

Figura 38. Esquema del perfil d'energia adiabàtica i dels punts estacionaris localitzats per a la reacció del metanotiol amb el radical hidroxil a nivell MCCM-CCSD(T)-CO-2*m*//MP2/cc-pVDZ.

Com es pot veure en la Figura 38 la barrera d'energia adiabàtica per a l'abstracció de H_S és negativa i això es tradueix en unes constants de velocitat molt altes i una energia d'activació negativa a temperatures inferiors a 500 K (Taula 2 en l'Annex i Figura 39). En el cas de l'abstracció de H_M la barrera adiabàtica és baixa però positiva i això fa que aquesta abstracció sigui molt més lenta que la de H_S (només a temperatures altes aquest canal comença a tenir un pes significatiu). Per tant la constant de velocitat global de la reacció del metanotiol amb el radical hidroxil (4) ve determinada quasi exclusivament per la constant de velocitat del canal de l'abstracció de l'hidrogen del sofre (4*a*).

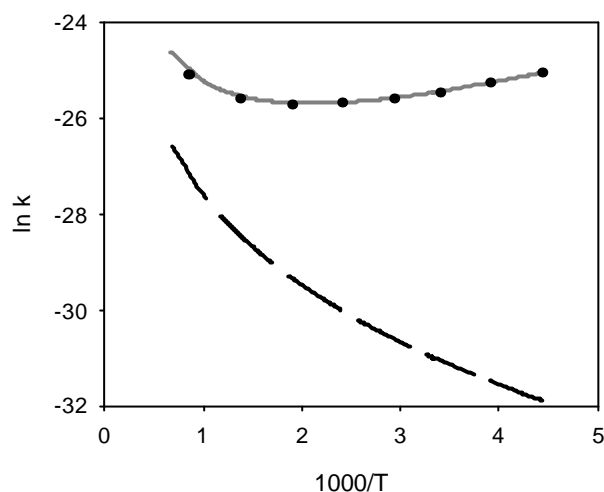


Figura 39. Corbes d'Arrhenius (constants de velocitat en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ i temperatura en K) per a: $\text{CH}_3\text{SH} + \text{OH} \rightarrow \text{CR} \rightarrow \text{P}$ (línia gris); $\text{CH}_3\text{SH} + \text{OH} \rightarrow \text{CR} \rightarrow \text{CH}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ (línia de punts); $\text{CH}_3\text{SH} + \text{OH} \rightarrow \text{CR} \rightarrow \text{CH}_2\text{SH} + \text{H}_2\text{O}$ (línia discontinua).

L'energia d'activació de la reacció global (4) calculada entre 225 i 430 K ($-0,54 \text{ kcal/mol}$) està en acord amb el valor experimental¹¹⁷ de $-0,7 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$, i les constants de velocitat globals són 3 o 4 vegades menors que les dades experimentals de les que disposem (interval 244 – 426 K).

Respecte als efectes cinètics isotòpics (Taulas 3, 4 i 5 de l'Annex) només comentarem el cas de la reacció del $\text{CH}_3\text{SD} + \text{OH}$. Experimentalment no s'ha observat cap KIE per a aquesta reacció i això és el que va fer pensar en l'existència d'un complex o d'un adducte abans de l'abstracció del H_s . Però en els nostres resultats aquest KIE és diferent de 1,00 (1,40 a 300 K) i ve determinat pel canvi en la constant de velocitat de la regió d'abstracció de H_s . En el cas que el màxim d'energia lliure de la regió d'associació dominés el canal (4a), és a dir que fos més alt que el màxim d'energia lliure de la zona d'abstracció de H_s , la substitució d'aquest H_s per deuteri no afectaria la constant de velocitat global perquè el veritable coll d'ampolla de la reacció estaria massa al principi de la reacció per discriminar entre els dos isòtops. Amb els perfils d'energia obtinguts això es produeix entre 100 i 150 K, però no a la temperatura en què experimentalment ha estat observat. Novament, una barrera d'energia lliure lleugerament més baixa ($\approx 1 \text{ kcal/mol}$) per a la zona d'abstracció de H_s seria suficient perquè a 300 K aquest KIE fos 1,0.

4.3.3 Exemple de la influència del tractament de les rotacions internes en les constants de velocitat.

Introducció

Aquest treball va sorgir durant l'estudi de la reacció del metanotiol amb el radical hidroxil (4) i es va anar desenvolupant paral·lelament a aquesta tesi.

En el punt 3.1.2 hem vist que en el cas d'identificar modes normals que en realitat corresponen a rotacions internes del sistema i no a vibracions es pot substituir la seva funció de partició harmònica per una de rotor impedit^{37,38}. L'any 1998 Ayala i Schlegel¹¹⁹ van proposar un procediment per identificar aquestes torsions i en aquest treball l'hem aplicat a l'abstracció de H_s en el canal de reacció (4a) que acabem de veure.

Resultats

En el cas del metanotiol un dels dotze modes normals correspon a una rotació interna: la rotació del grup metil al voltant de l'enllaç C2-S5.

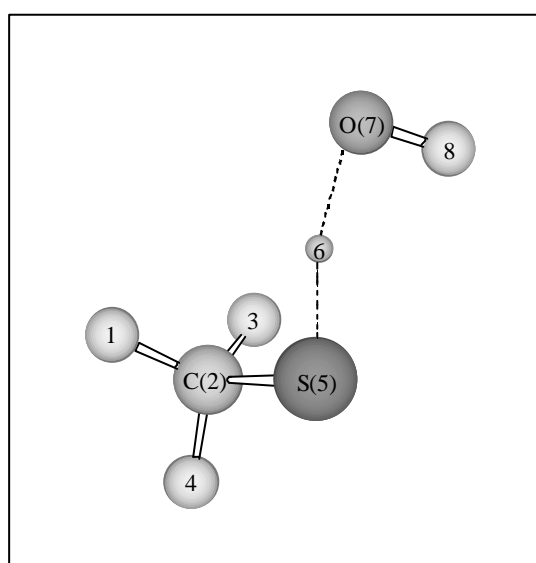


Figura 40. Punt sella de l'abstracció de l'àtom d'hidrogen (H_s) del sofre en la reacció del metanotiol amb el radical hidroxil.

En el punt sella de l'abstracció de H_s són tres els modes normals que hem identificat com a rotors impeditos (veure Figura 40): la rotació del metil al voltant de l'enllaç C2-S5; la rotació de l'hidrogen de l'hidroxi al voltant de l'enllaç O7-H6; i la rotació de l'hidroxi al voltant de l'enllaç S5-H6. Cal dir que en algun cas la barreja i l'acoblament entre diferents moviments és important (veure text en l'Annex per a més detalls).

La substitució de les funcions de partició harmòniques de tots aquests modes (Taula III de l'Annex) per les corresponents funcions de partició de rotor impedit (Taula IV de l'Annex) faria disminuir la constant de velocitat d'aquesta zona d'abstracció en un factor de 0,87 a 200 K, de 0,85 a 300 K i de 0,75 a 1000 K. Per tant, tot i que l'efecte no és menyspreable, és petit comparat amb altres fonts d'error que afecten el càlcul de les constants de velocitat, per exemple els perfils d'energia, especialment a les temperatures on totes aquestes reaccions atmosfèriques tenen lloc. Cal tenir en compte que en aquest cas l'estat de transició presenta diverses rotacions internes, però totes elles tenen associada una freqüència superior a 100 cm^{-1} i una barrera de rotació superior a 0,8 kcal/mol. És d'esperar que l'efecte de l'anharmonicitat sigui major per a rotacions menys impedites (freqüències i barreres de rotació menors que les obtingudes en aquest sistema).

Amb aquest punt acabem el resum global dels resultats obtinguts al llarg d'aquesta tesi. Esperem que tot el contingut de les pàgines anteriors faciliti el seguiment dels treballs complets que hem adjuntat a l'Annex, i que permeti veure'ls i situar-los en una perspectiva més general tant de la Química Teòrica com de la Química Atmosfèrica.