

### 4.3 Aplicació a mecanismes competitius.

---

Com acabem de veure, obtenir valors quantitativament acurats per a les constants de velocitat no és fàcil. Gran part del problema és l'error que es comet en els càlculs electrònics, ja que la constant de velocitat depèn exponencialment de les magnituds que se n'obtenen (en un càlcul CVT/SCT es necessita una descripció acurada de tot el perfil d'energia adiabàtica i d'energia lliure de Gibbs). A la pràctica, necessitem les dades experimentals per comprovar que el nivell de càlcul que hem utilitzat és l'adequat. Per tant, de moment la nostra capacitat predictiva en aquest àmbit és limitada. Sí que podem fer-ho d'una manera qualitativa (o semiquantitativa), i també podem analitzar diferents factors que governen el mecanisme i la velocitat d'una reacció com les estudiades fins ara.

Amb els sis articles presentats fins ara ens hem marcat unes pautes de treball que són les que hem seguit en els estudis de les reaccions que presentem a continuació. Els punts principals d'aquest "protocol" són:

1. Explorar la superfície d'energia potencial per saber si es forma algun complex al llarg del camí de reacció. Si aquest és el cas, tenir-lo en compte en el càlcul de la constant de velocitat.
2. Utilitzar un esquema multinivell com a mètode electrònic, si pot ser el MCCM-CCSD(T)-CO<sup>86-90</sup>.
3. Utilitzar el ISPE<sup>53</sup> com a mètode d'interpolació.

Les dues reaccions que presentarem a continuació són reaccions on també es formen complexos al llarg del camí i on, a més a més, es poden obtenir diferents productes, és a dir, són reaccions amb canals competitius. Per tant, per estudiar-les hem aplicat la Teoria Canònica Estadística Unificada (CUS)<sup>22,23</sup> combinada amb la Teoria Canònica Estadística Unificada per a reaccions Competitives (CCUS)<sup>23</sup> que hem explicat en l'apartat 3.4. En tots dos casos es tracta de sistemes on experimentalment és complicat deduir el mecanisme de la reacció i la importància relativa de cadascun dels canals competitius possibles. El nostre objectiu és doncs aportar informació des del punt de vista teòric que pugui contribuir a aclarir el mecanisme d'ambdues reaccions.

Els resultats dels tres treballs que es presenten aquí encara no han estat publicats, però en l'Annex hem adjuntat un text per a cadascun d'ells on s'explica en més detall en què consisteixen i quins resultats s'han obtingut.

#### 4.3.1 Càlcul de les constants de velocitat CVT/SCT per a la reacció



##### *Introducció*

En el Capítol 2 hem vist el mecanisme de degradació de l'acetona<sup>33</sup> iniciat per fotòlisi (Figura 13) i iniciat per reacció amb el radical hidroxil (Figura 14). Fins fa poc es creia que el primer era el mecanisme dominant a l'alta troposfera i que el segon predominava a la baixa troposfera. Però un estudi de Crowley *et al.*<sup>33</sup> indicava que a temperatures baixes la reacció de l'acetona amb el radical hidroxil (3) donava un ajust d'Arrhenius molt corbat (fins i tot passava a tenir una energia d'activació lleugerament negativa a temperatures inferiors a 240 K), cosa que significaria que la constant de velocitat d'aquesta reacció a les temperatures típiques de l'alta troposfera seria més alta del que es creia fins llavors. Per tant el mecanisme de degradació de l'acetona per reacció amb el radical hidroxil també podria contribuir significativament en l'alta troposfera. La corba d'Arrhenius obtinguda va ser explicada per Crowley *et al.* per mitjà d'un mecanisme competitiu on la reacció



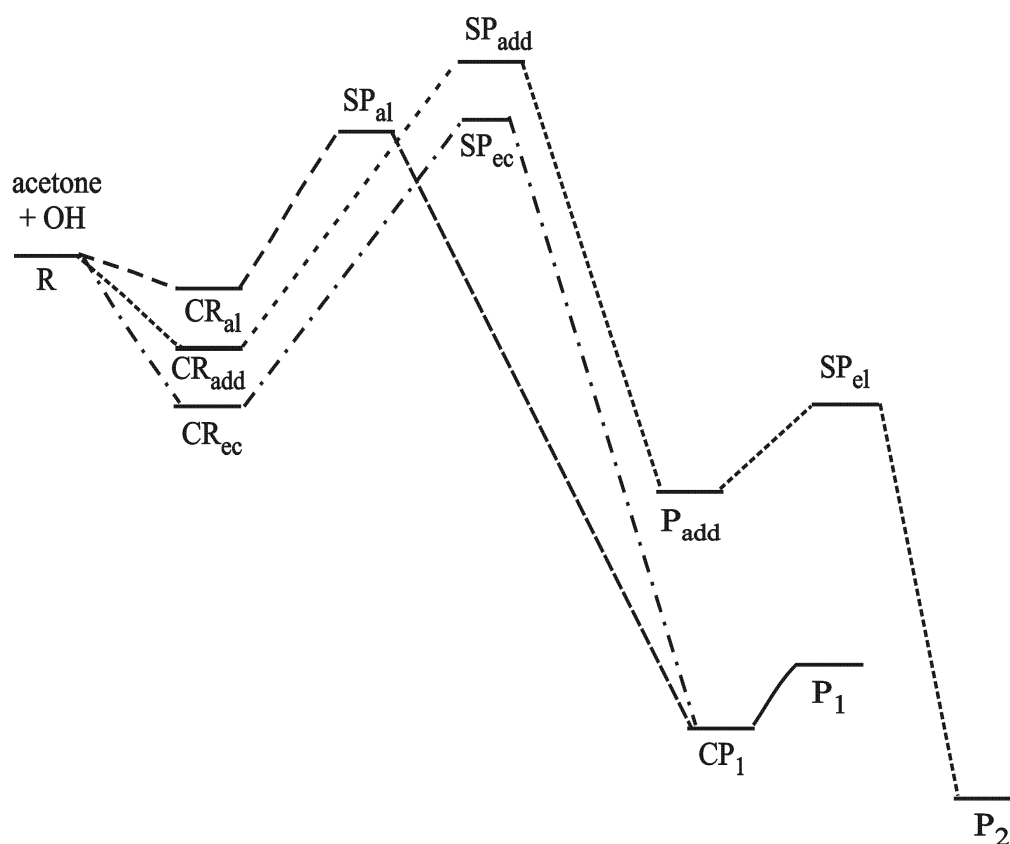
dominaria a temperatures elevades, mentre que la reacció



predominaria a temperatures baixes. A 298 K el quocient  $k_{3b}/k_3$  estimat en diferents treballs experimentals<sup>33,106,107</sup> era 0,5 però el càlcul teòric<sup>107</sup> de les barreres d'energia per a aquestes dues reaccions era incapaç d'explicar aquesta relació.

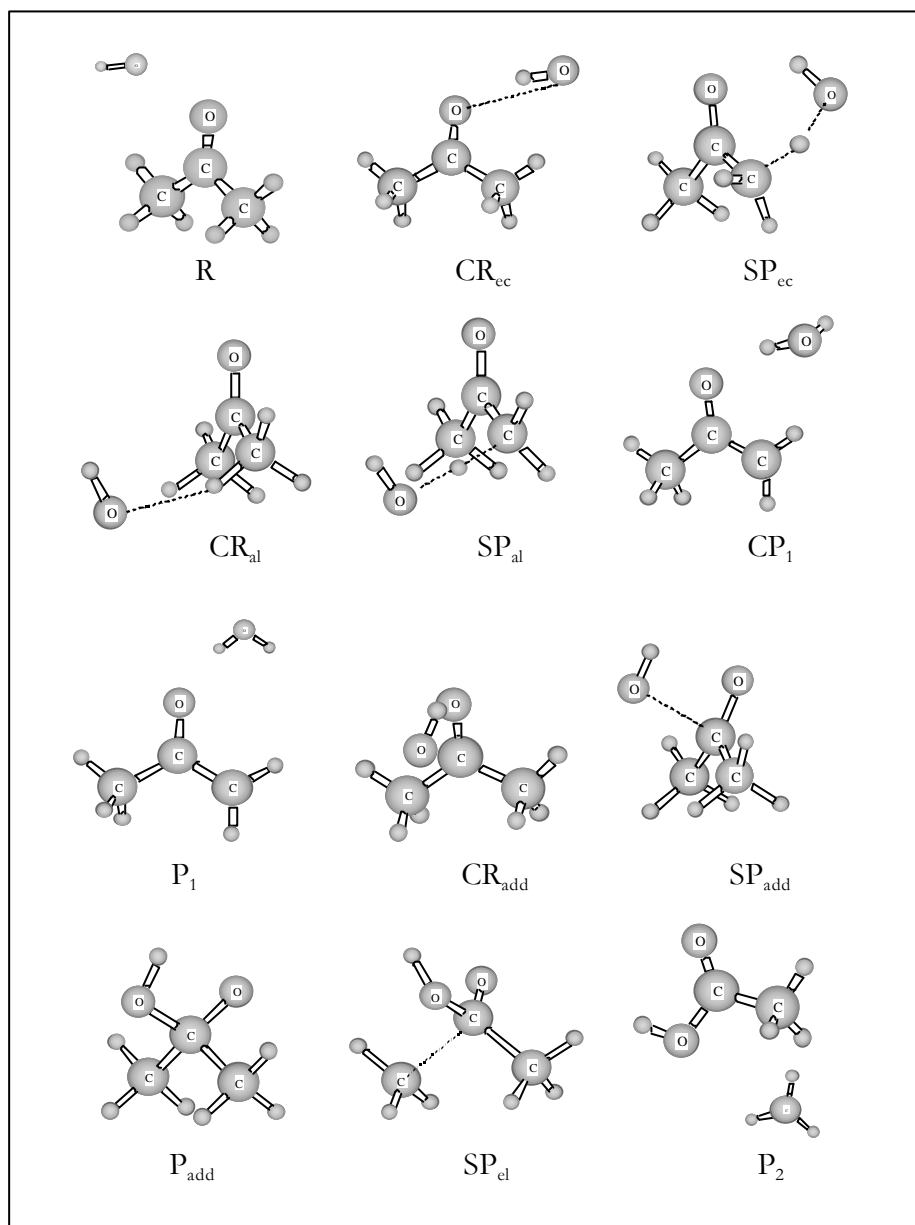
*Mètode de càlcul i Resultats*

Nosaltres hem trobat tres canals competitiu per la reacció de l'acetona amb l'hidroxil. Dos corresponen a la reacció (3a) i un a la reacció (3b): l'abstracció d'un àtom d'hidrogen de l'acetona eclipsat respecte al grup carbonil (canal que designarem com *ec*); l'abstracció d'un àtom d'hidrogen alternat respecte al grup carbonil (*al*); i el mecanisme d'addició-eliminació (*add-el*) en el qual primer el radical hidroxil s'addiciona al carboni del grup carbonil de l'acetona, i després s'elimina un dels grups metil.



**Figura 35.** Esquema orientatiu dels perfils d'energia adiabàtica per als tres canals de reacció competitiu trobats a nivell CBS-RAD(B,B)<sup>105</sup> per a la reacció de l'acetona amb el radical hidroxil.

En la Figura 36 es poden veure els dibuixos de les diferents estructures que intervien en el mecanisme complet.

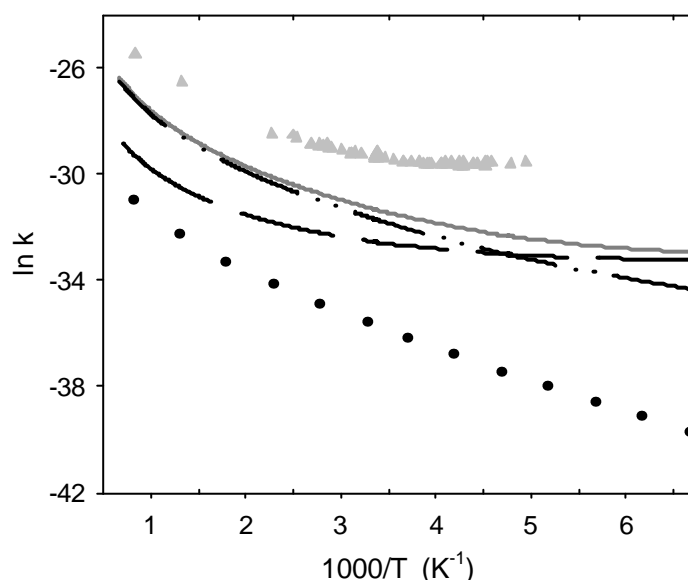


**Figura 36.** Punts estacionaris localitzats per a la reacció de l'acetona amb el radical hidroxil.

Per a cada canal possible hem calculat la constant de velocitat segons la Teoria Canònica Estadística Unificada tal i com ja hem vist en els treballs anteriors (els valors es poden trobar a l'Annex, a les Taules 2-4 d'aquest treball). La constant de velocitat pel procés complet ( $k_3$ ,

Taula 5) s'obté sumant les constants de velocitat dels tres canals competitiu ( $k_{cc}$ ,  $k_{al}$  i  $k_{add-el}$ ).

Tot i tenir barreres d'energia adiabàtica semblants (veure esquema de la Figura 35 d'aquest resum o Taula 1 en l'Annex) les constants de velocitat pels tres canals difereixen considerablement. Com es pot veure en les corbes d'Arrhenius de la figura següent, el canal d'addició-eliminació és molt més lent que les dues abstraccions, especialment a temperatures baixes. Pel que fa a les abstraccions, a temperatures altes (1500 K)  $k_{al}$  és un ordre de magnitud més alta que  $k_{cc}$ , però a mesura que la temperatura disminueix les dues constants de velocitat es van igualant i a temperatures inferiors a 210 K  $k_{cc}$  esdevé més gran.



**Figura 37.** Corbes d'Arrhenius per a les constants de velocitat ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) calculades a nivell CBS-RAD(B,B): reacció (3) (línia sòlida), abstracció d'un hidrogen eclipsat al carbonil (línia discontinua), abstracció d'un hidrogen alternat al carbonil (línies i punts), i addició-eliminació (línia de punts). Els triangles representen les dades experimentals.

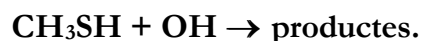
El resultat final és que la via principal de reacció de l'acetona amb el radical hidroxil és l'abstracció d'un àtom d'hidrogen d'un dels grups metil de l'acetona, i el quocient  $k_{3b}/k_3$  a 298 K és només 0,013. Aquest quocient està en desacord amb els valors proposats

experimentalment que hem comentat en la introducció, però confirmen els nous experiments que Peeters i col.laboradors<sup>108</sup> han publicat a principis d'aquest any 2002, a partir dels quals determinen que aquesta relació ha de ser menor de 0,03. Properes publicacions de nous experiments podrien recolzar aquest resultat<sup>36</sup>.

En l'escrit adjuntat a l'Annex s'hi pot trobar una anàlisi que explica les diferències entre les constants de velocitat obtingudes per a cada canal en funció de la seva barrera entàlpica i entròpica i de la contribució de l'efecte túnel a aquestes barreres<sup>41</sup>.

Pel que fa a la curvatura de l'ajust d'Arrhenius, amb els nostres resultats és gran a temperatures baixes però l'energia d'activació no passa a ser negativa. Però cal dir que una barrera d'energia lleugerament menor per a les abstraccions seria suficient per provocar aquest comportament sense necessitat de buscar cap altra reacció competitiva.

#### 4.3.2 Càlcul de les constants de velocitat CVT per a la reacció



##### *Introducció*

Aquest és un sistema semblant a l'anterior però aquí els treballs experimentals<sup>109-118</sup> són més contradictoris i els possibles mecanismes competitiu estan menys ben establerts. En la introducció del text que es troba en l'Annex es fa un resum dels diferents articles que es poden trobar en la bibliografia sobre aquesta reacció.

Els dos mecanismes principals proposats per a la reacció del metanotiol amb el radical hidroxil (4) són:



que seria el canal majoritari i del qual es sospita que pot anar via la formació d'algun complex o adducte, i



com a canal minoritari amb contribució apreciable o nul·la segons quin article de la bibliografia es llegeixi.

El nostre estudi consisteix en explorar la superfície d'energia potencial d'aquest sistema per tal de trobar un possible mecanisme i avaluar les constants de velocitat de cadascun dels canals i de la reacció global. Part de l'estudi experimental<sup>114,115,117,118</sup> que s'ha fet per deduir la contribució i el mecanisme de cada canal consisteix en l'anàlisi d'efectes cinètics isotòpics. Per aquest motiu també hem calculat els efectes cinètics isotòpics que s'obtenen utilitzant OD, CH<sub>3</sub>SD i CD<sub>3</sub>SH com a reactius.

#### *Mètode de Càlcul i Resultats*

Els nostres resultats a nivell MCCM-CCSD(T)-CO-2*m*//MP2/cc-pVDZ<sup>86-90</sup> donen els perfils d'energia adiabàtica mostrats a la Figura 38.

Els dos canals de reacció proposats (*4a* i *4b*) comparteixen un complex d'associació (CR) en el canal d'entrada, que és el resultat d'una doble interacció per pont d'hidrogen entre els dos reactius. Aquest complex pot evolucionar després per donar lloc a l'abstracció de l'hidrogen enllaçat a l'àtom de sofre (H<sub>S</sub>) o a l'abstracció d'un hidrogen del grup metil (H<sub>M</sub>).

La formació del complex CR presenta un màxim d'energia lliure entre 225 i 430 K que col·lapsa amb els perfils de les abstraccions a temperatures superiors. La contribució d'aquesta regió d'associació a la constant de velocitat global de cada canal (veure equació 1 en l'Annex i comentaris adjacents) només és significativa en el cas del canal de l'abstracció de H<sub>S</sub> (*4a*).