

4.1 Resum dels articles.

4.1.1 Article 1.

"Mechanism of the gas-phase $\text{HO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ reaction and several associated isotope exchange reactions: a Canonical Variational Transition State Theory plus multidimensional tunneling calculation." L. Masgrau, A. González-Lafont i J.M. Lluch, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1044 (1999).

Introducció

Les reaccions estudiades en aquest article són:



Algunes d'aquestes reaccions havien estat estudiades per diferents autors tant des del punt de vista teòric⁵⁶⁻⁶⁰ com experimental⁶¹, però el mecanisme encara no era del tot clar. L'interès en aquestes reaccions tenia diferents orígens. Per un costat, com s'ha vist en el Capítol 2, el radical hidroxil té un paper molt important en la degradació d'hidrocarburs a la troposfera²⁷⁻³²; la reacció amb l'aigua representa un tipus lleugerament diferent d'abstracció d'àtom d'hidrogen ja que en aquest cas el H s'abstreu d'un àtom amb parells d'electrons lliures i això pot tenir conseqüències mecanístiques. D'altra banda aquestes reaccions afecten la composició isotòpica de l'aigua, el coneixement de la qual és útil per identificar les seves vies de formació o per inferir les temperatures paleolítiques a partir de l'aigua del gel^{62,63}. A més a més cal tenir en compte que si les constants de velocitat varien molt amb la substitució isotòpica pot ser necessari introduir-les en els models atmosfèrics.

Experimentalment⁶¹ s'havia determinat en l'interval de temperatures 300-420 K un factor

pre-exponencial d'Arrhenius (A) per a la reacció (1b) entre un i dos ordres de magnitud més baix que els valors típics per a les abstraccions d'hidrogen per part del radical hidroxil⁶⁴. Això podia ser indicatiu de què la reacció presentava una alta probabilitat de túnel però no s'observava curvatura en l'ajust d'Arrhenius. Dubey *et al.* atribuï en el valor anòmal de A a l'existència d'un complex en el canal d'entrada que representaria una restricció entròpica a la reacció pels canvis geomètrics i d'interaccions al llarg del camí que es requeririen. Però aquest complex no es podia detectar experimentalment. D'altra banda, la simetria de la reacció impedia també determinar la constant de velocitat per a la reacció (1a) i per a la reacció (1d) només s'havia pogut establir un límit superior.

Des del punt de vista teòric aquesta reacció representa un model real senzill de reacció en fase gas. La majoria de treballs sobre aquest sistema que existien a la bibliografia quan vam començar el nostre estudi consistien en localitzar complexos en la superfície d'energia potencial⁵⁶⁻⁵⁹. Dels sis complexos que havien estat descrits calia veure si algun d'ells intervenia en la reacció. També hi havien dos treballs en els què es calculava la barrera d'energia de la reacció i, mentre escrivíem el nostre article, Williams *et al.*⁶⁰ van publicar el primer càlcul de la constant de velocitat variacional per a la reacció (1a). En el seu treball, però, no inclou en la formació de cap complex en el càlcul de la constant de velocitat.

El nostre objectiu en aquest treball va ser calcular les constants de velocitat per a les quatre reaccions, els efectes cinètics isotòpics i l'energia d'activació, ajudar a aclarir el mecanisme, i intentar explicar perquè el factor pre-exponencial d'Arrhenius era tan baix i perquè no s'observava curvatura en l'ajust d'Arrhenius d'una reacció que, en principi, complia tots els requisits per presentar efecte túnel.

Mètode de càlcul i Resultats

Després d'explorar la superfície d'energia potencial amb diferents nivells de càlcul *ab initio* (aquest punt es discutirà en l'apartat 4.2), vam escollir utilitzar un doble nivell en el càlcul de les energies: geometries, primeres i segones derivades de l'energia a nivell MP2/6-311G(3d,2p), i càlculs puntuals d'energia sobre aquestes geometries optimitzades al nivell baix amb el mètode CCSD(T)/6-311G(3d,2p). En tota aquesta tesi, es sobreentén que els

càlculs inclouen tots els electrons en el tractament de la correlació (*full*). Si no és així, s'indicarà que s'ha utilitzat l'aproximació *frozen core* (*fc*). També es sobreentén que si el sistema és a capa oberta els càlculs són *unrestricted*.

El càlcul de les freqüències generalitzades al llarg del camí es va fer en coordenades cartesianes, aplicant l'algorisme RODS⁴⁵, escalant les freqüències obtingudes per un factor de 0,9496⁶⁵ i amb un tractament harmònic per a totes les vibracions.

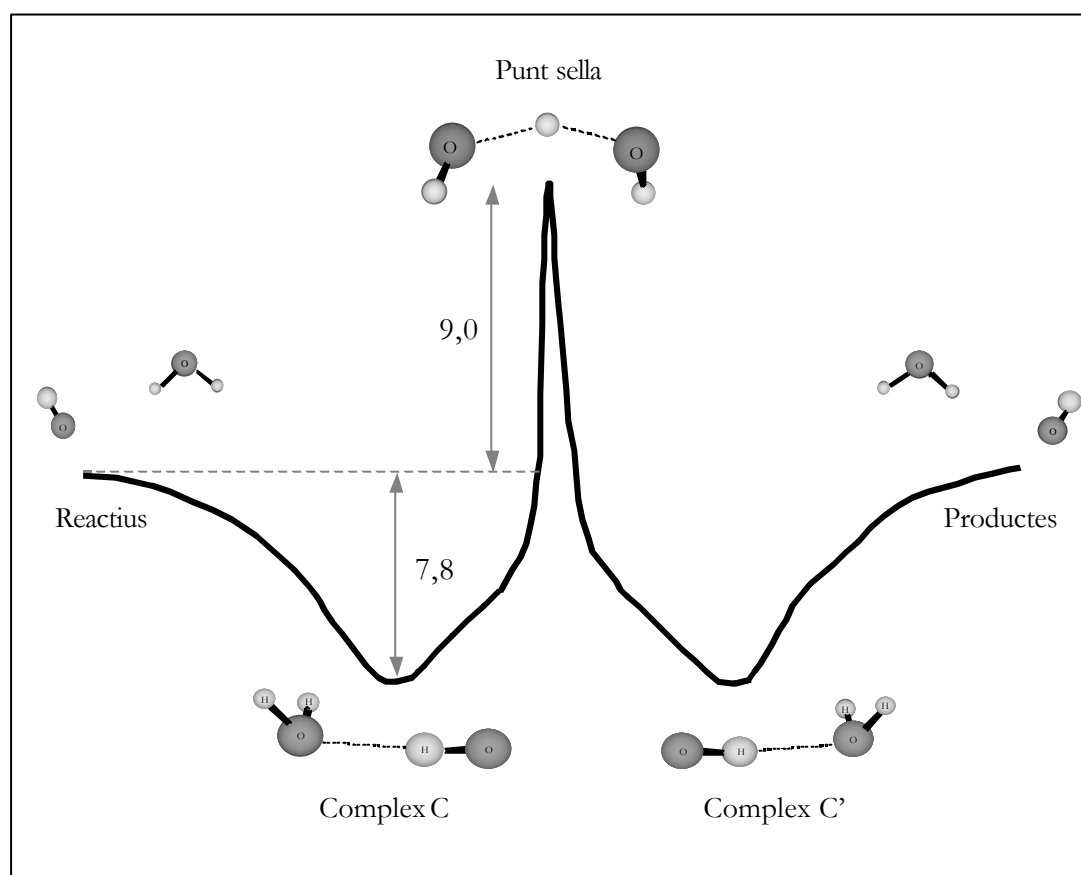


Figura 24. Perfil d'energia potencial per a la reacció $\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$. Els valors d'energia que es donen estan en kcal/mol. Cal puntualitzar que la reacció (1a) és simètrica i termoneutra, de manera que els complexos C i C' són estructures equivalents i l'estat de transició és simètric. En el cas de les reaccions amb substitució isotòpica, aquesta simetria es trenca lleugerament.

Els punts estacionaris i el perfil d'energia potencial per a la reacció sense substitució isotòpica es mostren esquemàticament a la Figura 24. El camí de reacció només es va calcular per a

aquesta reacció (1a) ja que, com s'ha dit en el punt 3.2.4, l'aplicació de l'algorisme RODS permet partir d'aquest camí pel càlcul de les constants de velocitat de la resta de reaccions ((1b)-(1d)).

La reacció té lloc via la formació del complex C en el canal d'entrada i del complex C' en el canal de sortida. Per anar de l'un a l'altre el sistema ha de passar pel punt sella de l'abstracció, que té una energia potencial de 9,0 kcal/mol per sobre dels reactius. La formació del complex C i la dissociació del complex C' no presenten cap punt sella, de manera que la Teoria Convencional de l'Estat de Transició⁴ és incapaç de calcular-ne la constant de velocitat. Tampoc presenten cap màxim de l'energia adiabàtica però sí un màxim d'energia lliure. Així doncs, la Teoria Variacional⁷ sí que en pot calcular la constant de velocitat. De fet, com que la reacció presenta més d'un màxim d'energia lliure la constant de velocitat global del procés ($k^{\text{CUS}}(\text{T})$) s'haurà de calcular amb la Teoria Canònica Estadística Unificada (CUS)^{7,22-23}. En l'equació 6 d'aquest article 1 es dona l'expressió per calcular $k^{\text{CUS}}(\text{T})$; és l'expressió equivalent a la que hem vist en el punt 3.4.1 però tenint en compte que aquí es formen dos complexos. Per fer el càlcul de $k^{\text{CUS}}(\text{T})$ es van diferenciar tres regions: una d'associació (formació del complex C), una d'abstracció (zona central) i una de dissociació (dissociació del complex C'). Per a la zona d'abstracció es va calcular el MEP i la interpolació de la informació al llarg del camí (punt 3.2.5) es va fer amb el mètode IVTST-M (incloent-hi els 96 punts no estacionaris calculats del MEP)⁵⁰. Per a les altres dues zones es va construir una coordenada de reacció distingida i es va utilitzar la interpolació de Lagrange⁴⁸ a quatre punts. El flux en aquestes tres regions va ser avaluat per a les quatre reaccions per tal d'obtenir-ne la constant de velocitat global.

En les quatre reaccions la constant de velocitat corresponent a l'associació és molt més alta que la de l'abstracció: les primeres són de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i les segones prenen valors entre 10^{-20} i $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (interval de temperatures 200-700 K). Conseqüentment, la constant de velocitat global de cadascuna de les quatre reaccions ve donada únicament per la constant de velocitat de l'abstracció de l'hidrogen (o del deuteri). En la Taula 2 es donen les constants de velocitat obtingudes a 300 K (a la Taula 4 d'aquest article es donen les constants de velocitat a diferents temperatures).

Taula 2. Constants de velocitat calculades i experimentals⁶¹ a 300 K, i efectes cinètics isotòpics (KIE) calculats a la mateixa temperatura per a les reaccions (1a)-(1d).

	$k_{300\text{ K}}$ ($\text{cm}^3\text{molècula}^{-1}\text{s}^{-1}$)		KIE (k_{1a}/k_i)
	Teòrica	Experimental	Teòric
$\text{HO} + \text{HOH} \rightarrow \text{HOH} + \text{OH}$	$1,82 \times 10^{-17}$	---	---
$\text{H}^{18}\text{O} + \text{HOH} \rightarrow \text{H}^{18}\text{OH} + \text{OH}$	$2,16 \times 10^{-17}$	$(2,2 \pm 1,0) \times 10^{-16}$	0,84
$\text{DO} + \text{HOH} \rightarrow \text{DOH} + \text{OH}$	$1,79 \times 10^{-17}$	$(3 \pm 1) \times 10^{-16}$	1,01
$\text{HO} + \text{DOD} \rightarrow \text{HOD} + \text{OD}$	$7,12 \times 10^{-19}$	$(5 \times 10^{-17})^*$	25,49

*Aquest valor és un límit superior, i per a la primera reacció no s'ha pogut mesurar.

En aquesta taula es pot veure que les constants de velocitat calculades a 300 K són un ordre de magnitud més petites que els valors experimentals (reaccions (1b) i (1c)) i que l'únic efecte cinètic isotòpic destacable és el de la reacció (1d). No es disposa dels KIEs experimentals per comparar ja que experimentalment no s'ha pogut mesurar la constant de velocitat per a la reacció sense substitució isotòpica. El que sí es tenen són les relacions experimentals $k_{1c}/k_{1b}=1,36$ i $k_{1d}/k_{1c}<0,17$, amb les quals els nostres resultats (0,83 i 0,04, respectivament) estan d'acord si es té en compte l'error de les constants de velocitat experimentals⁶¹. El valor calculat del KIE per a la reacció (1d) és alt degut a què la transferència d'hidrogen presenta una gran probabilitat d'efecte túnel, la qual es redueix considerablement en substituir l'hidrogen que es transfereix per un deuteri (en realitat la reacció (1d) implica un KIE primari i un de secundari).

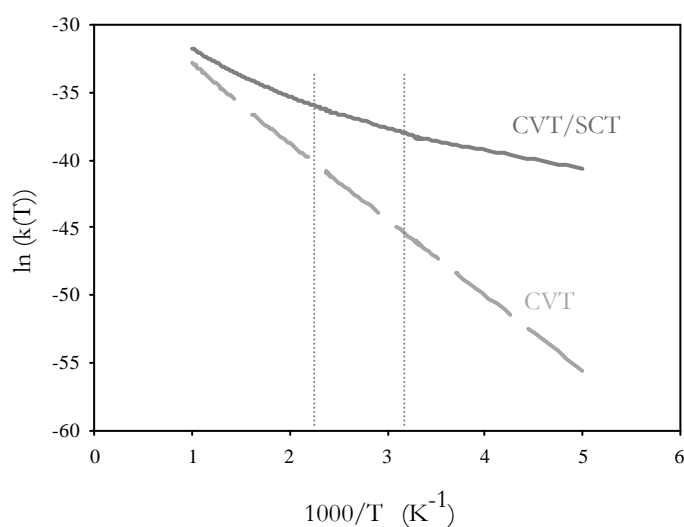


Figura 25. Ajust d'Arrhenius de les constants de velocitat sense túnel (CVT) i amb túnel (CVT/SCT) per a la reacció (1b).

Les línies verticals indiquen l'interval de temperatures en què s'ha determinat l'energia d'activació experimentalment.

A la Taula 4 i a la Figura 4 de l'article 1 es pot veure clarament la importància de la correcció de túnel en les constants de velocitat d'aquestes reaccions. En la Figura 25 es reproduïx la Figura 4 de l'article. La corba d'Arrhenius obtinguda és clarament corbada, i si amb les dades experimentals no s'observava la curvatura és perquè l'interval de temperatures era massa petit.

Un cop vist el mecanisme de la reacció i calculades les constants de velocitat i els KIEs, l'altre punt que volíem explicar era els valors dels paràmetres d'Arrhenius observats per a la reacció (1*b*). Per aquest motiu vam calcular els paràmetres d'Arrhenius que es mostren a la Taula 3.

Taula 3. Paràmetres d'Arrhenius per a les reaccions (1*a*)-(1*d*) a diferents temperatures. Els nombres entre parèntesi són la potència de 10, les unitats de A són $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ i les de l'energia d'activació kcal/mol.

	300 K		300-420 K		700 K	
	A	E_a	A	E_a	A	E_a
$\text{HO} + \text{HOH} \rightarrow \text{HOH} + \text{OH}$	9,41(-15)	3,73	2,62(-14)	4,34	4,98(-10)	7,27
$\text{H}^{18}\text{O} + \text{HOH} \rightarrow \text{H}^{18}\text{OH} + \text{OH}$	1,04(-14)	3,68	2,81(-14)	4,27	4,17(-10)	7,11
$\text{DO} + \text{HOH} \rightarrow \text{DOH} + \text{OH}$	6,27(-15)	3,49	1,81(-14)	4,13	4,02(-10)	7,24
$\text{HO} + \text{DOD} \rightarrow \text{HOD} + \text{OD}$	7,67(-15)	5,54	2,70(-14)	6,29	5,00(-09)	9,50

Tot i les diferències obtingudes en les constants de velocitat, l'energia d'activació obtinguda per a la reacció (1*b*) coincideix amb el valor experimental ($E_a(300-420 \text{ K})^{61} = 4,2 \pm 0,5$ kcal/mol). El seu valor és molt inferior al de la barrera d'energia adiabàtica (11.69 kcal/mol), com es pot deduir de la curvatura de la corba d'Arrhenius de la Figura 25. Cal puntualitzar que aquestes dues magnituds no són equivalents però que en absència d'efecte túnel i amb efectes variacionals petits acostumen a tenir valors semblants (Eq.30-32 punt 3.1.3). Pel que fa al valor del factor pre-exponencial (A), el calculat per a aquesta reacció confirma el resultat experimental. En realitat el valor calculat encara és un ordre de magnitud més petit que l'experimental, com ja passava amb la constant de velocitat a 300 K. Aquest factor pre-exponencial petit torna a ser una conseqüència de l'alta probabilitat de túnel que presenten aquestes reaccions. En concret, per a la reacció (1*b*) hem calculat que a 300 K el túnel és

responsable d'un 29% de la restricció entròpica a la reacció⁴¹. Això es tradueix en una disminució de dos ordres de magnitud en el valor de A.⁶ En la resta de reaccions la tendència dels paràmetres d'Arrhenius és la mateixa, essent més marcada com més efecte túnel presenta la reacció. També s'observa que aquests paràmetres varien molt amb la temperatura: quan aquesta augmenta, la correcció de túnel disminueix i els paràmetres d'Arrhenius es van apropant als valors que s'obtidrien clàssicament.

Així doncs, les quatre reaccions estudiades presenten una alta probabilitat de túnel i aquest fet és el responsable dels valors "anòmals" observats per als paràmetres d'Arrhenius. La qüestió és: quina és la causa de tant túnel? Nosaltres creiem que és l'existència dels dos complexos, C i C'. Tot i que la seva formació no contribueix directament al valor de la constant de velocitat global del procés (k^{CUS}), la seva existència provoca una baixada sobtada de l'energia adiabàtica quan ens allunyem del punt sella de l'abstracció. Per tant, el camí de túnel per a l'abstracció s'escurça i augmenta la probabilitat de transmissió per túnel. De fet, quan el sistema comença a tunejar els àtoms d'oxigen (àtoms pesats) ja s'han apropat per formar el complex C i això redueix el moviment al llarg del camí d'abstracció al moviment principalment d'àtoms lleugers. Conseqüentment, el resultat de la formació dels complexos és l'augment de la constant de velocitat corresponent a la zona d'abstracció i, amb això, l'augment de la constant de velocitat global de la reacció.

4.1.1 Article 2.

"Effect of a complex formation on the calculated low-pressure rate constant of a bimolecular gas-phase reaction governed by tunneling." L. Masgrau, A. González-Lafont i J.M. Lluch, *J. Comp. Chem.*, **20**, 1685 (1999).

Introducció

Després de fer l'article anterior ens vam proposar estudiar d'una manera més sistemàtica l'efecte de la formació de complexos com el C i el C' sobre la constant de velocitat a pressions baixes de reaccions bimoleculares en fase gas.