estables del epóxido protonado encontrados anteriormente alrededor de la apertura del anillo del epóxido por los carbonos 1 y 2 (realizados por separado) con el funcional M05-2X y la base 1 para poder obtener finalmente un posible estado de transición y un producto (carbocatión).

4.3.1. Exploración 1 del confórmero 1.

En esta parte buscamos la exploración de la superficie de energía potencial alrededor de la apertura del enlace O18-C2 para llegar a la posible formación de un carbocatión terciario. La distancia del enlace O18-C2 fue aumentada 0.05Å 25 veces, en este caso del confórmero 1 del epóxido protonado. En la figura 21 se encuentran los 26 pasos que corresponden a la variación de la energía en Hartrees con respecto al aumento de la distancia O18-C2.

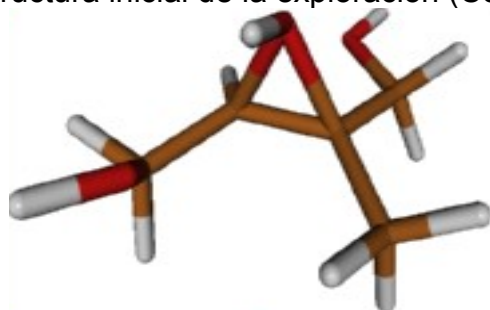
Los pasos señalados con un círculo corresponden a la estructura inicial y a la estructura con más alta energía, tenida en cuenta luego para cálculos de optimización para hallar estados de transición.

Figura 21. Exploración 1 de la PES del conformero más estable de los obtenidos para el epóxido protonado. Funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).



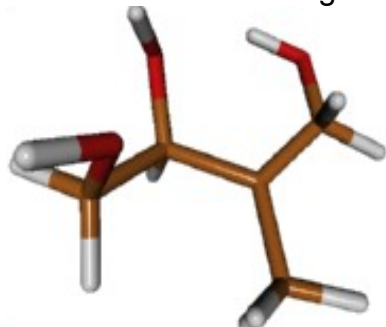
El primer punto que se muestra en la figura 21 corresponde a la estructura inicial con la que se hizo la exploración, en este caso el conformero 1 de los obtenidos para el epóxido protonado, con una distancia entre O18-C2 de 1,568 Å. La representación geométrica está en la figura 22

Figura 22. Estructura inicial de la exploración (Conformero 1).



El segundo punto que se señala en la figura 21 corresponde a la estructura tomada en cuenta para la optimización para el estado de transición con una distancia entre O18-C2 de 2.518 Å, su representación geométrica es mostrada en la figura 23.

Figura 23. Estructura con máxima energía de la exploración.



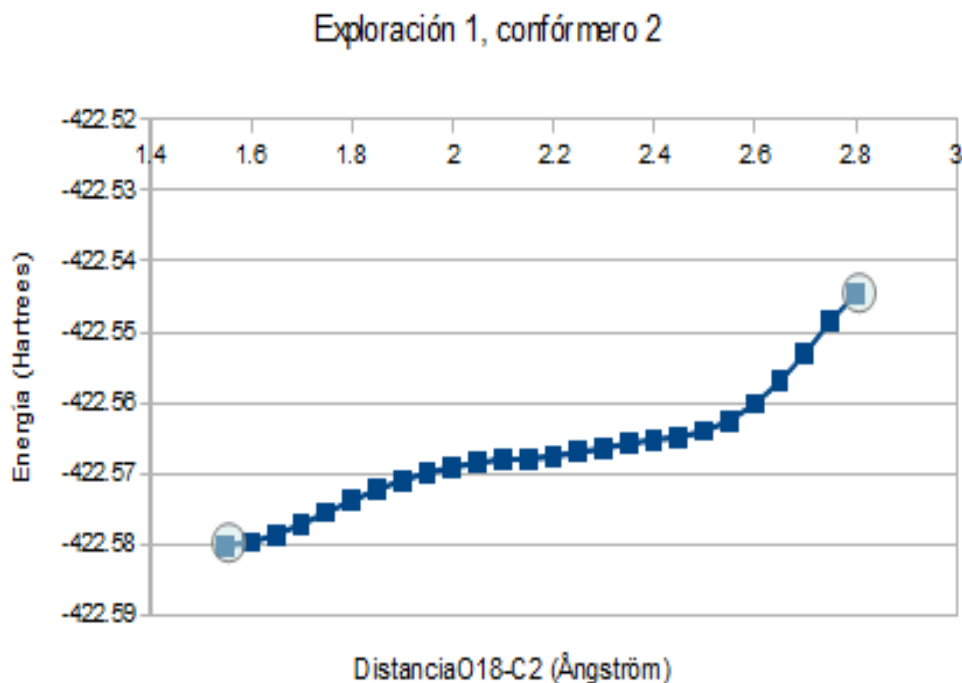
De esta exploración observamos la formación directa de un posible carbocatión terciario, luego de la apertura del anillo del epóxido.

Al optimizar la geometría de la estructura con energía más alta (cerca al estado de transición) obtenidas de la exploración (figura 23) mediante el método STQN que se usa para optimizar estados de transición en combinación con el algoritmo de Berny³³, obtuvimos una estructura intermedia entre el epóxido protonado y el carbocatión. Del análisis de frecuencias resultó esta estructura con la primera frecuencia imaginaria y las demás positivas, lo cual es característico de estados de transición, y será presentada en detalle más adelante en el capítulo 4.5 estados de transición (TS1).

4.3.2. Exploración 1 del confórmero 2.

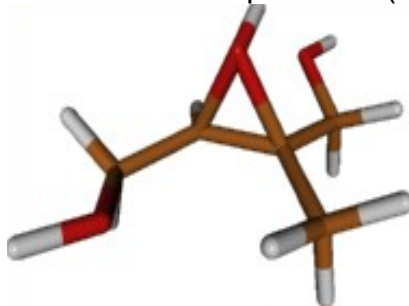
En esta parte buscamos la exploración de la superficie de energía potencial alrededor de la apertura del enlace O18-C2 para llegar a la formación de un carbocatión terciario. La distancia del enlace O18-C2 fue aumentada 0.05Å 25 veces, en este caso del confórmero 2 del epóxido protonado, lo que se mostrará a continuación en la figura 24.

Figura 24. Exploración 1 de la PES del segundo conformero más estable de los obtenidos para el epóxido protonado obtenido con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).



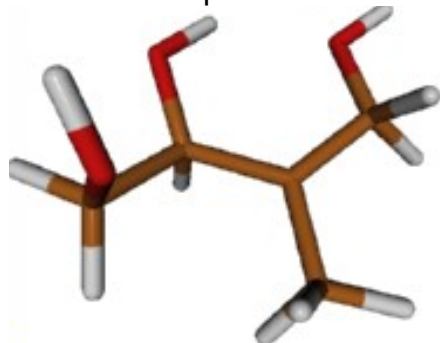
El primer punto que se muestra en la figura 24 corresponde a la estructura inicial con la que se hizo la exploración, en este caso el conformero 2 de los obtenidos para el epóxido protonado, con una distancia entre O18-C2 de 1,549 Å. La representación geométrica está en la figura 25.

Figura 25. Estructura inicial de la exploración (Conformero 2).



El segundo punto que se señala en la figura 24 corresponde a la estructura tomada en cuenta para la optimización para el estado de transición con una distancia entre O18-C2 de 2,549 Å, su representación geométrica es mostrada en la figura 26.

Figura 26. Estructura de la exploración con máxima energía.



De esta exploración observamos, que igual que en la exploración anterior, luego de la apertura del anillo del epóxido observamos la posible formación directa de un carbocatión terciario con una estructura plana, estructura que fue luego optimizada.

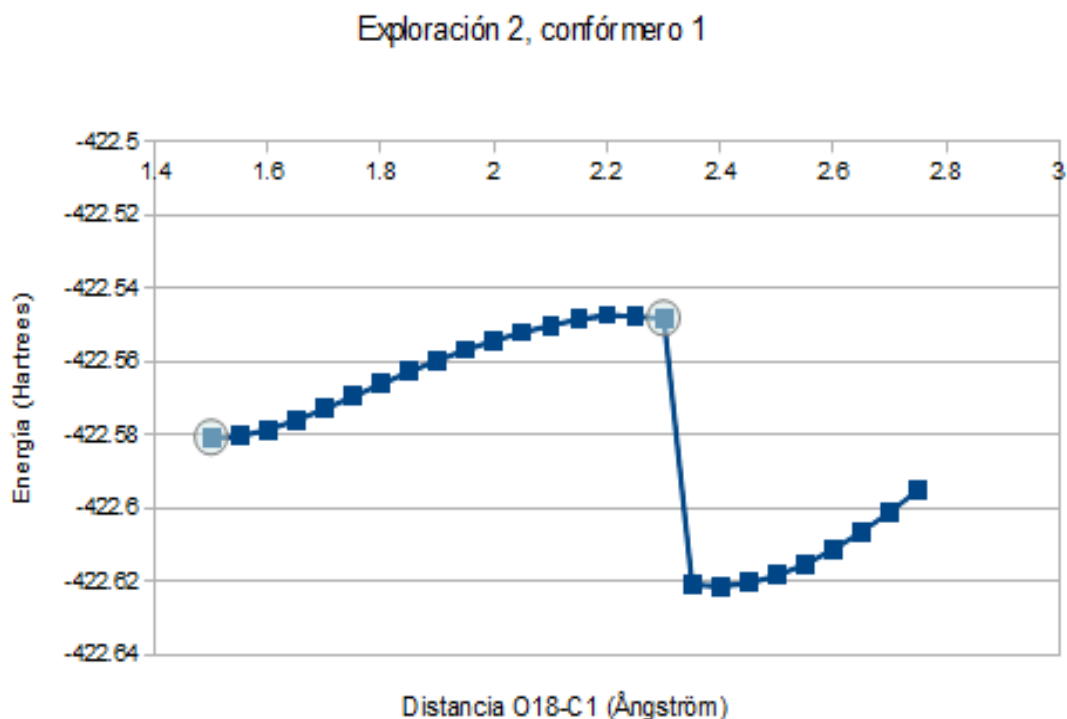
Al optimizar la geometría de la estructura con energía más alta (figura 26) obtenida de la exploración mediante el método STQN que se usa para optimizar estados de transición en combinación con el algoritmo de Berny³³, y calcular sus frecuencias, no obtuvimos ningún estado de transición, ya que la estructura convergía a un mínimo con todas sus frecuencias positivas, lo que sería nuestro producto (carbocatión).

Las estructuras que seguían luego de la obtenida del último punto de la exploración no las tuvimos en cuenta ya que por la continuación del alargamiento del enlace O18-C2 se formaban enlaces internos los cuales no forman parte de nuestra investigación.

4.3.3. Exploración 2 del confórmero 1.

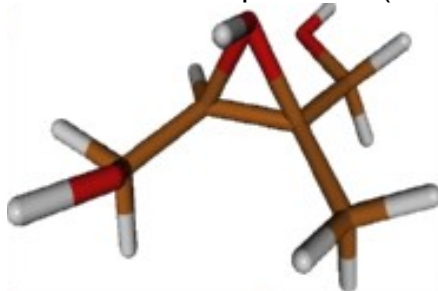
En esta parte buscamos la exploración de la superficie de energía potencial alrededor de la apertura del enlace O18-C1 encontrando inicialmente la formación de un carbocatión secundario. La distancia del enlace O18-C1 fue aumentada 0.05Å 25 veces, en este caso del confórmero 1 del epóxido protonado, lo que se mostrará a continuación en la figura 27 .

Figura 27. Exploración 2 de la PES del conformero más estable de los obtenidos para el epóxido protonado. Funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).



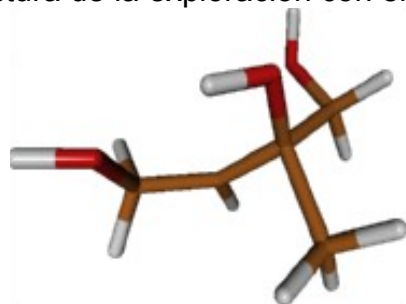
El primer punto que se muestra en la figura 27 corresponde a la estructura inicial con la que se hizo la exploración, en este caso el conformero 2 de los obtenidos para el epóxido protonado, con una distancia entre O18-C1 de 1,568 Å. La representación geométrica está en la figura 28.

Figura 28. Estructura inicial de la exploración (Conformero 1).



El segundo punto que se señala en la figura 27 corresponde a la estructura tomada en cuenta para la optimización para el estado de transición con una distancia entre O18-C1 de 2,351 Å, su representación geométrica es mostrada en la figura 29.

Figura 29. Estructura de la exploración con energía más alta.



De esta exploración observamos la formación de un carbocatión secundario, seguidamente de la apertura del anillo del epóxido por el C1 a una distancia de 1.801 Å.

Al optimizar la geometría de la estructura del segundo punto (figura 29) obtenida de la exploración mediante el método STQN que se usa para optimizar estados de transición en combinación con el algoritmo de Berny, obtuvimos una estructura intermedia entre el epóxido protonado y el carbocatión. Del análisis de frecuencias resultó esta estructura con la primera frecuencia imaginaria y las demás positivas, lo cual es característico de estados de transición, y será presentada en detalle más adelante en el capítulo 4.5 estados de transición (TS2).

Al optimizar la estructura obtenida del segundo punto mostrado en esta exploración, también obtuvimos una estructura caracterizada como mínimo con todas sus frecuencias positivas, que en este caso sería nuestro carbocatión producto y será presentado más adelante en el capítulo 4.4 carbocationes.

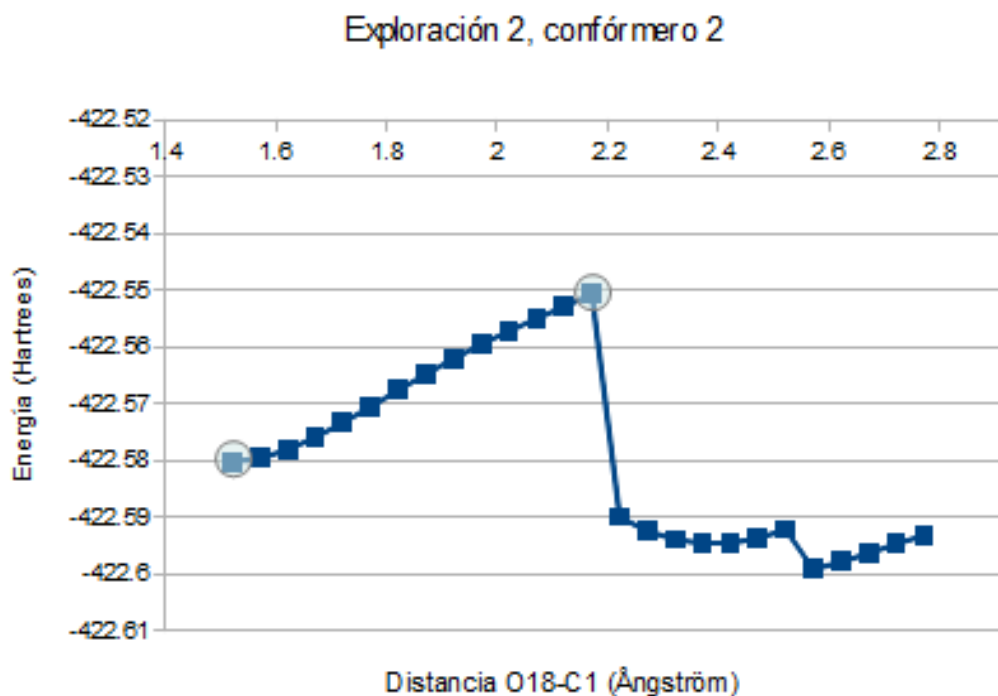
Las estructuras que seguían luego de la obtenida del segundo punto señalado de la exploración no las tuvimos en cuenta ya que por la continuación del alargamiento del enlace O18-C2 se formaban enlaces internos los cuales no forman parte de nuestra investigación.

4.3.4. Exploración 2 del Confórmero 2.

En esta parte buscamos la exploración de la superficie de energía potencial alrededor de la apertura del enlace O18-C1 encontrando la formación inicial de un carbocatión secundario. La distancia del enlace O18-C1 fue aumentada 0.05Å 25 veces, en este caso del confórmero 2 del epóxido protonado, lo que se mostrará a continuación en la Figura 30.

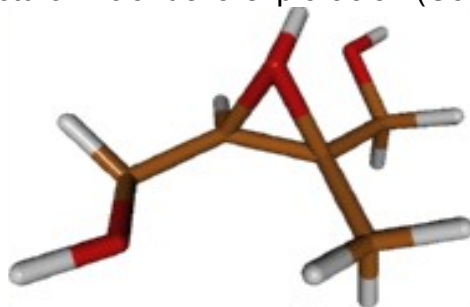
De esta exploración observamos la formación de un carbocatión secundario, seguidamente de la apertura del anillo del epóxido por el C1 con una distancia de 1.821 Å aproximadamente.

Figura 30. Exploración 2 de la PES del segundo confórmero más estable de los obtenidos para el epóxido protonado obtenido con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).



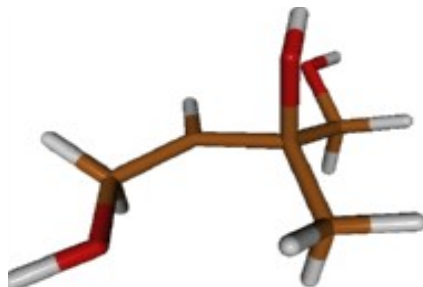
El primer punto que se muestra en la figura 30 corresponde a la estructura inicial con la que se hizo la exploración, en este caso el confórmero 2 de los obtenidos para el epóxido protonado, con una distancia entre O18-C1 de 1,549 Å. La representación geométrica se encuentra en la figura 31.

Figura 31. Estructura inicial de la exploración (Confórmero 2).



El segundo punto que se señala en la Figura 30 corresponde a la estructura tomada en cuenta para la optimización para el estado de transición con una distancia entre O18-C1 de 2,221 Å, su representación geométrica es mostrada en la Figura 32.

Figura 32. Estructura de la exploración con energía más alta.



Al optimizar la geometría de la estructura con energía más alta (figura 32) obtenida de esta exploración mediante el método STQN que se usa para optimizar estados de transición en combinación con el algoritmo de Berny, y calcular sus frecuencias, obtuvimos una estructura intermedia entre el epóxido protonado y el carbocatión. Del análisis de frecuencias resultó esta estructura con la primera frecuencia imaginaria y las demás positivas, lo cual es característico de estados de transición, y será presentada en detalle más adelante en el capítulo 4.5 estados de transición (TS3).

Al optimizar la última estructura obtenida del segundo punto señalado en esta exploración, también obtuvimos una estructura caracterizada como mínimo con todas sus frecuencias positivas, que en este caso sería nuestro carbocatión producto el cual será presentado a continuación en el capítulo 4.4 carbocationes.

Las estructuras que seguían luego de la obtenida del segundo punto señalado en la exploración no las tuvimos en cuenta ya que por la continuación del alargamiento del enlace O18-C2 se formaban enlaces internos los cuales no forman parte de nuestra investigación.

A continuación describimos los diferentes conformeros del carbocatión, y estados de transición obtenidos de las exploraciones mostradas anteriormente, agrupados según la apertura realizada.

4.4. CARBOCATIONES

Los conformeros obtenidos para los carbocationes (nuestro producto) los agrupamos por la forma de estabilización para facilitar el análisis, el grupo 1 corresponde a los carbocationes estabilizados por transposición de átomos o grupos de átomos obtenidos en su mayoría de las segundas exploraciones donde se forma inicialmente un carbocation secundario que finalmente forman cetonas protonadas. El grupo 2 son los carbocationes estabilizados sólo por hiperconjugación obtenidos en su mayoría de las primeras exploraciones donde se forma directamente el carbocation terciario.

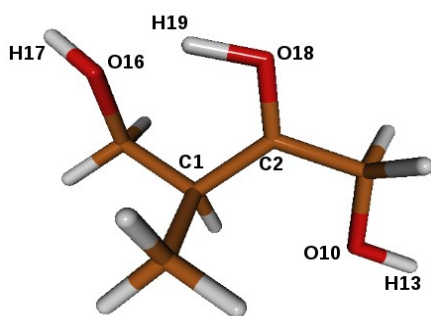
4.4.1. Carbocationes estabilizados por migración de átomos o grupos de átomos.

En la tabla 5 se encuentra la caracterización de los conformeros más estables obtenidos para este tipo de carbocationes con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p). En la Figura 34 se encuentra la representación geométrica de los conformeros obtenidos para este tipo de carbocationes con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p) dispuestos en orden de energía.

Tabla 5. Energías absolutas, energías relativas al epóxido protonado más estable, parámetros geométricos y cargas de los tres mínimos obtenidos (confórmeros) de carbocatión formados a partir de la apertura del C1 (exploración 1). Funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).

CARBOCATION C1	Confórmero 1	Confórmero 2	Confórmero 3
Energía absoluta (Hartrees)	-422.6215	-422.6170	-422.6140
EnergíaRel (kJ/mol)	-105.8	-94.1	-86.2
O18...C2(Å)	1.258	1.263	1.257
O18...C1(Å)	2.392	2.343	2.367
C1...C2(Å)	1.482	1.475	1.480
<O18-C1-C2(°)	26.6	28.6	27.5
<C1-C2-O18(°)	121.5	117.5	119.5
<C2-O18-C1(°)	31.9	33.9	33.0
H17...O18(Å)	3.219	5.057	4.336
H13...O18(Å)	4.253	3.393	3.346
H19...O10(Å)	4.213	1.801	1.813
H19...O16(Å)	1.471	4.624	3.942
<O16-H17...O18(°)	150.2	54.4	50.7
<O10-H13...O18(°)	41.0	118.4	118.8
carga del C1	-0.384	-0.361	-0.361
carga del C2	0.733	0.741	0.755
carga del O18	-0.573	-0.547	-0.537
carga del H 19	0.537	0.549	0.548

Figura 33. Confórmero más estable del carbocatión.

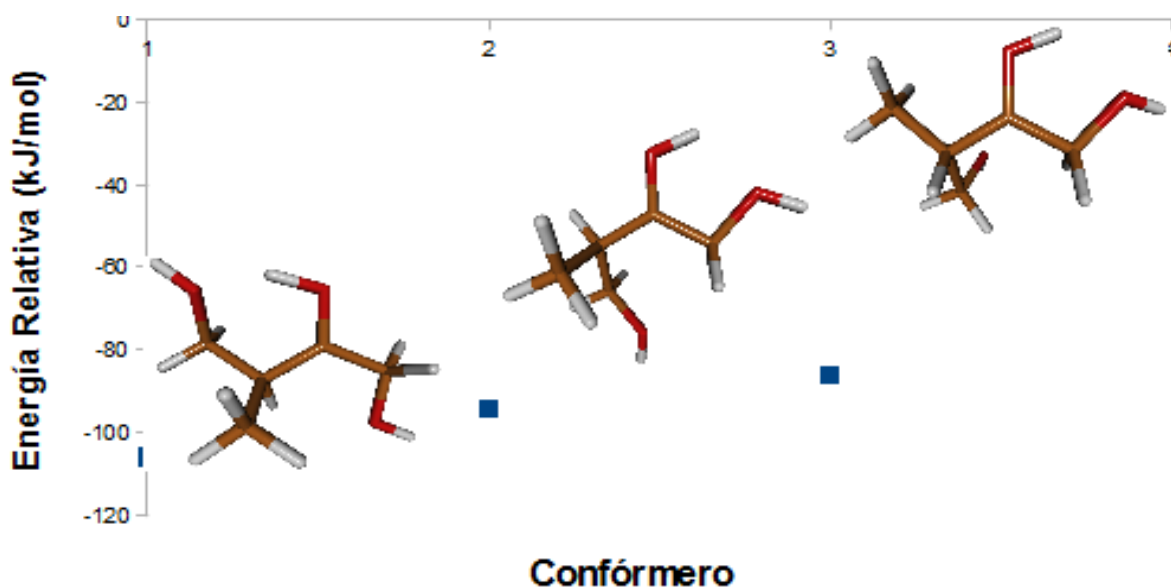


En este grupo de confórmeros de carbocatión, primeramente se formó un carbocatión secundario mediante la apertura del carbono 1, y luego hubo una transposición del grupo metilo del carbono 2 al carbono 1, para formar finalmente el carbocatión terciario en los C2 cómo se puede comprobar con los ángulos muy cercanos a 120 grados (tabla 5).

Las energías obtenidas de los confórmeros mostrados para este grupo de carbocationes son en general menores que las obtenidas para los confórmeros de los epóxidos protonados, por eso los valores de energías relativas con respecto al epóxido protonado son negativos. Esto nos dice que estas estructuras son más estables que la estructura que presenta el epóxido

debido probablemente a que se forman atracciones electrostáticas interatómicas más fuertes, lo que le brinda estabilidad a la molécula.

Figura 34. Confórmeros más estables del carbocatión formado a partir de la apertura del C1.



En el confórmero 1, se forma una interacción electrostática fuerte entre H19 y O16 con una distancia de 1.471Å y un ángulo de 150,2° entre sus átomos. En el confórmero 2, se forma interacción electrostática entre H19 y O10 con una distancia de 1.801Å y un ángulo de 118,4° entre sus átomos, al igual que en el confórmero 3 pero con una distancia de 1.813Å y un ángulo de 118,8° entre sus átomos.

En cuanto a la cargas, podemos observar que las cargas del O18 y el H19 no varían significativamente a pesar del cambio estructural. Sin embargo, la carga del C1 si presenta un gran cambio, ya que se vuelve mucho más negativa, lo que se puede explicar por la migración del grupo metilo a este carbono. Por otro lado, la carga del C2 se hace más positiva (casi 1), lo que nos indica que en el carbono C2 se encuentra localizada la carga positiva del carbocatión.

Las distancias O18-C2 disminuyen en general 0.3Å aproximadamente en comparación con esta misma distancia en los confórmeros del epóxido protonado. Eso indica que el enlace tiene carácter de enlace doble, por este motivo podemos considerar que tenemos una cetona protonada como lo plantean Muniz et al 2010 por la corta distancia del oxígeno al carbono (1.267Å) y lo que puede explicar su alta estabilidad ⁵⁰.

4.4.2. Carbocationes estabilizados por hiperconjugación.

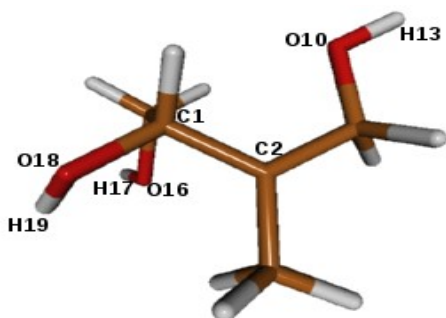
En este grupo de confórmeros de carbocatión, luego de la apertura del C2, se forma directamente el carbocatión terciario estabilizado mediante hiperconjugación. Pero este grupo de confórmeros presenta mayor energía comparados con los confórmeros del grupo

anterior (tabla 6), es decir que los conformeros obtenidos en este grupo son menos estables que los obtenidos mediante la apertura del C1. En la Figura 35 se encuentra la representación geométrica de los conformeros obtenidos para este tipo de carbocationes con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p) dispuestos en orden de energía.

Tabla 6. Energías absolutas, energías relativas al epóxido protonado más estable, parámetros geométricos y cargas de los tres mínimos obtenidos (conformeros) del carbocatión formados a partir de la apertura del C2 (exploración 2). Funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).

CARBOCATION C2	Conformero 1	Conformero 2	Conformero 3
Energía absoluta (Hartrees)	-422.5769	-422.5710	-422.5632
EnergíaRel (kJ/mol)	11.1	26.7	47.3
O18...C2(Å)	2.390	2.340	2.459
O18...C1(Å)	1.406	1.394	1.389
C1...C2(Å)	1.492	1.468	1.483
<O18-C1-C2(°)	112.9	111.3	117.7
<C1-C2-O18(°)	32.4	33.4	30.0
<C2-O18-C1(°)	34.6	35.2	32.3
H17...O18(Å)	3.588	2.711	3.588
H13...O18(Å)	5.001	5.514	2.470
H19...O10(Å)	4.623	5.495	2.589
H19...O16(Å)	2.257	3.425	3.648
<O16-H17...O18(°)	110.1	36.3	30.5
<O10-H13...O18(°)	50.5	27.9	85.9
carga del C1	-0.027	-0.022	-0.020
carga del C2	0.553	0.524	0.548
carga del O18	-0.714	-0.737	-0.710
carga del H 19	0.494	0.501	0.494

Figura 35. Conformero 1 de carbocatión con apertura del C2.



Los conformeros que se presentan en este grupo tienen una energía mayor que la de los conformeros de carbocatión del grupo anterior y que la de los conformeros del epóxido protonado. Esto nos dice que estas estructuras son menos estables que las estructuras de

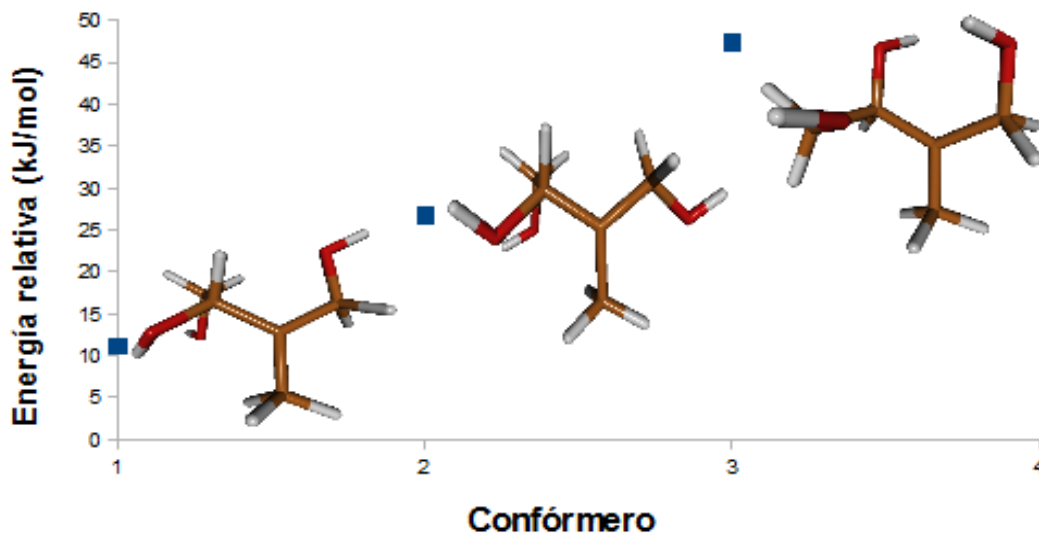
los confórmeros del epóxido protonado.

Con respecto a las distancias O18-C2 en estos 3 confórmeros aumentan aproximadamente 1Å en comparación con estas mismas distancias para los confórmeros del epóxido protonado. Por otro lado, las distancias O18-C1 disminuyen aproximadamente 0.2Å. Esto debido a que el enlace O18-C2 se rompe, relajando el enlace O18-C1 y formando el carbocatión terciario.

En este grupo de carbocationes el ángulo en el que se forma el carbocatión es de 114° en promedio lo que indica que es un carbocatión débil, y no se pueden considerar como cetonas protonadas porque la distancia del oxígeno al carbono es de 1.4Å aproximadamente.

Sólo en el confórmero más estable (confórmero 1) de este grupo de carbocationes se presenta una interacción electrostática entre H19-O16 con una distancia de 2.257Å y un ángulo de 110,1° entre ellos; lo que le confiere la mayor estabilidad de su grupo.

Figura 36. Confórmeros más estables del carbocatión formado a partir de la apertura del C2.



De los tres mínimos obtenidos con la apertura del anillo del epóxido del C2, se puede observar que luego de la apertura hay rotación de algunos enlaces, pero no hay migración de átomos o grupos de átomos, ya que con sólo la apertura hacia este lado se forma el carbocatión terciario. A pesar de esta simple reorganización, las energías de los carbocationes formados a partir de la apertura del C1 son menores que las del C2, es decir que son más estables. Lo que se puede explicar por la formación de atracciones electrostáticas más fuertes en los primeros carbocationes, lo que les confiere mayor estabilidad, y por lo tanto menor energía.

En cuanto a las cargas, en la Tabla 6 podemos observar que la carga del O18 se vuelve más negativa en comparación con la carga del O18 en el epóxido protonado, lo que indica que los hidrógenos del grupo metilo a los que estaba enlazado le estaban cediendo carga

positiva a este oxígeno. La carga del H19 no varía significativamente en comparación con el epóxido protonado. La carga del C1 se vuelve un poco más negativa, y la carga del C2 se vuelve más positiva, que es donde se encuentra localizado el carbocatión al igual que en el otro grupo de carbocationes.

4.5. ESTADO DE TRANSICIÓN

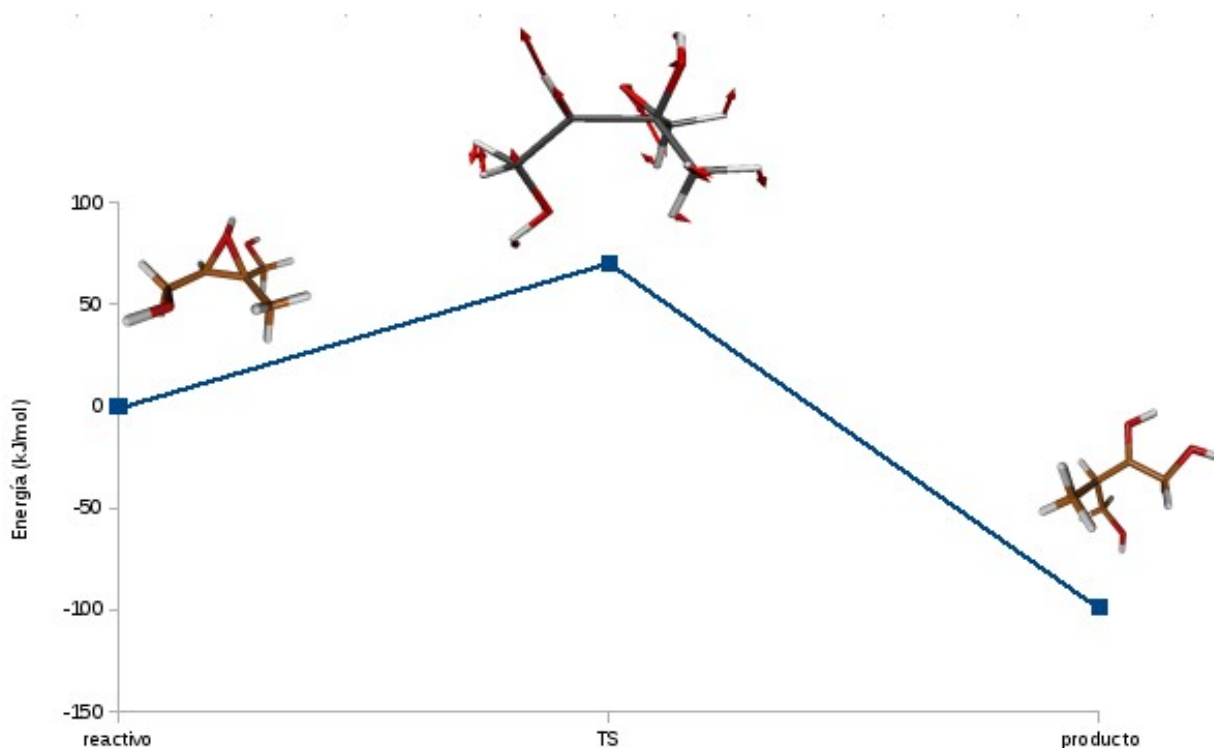
Luego de optimizar las estructuras (método STQN y optimización de Berny) con máxima energía obtenidas de la exploración de la superficie potencial de los conformeros más estables del epóxido protonado, y verificar mediante análisis de frecuencias que fueran estados de transición, obtuvimos estructuras con la primera frecuencia imaginaria y con geometrías intermedias entre el epóxido protonado y un carbocatión.

Encontramos tres estados de transición pero sólo presentamos un estado de transición con su posible estructura del reactivo y del producto, ya que los otros dos estados de transición presentaban menor energía que el reactivo.

Este estado de transición (figura 37) presenta una estructura intermedia entre el conformero 2 del epóxido protonado (reactivo), y el conformero 2 del primer grupo de los carbocationes (producto), y tiene una frecuencia imaginaria de $157.7i \text{ cm}^{-1}$, Muniz et al 2010 presentan dos estados de transición que conectan una estructura de epóxido protonado con aldehídos protonados que presentan frecuencias imaginarias de $148i \text{ cm}^{-1}$ y de $204i \text{ cm}^{-1}$ con el método MP2/6-311++G**⁵⁰.

En la Tabla 7 presentamos los principales parámetros geométricos del estado de transición obtenido con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).

Figura 37. Estado de transición obtenido de la exploración 2, confórmero 2. Las flechas muestran los desplazamientos de los átomos en el modo de vibración con frecuencia imaginaria.

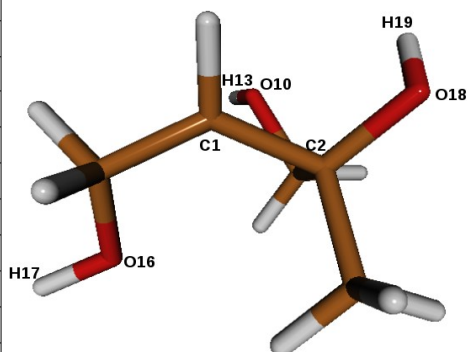


Como vemos en la Figura 37 la energía del estado de transición es más alta que la energía del posible reactivo y que la del posible producto. La barrera energética o energía de activación es de aproximadamente 57kJ/mol, la energía del producto es aproximadamente 100kJ/mol menor que la energía del reactivo, lo que indica que en este caso el producto (cetona protonada) es más estable que el reactivo (epóxido protonado).

Estos resultados son semejantes a los obtenidos por Muniz et al 2010, donde obtienen un carbocatión terciario a partir de la migración de un átomo luego de la apertura del anillo del epóxido, obtuvieron una barrera energética cercana a 72kJ/mol y con un carbonilo protonado como producto de menor energía que el epóxido protonado que tomaron como reactivo ⁵⁰. También coincidimos en que el enlace O18-C2 es más largo en el estado de transición que en el producto. En su investigación recomiendan el uso de la base 6-311++G(d,p) por su flexibilidad matemática la capacidad de conjugación del anillo del epóxido y su compleja estructura electrónica y también usar un funcional que incluya la correlación electrónica ⁵⁰.

Tabla 7. Parámetros para el estado de transición obtenidos con el funcional M05-2X y la base 6-311++G(d,p).

Frecuencia (cm-1)	157.711i
O18...C2(Å)	1.403
O18...C1(Å)	2.359
C1...C2(Å)	1.493
<O18-C1-C2(°)	34.209
<C1-C2-O18(°)	109.048
<C2-O18-C1(°)	36.743
H17...O18(Å)	5.249
H13...O18(Å)	3.760
H19...O10(Å)	2.506
H19...O16(Å)	4.691
<O18-H19...O16(°)	101.4
<O18-H19...O10 (°)	61.1
carga del C1	0.416
carga del C2	0.135
carga del O18	-0.725
carga del H19	0.487



El ángulo promedio (suma de todos los ángulo alrededor del átomo dividido por el número de ángulos) del C2 de este estado de transición es de 112.1° , mientras que en el producto es de 119.9° lo que explica el cambio de hibridación de este átomo de sp^3 a sp^2 y el ángulo promedio del C1 en este estado de transición es de 119.8° y del producto es de 108.5° lo que explica el cambio de hibridación de este átomo de sp^2 a sp^3 .

En este estado de transición ya se presentó la ruptura del epóxido (O18-C1) y algunas rotaciones, pero aún no se ha formado el carbocatión terciario o la cetona protonada por la transposición del grupo metilo del C2 al C1, lo que se puede evidenciar también en la carga positiva del C1 y en la menos positiva del C2 y la distancia más larga del O18-C2 (tabla 7).

En comparación con el conformero del epóxido protonado del cual se obtuvo (conformero 2), la distancia O18-C1 se hace más larga, ya que la ruptura del anillo del epóxido se presentó en el C1, mientras que la distancia O18-C2 se hace más corta, debido a que este enlace se relaja por el mismo rompimiento del anillo del epóxido, del cual hacía parte.

La distancias H17-O18, H13-O18, H19-O10 y H19-O16 se hacen más largas con el rompimiento del anillo, en cuanto a las cargas, la carga del C1 se vuelve más positiva, mientras que la del C2 se vuelve más negativa, debido a que el C2 se mantiene enlazado con oxígeno del epóxido (O18). La carga del O18 se vuelve un poco más negativa al igual que la carga del H19.

En comparación con el conformero de la cetona protonada, del cual podría ser estado de transición (conformero 2), La distancia O18-C2 es más larga debido probablemente a la interacción que presenta con el grupo metilo al que está enlazado, mientras que las distancias O18-C1 y C1-C2 se mantienen casi iguales. Las distancias H17-O18, H13-O18, H19-O10 y H19-O16 son un poco más largas. El gran cambio se presenta en la diferencia de la carga del C1, ya que en el estado de transición está positiva y en el carbocatión negativa, mientras que la carga del C2 se vuelve más negativa en el estado de transición, hecho que

puede también evidencia la transposición del grupo metilo del C2 al C1.

A pesar de que obtuvimos este estado de transición, la reacción de formación del carbocatión a partir de la apertura del anillo del epóxido, no se pudo afirmar mediante estas estructuras, ya que en el cálculo IRC, el estado de transición no siguió el camino hacia el reactivo y hacia el producto debido probablemente a la planaridad del camino de la reacción.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

En este estudio presentamos cuatro conformeros del β -IEPOX provenientes de la oxidación del isopreno, cuatro conformeros del β -IEPOX protonado con todas sus frecuencias positivas, también un estado de transición con estructura intermedia entre el β -IEPOX protonado y una cetona protonada, igualmente optimizado y con la primera frecuencia imaginaria.

Los resultados de las optimizaciones de los conformeros de carbocatión obtenidos por las exploraciones de la superficie de energía potencial de los conformeros del epóxido protonado, nos muestran la existencia de cetonas protonadas procedentes de un epóxido de isopreno, de los cuales mostramos tres conformeros de cetonas protonadas obtenidos a partir de la migración de un grupo metilo, los cuales son más estables que los conformeros del epóxido protonado. También obtuvimos tres conformeros de carbocationes terciarios obtenidos directamente de la apertura del anillo del epóxido, y los cuales son menos estables que los conformeros del epóxido protonado.

El estado de transición presentado, presenta una energía mayor a la del epóxido protonado (posible reactivo) y a la de la cetona protonada (posible producto) con una barrera energética de 57 kJ/mol aproximadamente, y una frecuencia imaginaria de 157.71icm^{-1} .

La adición del protón al epóxido, le confiere carga positiva a la molécula, y permite que se de la apertura del anillo del epóxido y la posterior formación de una cetona protonada o de un carbocatión terciario con su respectivo estado de transición, obtenidos mediante exploraciones de la energía de la superficie potencial.

Del análisis de las cargas de los átomos C1 y C2 luego de las optimizaciones en los carbocationes obtuvimos un valor positivo en el C2, donde se forma el carbocatión terciario estabilizado por transposición del grupo metilo y por hiperconjugación de los electrones de la molécula.

Luego de las optimizaciones de los carbocationes, pudimos comprobar que cuando se forma inicialmente el carbocatión secundario estos buscan la estabilización mediante la transposición de sus átomos, en nuestro caso del grupo metilo, para formar finalmente una cetona protonada, estabilizado mediante la hiperconjugación.

De los conformeros más estables obtenidos para cada estructura con los diferentes funcionales y bases, podemos concluir que las interacciones intramoleculares electrostáticas entre un átomo de hidrógeno y uno de oxígeno en los diferentes conformeros, le confiere estabilidad del conformero, sin importar la posición de la interacción.

En concordancia con lo obtenido por Carlier et al, las distancias O18-C2 son más largas con el funcional B3LYP que con otros tipos de funcional ³⁵, en nuestro caso con el funcional M05-2X, esto quiere decir que el funcional M05-2X describe mejor estas distancias y la base 6-311++G(d,p) que resalta la importancia de la correlación electrónica para describir estos sistemas.

La reacción de formación de la cetona protonada a partir de la apertura del anillo del epóxido, no se pudo afirmar mediante estas estructuras, ya que en el cálculo IRC, el estado

de transición no siguió el camino hacia el reactivo y hacia el producto debido probablemente a la planaridad de la superficie de la energía potencial.

5.2. RECOMENDACIONES

Se recomienda seguir con el estudio de la reacción, ya que después de la formación de la cetona protonada o del carbocatión, existen diferentes hipótesis de formación de aerosoles secundarios, como alquenotrioles o también se puede dar la formación de éteres cíclicos ^{18 8}.

Como lo describimos en el marco teórico existen otros isómeros provenientes del isopreno (α -IEPOX), que se pueden analizar, y que seguramente conllevan a otro tipo de productos y con diferentes mecanismos, los cuales no han sido estudiados.

También recomendamos el uso de las bases 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p) para cálculos con epóxidos cuando no se tengan suficientes recursos computacionales ya que mostraron resultados coherentes y consistentes en las diferentes moléculas y sus conformeros durante la investigación y no presentaron diferencias representativas con respecto a la base más grande 6-311++G(d,p) y los cálculos convergían en menor tiempo.

6. REFERENCIAS

- (1) Surratt, J. D.; Chan, A. W. H.; Eddingsaas, N. C.; Chan, M.; Loza, C. L.; Kwan, A. J.; Hersey, S. P.; Flagan, R. C.; Wennberg, P. O.; Seinfeld, J. H. Atmospheric Chemistry Special Feature: Reactive Intermediates Revealed in Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *107*, 6640–6645.
- (2) Böge, O.; Miao, Y.; Plewka, A.; Herrmann, H. Formation of Secondary Organic Particle Phase Compounds from Isoprene Gas-Phase Oxidation Products: An Aerosol Chamber and Field Study. *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, 2501–2509.
- (3) Dibble, T. S. Failures and Limitations of Quantum Chemistry for Two Key Problems in the Atmospheric Chemistry of Peroxy Radicals. *Atmospheric Environment* **2008**, *42*, 5837–5848.
- (4) Paulot, F.; Crouse, J. D.; Kjaergaard, H. G.; Kurten, A.; St. Clair, J. M.; Seinfeld, J. H.; Wennberg, P. O. Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene. *Science* **2009**, *325*, 730–733.
- (5) Atkinson, R.; Arey, J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4605–4638.
- (6) Claeys, M.; Kourtchev, I.; Pashynska, V.; Vas, G.; Vermeylen, R.; Wang, W.; Cafmeyer, J.; Chi, X.; Artaxo, P.; Andreae, M. O.; et al. Polar Organic Marker Compounds in Atmospheric Aerosols during the LBA-SMOCC 2002 Biomass Burning Experiment in Rondônia, Brazil: Sources and Source Processes, Time Series, Diel Variations and Size Distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 9319–9331.
- (7) Ding, X.; Wang, X.-M.; Zheng, M. The Influence of Temperature and Aerosol Acidity on Biogenic Secondary Organic Aerosol Tracers: Observations at a Rural Site in the Central Pearl River Delta Region, South China. *Atmospheric Environment* **2011**, *45*, 1303–1311.
- (8) Wang, W.; Kourtchev, I.; Graham, B.; Cafmeyer, J.; Maenhaut, W.; Claeys, M. Characterization of Oxygenated Derivatives of Isoprene Related to 2-Methyltetrols in Amazonian Aerosols Using Trimethylsilylation and Gas Chromatography/ion Trap Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2005**, *19*, 1343–1351.
- (9) Surratt, J. Arthur, W. Reactive Intermediates Revealed in Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene. **2010**, *107*, 6640–6645.
- (10) Carlton, A. G.; Wiedinmyer, C.; Kroll, J. H. A Review of Secondary Organic Aerosol (SOA) Formation from Isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 4987–5005.
- (11) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. How Well Can New-Generation Density Functionals Describe Protonated Epoxides Where Older Functionals Fail? *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 295–298.
- (12) Speding, D. *Contaminación Atmosférica*; Ed. Reverté: Sevilla, 2002.
- (13) Kanakidou, M.; Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Barnes, I.; Dentener, F. J.; Facchini, M. C.; Van Dingenen, R.; Ervens, B.; Nenes, A.; Nielsen, C. J.; et al. Organic Aerosol and Global Climate Modelling: A Review. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2005**, *5*, 1053–1123.
- (14) Zhang, H.; Surratt, J. D.; Lin, Y. H.; Bapat, J.; Kamens, R. M. Effect of Relative Humidity on SOA Formation from isoprene/NO Photooxidation: Enhancement of 2-Methylglyceric Acid and Its Corresponding Oligoesters under Dry Conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11*, 6411–6424.
- (15) Ziemann, P. J. Effects of Molecular Structure on the Chemistry of Aerosol Formation from the OH-Radical-Initiated Oxidation of Alkanes and Alkenes. *International Reviews in Physical Chemistry* **2011**, *30*, 161–195.
- (16) Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Offenberg, J. H.; Lewandowski, M.; Lonneman, W. A. SOA Formation from the Atmospheric Oxidation of 2-Methyl-3-Buten-2-ol and Its Implications for

- PM&sub>2.5&/sub> *Atmospheric Chemistry and Physics* **2012**, *12*, 2173–2188.
- (17) Kourtchev, I.; Copolovici, L.; Claeys, M.; Maenhaut, W. Characterization of Atmospheric Aerosols at a Forested Site in Central Europe. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 4665–4671.
 - (18) Lin, Y.-H.; Zhang, Z.; Docherty, K. S.; Zhang, H.; Budisulistiorini, S. H.; Rubitschun, C. L.; Shaw, S. L.; Knipping, E. M.; Edgerton, E. S.; Kleindienst, T. E.; et al. Isoprene Epoxydiols as Precursors to Secondary Organic Aerosol Formation: Acid-Catalyzed Reactive Uptake Studies with Authentic Compounds. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, 250–258.
 - (19) Zhang, H.; Surratt, J. D.; Lin, Y. H.; Bapat, J.; Kamens, R. M. Effect of Relative Humidity on SOA Formation from isoprene/NO Photooxidation: Enhancement of 2-Methylglyceric Acid and Its Corresponding Oligoesters under Dry Conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11*, 6411–6424.
 - (20) Foresman, J.; Frisch, E. *Exploring Chemistry with Electronic Structural Methods*; segunda edición.; Gaussian Inc.: Pittsburg, 1993.
 - (21) Velasco, E.; Bernabé, R. M. *Emisiones Biogénicas*; Instituto Nacional de Ecología: México, D.F., 2004; Vol. 1.
 - (22) Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Murphy, S. M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 1869–1877.
 - (23) Atkinson, R.; Arey, J. Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Biogenic Volatile Organic Compounds: A Review. *Atmospheric Environment* **2003**, *37*, 197–219.
 - (24) Sadanaga, Y.; Matsumoto, J.; Kajii, Y. Photochemical Reactions in the Urban Air: Recent Understandings of Radical Chemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, *4*, 85–104.
 - (25) Guenther, A.; Karl, T.; Harley, P.; Wiedinmyer, C.; Palmer, P. I.; Geron, C. Estimates of Global Terrestrial Isoprene Emissions Using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics* **2006**, *6*, 3181–3210.
 - (26) Darer, A. I.; Cole-Filipiak, N. C.; O'Connor, A. E.; Elrod, M. J. Formation and Stability of Atmospherically Relevant Isoprene-Derived Organosulfates and Organonitrates. *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, 1895–1902.
 - (27) Peter, K.; Vollhardt, C. *Organic Chemistry. Structure and Function*; Third.; Freeman: New York, 1999.
 - (28) Levine. *Fisicoquímica*; McGraw-Hill.; Madrid, 1996; Vol. 2.
 - (29) Peiró, J. Estudio Teórico de Reacciones Del Ozono Con Diferentes Radicales de Interés En Química Atmosférica, UNiversidad de Valencia, 2005.
 - (30) Joaquín García. *Superficies de Energía Potencial Y Reactividad Química*; Septem ediciones: España, 2006.
 - (31) Márquez, M. Mecanismos de La Oxidación Troposférica de Dienes, Universidad Autónoma de México: México D.F., 2006.
 - (32) Cuevas, G. *Introducción a La Química Computacional*; Mexico, 2003.
 - (33) Frisch, M. J. et al. *Gaussian 09*; Wallingford, CT, 2009.
 - (34) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2006**, *2*, 364–382.
 - (35) Carlier, P. R.; Deora, N.; Crawford, T. D. Protonated 2-Methyl-1,2-Epoxypropane: A Challenging Problem for Density Functional Theory. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 1592–1597.
 - (36) Jensen Frank. *Introduction to Computational Chemistry*; second edition.; Wiley: England, 2007.
 - (37) Daza Espinosa. Caracterización de Interacciones Intermoleculares En Complejos Extremadamente Débiles de van de Waals Y Con Enlaces de Hidrógeno. El Problema Del

- Error de Superposición de Bases., UNiversidad Nacional de Colombia, 2002.
- (38) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. Natural Population Analysis. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 735.
- (39) Weinhold, F.; Landis, C. R. *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals*; Wiley: Hoboken, N.J., 2012.
- (40) Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; Zugazagoitia Herranz, R.; Fiedler, P. *Química orgânica*; Addison Wesley Longman: México, 1998.
- (41) Sánchez, F.; Cortés, F. Un Estudio Teórico AIM Con El Fin de Evidenciar La Existencia de Puentes de Hidrógeno En Varios Derivados Tiazólicos. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas* **2009**, *12*, 20–26.
- (42) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; et al. Definition of the Hydrogen Bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 1637–1641.
- (43) Peng, C.; Bernhard Schlegel, H. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. *Israel Journal of Chemistry* **1993**, *33*, 449–454.
- (44) Levine. *Quantum Chemistry*; Fourth.; Prentice-Hall: New Jersey, 1991.
- (45) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. How Well Can New-Generation Density Functionals Describe Protonated Epoxides Where Older Functionals Fail? *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 295–298.
- (46) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650.
- (47) Hehre, W. J. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian —Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 2257.
- (48) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 3265.
- (49) Schaftenaar, G.; Noordik, J. Molden: A Pre- and Post-Processing Program for Molecular and Electronic Structures. **2000**, *14*, 123–134.
- (50) Muniz Filho, R. C. D.; Sousa, S. A. A. de; Pereira, F. da S.; Ferreira, M. M. C. Theoretical Study of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Epoxides. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 5187–5194.

