



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio Experimental y Computacional de la Termólisis de Isoprenol en Solución de *m*-xileno

PABLO ANDRÉS RUIZ RÍOS

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Escuela de Química
Medellín, Colombia

2014

Estudio Experimental y Computacional de la Termólisis de Isoprenol en Solución de *m*-xileno

Pablo Andrés Ruiz Ríos

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias - Química

Director:

Sc. Dr. JAIRO QUIJANO TOBÓN

Línea de Investigación:

Fisicoquímica Orgánica y Computacional

Grupo de Investigación:

Fisicoquímica Orgánica

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Escuela de Química
Medellín, Colombia

2014

Dedicatoria:

*Es mi deseo dejar
este espacio
en dedicación a
mi familia:*

*Madre, Padre,
Hermanos.
Pero en especial a
Marien Vanessa.*

“La meta es lo importante no el recorrido, diría la termodinámica; la cinética que es un caminante, no estaría de acuerdo... Yo pondría crédito en ambas”

Agradecimientos

Agradezco,

En primer lugar al director de la tesis: profesor Jairo Quijano, por su orientación y sus enseñanzas.

Al personal del laboratorio de Análisis Instrumental: Profesor Jaír Gaviria, Edilma Zapata, Ádamo Gutiérrez y Melissa Villanueva. Por su colaboración para la obtención de los resultados, mediante los análisis por cromatografía de gases.

A los profesores de la Escuela de Química: Angelina Hormaza, Cristina Valencia, Benjamín Rojano y Daniel Barragán por sus enseñanzas en temas del mundo de la química y de la presentación de proyectos. También a la Directora de la Escuela, profesora Blanca Fabiola Espejo, por su apoyo y comprensión al permitirme el tiempo requerido.

Al profesor Álvaro Lema por su asesoría sobre Estadística y Probabilidad.

Al investigador Rafael Notario del Instituto de Química-Física "Rocasolano" del CSIC en Madrid-España. Por sus apuntes y correcciones.

Finalmente, he de mencionar que esta tesis ha sido apoyada económicamente con los fondos a la investigación proveídos por la Universidad Nacional de Colombia, mediante el proyecto "201010011033- Estudio Computacional y Experimental de la Eliminación de 3-metil-3-buten-1-ol en Solución de *m*-xileno", DIME 2012.

Resumen

Se llevó a cabo un estudio cinético de la reacción de descomposición térmica de unos β -hidroxialquenos: el 3-buten-1-ol a 553.2, 573.2 y 593.2 K y el isoprenol a cinco temperaturas diferentes en el rango de 513.2 – 563.2 K, ambas reacciones en solución de *m*-xileno. Un análisis mediante cromatografía gaseosa permitió observar la desaparición de los reactantes en el medio de reacción e identificar los compuestos: propeno y formadehído como los productos de descomposición térmica del 3-buten-1-ol e isobuteno y formaldehído como los productos para la reacción de descomposición del isoprenol. Adicional a ello se realizó un estudio computacional mediante métodos de perturbación y de la teoría del funcional de la densidad. La implementación de técnicas computacionales permitió un análisis detallado respecto a los cambios geométricos y de energía durante el transcurso de la reacción. Se encontró que las reacciones estudiadas se ajustan a una cinética de primer orden y presentan una dependencia del tipo Arrhenius de la constante de velocidad con la temperatura. La evidencia experimental y computacional permite proponer para los β -hidroxialquenos estudiados, un mecanismo de reacción de una etapa, ligeramente asincrónico, que procede a través de un estado de transición cíclico de seis miembros.

Palabras clave: 3-buten-1-ol, β -hidroxialqueno, cinética química, descomposición térmica, funcional de la densidad, isoprenol, mecanismo de reacción.

Abstract

It was conducted a kinetic study of the reaction of thermal decomposition of some β -hydroxy alkenes: 3-buten-1-ol at 553.2, 573.2 and 593.2 K and isoprenol at five different temperatures in the range of 513.2 - 563.2 K, both reactions in *m*-xylene solution. An analysis by gas chromatography allowed to observe the disappearance of the reactants in the reaction medium and to identify the compounds: propene and formaldehyde as thermal decomposition products of the 3-buten- 1-ol and isobutene and formaldehyde as the product to the reaction of isoprenol decomposition. In addition a computational study was carried out by methods of perturbation and density functional theory. Computational techniques implementation allowed a detailed analysis regarding geometric and energy changes during the course of the reaction. It is found that the reactions studied fit a first-order kinetics and exhibit an Arrhenius type dependence of the rate constant with temperature. Experimental and computational evidence allowed us to propose a reaction mechanism of a one-step, slightly asynchronous, which proceeds through a six-membered cyclic transition state for β -hydroxy alkenes studied.

Keywords: 3-buten-1-ol, β -hydroxy alkenes, chemical kinetic, thermal decomposition, density functional, isoprenol, reaction mechanism.

Contenido

<u>RESUMEN</u>	<u>IX</u>
<u>ABSTRACT</u>	<u>X</u>
<u>LISTA DE FIGURAS</u>	<u>XIII</u>
<u>LISTA DE TABLAS</u>	<u>XV</u>
<u>LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS</u>	<u>XVII</u>
<u>INTRODUCCIÓN</u>	<u>1</u>
<u>ESTADO DEL ARTE</u>	<u>5</u>
<u>PROCEDIMIENTO</u>	<u>7</u>
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	7
DETALLES COMPUTACIONALES	8
<u>1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS: MECANISMO DE REACCIÓN</u>	<u>11</u>
1.1 INTRODUCCIÓN	11
1.2 MÉTODO CINÉTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE MECANISMOS DE REACCIÓN	11
1.2.1 MECANISMO DE REACCIÓN	11
1.2.2 TIPOS DE MECANISMOS	12
1.3 CINÉTICA QUÍMICA	13
1.3.1 VELOCIDAD DE REACCIÓN	13
1.3.2 CONSTANTE DE VELOCIDAD, ORDEN DE REACCIÓN Y MOLECULARIDAD	13
1.3.3 FORMAS INTEGRADAS DE ALGUNAS EXPRESIONES DE VELOCIDAD	14
1.3.4 CORRELACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS CON LA CONCENTRACIÓN	15
1.4 CONCEPTOS TERMODINÁMICOS	17
1.5 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD (K)	19

<u>2</u>	<u>CÁLCULOS EN QUÍMICA COMPUTACIONAL</u>	<u>21</u>
2.1	INTRODUCCIÓN	21
2.2	TEORÍA DE PERTURBACIONES DE MØLLER – PLESSET	22
2.3	TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	22
2.4	DESCRIPCIÓN DE LAS MOLÉCULAS EN SOLUCIÓN POR MODELOS CONTINUOS DE SOLVATACIÓN	25
2.5	SINCRONICIDAD DE LA REACCIÓN	26
2.6	FUNCIÓN DE LOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA	26
<u>3</u>	<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	<u>29</u>
3.1	RESULTADOS EXPERIMENTALES	29
3.1.1	MECANISMO PROPUESTO	29
3.1.2	CINÉTICA DE LA REACCIÓN	31
3.2	RESULTADOS COMPUTACIONALES	36
3.2.1	ESTUDIO DEL MECANISMO REPRESENTADO EN LA FIGURA 3-1	36
3.2.2	ANÁLISIS DE POBLACIÓN Y SINCRONICIDAD	43
3.2.3	FUNCIÓN DE LOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA	45
<u>4</u>	<u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u>	<u>51</u>
4.1	CONCLUSIONES	51
4.2	RECOMENDACIONES	51
<u>A.</u>	<u>ANEXO: COORDENADAS CARTESIANAS</u>	<u>53</u>
<u>B.</u>	<u>ANEXO: EJEMPLO DE RESULTADOS OBTENIDOS DEL PAQUETE COMPUTACIONAL GAUSSIAN 09</u>	<u>57</u>
<u>C.</u>	<u>ANEXO: MECANISMO DE REACCIÓN ALTERNATIVO PARA LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE ISOPRENOL.</u>	<u>59</u>
<u>D.</u>	<u>ANEXO: RESULTADOS DEL ANÁLISIS CONFORMACIONAL PARA ISOPRENOL.</u>	<u>61</u>
<u>E.</u>	<u>ANEXO: RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA ELF PARA LA MOLÉCULA DE ISOPRENOL</u>	<u>63</u>
<u>F.</u>	<u>ANEXO: DIVULGACIÓN DE LOS RESULTADOS</u>	<u>71</u>
	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>73</u>

Lista de Figuras

Figura 0-1: Mecanismo de la descomposición térmica de β -hidroxialquenos. -----	6
Figura 1-1: Estructura general de la disposición conformacional de β -hidroxicompuestos en las reacciones de termólisis. GF corresponde a un grupo funcional, H es el hidrógeno que migra. --	12
Figura 1-2: Perfil energético de reacción -----	18
Figura 1-3: Superficie de energía potencial (SEP) -----	18
Figura 3-1: Mecanismos propuestos para la descomposición térmica de isoprenol (a) y de 3-buten-1-ol (b) -----	29
Figura 3-2: Cromatograma de los compuestos individuales-----	30
Figura 3-3: Superposición de cromatogramas de desaparición de isoprenol a 550.2 K-----	32
Figura 3-4: Cinética de primer orden para la descomposición térmica de isoprenol a 550.2 K-----	33
Figura 3-5: Gráfica de Arrhenius para la descomposición térmica de isoprenol y 3-buten-1-ol en solución de m-xileno en el rango de temperaturas estudiado. -----	35
Figura 3-6: Gráfica de Eyring para la descomposición térmica de isoprenol y 3-buten-1-ol en solución de m-xileno en el rango de temperaturas estudiado. -----	35
Figura 3-7: Representación de las estructuras optimizadas a M05-2X/6-31+G(d,p) de reactantes y productos para la reacción de descomposición térmica de isoprenol y a nivel MP2/6-31+G(d) para la reacción de descomposición del 3-buten-1-ol. Se indican los valores de las distancias de enlace en unidades (Å) -----	37
Figura 3-8: Estructuras optimizada a nivel M05-2X /6-31+G(d,p) y MP2/6-31+G(d) para el estado de transición del mecanismo propuesto en la Figura 3-1, para las reacciones del isoprenol y del 3-buten-1-ol, respectivamente. Se indican los valores de distancias de enlace en unidades (Å) -----	38
Figura 3-9: Representación de la coordenada intrínseca de reacción y su gradiente para la descomposición térmica de isoprenol en solución de m-xileno calculado a nivel M05-2X/6-31+G(d,p) -----	39
Figura 3-10: Representación de la distancia interatómica del C1 y O5 (según la numeración de la Figura 3-1) en el proceso de reacción de descomposición térmica de isoprenol, calculado a nivel de teoría M05-2X/6-31+G(d,p) y en solución de m-xileno. -----	39
Figura 3-11: Perfil de energía libre a 573.2 K evaluado a nivel M05-2X/6-31+G(d,p) para la descomposición térmica del isoprenol. -----	43
Figura 3-12: Función de localización electrónica aplicada al isoprenol, con isosuperficie de 0,84 calculada mediante el programa computacional TopMod. -----	46
Figura 3-13: Representación de los basines asociados al progreso de la reacción de descomposición térmica del isoprenol. Calculados en el paquete computacional TopMod. -----	49

Lista de Tablas

Tabla 3-1: <i>Tiempo de retención compuestos individuales.....</i>	31
Tabla 3-2: <i>Variación de la propiedad física λ para la reacción de termólisis de isoprenol a 550.2 K en función del tiempo, donde λt es la relación de áreas entre el isoprenol y el benceno en el tiempo t de reacción, λ_0 en el momento inicial de la reacción y λ_∞ en el momento final de la reacción.....</i>	33
Tabla 3-3: <i>Constantes de velocidad experimentales para la descomposición térmica de isoprenol en solución de m-xileno a cinco temperaturas.....</i>	34
Tabla 3-4: <i>Constantes de velocidad experimentales para la descomposición térmica de 3-buten-1-ol en solución de m-xileno a tres temperaturas.</i>	34
Tabla 3-5: <i>Parámetros cinéticos y de activación de las reacciones de descomposición de isoprenol y 3-buten-1-ol en solución de m-xileno para el rango de temperaturas estudiado: 513.2 – 563.2 K para isoprenol y 553.2 – 593.2 K para 3-buten-1-ol.....</i>	36
Tabla 3-6: <i>Energías electrónicas (Eelec), energías vibracional del punto cero (ZPE), correcciones térmicas a la entalpía (TCH) en Hartrees y entropías (S) en cal•mol⁻¹•K⁻¹ para reactantes, estados de transición y productos involucrados en las reacciones de descomposición térmica del isoprenol y 3-buten-1-ol, calculados a nivel M05-2X/6-31+G(d,p) para los compuestos (R1, ET1, P11 y P12) y a MP2/6-31G(d) para los compuestos (R2, ET2, P21, P22)</i>	40
Tabla 3-7: <i>Constantes de velocidad y parámetros de activación calculados a M05-2X/6-31+G(d,p) para la descomposición térmica de isoprenol en disolución de m-xileno</i>	41
Tabla 3-8: <i>Constantes de velocidad y parámetros de activación calculados a MP2/6-31+G(d) para la descomposición térmica de 3-buten-1-ol en disolución de m-xileno.....</i>	41
Tabla 3-9: <i>Constantes de velocidad en fase gaseosa y en solución de m-xileno para la descomposición térmica de isoprenol en función de la temperatura, calculadas a nivel M052X/6-31+G(d,p).....</i>	42
Tabla 3-10: <i>Energías libre de activación y constantes de velocidad para la reacción de descomposición del 3-buten-1-ol sustituido en posición 3 (según la nomenclatura IUPAC), en solución de m-xileno, calculado a nivel de teoría M052X/6-31+G(d,p) a 537.2 K.....</i>	42
Tabla 3-11: <i>Índices de enlace de Wiberg (β_i), de Reactante (R), Estado de transición (ET) y Productos (P). Los valores subrayados corresponden al seguimiento de la reacción del isoprenol, los demás corresponden al seguimiento de la reacción del 3-buten-1-ol.....</i>	44
Tabla 3-12: <i>Cargas NBO para los átomos involucrados en las reacciones de descomposición térmica del isoprenol (R1) y 3-buten-1-ol (R2), calculadas a nivel de teoría M05-2X /6-31+G(d,p) y MP2/6-31+G(d) respectivamente.....</i>	45
Tabla 3-13: <i>Población de los basines de la molécula de isoprenol para reactivo, ET y productos, pop es la población de electrones, λ es la fluctuación relativa.</i>	48

Lista de Símbolos y Abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
% EV	Porcentaje de evolución	-----	Ec. 2.13
\bar{V}_{ee}	Energía de repulsión electrón-electrón	Unidades atómicas	Ec. 2.3
\bar{V}_{ne}	Energía potencial núcleo-electrón	Unidades atómicas	Ec. 2.3
E_0	Energía electrónica	Unidades atómicas	Ec. 2.2
E_{xc}	Energía de intercambio y correlación	Unidades atómicas	Ver sección 2.3
\bar{T}	Energía cinética	Unidades atómicas	Ec. 2.3
A	Factor de frecuencia	s ⁻¹	Ec. 1.35
A	Asincronicidad de la reacción	-----	Ec. 2.15
a, b, d, z	Concentraciones iniciales de las sustancias (a, b, d, z)	mol/L	Ec. 1.12-115
A, B, D, Z	Componentes de la reacción	-----	Ec. 1.11
C	Concentración	mol/L	Ec. 1.5
C	Átomo de carbono	-----	Tabla 3-11
C_0	Concentración inicial	mol/L	Ec. 1.5
C_B	Concentración de la sustancia B	mol/L	Ec. 1.3
Cl	Cloro	-----	Página 5
D	Exceso de densidad de energía cinética	-----	Ec. 2.17
D_h	Densidad de energía cinética sistema de referencia	-----	Ec. 2.17
E	Energía	kJ/mol	Anexo D
E_a	Energía de activación.	KJ / mol	Ec. 1.35
G	Energía libre de Gibbs	kJ/mol	Ec. 1.32
h	Constante de Planck	J·s	Ec. 1.33
H	Átomo de hidrógeno	-----	Tabla 3-11
H	Entalpía	kJ/mol	Ec. 1.32
H	Hamiltoniano	-----	Ec. 2.11
H_0	Hamiltoniano en el vacío	-----	Ec. 2.11
k	Constante de velocidad	s ⁻¹ (para orden 1)	Ec. 1.3
k	Constante de proporcionalidad	-----	Ec. 1.19
k_B	Constante de Boltzmann	J·K ⁻¹	Ec. 1.33
n	Orden global de la reacción	-----	Ec. 1.4

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
n	Número de enlaces involucrados en la reacción	-----	Ec. 2.14
N	Número de electrones	-----	Ec. 2.16
N_{at}	Número de átomos del sistema	-----	Ver sección 2.3
NO_3	Ion radical	-----	Página 5
O	Átomo de oxígeno	-----	Tabla 3-11
O_3	Ion radical	-----	Página 5
OH	Ion radical	-----	Página 5
R	Constante universal de los gases	J/(mol·K)	Ec. 1.33
R^2	Coefficiente de determinación	-----	Figura 3.5
S	Entropía	J/(mol·K)	Ec. 1.32
S_y	Sincronicidad de la reacción	-----	Ec. 2.15
t	Tiempo	s	Ec. 1.5
T	Temperatura	K	Ec. 1.32
$T_{promedio}$	Temperatura promedio	K	Ec. 3.1
t_R	Tiempo de retención	s	Tabla 3-1
V	Volumen	L	Ec. 1.9
V_{MS}	Potencial electrostático	-----	Ec. 2.10
x	Grado de reacción en términos de concentración	mol/L	Ec. 1.9

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
B_i	Índices de enlace de wiberg	-----	Ec. 2.12
n_B	Cantidad de sustancia B	mol	Ec. 1.1
v_B	Velocidad de reacción independiente del volumen	mol/(L·s)	Ec. 1.2
λ_∞	Valor de la propiedad física al final de la reacción	-----	Ec. 1.22
ν_B	Número estequiométrico de B	-----	Ec. 1.1
ξ	Tasa temporal de incremento del grado de la reacción	mol/s	Ec. 1.1
$\sigma_{\Delta H}$	Desviación estándar para la entalpía	kJ/mol	Ec. 3.1
$\sigma_{\Delta S}$	Desviación estándar para la entropía	J/(mol·K)	Ec. 3.1
λ	Fluctuación relativa	-----	Ec. 2.16
λ, λ_t	Valor de la propiedad física en cualquier momento de la reacción	-----	Ec. 1.18
λ_M	Contribución del medio de reacción a la propiedad medida	-----	Ec. 1.18
ρ_0	Densidad electrónica en el estado basal	Unidades atómicas	Ec. 2.2
σ^2	Dispersión	-----	Ec. 2.16
σ^e	Contribución de los electrones a la densidad de carga	-----	Ec. 2.10
σ^N	Contribución del núcleo a la densidad de carga	-----	Ec. 2.10
Ω	Basin	-----	Ec. 2.18

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
δB_{av}	Grado de avance del estado de transición	-----	Ec. 2.14
δB_i	Variación relativa del índice de enlace en el estado de transición	-----	Ec. 2.12
ξ	Grado de una reacción	mol	Ec. 1.1

Subíndices

Subíndice	Término
<i>a, b, d, z</i>	Sustancias <i>a, b, d</i> , y <i>z</i> involucradas en la reacción
<i>at</i>	Átomo
<i>av</i>	Valor promedio
<i>ee</i>	Electrón-electrón
<i>h</i>	Gas homogéneo
<i>ne</i>	Núcleo – electrón
<i>0</i>	Propiedad en el vacío
<i>s</i>	Sistema de referencia
<i>svte</i>	Solvente
<i>xc</i>	Intercambio y correlación

Superíndices

Superíndice	Término
a,b,d	Orden de la reacción en cada componente
ET	Estado de transición
e	Electrones
KS	Orbitales de Konh – Sham
P	Productos
R	Reactivo
N	Núcleos

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>ATBE</i>	Alquil Terbutil Éter
<i>BVOCs</i>	Biogenic volatile organic compounds
<i>DFT</i>	Teoría del funcional de la densidad
<i>DPA</i>	Ácido 3,3-dimetil-4-pentenoico
<i>DXP</i>	Deoxi-D-xilulosa-5-fosfato
<i>Eelec</i>	Energías electrónicas
<i>ELF</i>	Electron localization function
<i>Freq</i>	Frecuencias
<i>GC</i>	Cromatografía de gases
<i>GGA</i>	Aproximaciones de gradiente generalizado
<i>GTO</i>	Orbital tipo gaussiano
<i>HF</i>	Métodos Hartree-Fock

Abreviatura	Término
<i>IEFPCM</i>	Método de solución por elementos de contorno “ <i>integral equation formalism</i> ” del modelo continuo polarizable
<i>IRC</i>	Coordenada intrínseca de reacción
<i>LDA</i>	Aproximación local de la densidad
<i>LSDA</i>	Aproximación local de la densidad de espín
<i>MP2</i>	Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset
<i>NBO</i>	Natural bond orbital
<i>Opt</i>	Optimización
<i>PID</i>	Proportional-integral-derivative
<i>PCM</i>	Modelo continuo polarizable
<i>RMS</i>	Root mean square
<i>SEP</i>	Superficie de energía potencial
<i>STO</i>	Orbital tipo Slater
<i>TCH</i>	Corrección térmica a la entalpía
<i>U.V</i>	Ultra Violeta
<i>ZPE</i>	Energía vibracional del punto cero

Introducción

El isoprenol (3-metil-3-buten-1-ol) es un alcohol hemiterpeno con aplicaciones importantes a nivel industrial, por ejemplo, mediante reacción de isomerización se obtiene el 3-metil-2-buten-1-ol el cual es muy usado para la industria de perfumes. El isoprenol también se usa para obtener compuestos carbonilos como el 3-metil-2-buten-1-al, como intermedio en la producción del ácido 3,3-dimetil-4-pentenoico (DPA), el cual es un precursor de insecticidas [1] y en otras aplicaciones como intermedio dentro de la industria farmacéutica, agroquímica y de química fina.

Existen dos características de interés por las cuales hemos estudiado la reacción de descomposición térmica del isoprenol. En primer lugar, el isoprenol se produce en la naturaleza mediante procesos de biogénesis, por ejemplo se ha aislado de especies de la vid como la *Vitis vinífera* cv. [2] y se ha encontrado como el alcohol predominante en la fracción aromática de acerola (*Malphigia glabra*). [3] El isoprenol junto con otros alcoholes insaturados son emitidos a la atmósfera desde un amplio número de fuentes biogénicas, por ejemplo emisiones de 3-metil-3-buten-1-ol han sido observadas a partir de algunas variedades de pinos y otros tipos de vegetación. [4]

De otro lado, el isoprenol pertenece a la familia de las β -hidroxiolefinas, cuyos estudios de termólisis han permitido obtener la siguiente reacción general como mecanismo sugerido, mediante el cual procede la descomposición térmica, en la cual hay formación de olefinas y aldehídos o cetonas:



Para el caso del isoprenol se esperaba que reaccionara a altas temperaturas para formar isobuteno y formaldehído.

Del lado de los procesos biotecnológicos, recientemente se ha descrito un método para producir isoprenol por biogénesis usando mevalonato como sustrato, inicialmente se forma un intermedio que posteriormente se transforma en isoprenol mediante un paso de descarboxilación por medio de enzimas. [5] Investigadores del *Lawrence Berkeley National Laboratory*, mencionaron dos rutas distintas para la biosíntesis de precursores isoprenoides. La ruta de la deoxi-D-xilulosa-5-fosfato (DXP) de bacterias, y la ruta del mevalonato de hongos y animales. Los investigadores desarrollaron un sistema de producción heterólogo con *Escherichia coli* que expresó la ruta de mevalonato de *Saccharomyces cerevisiae* y produjo altos niveles de mevalonato, el cual fue subsecuentemente convertido a isoprenol. A través de ese proceso los investigadores mencionados defienden la factibilidad de obtención a gran

escala de productos naturales isoprenoides, debido a la sobreproducción de sus precursores a partir de *E. coli* [6].

Las características mencionadas del isoprenol, como isoprenoide y como β -hidroxialqueno, lo ubican en medio de dos procesos que podrían convertirse en una alternativa de suministro de compuestos por el acople de procesos biotecnológicos de obtención de isoprenol con procesos químicos de producción de formaldehído e isobuteno, ambos compuestos de amplio uso como productos finales o como intermedios en síntesis química.

El formaldehído es un compuesto importante que se utiliza como desinfectante, conservante y como insumo en la industria textil, también es un intermedio valioso para la industria química en la producción de resinas que se utilizan en moldeo o en adhesivos, así como para la producción de fertilizantes. Por su parte, el isobuteno presenta innumerables aplicaciones en la industria, siendo un valioso intermedio químico, principalmente para la producción de polímeros, es especialmente utilizado en la síntesis del isopreno que constituye la unidad básica del poliisopreno, de alta demanda en la industria como sustituto del caucho natural. Además el isobuteno es el principal precursor de los compuestos denominados alquil terbutil éter (ATBE), luego de ser sometido a un proceso simultáneo de dimerización y eterificación. Los ATBE son aditivos de la gasolina que permiten reformularla, de manera que se obtenga una combustión más completa y se disminuyan las emisiones de sulfuros, olefinas ligeras y compuestos volátiles y aromáticos que generan un impacto negativo al medio ambiente. [7]

El desarrollo de este trabajo estuvo motivado por el aprovechamiento de la experiencia del grupo de investigación Fisicoquímica Orgánica en el estudio de las reacciones de descomposición térmica de β -hidroxialquenos, por el potencial de obtención de isoprenol por procesos biotecnológicos y por la importancia de los productos obtenidos. El estudio sobre la reacción de descomposición térmica de isoprenol buscaba profundizar en el mecanismo por el cual se lleva a cabo la reacción y las condiciones de la misma, concretamente la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura y sus parámetros cinéticos y termodinámicos.

Las hipótesis que se plantearon para el desarrollo de este trabajo de investigación iniciaron con la postulación de que los β -hidroxialquenos estudiados descomponían a altas temperaturas, alrededor de los 300°C. Que el mecanismo por el cual ocurría la reacción de descomposición térmica procedía en una sola etapa, a través de un estado de transición cíclico. Que la cinética de la reacción era de primer orden y la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura era del tipo Arrhenius. También se postuló que grupos sustituyentes en posición 3 del 3-buten-1-ol afectaban la velocidad de la reacción.

El objetivo general de esta tesis se centró en establecer el mecanismo y determinar los parámetros de activación de la reacción de eliminación del isoprenol.

Los objetivos específicos fueron: *i*) Plantear y discutir los posibles mecanismos de la reacción de termólisis. *ii*) Llevar a cabo la cinética de la reacción a diferentes temperaturas y determinar los parámetros experimentales *iii*) Modelar computacionalmente la reacción en estudio, y determinar sus parámetros cinéticos y termodinámicos.

Esta tesis muestra el estudio realizado sobre la reacción de descomposición térmica del isoprenol y el 3-buten-1-ol a través de metodologías experimentales por medio del seguimiento cinético de la reacción a diferentes temperaturas y midiendo la desaparición de los reactivos por cromatografía de gases. Se complementó con metodologías

computacionales, mediante teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) y teoría de perturbación (MP2) las cuales permitieron profundizar en el mecanismo y en la cinética de las reacciones bajo estudio. A la vez que se presenta evidencia que respalda el mecanismo de reacción postulado, se dan detalles estructurales de los compuestos involucrados en la reacción, y se tabulan los parámetros cinéticos y termodinámicos de las reacciones.

Estado del Arte

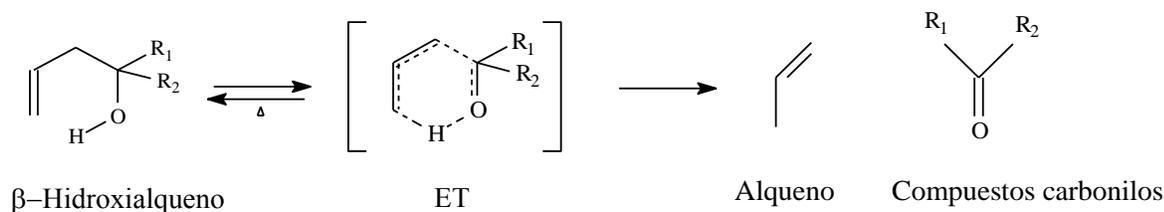
El isoprenol forma parte de los BVOCs (biogenic volatile organic compounds) los cuales son emitidos a la atmósfera por diferentes fuentes naturales. Existen diferentes estudios cinéticos de la reacción de isoprenol con especies químicas tales como átomos de Cl, OH, O₃, y NO₃ debido a que en la atmósfera constantemente ocurren este tipo de reacciones.

Cometto y colaboradores [8] estudiaron el mecanismo de la degradación de isoprenol con especies OH mediante técnicas que incluyeron el uso de cámaras de simulación de las condiciones atmosféricas y técnicas de fotólisis con láser, como principales resultados obtuvieron las expresiones de Arrhenius y no encontraron dependencia con la presión, los investigadores expresaron que la reacción ocurre por el mecanismo de adición electrofílica del OH sobre el doble enlace.

Wang y colaboradores [4] estudiaron la reacción de isoprenol con átomos de cloro, concluyeron que las reacciones de isoprenol con el Cl son rápidas, pero debido a la baja concentración de Cl en la atmósfera no es la reacción que predomina en la degradación de isoprenol, aunque se vuelve importante en áreas con altas concentraciones de Cl. Trabajos similares acerca de la reacción de isoprenol con átomos de Cl fueron llevados a cabo por Rodríguez y sus colaboradores [9] quienes estudiaron la reacción en el rango de 298 a 333 K e identificaron por cromatografía de gases el 3-metil-3-butenal, metacroleína y cloroacetona como los productos de la degradación de isoprenol. Adicionalmente llevaron a cabo un estudio teórico con el fin de obtener mayor información sobre el mecanismo de reacción, encontrando que la adición del átomo de Cl sobre el doble enlace es energéticamente favorecida respecto a una ruta de reacción que implique la abstracción de un átomo de hidrógeno.

Otra importante reacción sobre el isoprenol es su combinación con aldehídos en las reacciones de condensación de Prins. More y colaboradores [10] reportaron la reacción de ciclación de Prins para el isoprenol a través del catalizador Amberlyst-15, bajo condiciones medias de reacción y sin uso de disolventes, para producir dihidropiranos y 4-hidroxitetrahidropiranos.

De otro lado el estudio de los mecanismos de reacción de la descomposición térmica de la familia de los β -hidroxicompuestos ha venido siendo abordado desde los años 1960. Arnold y Smolinsky (1959, 1960) [11], [12] propusieron un estado de transición cíclico de 6 miembros (ver Figura 0-1) basados en un estudio de la termólisis del 3-etil-6-fenil-hex-5-en-1-ol, en fase gaseosa.

Figura 0-1: Mecanismo de la descomposición térmica de β -hidroxialquenos.

Smith y Yates (1965) [13] realizaron estudios cinéticos con una β -hidroxicetona donde encontraron que la reacción fue homogénea, de primer orden y con cambio de entropía de activación negativo. Los mismos investigadores estudiaron la pirólisis en fase gaseosa de un β -hidroxialqueno, [14] encontraron que la reacción se ajustó a una ley de primer orden y que a partir de los datos obtenidos, la ecuación de Arrhenius se podía escribir como:

$$\ln k (s^{-1}) = 25.61 - 20547 \cdot T^{-1} (kJ \cdot mol^{-1}) \quad (1)$$

Posteriormente Yates y Quijano (1969) [15] llevaron a cabo un estudio experimental con β -hidroxicetonas en solución de xileno donde concluyeron que la reacción fue unimolecular e involucraba un estado de transición cíclico.

Zapata y colaboradores [16] realizaron el estudio cinético experimental de la descomposición térmica de β -hidroxiésteres en solución de *m*-xileno. Los resultados sugirieron que la reacción es de primer orden, homogénea y unimolecular, también determinaron que las constantes de velocidad aumentaron significativamente a partir de los compuestos primarios, secundarios y terciarios, respectivamente.

Quijano y colaboradores (2002) [17] estudiaron computacionalmente la reacción de termólisis de β -hidroxiolefinas en fase gaseosa mediante métodos de DFT y MP2, los resultados obtenidos les permitió concluir que los alcoholes terciarios se descomponen más rápidamente que los secundarios y los primarios.

Chamorro y colaboradores (2003) [18] estudiaron teóricamente la termólisis de β -hidroxinitrilos en fase gaseosa a nivel de teoría MP2/6-31G(d). Con base en los resultados de energía y de datos estructurales concluyeron que se favorecía la descomposición a través de un estado cíclico de seis miembros de manera similar a la sugerida para β -hidroxicetonas, β -hidroxalquenos y β -hidroxialquinos.

Estudios similares han sugerido que los mecanismos de reacción para los β -hidroxicompuestos proceden a través de un estado de transición cíclico de seis miembros. Castillo y Boyd (2006) [19] obtuvieron resultados que indicaron que la termólisis de los β -hidroxialdehídos es más lenta que la termólisis de compuestos similares pertenecientes a las β -hidroxicetonas.

Procedimiento

Procedimiento experimental

Para el desarrollo de este trabajo se realizaron ensayos experimentales preliminares con el fin de verificar que el método propuesto era adecuado para el seguimiento de la reacción y para definir la metodología. Se pudo verificar que hubo una buena separación de los componentes involucrados en la reacción, sin superposiciones de picos.

Se realizaron varios ensayos en los que se variaron los intervalos de tiempo de la remoción de las muestras en el reactor, la temperatura de reacción, así como el volumen de la solución cinética. El objetivo era encontrar unas condiciones en las que la velocidad de reacción no fuera muy alta ni demasiado baja, de manera que permitieran estudiarla adecuadamente.

Seguimiento cinético

A continuación se describe el procedimiento realizado para el estudio cinético del compuesto isoprenol. El mismo procedimiento se utilizó para el estudio del 3-buten-1-ol.

Para cada seguimiento cinético realizado se preparó 1 mL de solución la cual estuvo compuesto por 10 μL de 3-metil-3-buten-1-ol (Aldrich, 99%), 10 μL de benceno y 980 μL de *m*-xileno. Los volúmenes fueron medidos con micropipeta HTL Labmate, (volumen variable de 2 - 20 μL , inexactitud +/- 3.0/+/- 0.8 %). La reacción de termólisis se llevó a cabo en ampollas de vidrio, de 2-mm d.i. y 50 mm de longitud, éstas se sellaron por medio del calor generado en la combustión de acetileno.

Se tomaron 50 μL de la solución cinética, los cuales fueron introducidos en cada ampolla de vidrio, se hizo mediante dos inyecciones de 25 μL de la solución utilizando una microjeringa Gastight serie 1700 (exactitud de $\pm 1\%$ volumen nominal). El benceno actúa como inhibidor de radicales libres y como estándar interno para el análisis de las muestras mediante cromatografía de gases.

Se utilizó un minireactor compuesto por un bloque cilíndrico de aluminio de 60 mm de longitud y 60 mm de diámetro, aislado con material refractario. El bloque presenta 20 perforaciones de 4 mm de diámetro cada una, en la cual se introducen las ampollas con la solución cinética, está equipado con una resistencia en espiral y su temperatura es controlada a ± 0.2 °C por medio de un controlador de temperatura Barber-Colman PID (proportional-integral-derivative). La temperatura experimental se midió con una termocupla de cromo-aluminio.

La reacción se llevó a cabo a cinco temperaturas diferentes (240, 252, 264, 277 y 290) °C para el isoprenol y tres temperaturas (280, 300 y 320) °C para el 3-buten-1-ol, las cuales fueron seleccionadas de acuerdo a los ensayos experimentales previos. El seguimiento cinético se

realizó por triplicado a cada temperatura, se efectuó mediante remoción de las ampollas del reactor y su posterior enfriamiento con el fin de detener la reacción. La remoción de las ampollas ocurrió en un rango de 1 y 4 minutos, se dejó un intervalo de tiempo mas bajo a las temperaturas más altas y más amplio para las temperaturas menores.

La velocidad de descomposición de isoprenol y de 3-buten-1-ol se determinó observando su velocidad de desaparición por cromatografía de gases (GC) usando una columna Agilent 19091J-413 HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m × 320 μm d.i., espesor de película 0.25 μm) para la reacción del isoprenol.

Detalles computacionales

Para definir la metodología experimental fue necesario realizar estudios experimentales previos, de manera que se determinaran condiciones adecuadas para llevar a cabo el estudio de las reacciones, de un modo similar se procedió para la selección de los métodos y los conjunto de base utilizados por los programas computacionales. Se realizaron cálculos con diferentes métodos computacionales y diferentes conjuntos de base, y la selección final del método y conjuntos de base estuvo condicionada a obtener el mejor acuerdo entre los valores de constante de velocidad obtenidos de los resultados de química computacional con aquellos valores derivados del estudio cinético experimental. En el desarrollo de este trabajo, se utilizó el paquete computacional *Spartan 08* para representar las estructuras involucradas en la reacción (reactante, estado de transición y productos) y para realizar el análisis de las estructuras conformacionales mediante mecánica molecular.

Todos los demás cálculos computacionales (excepto los cálculos de funciones de localización electrónica) fueron realizados por medio del paquete computacional *Gaussian 09*. [20] Los parámetros geométricos del reactante, estado de transición (ET) y productos de la reacción de descomposición térmica del 3-buten-1-ol se optimizaron mediante el método MP2 [21] con los conjuntos de base 6-31+G(d). Por su parte, el estudio de la reacción de descomposición térmica de isoprenol se llevó a cabo por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [22] haciendo uso del funcional M05-2X [23] y conjuntos de base 6-31+G(d,p). El funcional M05-2X es un funcional que ha permitido obtener buenos resultados para aplicaciones que involucran termoquímica, cinética e interacciones no covalentes [24].

Se llevó a cabo cálculos de frecuencia vibracional, de manera que cada estructura fuese caracterizada como un mínimo o un punto silla.

La energía vibracional del punto cero (ZPE), surge del movimiento vibracional del sistema molecular a 0 K, los programas computacionales lo calculan de acuerdo al modelo de oscilador armónico, como una suma de las contribuciones de todos los modos vibracionales del sistema, para corregir las desviaciones del modelo de cálculo, Merrick, Moran y Radom (2007) [25] correlacionaron los resultados de frecuencias fundamentales obtenidas experimental y teóricamente para una cantidad amplia de moléculas y propusieron el uso de un factor de escalamiento que es dependiente del método de cálculo y de los conjuntos de base utilizados. Normalmente los valores calculados son mayores que los observados experimentalmente, en este trabajo se utilizaron unos factores de escalamiento de 0.9670 y 0.9631 para los métodos MP2 y M05-2X, respectivamente.

Se realizó el procedimiento de cálculo computacional llamado coordenada intrínseca de reacción (IRC) [26] el cual permite verificar que la estructura del ET conecta los

correspondientes puntos mínimos estacionarios asociados con el reactante y los productos. Además a partir del IRC es posible calcular la norma del gradiente (RMS) el cual permite definir los momentos en los que comienzan los eventos electrónicos en la reacción en estudio. Las energías y frecuencias vibracionales en solución se calcularon usando el modelo continuo polarizable (IEFPCM). [27] Se utilizó una constante dieléctrica de 2.3478 [28] con el fin de simular el *m*-xileno como el disolvente que interactúa con el sustrato. Las características de enlace del reactivo, estado de transición y productos han sido investigados usando una técnica de partición, NBO (natural bond orbital). El análisis de Reed and Weinhold,[29], [30] provee los valores para las cargas atómicas naturales y también provee los índices de enlace de Wiberg [31] los cuales se usan para seguir el progreso de la reacción. Se utilizó la teoría clásica del estado de transición [32], [33] para calcular los parámetros cinéticos de las reacciones estudiadas.

La energía de la molécula (E_0) se obtiene sumando a la energía electrónica la energía del punto cero y teniendo en cuenta el factor de escalamiento mencionado en esta misma sección. Para obtener la entalpía (H), se adiciona a E_0 el factor de corrección térmico para la entalpía (TCH). El valor de la entropía (S) se obtiene del archivo de resultados generado por el programa *Gaussian*. Por su parte la energía libre (G) se calcula mediante la aplicación de la ecuación $G = H - TS$ a partir de los valores para H y S a la temperatura respectiva. En el anexo B se muestra un fragmento de los resultados obtenidos por medio de los cálculos computacionales.

De acuerdo con los resultados de la IRC se realizaron cálculos de función de localización electrónica (ELF) para las estructuras involucradas en la ruta de reacción de la descomposición térmica de isoprenol en solución de *m*-xileno. La ELF fue calculada en el paquete computacional TopMod [34], un total de 29 puntos tomados del IRC fueron utilizados para los análisis, se utilizó una secuencia de puntos cercanos entre ellos dentro del intervalo formado por las estructuras 15 y 30 a razón de que allí se encontró que ocurrían los eventos electrónicos según la gráfica de la RMS.

1 Fundamentos Teóricos: Mecanismo de Reacción

1.1 Introducción

A la mayoría de las reacciones conocidas hoy en día se les ha asociado un mecanismo de reacción congruente, que explique las evidencias experimentales. Sin embargo el mecanismo puede ser objeto de modificación a virtud de nuevos hallazgos que no puedan ser explicados en la propuesta inicial.[35] El modelo se propone de acuerdo a los procesos químicos que ocurren, apoyados por la información experimental y las teorías de la velocidad de reacción (teoría de colisiones y teoría del estado de transición). Además es posible un aporte importante para la elucidación del mecanismo mediante los cálculos teóricos realizados con programas de química computacional.

Hay un número de métodos comúnmente utilizados para la determinación de los mecanismos de reacción, dentro de los cuales se incluyen: identificación de los productos, determinación de la presencia de un intermedio, estudio de catálisis, marcación isotópica, evidencia estereoquímica y evidencia cinética. Para escoger alguno de ellos, se tiene en cuenta el tipo de reacción que se lleva a cabo, los recursos o equipos disponibles, además del conocimiento previo que se pueda tener de la reacción. [36] Históricamente los estudios cinéticos en diferentes aspectos han hecho una gran contribución a la elucidación de los mecanismos de reacción. [37] Los datos cinéticos además de la determinación de los órdenes de reacción y las constantes de velocidad, pueden proporcionar mucha información acerca de las características generales de un mecanismo de reacción. Por su parte la velocidad de una reacción se puede determinar por alguno de los siguientes métodos [35]: lecturas de espectros de forma periódica o continua (infrarrojo, espectroscopía U.V, polarimetría, resonancia magnética nuclear, etc.), interrupción de la reacción (usando un inhibidor, mediante enfriamiento, etc.) y posterior análisis mediante métodos espectroscópicos, titulación, cromatografía u otros, remoción de alícuotas a intervalos determinados, medidas de cambio de presión (en fase gaseosa) o por métodos calorimétricos.

1.2 Método cinético para la determinación de mecanismos de reacción

1.2.1 Mecanismo de reacción

Cuando nos referimos a mecanismo de reacción, estamos hablando del proceso por el cual una reacción transcurre, describiendo que enlaces se rompen o forman, en qué orden,

cuantos pasos están involucrados, cuales son las velocidades relativas de cada paso y todos aquellos cambios estructurales y energéticos que sobrelleven la o las moléculas involucradas. El mecanismo de reacción se establece completamente cuando se especifica la posición de todos los átomos y la energía del sistema en cada punto del proceso.[35]

1.2.2 Tipos de mecanismos

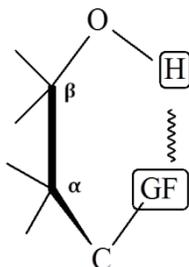
En casi todas las reacciones de los compuestos orgánicos se forman y/o se rompen enlaces de tipo covalente, dependiendo de cómo lo hacen, se clasifican en mecanismos orgánicos:

- *Heterolíticos*: si el enlace se rompe de tal forma que los dos electrones de éste permanecen con uno de los fragmentos. Usualmente se generan intermedios iónicos. El movimiento de electrones siempre se da por pares.
- *Homolítico o por radicales libres*: si el enlace que se rompe lo hace de tal forma que cada fragmento queda con uno de los electrones que estaban involucrados en la formación del enlace, de manera que se generan radicales libres.
- *Reacciones Pericíclicas*: es el mecanismo en el cual los electrones se mueven en un anillo cerrado (usualmente de seis) de manera concertada, por tanto no se generan intermediarios, iones ni radicales libres. [35]

Dentro de este último tipo de mecanismo se pueden incluir reacciones conocidas como de termólisis o eliminación pirolítica, la cual puede ser definida como la ruptura no catalizada de uno o más enlaces covalentes que resulta de la exposición de un compuesto a temperaturas elevadas, la evidencia encontrada para el mecanismo de este tipo de reacciones, muestra que son de primer orden en fase gas o en un solvente inerte, y no involucran alguna base. También se ha encontrado que la reacción se ajusta a un mecanismo concertado donde se extrae un hidrógeno cis del carbono beta, vía complejo activado cíclico de seis miembros.

En la Figura 1-1 se muestra una estructura general para un β -hidroxicompuerto, se sabe que esa familia de compuestos sobrellevan reacciones de termólisis. α y β representan las posiciones de los carbonos en la estructura, GF es un grupo funcional en los que se incluyen: nitrilos, ester, cetonas, aldehídos, alquenos, alquinos.

Figura 1-1: Estructura general de la disposición conformacional de β -hidroxicompuertos en las reacciones de termólisis. GF corresponde a un grupo funcional, H es el hidrógeno que migra.



Las moléculas reactantes en este tipo de eliminación son conformacionalmente móviles pero necesitan asumir en preferencia una conformación particular de manera que la

redistribución concertada de la densidad electrónica ocurra en el estado de transición. Esto da cuenta de los valores apreciablemente negativos de la entropía de activación que se observan; y la formación de nuevos enlaces y el rompimiento de los viejos de forma concertada dan cuenta de los modestos valores para la entalpía de activación. [38]

1.3 Cinética química

1.3.1 Velocidad de reacción

La velocidad de una reacción homogénea es la velocidad de aparición de un reactante o desaparición de un producto [39] y es definida como el cambio temporal de incremento del grado de la reacción (ξ), según:

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \nu_B^{-1} \frac{dn_B}{dt} \quad (1.1)$$

Sin embargo, para fines prácticos es conveniente hacer que la velocidad sea una propiedad intensiva (independiente del volumen del sistema), por tanto la velocidad de reacción por unidad de volumen se define como:

$$v_B = \frac{dC_B}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad (1.2)$$

La ecuación mide el cambio de la concentración por unidad de tiempo de reacción.

1.3.2 Constante de velocidad, orden de reacción y molecularidad

Expresiones de la velocidad de la siguiente forma:

$$-\frac{dC_B}{dt} = kC_A^a C_B^b C_D^d \dots \quad (1.3)$$

En las cuales aparece la concentración de las sustancias como un producto de potencias, permite definir el concepto de orden total de la reacción y orden con respecto a cada componente cinéticamente activo. Por ejemplo en la ecuación (1.3) decimos que el componente A es de orden "a", así el componente B es de orden "b" y el componente D de orden "d", de igual forma sería para la cantidad total de componentes que influyen la velocidad de la reacción, y el orden total o global de la reacción sería la suma de $a + b + d \dots$. La constante de velocidad (k) es el parámetro cinético que permite caracterizar y/o comparar la velocidad de las reacciones químicas, este es el valor que se reporta en lugar de la velocidad de la reacción (v), ya que k es independiente de las concentraciones de las especies involucradas en la reacción, su valor es único para cada reacción y específico para las condiciones a las cuales se lleve a cabo. Por ejemplo para una reacción en la cual se varíe las condiciones tales como: temperatura, presión, tipo de solvente, presencia o ausencia de catalizadores y se realice con las mismas especies moleculares, el valor de k podría variar apreciablemente. [39]

Molecularidad

La molecularidad de un proceso elemental es el número de partículas involucradas en ese proceso de reacción colisional simple. Por ejemplo un proceso en el que un solo componente es el que se transforma para dar origen al producto o productos tiene una molecularidad de 1 el cual es llamado proceso unimolecular, así mismo cuando son dos o tres las moléculas involucradas en la transformación del proceso elemental al que nos estemos refiriendo decimos que la reacción es bimolecular ó trimolecular respectivamente.

Es de resaltar que la molecularidad se refiere a los procesos elementales, puesto que en una reacción puede haber más de una etapa, la molecularidad puede variar en la misma reacción. También hay una clara diferencia entre la molecularidad y el orden de la reacción, el primero es de carácter teórico mientras que el segundo lo es empírico, puede coincidir que el orden sea igual a la molecularidad pero no es algo estrictamente necesario.

Pseudo orden de reacción

Se dice en el caso en que las condiciones para una reacción en la cual aplica el concepto de orden son tales que las concentraciones de uno o más componentes cinéticamente activos son constantes o casi constantes durante el transcurso de la reacción, ya que de esa forma los valores de concentraciones elevados al exponente respectivo pueden incluirse en el valor de la constante de velocidad (k), en ese caso se dice que la reacción es de pseudo n^{er} orden, donde n es la suma de los exponentes de las concentraciones de los componentes que sí cambian por lo menos de manera significativa durante el avance de la reacción. Por ejemplo es lo que ocurre cuando un reactante está en gran exceso con respecto a otro u otros, de manera que la cantidad que varía de él en la reacción es poco respecto a la cantidad inicial.

Los exponentes en una expresión de velocidad son normalmente números enteros, sin embargo éstos también pueden tomar valores fraccionarios o negativos dependiendo de qué tan compleja sea la reacción en estudio.

1.3.3 Formas integradas de algunas expresiones de velocidad

Para determinar la velocidad de la reacción o la constante de velocidad (lo cual es algo más común) usualmente se toman medidas de concentraciones o de propiedades físicas que pueden ser relacionadas con la concentración. Las medidas se hacen en función del tiempo a una temperatura fija. (A razón de que las constantes de velocidad se afectan principalmente por cambios en la temperatura)

Expresión de velocidad para un único componente con orden de reacción n

$$\frac{-dC_a}{dt} = kC^n \quad (1.4)$$

Reagrupando términos para integrar nos obtenemos:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^n} = \int_0^t dt \quad (1.5)$$

Se tiene que la concentración inicial es C_0 a $t=0$ y la concentración final es C al tiempo t .

Resolviendo la ecuación (1.5) cuando la reacción es de primer orden $n=1$ se tiene que:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad \text{Ó} \quad \ln C = -kt + \ln C_0 \quad (1.6)$$

Para una reacción de segundo orden $n=2$, de la integración de (1.5) se obtiene:

$$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0} \quad (1.7)$$

En términos generales para $n \neq 1$ la integración de (1.5) produce la siguiente expresión, útil para n entero o fraccionario.

$$\frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) = kt \quad (1.8)$$

Una forma para determinar el grado de reacción y obtener la constante de velocidad es representar gráficamente los datos de concentración en función del tiempo, de manera que un ajuste lineal de ellos se pueda correlacionar con alguna de las ecuaciones de la (1.6) a la (1.8). [39]

1.3.4 Correlación de propiedades físicas con la concentración

En general los procedimientos analíticos pueden dividirse en dos amplias categorías: análisis químicos y análisis físicos. El análisis químico implica una determinación directa de alguno de los reactantes o productos por métodos volumétricos o gravimétricos. Ese análisis debe ser rápido comparado con la velocidad de reacción en estudio, cuando el método es lento se debe detener la reacción por medio de algún proceso, como por ejemplo: disminución de temperatura, remoción de un catalizador o de un reaccionante, adición de un inhibidor, entre otros. La ventaja con estos métodos es que permiten calcular directamente el valor de la concentración del reactivo o del producto al que se le está haciendo el seguimiento.

Los métodos físicos de análisis, usualmente son más convenientes que los métodos químicos. Los métodos físicos no miden directamente los cambios en concentración pero sí cambios notables de alguna propiedad física del medio como consecuencia del transcurso de la reacción. Ejemplos de éstos son: medidas de presión cuando se involucra algún gas en la reacción, medidas de cambios de volumen, métodos ópticos, métodos eléctricos, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear, cromatografía de gases, entre otros.

Una de las ventajas de los métodos físicos es la rapidez de análisis, lo que permite determinar más cantidad de puntos experimentales para el seguimiento de la reacción, sin embargo se requiere que la propiedad que se mide cambie apreciablemente desde los reactivos a los productos, otro requerimiento es que la propiedad varíe de alguna forma simple con la concentración de las sustancias involucradas en la reacción.

Por las ventajas mencionadas acerca de la medición con propiedades físicas, se desarrolla un proceso matemático que permite relacionar una cantidad física medida con la variable de reacción, este proceso inicia de la siguiente manera:[39]

Inicialmente se define x como el grado de reacción en términos de concentración.

$$x = -\xi/V \quad (1.9)$$

Siendo V el volumen.

Cualquier reacción puede ser escrita como:

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (1.10)$$

Si tenemos los reactantes A, B y D para formar Z, podemos escribir:

$$-\nu_A A - \nu_B B - \nu_D D = \nu_Z Z \quad (1.11)$$

Expresando las concentraciones en términos de x , tenemos:

$$C_A = a + \nu_A x \quad (1.12) \quad C_B = b + \nu_B x \quad (1.13)$$

$$C_D = d + \nu_D x \quad (1.14) \quad C_Z = \nu_Z x \quad (1.15)$$

Aquí a , b y d representan las concentraciones iniciales de los reactantes, y se considera que inicialmente no hay producto (z)

Sí A es el reactivo límite y cuando ha reaccionado en su totalidad tendremos:

$$C_A = 0 = a + \nu_A x \quad (1.16)$$

$$\text{Despejando } x = \frac{-a}{\nu_A} \quad (1.17)$$

Identificamos a λ como el valor de la propiedad física en cualquier momento t de la reacción.

$$\lambda = \lambda_M + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_D + \lambda_Z \quad (1.18)$$

λ_M es la contribución del medio de reacción a la propiedad medida. Como la propiedad física debe variar con la concentración hacemos:

$$\lambda_A = k_A C_A \quad (1.19)$$

Donde k_A es una constante de proporcionalidad, extendiendo igualmente para B, D y Z nos queda:

$$\lambda = \lambda_M + k_A(a + \nu_A x) + k_B(b + \nu_B x) + k_D(d + \nu_D x) + k_Z \nu_Z x \quad (1.20)$$

Evaluando en los valores extremos de la reacción y al comienzo en que no hay producto, $x = 0$, se puede escribir:

$$\lambda_0 = \lambda_M + k_A a + k_B b + k_D d \quad (1.21)$$

Y al final en que $x = -a/\nu_A$, se obtiene por tanto:

$$\lambda_\infty = \lambda_M + k_B \left(b - \frac{\nu_B a}{\nu_A} \right) + k_D \left(d - \frac{\nu_D a}{\nu_A} \right) - \frac{k_Z \nu_Z a}{\nu_A} \quad (1.22)$$

Mediante sustracción:

$$\lambda_{\infty} - \lambda_0 = -k_A a - \frac{k_B v_B a}{v_A} - \frac{k_D v_D a}{v_A} - \frac{k_Z v_Z a}{v_A} \quad (1.23)$$

y

$$\lambda - \lambda_0 = k_A v_A x + k_B v_B x + k_D v_D x + k_Z v_Z x \quad (1.24)$$

y

$$\lambda_{\infty} - \lambda = -k_A(a + v_A x) - k_B v_B \left(\frac{a}{v_A} + x\right) - k_D v_D \left(\frac{a}{v_A} + x\right) - k_Z v_Z \left(\frac{a}{v_A} + x\right) \quad (1.25)$$

Por simplificación decimos que:

$$\Delta k = k_A v_A + k_B v_B + k_D v_D + k_Z v_Z \quad (1.26)$$

Por tanto:

$$\lambda - \lambda_0 = x \Delta k \quad (1.27)$$

$$\lambda_{\infty} - \lambda_0 = -\left(\frac{a}{v_A}\right) \Delta k \quad (1.28)$$

$$\lambda_{\infty} - \lambda = -\left(\frac{a}{v_A} + x\right) \Delta k \quad (1.29)$$

$$\frac{a}{a + v_A x} = \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda} \quad (1.30)$$

Igualando (1.30) con la ecuación (1.6) y teniendo en cuenta la ecuación (1.16) se llega a la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda}\right) = kt \quad \text{ó} \quad \ln\left(\frac{\lambda_{\infty} - \lambda}{\lambda_{\infty} - \lambda_0}\right) = -kt \quad (1.31)$$

Ésta es una ecuación útil cinéticamente que permite evaluar el avance de la reacción en función de la concentración del reactivo.

1.4 Conceptos termodinámicos

Se dice que una reacción se lleva a cabo espontáneamente cuando la energía libre de los productos es menor a la energía libre de los reactivos (si hay más de uno) $\Delta G < 0$. La energía libre está compuesta por dos componentes la entalpía (H) y la entropía (S), según la ecuación:

$$G = H - TS \quad (1.32)$$

La entalpía da cuenta de la energía de los enlaces, incluyendo: efectos de resonancia, energías de solvatación y deformaciones. Mientras que la entropía se refiere al desorden del sistema, refiriéndonos con sistema a un conjunto de átomos o moléculas. Sin embargo el hecho de que $\Delta G < 0$ no asegura que la reacción se lleve a cabo en un periodo de tiempo razonable, es necesario que las moléculas que van a reaccionar tengan disponible una cantidad de energía,

que la llamamos energía libre de activación (ΔG^\ddagger). [35] *La Teoría del estado de transición* nos dice que la energía libre de activación corresponde a esa barrera energética que deben superar las moléculas del reactivo para convertirse en el estado de transición (Figura 1-2). Cuando dos moléculas se aproximan y poseen la energía suficiente para reaccionar, forman lo que se llama complejo activado que se encontrará en equilibrio con los reactivos. Todo mecanismo involucra un estado de transición (ET) que es la estructura que corresponde al máximo de la curva de mínima energía potencial (Figura 1-2 y Figura 1-3) que une reactivos y productos (punto de silla). Con el estado de transición se calcula la barrera energética de la reacción y es imprescindible para sugerir el mecanismo, consecuentemente en esta teoría se requiere modelar la superficie de energía potencial (SEP) (Figura 1-3) para encontrar el camino de mínima energía que conecta reactivos y productos, pasando por el ET propuesto. [40]

Figura 1-2: Perfil energético de reacción

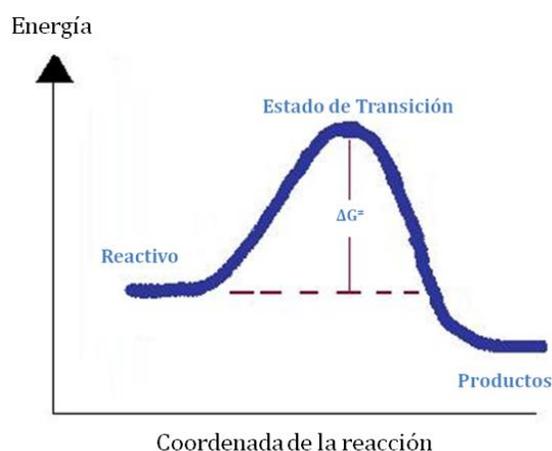
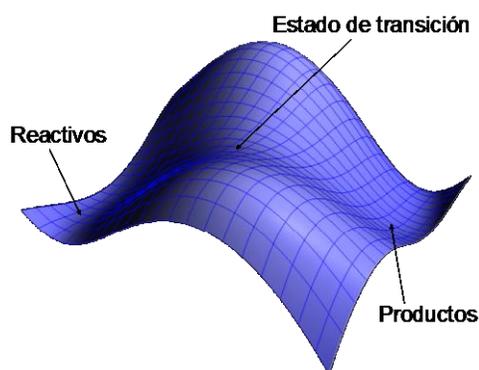


Figura 1-3: Superficie de energía potencial (SEP)



1.5 Dependencia con la temperatura de la constante de velocidad (k)

La mayoría de las reacciones químicas son más rápidas a temperaturas más altas. Se presentan algunas ecuaciones que describen k en función de la temperatura: [37]

Ecuación de la teoría del estado de transición[32], [33]

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger(T)}{RT}} \quad (1.33)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, h es la constante de Planck, R, constante universal de los gases y $\Delta G^\ddagger(T)$ es la energía libre de activación. También es conocida como la ecuación de Eyring-Polanyi, para la cual implícitamente se está asumiendo que el coeficiente de transmisión es igual a la unidad.

La linealización de la ecuación de Eyring-Polanyi se obtiene mediante su forma logarítmica, según:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (1.34)$$

Ecuación de Arrhenius

En 1889, Svante Arrhenius propuso una ecuación empírica en la que expresa la dependencia de k frente a la temperatura. Las unidades de k se atribuyen de manera que la velocidad de la reacción pueda ser expresada, usualmente en unidades de concentración por unidad de tiempo, por tanto dependen de la forma de la expresión de velocidad y el orden de ella. Se puede expresar en su forma exponencial o logarítmica de la siguiente forma:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1.35) \quad \text{ó} \quad \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (1.36)$$

Donde k: constante de velocidad
T: temperatura (K)
Ea: energía de activación.

A: factor pre-exponencial o de frecuencia
R: constante de los gases

A partir de las ecuaciones de Arrhenius y de Eyring-polanyi es posible obtener las expresiones que nos permiten calcular la entalpía y la entropía de activación, ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger respectivamente; dichos factores de activación están relacionados con la energía de activación y el factor de frecuencia, según:

$$E_a = \Delta H^\ddagger(T) + RT \quad (1.37)$$

$$A = \frac{e k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger(T)/R} \quad (1.38)$$

2 Cálculos en Química Computacional

2.1 Introducción

La química computacional definida como la aplicación de los modelos de estudio químico desarrollados por la química teórica, es una herramienta que cada vez toma más importancia en el ámbito científico, no sólo en el área de la química si no en diferentes campos de investigación. A su amplio espectro de aplicación se suma el desarrollo de más y mejores métodos de cálculo cuyos resultados se aproximan más a la realidad de los sistemas en estudio. Además de ello el desarrollo tecnológico ha venido facilitando el acceso y uso de los paquetes de química computacional.

La química computacional permite describir el transcurso de una reacción química a lo largo del camino de mínima energía que une los puntos estacionarios correspondientes a los reactivos, productos, intermedios y estados de transición, ubicados sobre la superficie de energía potencial donde es posible localizar y caracterizar los puntos estacionarios asociados a los mínimos.

La química computacional permite calcular propiedades como:

- Arreglos geométricos de todos los átomos que corresponden a moléculas estables y a estados de transición
- Energías relativas de las moléculas
- Momento dipolar, polarizabilidad
- Propiedades espectroscópicas (frecuencias vibracionales, etc.)
- Propiedades termoquímicas
- Propiedades cinéticas (k de velocidad)

Existen diversas metodologías computacionales debido a que hay diferentes teorías que la fundamentan, y a las distintas aproximaciones que de estas se realizan, dichas aproximaciones son necesarias para resolver las complejas ecuaciones diferenciales que se plantean y un modo de asegurar que un resultado es correcto dentro de las márgenes permisibles es saber cuáles son las limitaciones del método.

Los programas de cálculo usados en la química computacional comprenden diferentes métodos mecánico-cuánticos que resuelven la ecuación de Schrödinger en forma aproximada

para sistemas multielectrónicos, esos métodos pueden clasificarse en términos de su exactitud y del costo computacional necesarios para resolver las ecuaciones matemáticas.

Los métodos que no incluyen parámetros empíricos en sus ecuaciones se llaman *ab-initio*, en ellos las ecuaciones se resuelven exactamente, utilizando una forma aproximada de la función de onda. Existen una gran cantidad de métodos en virtud a que no hay alguno que sea el ideal para resolver todo tipo de sistemas. Los diferentes métodos están disponibles en muchos programas y ellos buscan el mejor compromiso en cada caso, entre exactitud y costo computacional, a razón de que dicho costo crece rápidamente con el número de átomos y electrones de la molécula.[41]

2.2 Teoría de perturbaciones de Møller – Plesset

La teoría de perturbaciones de Møller – Plesset pertenece a los llamados métodos *Post – HF* los cuales buscan mejorar la energía de correlación electrónica respecto al tratamiento que hace el método *HF*.

En los métodos *HF* las repulsiones electrón-electrón se tienen en cuenta simplemente agregando un potencial promedio y un electrón tiene coordenadas independientes de la posición de los otros electrones, sin embargo, en un sistema real los movimientos de los electrones están influenciados por las repulsiones con los otros electrones, puesto que evitarán colisionar entre ellos.

Los métodos *Post - HF* buscan evitar que los electrones se acerquen mucho los unos a los otros. En los métodos *HF* el tratamiento no es completamente adecuado, por tanto existe una sobreestimación de la energía de repulsión electrón-electrón, en los sistemas reales la repulsión es más pequeña que la predicha por los cálculos *HF*.

La teoría *MP2* fue descrita por Møller y Plesset en 1934 e implementado como método computacional por Binkley and Pople en 1975. El método trata un sistema complejo de manera como lo haría con un sistema simple pero agregando una perturbación. La energía *MP2* es la energía que se obtiene por un método *HF* adicionándole un término de corrección que hace que la energía total disminuya debido a que se permite que los electrones se alejen unos a otros.

$$E_{MP2} = E_{HF}^{total} + E^{(2)} \quad (2.1)$$

$E^{(2)}$ es un término puramente electrónico en el cual están incluidas las ecuaciones que describen la promoción de pares electrónicos desde orbitales ocupados a orbitales desocupados. [42] Normalmente los métodos *MP2* dan cuenta de entre un 80 y 90% de la energía de correlación. [43]

2.3 Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad [22] (*DFT* por sus siglas en inglés) es una teoría de estructura electrónica que se expresa en términos de la distribución de densidad electrónica, de forma diferente a los métodos tradicionales de química cuántica, en especial los métodos Hartree-Fock-Slater los cuales se expresan en términos de funciones de onda de los electrones.

Los métodos DFT son en principio exactos. El punto de partida de DFT es el teorema de Hohenberg y Kohn de 1964, [44] en el cual se establece que la densidad electrónica (ρ_0) de las moléculas en el estado basal determina el potencial externo, el número de electrones, la función de onda y su energía (E_0).

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (2.2)$$

Por tanto se puede decir que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir el sistema. El Hamiltoniano electrónico contiene la información de la energía cinética (por el movimiento de los electrones) de la energía potencial debido a la atracción entre los núcleos y los electrones y el potencial debido a la repulsión entre los electrones.

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{ne} + \bar{V}_{ee} \quad (2.3)$$

Aplicando el teorema de Hohenberg y Kohn, se puede expresar la ecuación para la energía en función de la densidad electrónica como:

$$E_0 = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.4)$$

$$\text{De aquí se calcula fácilmente } \bar{V}_{ne} \text{ como } \bar{V}_{ne} = \int \rho_0(r) V(r) dr \quad (2.5)$$

Pero no se conoce $\bar{T}[\rho_0]$ ni $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$

Otro teorema propuesto por Hohenberg y Kohn establece que se puede encontrar la energía molecular empleando el método variacional. El teorema predice que la energía hallada mediante una densidad electrónica de prueba es mayor o igual a la verdadera energía del estado fundamental analizado, permitiendo en principio obtener la energía sin la necesidad de calcular la función de onda, sin embargo el teorema no indica como calcular la energía real a partir de la densidad electrónica real, es decir cuál es la forma del funcional.

En 1965 Kohn y Sham [45] propusieron un método práctico para encontrar la densidad electrónica de la molécula (ρ_0) y a partir del conocimiento de la densidad electrónica es posible conocer el valor de la energía (E_0). Los autores consideraron un sistema ideal en el cual los electrones del sistema no interactúan entre ellos, y experimentan un potencial externo de tal manera que la densidad electrónica sea igual a la densidad exacta de la molécula. Por tanto para calcular la energía del sistema se toma la ecuación (2.4) pero los dos términos de energía desconocidos son remplazados por las energías conocidas del sistema de referencia (sistema ficticio) y como corrección para aplicarlo a un sistema real, se le adiciona una parte de energía cinética y de repulsión de electrones de la siguiente manera:

$$\Delta\bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.6)$$

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho_0] - V_{ee(s)}[\rho] \quad (2.7)$$

Donde el subíndice "s" se refiere al sistema de referencia. Finalmente la ecuación de la energía se expresa como:

$$E_0 = \int \rho(r) V(r) dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho[r_1]\rho[r_2]}{r_{1,2}} d_{r_1} d_{r_2} + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.8)$$

A estos últimos dos funcionales desconocidos ($\Delta T[\rho]$ y $\Delta V_{ee}[\rho]$) se les suele llamar energía de intercambio y correlación. ($E_{xc}[\rho]$) Los tres primeros términos de la ecuación (2.8) se pueden evaluar fácilmente con la densidad electrónica.

La densidad se halla definiendo los orbitales de Kohn – Sham de la siguiente manera,

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (2.9)$$

Durante el proceso de solución de las ecuaciones se varían los orbitales de manera que se minimice la energía, además se requiere el conocimiento de E_{xc} . Se han desarrollado varios métodos para encontrar aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación.

- *Aproximación local de la densidad (LDA)*

Es la más simple de las aproximaciones. Se modela un sistema hipotético, eléctricamente neutro, con número infinito de electrones no interactuantes que se mueven en el espacio, en este sistema la densidad varía de forma extremadamente lenta con la posición.

- *Aproximación local de la densidad de espín (LSDA)*

Mientras que en el modelo de LDA los dos electrones con espines apareados ocupan el mismo orbital, la aproximación LSDA permite que los dos electrones que ocupan el mismo orbital se describan con funciones diferentes. Por tanto el E_{xc} depende de las dos densidades de espín.

Otro nivel de aproximación son las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) (*generalized gradient approximation*)

- *Corrección por gradiente*

Los métodos LDA y LSDA se basan en el modelo de gas uniforme de electrones en el que la densidad no varía mucho con la posición, los funcionales se pueden mejorar si se corrigen mediante la variación de la densidad electrónica con la posición.

Algunos de estos funcionales pueden ser mejorados mediante la inclusión de parámetros empíricos.

En los métodos tradicionales de química cuántica el nivel de exactitud de los resultados puede mejorarse para cualquier sistema aumentando las exigencias de cálculo (conjuntos de base más extensos), con los métodos puros de DFT la exactitud depende del adecuado conocimiento del funcional de energía de correlación e intercambio y no existe una forma sistemática de lograr un alto nivel de exactitud.

El tiempo de cálculos con métodos de DFT para un sistema de muchos átomos sin simetría geométrica aumenta aproximadamente como N_{at}^2 o N_{at}^3 (N_{at} : número de átomos del sistema) es mucho mejor que los métodos tradicionales donde el tiempo de computación aumenta como $e^{\alpha N_{at}}$ (α aprox 1). Por otro lado, es difícil intentar conceptualizar como las funciones de onda se relacionan con la estructura y comportamiento de los átomos o moléculas, en DFT no solo la densidad electrónica es fácil de visualizar, si no también es conveniente que el número de electrones del sistema N tenga un lugar central en la teoría, ya que buena parte de la química se describe por la transferencia de electrones de un lugar a otro.

2.4 Descripción de las moléculas en solución por modelos continuos de solvatación

Inicialmente se concibieron modelos de solvatación para una sola molécula de soluto en un disolvente homogéneo, simplemente sumando la energía de solvatación al estado electrónico basal. Luego fueron implementados modelos discretos y continuos. [43], [46], [47]

Los modelos discretos requieren un promedio termodinámico de todas las moléculas del disolvente, el cual se hace con simulaciones de Monte Carlo o de dinámica molecular, pero tiene la limitación de un amplio costo computacional. Los modelos continuos no requieren de dichos promedios termodinámicos, por tanto no sufren de las limitaciones por el costo computacional, el costo de los cálculos es similar al requerido para los cálculos de las moléculas aisladas.

El método de cálculo para efectos de disolvente más utilizado es el modelo continuo polarizable (PCM por sus siglas en inglés) que permite estudiar las propiedades del soluto en estado basal, su objetivo es describir el proceso de interacción mutua entre soluto y disolvente.

La molécula de soluto se coloca dentro de un volumen que es una cavidad cuya forma y dimensión es determinada por la estructura molecular. La forma de la cavidad es el resultado de la intersección de esferas colocadas en los núcleos de la molécula del soluto. La cavidad se rodea de un dieléctrico continuo. La molécula del soluto polariza el dieléctrico y como consecuencia se genera un campo electrostático en la molécula del soluto, modificando su densidad electrónica.

La interacción entre el soluto y disolvente (V_{MS}) se expresa en términos de la interacción del potencial electrostático de la molécula del soluto con una densidad de carga aparente en la superficie de la cavidad.

$$V_{MS} = \int V(s)[\sigma^N(s) + \sigma^e(\rho, s)] ds \quad (2.10)$$

$V(s)$ es el potencial electrostático de la molécula del soluto, calculada en la superficie de la cavidad, $\sigma(s)$ es la densidad de carga de la superficie la cual depende de la densidad de carga de la molécula del soluto (ρ), de la forma de la cavidad y de la constante dieléctrica del disolvente. La densidad de carga de la superficie se divide en contribuciones de núcleo (σ^N) y contribuciones de los electrones (σ^e)

Para formas sencillas de las cavidades, por ejemplo cuando se representa con esferas, las ecuaciones electrostáticas pueden ser resueltas analíticamente, pero para superficies más complejas la solución se determina usando el esquema de método de elementos de contorno, varios se han propuesto, el más general es uno conocido como integral equation formalism (IEF-PCM).

Finalmente la función de onda molecular varía por cambios en el operador Hamiltoniano al cual se le adiciona un término extra por la interacción entre soluto y disolvente.

$$H = H_0 + V_{MS} \quad (2.11)$$

H_0 Es el Hamiltoniano de la molécula del soluto en el vacío.

2.5 Sincronicidad de la reacción

Moyano y colaboradores [48], definieron la variación relativa del índice de enlace en el estado de transición δB_i , para cada enlace i , involucrado en la reacción química.

$$\delta B_i = \frac{B_i^{ET} - B_i^R}{B_i^P - B_i^R} \quad (2.12)$$

Aquí R, ET, y P, se refieren a reactivo, estado de transición y productos, respectivamente.

El porcentaje de evolución calculado de los enlaces involucrados en el centro de la reacción se puede determinar mediante la siguiente ecuación.

$$\% EV = 100 \delta B_i \quad (2.13)$$

El valor promedio, $\delta\beta_{av}$, se calcula como:

$$\delta B_{av} = \frac{1}{n} \sum \delta B_i \quad (2.14)$$

Donde n , es el número de enlaces involucrados en la reacción, $\delta\beta_{av}$ mide el grado de avance del estado de transición a lo largo de la coordenada de reacción. El valor de $\delta\beta_{av}$ permite caracterizar al estado de transición como *temprano* o *tardío*.

La sincronicidad de la reacción se calcula como:

$$S_y = 1 - A \quad (2.15)$$

Donde A, es la asincronicidad que se obtiene de la expresión propuesta por Moyano:

$$A = \frac{1}{(2n-2)} \sum \frac{|\delta B_i - \delta B_{av}|}{\delta B_{av}} \quad (2.16)$$

La sincronicidad varía entre 0 y 1, siendo éste el caso cuando todos los enlaces implicados en el centro de la reacción se han roto o formado a exactamente el mismo grado en el estado de transición.

2.6 Función de localización electrónica

El origen de la formulación de la función de localización electrónica (ELF) inicia con los análisis de Artmann, quien buscó el máximo de la probabilidad de densidad, hallada como la suma de los cuadrados de las funciones de onda de N partículas. El investigador encontró esos máximos ubicados donde se esperaba se formen los enlaces.

Posteriormente, Lennard-Jones en 1952 mostraron con la ayuda de la mecánica cuántica, que regiones del espacio se podían relacionar con los enlaces y con pares de electrones libres.

Para ello emplearon la densidad de dos partículas para electrones de espines paralelos, una función la cual da la probabilidad conjunta de encontrar un electrón en la posición x, y, z y otra del mismo espín en x', y', z' , de esa forma encontraron que el espacio es dividido dentro de regiones de acuerdo al principio de Pauli. Si un electrón está en una región dada el otro estará alejado de dicha región. [49]

Basados en el trabajo de Lennard-Jones; Becke y Edgecombe introdujeron la función de localización electrónica, definiendo de manera diferente las regiones de localización. Ellos usaron la densidad de dos electrones y exploraron su comportamiento a pequeñas distancias inter-electrónicas mediante expansión con series de Taylor. Adicionalmente utilizaron el modelo de gas de electrones homogéneo como sistema de referencia y definieron la función de manera que permaneciera en una escala entre 0 y 1.

Finalmente Savin y colaboradores, extendieron la definición que se basaba en la densidad de par de electrones del mismo espín a cualquier densidad independiente del espín. La expresión para la ELF ($\eta(\mathbf{r})$) se define como sigue:

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + [D(\mathbf{r})/D_h(\mathbf{r})]^2} \quad (2.17)$$

Aquí D establece el exceso de densidad de energía cinética debido a la restricción de Pauli, D_h es la densidad de energía cinética que posee el sistema de referencia de gas homogéneo de electrones cuya densidad es igual a la del sistema en estudio. [50]

El exceso de densidad de energía cinética local es una cantidad positiva que es pequeña en las regiones del espacio donde los electrones no experimentan la repulsión de Pauli y por tanto los espines paralelos están lejanos unos de otros, por el contrario el exceso de densidad de energía cinética local es mayor cuando los electrones del mismo espín están cercanos entre ellos y por tanto la ELF en esas regiones es cercana a un valor de cero. [51]

La ELF ha sido definida como una función espacial de coordenadas, la cual se vuelve mayor en las regiones del espacio donde están los pares de electrones localizados, por tanto provee un modelo matemático de la representación de las estructuras de Lewis. Ha sido muy útil en la interpretación de los enlaces químicos, al producir representaciones para las regiones donde el par de electrones está cerca. [52]

Las regiones de alta y baja probabilidad de espines de electrón opuestos las definen el análisis topológico de la ELF por medio de su campo de vector gradiente, este análisis topológico particiona el espacio molecular en basines, cada uno de los cuales rodea un atractor en el cual la ELF tiene un valor máximo local.

Los basines de la ELF son clasificados como basines de core: $C(A)$, donde A es el símbolo del átomo central; como basines de valencia: $V(A)$, ubica los pares de electrones libres del modelo de Lewis y los basines que corresponde a enlaces, normalmente son disinápticos (de dos centros) $V(A, X)$.

La representación gráfica de la ELF es capaz de dar una descripción cualitativa del tipo de enlaces en la molécula y las regiones del espacio donde es posible encontrar pares de electrones. Integrando la densidad electrónica dentro de un basin se obtiene el número promedio de electrones en ese basin, teniendo en cuenta que es solo un promedio el cual tiene una incertidumbre cuántica.

La ELF aplicada a átomos permite mostrar las estructuras de capas y los radios de cada una de ellas, así como la cantidad de electrones en cada capa. [53] Las representaciones químicas de los enlaces se obtienen graficando las isosuperficies de las funciones de localización que delimitan los volúmenes dentro de los cuales la repulsión de Pauli es demasiado débil. Para un valor bajo de la ELF hay solo un dominio de localización reducible, el cual contiene toda la población de la molécula, con incrementos progresivos de la ELF, la isosuperficie total se desdobra dentro de valencias reducibles y dominios de core irreducibles así que existe una jerarquía de separación que se puede ver como una bifurcación en un diagrama. [54]

La forma más evidente de analizar la ELF es a través de su representación gráfica. Como es difícil visualizar una función 3D, en la práctica se consideran cortes 2D o gráficas de isosuperficies. [55]

Otro concepto útil es la fluctuación o dispersión (σ^2), la cual es una cantidad extensiva y depende del número de átomos del sistema, esto hace difícil comparar entre moléculas con diferente número de basines, por tanto es conveniente introducir la fluctuación relativa de la siguiente manera:[50]

$$\lambda = \frac{\sigma^2(\tilde{N}, \Omega)}{N(\Omega)} \quad (2.18)$$

Donde Ω simboliza el basin correspondiente y N es el número de electrones en ese basin.

3 Resultados y Discusión

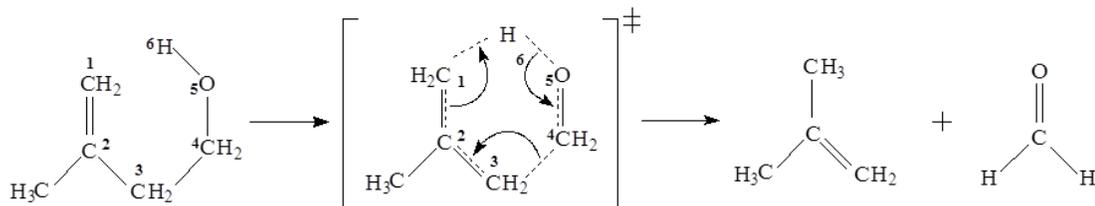
En este capítulo se recopila los principales resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación. Se presenta una primera sección con los resultados experimentales y otra de resultados computacionales, los primeros obtenidos por el seguimiento cinético de las reacciones y los segundos por la modelación y estudio mediante química computacional.

3.1 Resultados experimentales

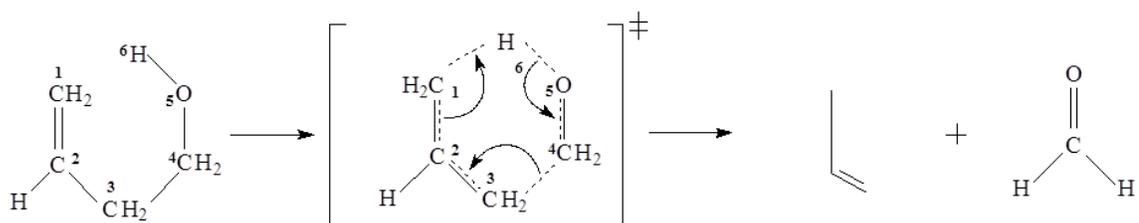
3.1.1 Mecanismo propuesto

Para la reacción de descomposición térmica de isoprenol y de 3-buten-1-ol se propuso el mecanismo que se representa en la Figura 3-1, el mecanismo consiste en un proceso de una sola etapa que procede a través de un estado de transición cíclico de 6 miembros, cuyos productos de reacción son: formaldehído e isobuteno para el caso de la descomposición térmica de isoprenol y formaldehído y propeno para la descomposición térmica de 3-buten-1-ol.

Figura 3-1: Mecanismos propuestos para la descomposición térmica de isoprenol (a) y de 3-buten-1-ol (b)



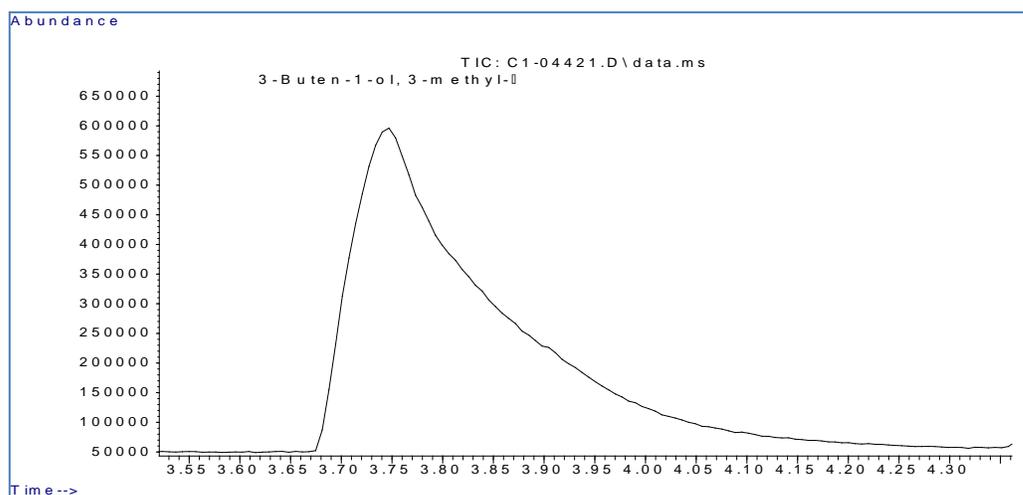
a) A través de un estado de transición cíclico de 6 miembros para producir isobuteno y formaldehído



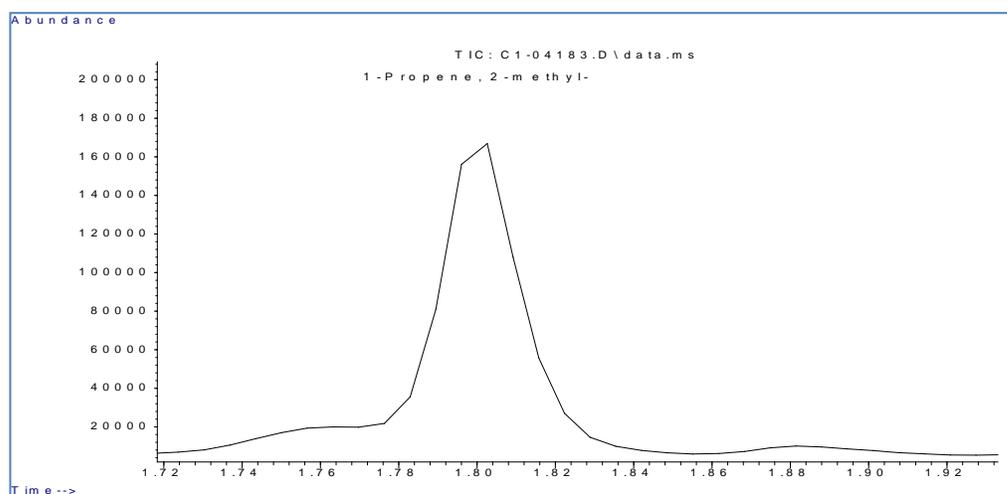
b) A través de un estado de transición cíclico de 6 miembros para producir propeno y formaldehído

En el anexo C, se muestra y se discute el estudio computacional de un mecanismo de reacción alternativo a través de un estado de transición cíclico de 4 miembros, mediante el cual es posible la eliminación de una molécula de agua y la formación de una molécula de isopreno. El mecanismo alternativo se vio como una ruta de reacción probable bajo las condiciones en las que se llevó a cabo la descomposición térmica de isoprenol, sin embargo la evidencia experimental permitió identificar únicamente los productos que se generan a través del mecanismo representado en la Figura 3-1. En la Figura 3-2 se muestran los cromatogramas de los compuestos detectados por cromatografía de gases para la reacción de descomposición térmica de isoprenol, en la Tabla 3-1 se indican los valores del tiempo de retención.

Figura 3-2: Cromatograma de los compuestos individuales

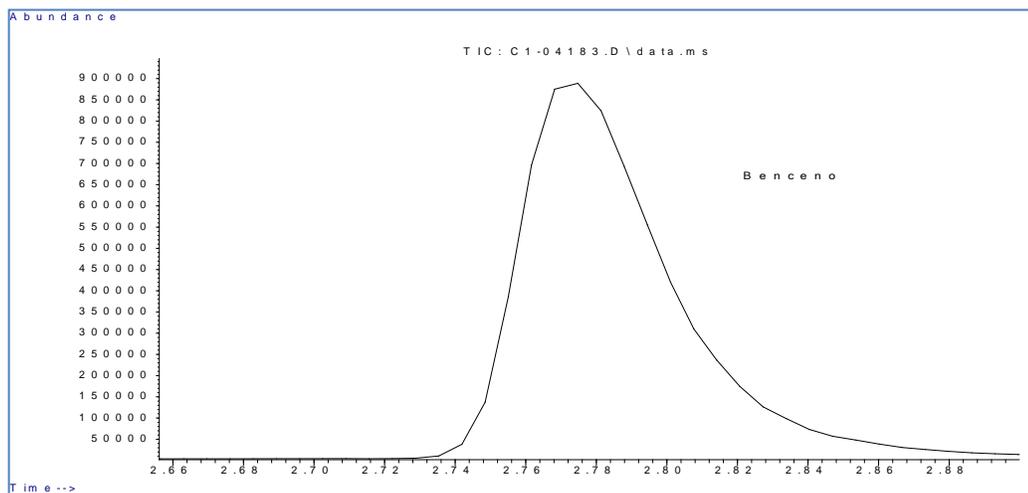


a) Cromatograma de isoprenol



b) Cromatograma de isobuteno

Continuación Figura 3-2: Cromatograma de los compuestos individuales



c) Cromatograma de benceno

Tabla 3-1: Tiempo de retención compuestos individuales

Compuesto	Tiempo de retención (t_R)(min)
Isoprenol	3.75
Isobuteno	1.80
Benceno	2.78
<i>m</i> -xileno	8.00

3.1.2 Cinética de la reacción

Los estudios cinéticos de la descomposición térmica de isoprenol en solución de *m*-xileno fueron realizados a cinco temperaturas diferentes: 513.2, 525.2, 537.2, 550.2 y 563.2 K. Para la reacción del 3-buten-1-ol el estudio cinético se realizó a tres temperaturas: 553.2, 573.2 y 593.2 K.

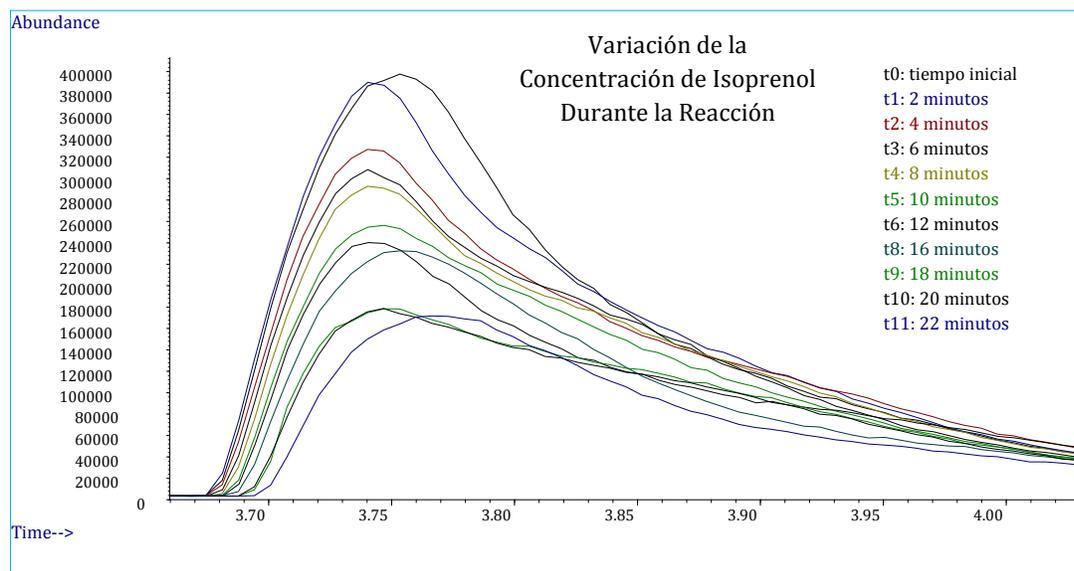
Obtención de la constante de velocidad (k)

A continuación se muestra un ejemplo del tratamiento de los resultados adquiridos del estudio cinético de la reacción de descomposición térmica del isoprenol mediante el análisis por cromatografía de gases. (ver Figura 3-3)

Con el objetivo de obtener la constante de velocidad para las reacciones de los β -hidroxialquenos estudiados, se definió la propiedad física λ mencionada en la ecuación

(1.31) como la relación entre las áreas del reactivo y del benceno definidas por el cromatógrafo de gases a cada tiempo de reacción, tal como se muestran en la Tabla 3-2.

Figura 3-3: Superposición de cromatogramas de desaparición de isoprenol a 550.2 K



Con los datos de la Tabla 3-2 se realizó la gráfica representada en la Figura 3-4 de $\ln [(\lambda_{\infty} - \lambda_t) / (\lambda_{\infty} - \lambda_0)]$ en función del tiempo (min). Se aplicó el criterio del residuo estudentizado, mediante el paquete estadístico Statgraphics, el criterio mencionado mide cuantas desviaciones estándar se desvía cada valor observado del modelo ajustado, cuando es mayor a 3 se justifica la eliminación de observaciones remotas. Para el anterior ejemplo se eliminó el dato t7 por considerarlo una observación remota, lo que permitió un mejor ajuste lineal. En la Figura 3-4 se observa un ajuste lineal con $R^2 = 0.9794$, por tanto es válido considerar que la reacción es de primer orden y de la ecuación (1.31) es evidente que la pendiente de la recta es $-k$, por tanto, se tiene para este caso que: $k = 0.0284 \text{ min}^{-1}$ a $T=550.2 \text{ K}$. De manera similar se procedió para cada uno de los estudios cinéticos realizados para las reacciones de descomposición térmica de los β -hidroxialquenos estudiados. En todos los casos de los estudios cinéticos se obtuvo un ajuste lineal y a continuación se muestran los resultados para la reacción de descomposición térmica de isoprenol y de 3-buten-1-ol. (ver Tabla 3-3 y Tabla 3-4)

Tabla 3-2: Variación de la propiedad física λ para la reacción de termólisis de isoprenol a 550.2 K en función del tiempo, donde λt es la relación de áreas entre el isoprenol y el benceno en el tiempo t de reacción, λ_0 en el momento inicial de la reacción y λ_∞ en el momento final de la reacción.

tiempo	(min)	Área de benceno	Área de isoprenol	λ	$(\lambda_\infty - \lambda t) / (\lambda_\infty - \lambda_0)$	$\ln[(\lambda_\infty - \lambda t) / (\lambda_\infty - \lambda_0)]$
t0	0	51537519	39544255	0.7673	1.0000	0.0000
t1	2	54081302	38593635	0.7136	0.9301	-0.0725
t2	4	54895897	35487200	0.6464	0.8425	-0.1714
t3	6	54589880	33415551	0.6121	0.7978	-0.2260
t4	8	54263518	32874698	0.6058	0.7896	-0.2363
t5	10	52554818	29535412	0.5620	0.7324	-0.3114
t6	12	50719359	27863972	0.5494	0.7160	-0.3341
t7	14	52668153	29399378	0.5582	0.7275	-0.3181
t8	16	50955570	25502865	0.5005	0.6523	-0.4273
t9	18	51194817	23312139	0.4554	0.5935	-0.5218
t10	20	52805152	22793187	0.4316	0.5626	-0.5753
t11	22	51848507	19750228	0.3809	0.4965	-0.7003

Figura 3-4: Cinética de primer orden para la descomposición térmica de isoprenol a 550.2 K

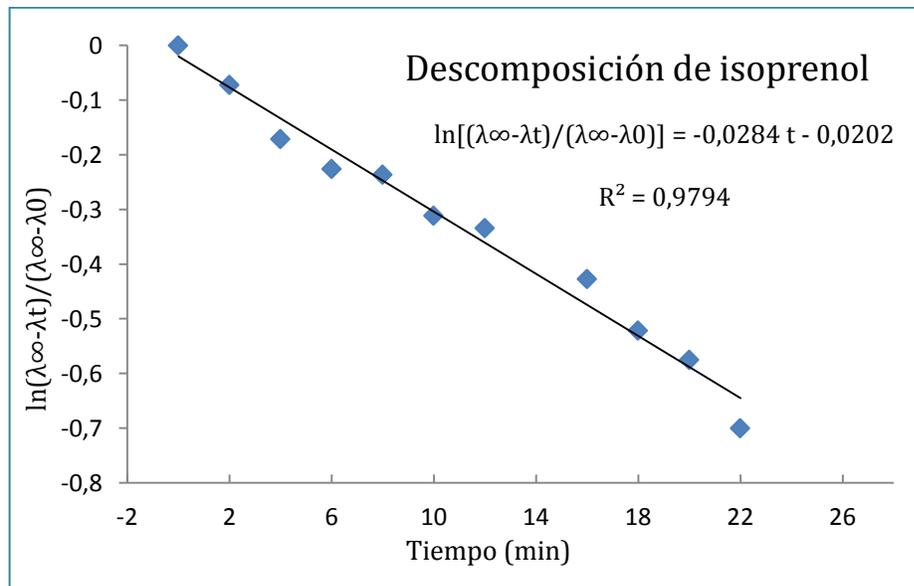


Tabla 3-3: Constantes de velocidad experimentales para la descomposición térmica de isoprenol en solución de *m*-xileno a cinco temperaturas.

T		k _(promedio)		10 ³ (1/T)	ln k
°C	K	min ⁻¹	s ⁻¹	K ⁻¹	s ⁻¹
240.0	513.2	5.167E-03	8.611E-05	1.949	-9.268
252.0	525.2	1.387E-02	2.311E-04	1.904	-8.373
264.0	537.2	2.300E-02	3.833E-04	1.862	-7.867
277.0	550.2	5.556E-02	9.272E-04	1.818	-6.983
290.0	563.2	1.249E-01	2.082E-03	1.776	-6.175

Tabla 3-4: Constantes de velocidad experimentales para la descomposición térmica de 3-buten-1-ol en solución de *m*-xileno a tres temperaturas.

T		k _(promedio)		10 ³ (1/T)	ln k
°C	K	min ⁻¹	s ⁻¹	K ⁻¹	s ⁻¹
280.0	553.2	3.061E-02	5.101E-04	1.808	-7.581
300.0	573.2	9.666E-02	1.611E-03	1.745	-6.431
320.0	593.2	32.42E-02	5.403E-03	1.686	-5.221

Obtención de los parámetros cinéticos de la reacción

A partir de los valores de las constantes de velocidad a cada temperatura, se graficó $\ln k$ y T^{-1} con el fin de determinar su ajuste a la ecuación de Arrhenius linealizada (Ecuación (1.36)). En la Figura 3-5 se representan los datos de las constantes de velocidad en función de la temperatura para las reacciones de descomposición térmica del isoprenol y 3-buten-1-ol, se observa un ajuste lineal por el método de los mínimos cuadrados con R^2 de 0.9939 y 0.9986 respectivamente, por tanto se puede afirmar que la dependencia de k frente a la temperatura para las reacciones estudiadas es del tipo Arrhenius, la ecuación del modelo permitió obtener los parámetros cinéticos E_a y A . (ver Tabla 3-5) De manera similar y utilizando la ecuación linealizada de Eyring-Polanyi (ecuación (1.34)) se representó $\ln(k/T)$ en función de T^{-1} , se observa que la pendiente de la recta obtenida corresponde a $(-\Delta H^\ddagger/R)$ y el intercepto es $[\Delta S^\ddagger/R + \ln(K_B/h)]$, este procedimiento permitió obtener los valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , a la temperatura promedio, completando así la caracterización cinética de la reacción. (Figura 3-6 y Tabla 3-5)

Los valores obtenidos de $\ln A$ de 27.34 y 25.65, respectivamente para las reacciones de descomposición térmica del 3-buten-1-ol e isoprenol (ver Tabla 3-5), corresponden a unos factores de frecuencia (A) de $1.38 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ y $7.47 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ los cuales se encuentran dentro del intervalo de 10^{11} a 10^{13} s^{-1} característico para reacciones de primer orden. [56]

Por su parte, valores negativos para la entropía de activación de $\Delta S^\ddagger = -45.10 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ para la reacción del isoprenol y de $-31.19 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ para la reacción del 3-buten-1-ol, indican que el estado de transición presenta una conformación más ordenada que el reactivo por pérdida de grados de libertad rotacional, por ejemplo lo que ocurre con un estado de transición cíclico. Una evidencia adicional que respalda el tipo de mecanismo propuesto para las reacciones estudiadas se encuentra en las energías de activación (E_a) obtenidas, con valores de 149.2 y

de 160.7 kJ/mol para las reacciones del isoprenol y el 3-buten-1-ol respectivamente, los resultados se encuentran dentro del rango de valores característicos de reacciones intramoleculares concertadas, vía estado de transición cíclico de seis miembros. [57]

Figura 3-5: Gráfica de Arrhenius para la descomposición térmica de isoprenol y 3-buten-1-ol en solución de *m*-xileno en el rango de temperaturas estudiado.

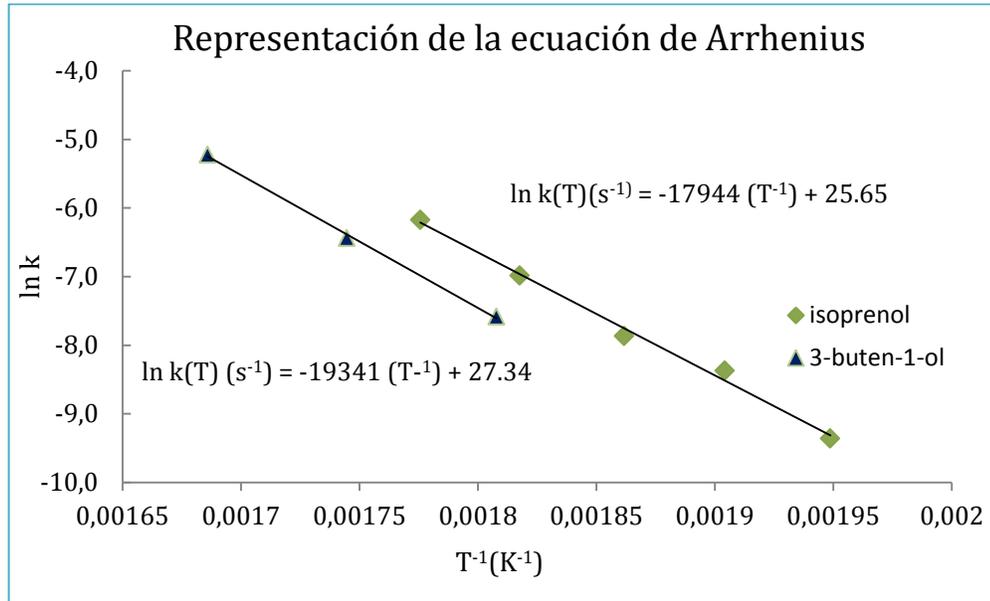


Figura 3-6: Gráfica de Eyring para la descomposición térmica de isoprenol y 3-buten-1-ol en solución de *m*-xileno en el rango de temperaturas estudiado.

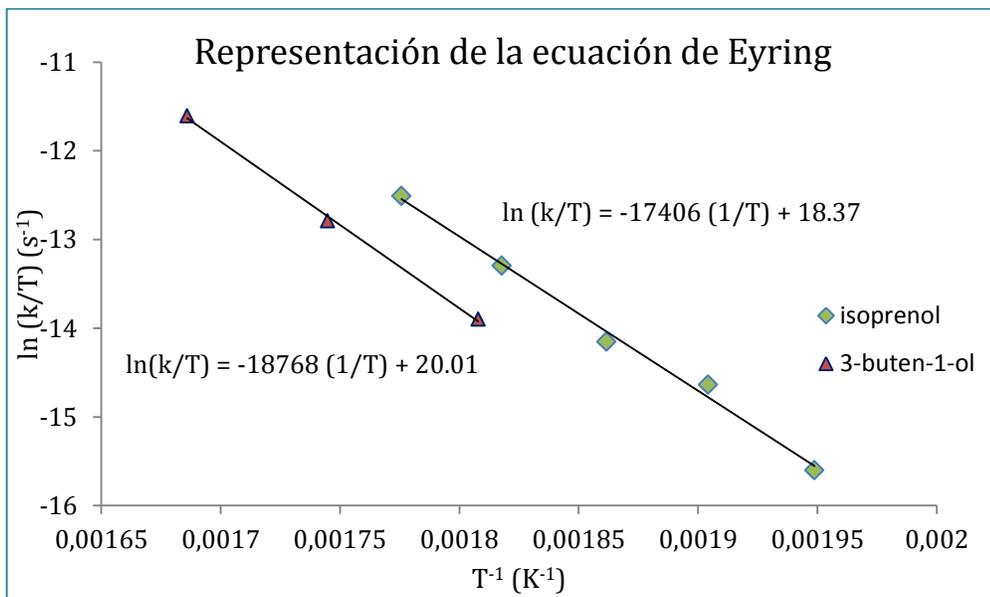


Tabla 3-5: Parámetros cinéticos y de activación de las reacciones de descomposición de isoprenol y 3-buten-1-ol en solución de *m*-xileno para el rango de temperaturas estudiado: 513.2 – 563.2 K para isoprenol y 553.2 – 593.2 K para 3-buten-1-ol.

Compuesto	ln A	Ea (kJ/mol)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol·K)
isoprenol	25.65 ± 1.52	149.2 ± 6.8	144.7 ± 6.8	-45.10 ± 12.60
3-buten-1-ol	27.34 ± 1.24	160.7 ± 5.9	156.0 ± 6.1	-31.19 ± 10.60

Los intervalos de incertidumbre sobre los cuales se encuentran los valores de los parámetros presentados en la Tabla 3-5 son definidos a partir de la desviación estándar del intercepto y la pendiente, a través de la función estimación lineal del programa Microsoft Office Excel.

Las desviaciones estándar en la entalpía y entropía se relacionan de una manera directa con la temperatura promedio, tal como la relación expresada por Perrin (2013) [58] Quien indicó que los errores en los parámetros de activación debían satisfacer la ecuación (3.1)

$$\sigma_{\Delta H} = T_{Promedio} \sigma_{\Delta S} \quad (3.1)$$

Donde $\sigma_{\Delta S}$ y $\sigma_{\Delta H}$ son las desviaciones estándar para la entropía y la entalpía de activación respectivamente y $T_{promedio}$ es la temperatura promedio dentro del rango de temperaturas estudiado.

3.2 Resultados computacionales

Cálculos de optimización

Una vez obtenidas las estructuras conformacionales más estables, se tomó la matriz de coordenadas de cada una de ellas y se procedió con los cálculos en el paquete computacional Gaussian 09.

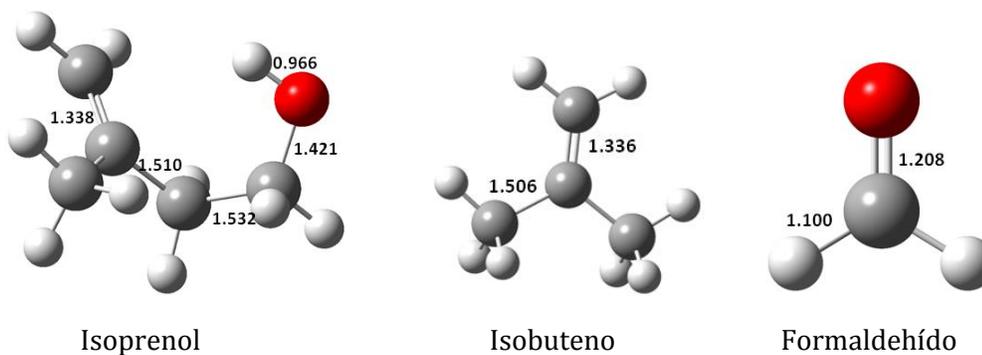
Los cálculos de optimización de la geometría y cálculos de frecuencias fueron realizados usando la teoría del funcional de la densidad a nivel M05-2X/6-31+G(d,p) con el fin de obtener evidencia acerca del mecanismo de descomposición térmica del isoprenol y a nivel MP2/6-31+G(d) para el estudio de la reacción de descomposición del 3-buten-1-ol. Se realizaron cálculos computacionales de optimización y de frecuencias para ambas reacciones propuestas en la Figura 3-1 en solución de *m*-xileno.

3.2.1 Estudio del mecanismo representado en la Figura 3-1

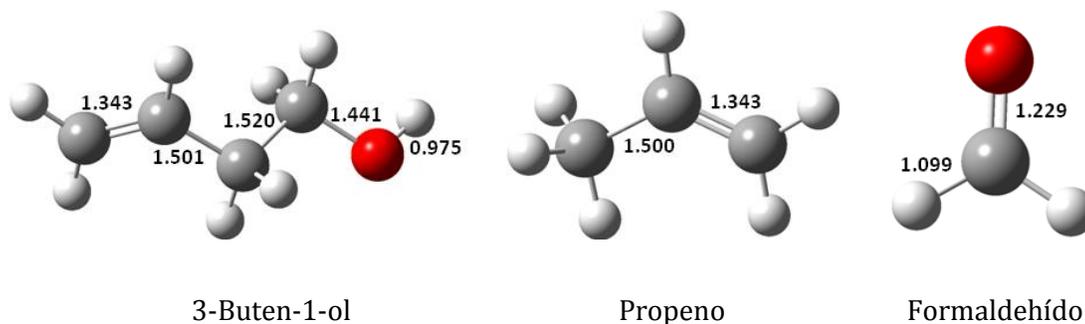
Optimización de puntos mínimos

Se realizaron los cálculos de optimización y de frecuencias en *Gaussian 09* a nivel de teoría M05-2X/6-31+G(d,p) para la reacción de descomposición de isoprenol y a nivel MP2/6-31+G(d) para la descomposición térmica de 3-buten-1-ol, ambas reacciones en solución de *m*-xileno. Se realizó para cada una de las moléculas involucradas en los mecanismos de reacción propuestos, de manera que el programa optimizó las estructuras y generó información vibracional de los átomos de cada molécula. Las estructuras optimizadas como mínimos se muestran en la Figura 3-7.

Figura 3-7: Representación de las estructuras optimizadas a M05-2X/6-31+G(d,p) de reactantes y productos para la reacción de descomposición térmica de isoprenol y a nivel MP2/6-31+G(d) para la reacción de descomposición del 3-buten-1-ol. Se indican los valores de las distancias de enlace en unidades (Å)



a) Estructuras para la reacción de descomposición térmica de isoprenol.



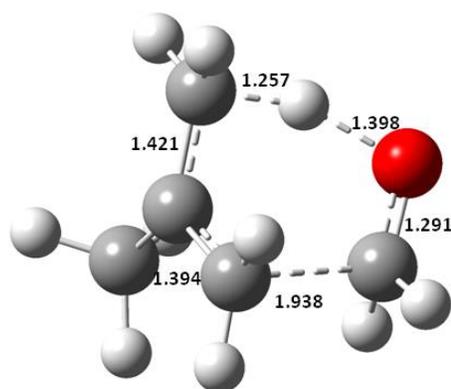
b) Estructuras para la reacción de descomposición térmica de 3-buten-1-ol.

Optimización de los estados de transición

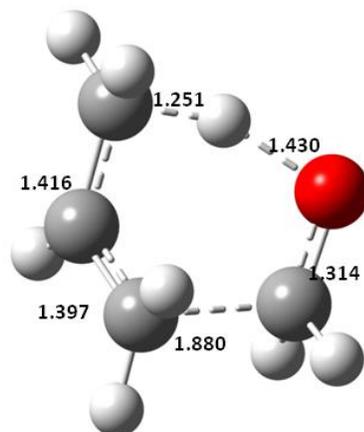
Los programas computacionales utilizan un algoritmo diferenciado para el cálculo de optimización para estados de transición respecto a las estructuras que representan reactantes o productos, puesto que los ET los optimiza como puntos silla en lugar de mínimos. Las estructuras optimizadas se presentan en la Figura 3-8.

Mediante un cálculo de frecuencias se verificó que los estados de transición modelados presentaron únicamente una frecuencia imaginaria, debido a que una frecuencia de vibración de los reactivos se convirtió en la coordenada de reacción en el estado de transición. Las frecuencias correspondientes fueron de 1001.5 i para el estado de transición de la reacción de descomposición del isoprenol y de 1133.3 i para el estado de transición de la reacción de descomposición del 3-buten-1-ol.

Figura 3-8: Estructuras optimizadas a nivel M05-2X /6-31+G(d,p) y MP2/6-31+G(d) para el estado de transición del mecanismo propuesto en la Figura 3-1, para las reacciones del isoprenol y del 3-buten-1-ol, respectivamente. Se indican los valores de distancias de enlace en unidades (Å)



a) Estado de transición para la reacción de isoprenol



b) Estado de transición para la reacción de 3-buten-1-ol

También fue realizado el procedimiento de coordenada intrínseca de reacción (IRC por sus siglas en inglés) aplicado a las reacciones de descomposición térmica estudiadas. Mediante ese método se pudo constatar que el ET propuesto fue el correcto para las reacciones estudiadas ya que sus cambios geométricos y energéticos en un sentido conllevaron hacia el reactante y en el sentido opuesto hacia los respectivos productos.

En la Figura 3-9 se muestra el IRC para la reacción de descomposición térmica del isoprenol, además se muestra la variación de la norma de gradiente RMS la cual permitió establecer los momentos de la reacción en los cuales ocurrieron los eventos electrónicos, por ende se obtuvo información acerca de sus movimientos nucleares. Los máximos de la RMS se encuentran asociados a las estructuras 15 y 30 obtenidas del procedimiento de IRC, esto significa que la molécula del reactivo se debe recomodar hasta una conformación adecuada para la transferencia electrónica antes de que inicie el rompimiento y formación de enlaces, también significa que gran parte de la energía de activación requerida para la reacción se debe a la necesidad de un acomodamiento conformacional.

En la Figura 3-10 se representa la evolución de la distancia entre los átomos del carbono 1 y el oxígeno (según la numeración de la Figura 3-1), durante el progreso de la reacción esa distancia comienza a disminuir desde un valor de 2.728 Å hasta un valor de 2.583 Å que corresponde a la aproximación nuclear entre los átomos de carbono y oxígeno que posibilitarán la migración del átomo de hidrógeno, después de ello esa distancia interatómica aumenta progresivamente a medida que la reacción avanza.

Figura 3-9: Representación de la coordenada intrínseca de reacción y su gradiente para la descomposición térmica de isoprenol en solución de *m*-xileno calculado a nivel M05-2X/6-31+G(d,p)

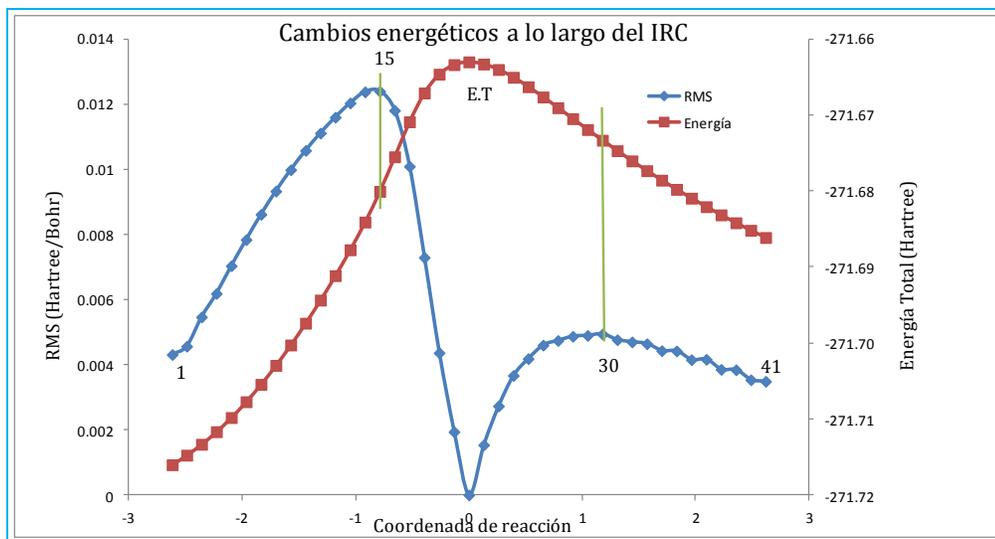
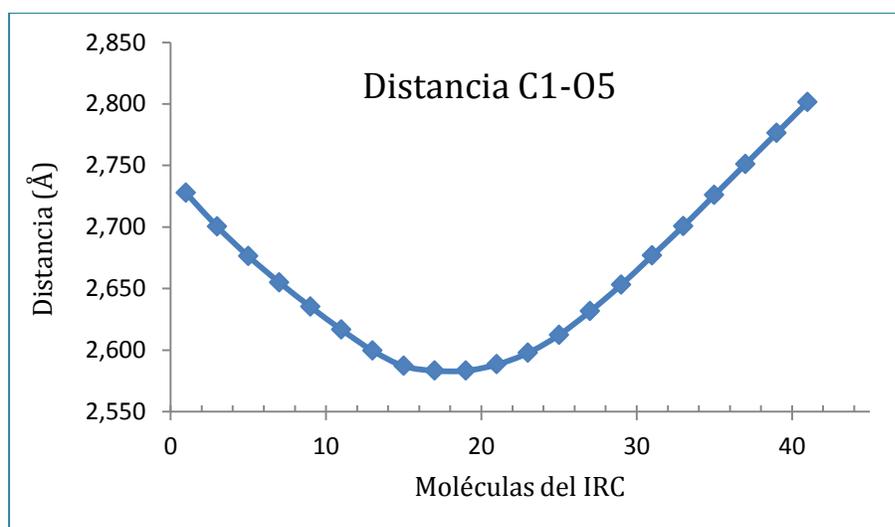


Figura 3-10: Representación de la distancia interatómica del C1 y O5 (según la numeración de la Figura 3-1) en el proceso de reacción de descomposición térmica de isoprenol, calculado a nivel de teoría M05-2X/6-31+G(d,p) y en solución de *m*-xileno.



Cálculo de frecuencias y obtención de parámetros de activación

Los cálculos computacionales en solución de *m*-xileno para cada estructura involucrada en la reacción de estudio se llevaron a cabo a diferentes temperaturas. A continuación se muestran los resultados obtenidos. (ver Tabla 3-6) La energía electrónica y la energía vibracional del punto cero son valores únicos para cada molécula y son independientes de la temperatura, mientras que los valores de la entropía y la corrección térmica a la entalpía cambian con la variación de temperatura, la energía está dada en unidades atómicas (Hartree), donde cada Hartree equivale a 627.51 Kcal/mol.

Tabla 3-6: Energías electrónicas (Eelec), energías vibracional del punto cero (ZPE), correcciones térmicas a la entalpía (TCH) en Hartrees y entropías (S) en cal·mol⁻¹·K⁻¹ para reactantes, estados de transición y productos involucrados en las reacciones de descomposición térmica del isoprenol y 3-buten-1-ol, calculados a nivel M05-2X/6-31+G(d,p) para los compuestos (R1, ET1, P11 y P12) y a MP2/6-31G(d) para los compuestos (R2, ET2, P21, P22)

Estructura	Eelec	ZPE
Isoprenol (R1)	-271.7306106	0.144083
ET1	-271.6630101	0.137862
Isobuteno (P11)	-157.2065519	0.109238
Formaldehído (P12)	-114.4883537	0.027549
3-buten-1-ol (R2)	-231.668033	0.115564
ET2	-231.600935	0.110559
Propeno (P21)	-117.463579	0.081038
Formaldehído (P22)	-114.179792	0.027287

Estructura	513.2 K		537.2 K		563.2 K	
	TCH	S	TCH	S	TCH	S
R1	0.164786	102.702	0.166489	104.738	0.168398	106.915
ET1	0.157666	99.269	0.159333	101.261	0.161203	103.394
P11	0.124416	84.629	0.127001	87.644	0.127001	87.644
P12	0.034536	58.588	0.035379	59.571	0.035379	59.571
Estructura	553.2 K		573.2 K		593.2 K	
	TCH	S	TCH	S	TCH	S
R2	0.134866	94.432	0.136070	97.774	0.137304	97.101
ET2	0.128332	88.791	0.129497	90.090	0.130693	91.376
P21	0.094064	75.170	0.094843	76.038	0.095641	76.897
P22	0.034975	58.098	0.035323	58.487	0.035678	58.868

A partir de los datos de la tabla anterior se procedió a calcular los demás parámetros termodinámicos y cinéticos de la reacción en estudio, se hizo uso de la termodinámica estándar y la teoría del estado de transición. Los parámetros de activación ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger , y ΔG^\ddagger se han calculado como la diferencia entre los valores en el estado de transición y los respectivos valores de los reactivos a las mismas temperaturas. Los resultados obtenidos se tabulan en las Tabla 3-7 y Tabla 3-8.

Tabla 3-7: Constantes de velocidad y parámetros de activación calculados a M05-2X/6-31+G(d,p) para la descomposición térmica de isoprenol en disolución de *m*-xileno

T (K)	$10^4 k(s^{-1})$	$\Delta S^\ddagger (J.mol^{-1}.K^{-1})$	$\Delta H^\ddagger (kJ.mol^{-1})$	$\Delta G^\ddagger (kJ.mol^{-1})$
513.2	1.131	-14.12	159.5	166.8
525.2	2.718	-14.31	159.4	166.9
531.2	6.284	-14.50	159.3	167.1
550.2	14.94	-14.70	159.2	167.3
563.2	34.11	-14.90	159.1	167.5

Tabla 3-8: Constantes de velocidad y parámetros de activación calculados a MP2/6-31+G(d) para la descomposición térmica de 3-buten-1-ol en disolución de *m*-xileno

T (K)	$10^3 k(s^{-1})$	$\Delta S^\ddagger (J.mol^{-1}.K^{-1})$	$\Delta H^\ddagger (kJ.mol^{-1})$	$\Delta G^\ddagger (kJ.mol^{-1})$
553.2	0.5927	-23.60	159.4	172.5
573.2	2.059	-23.78	159.3	173.0
593.2	6.567	-25.95	159.2	173.4

Efecto del disolvente en la descomposición térmica de isoprenol

Con el objetivo de inferir acerca de la influencia del disolvente en el medio de reacción para la descomposición térmica de isoprenol, se llevaron a cabo cálculos computacionales en fase gaseosa a las mismas condiciones de temperatura y de nivel de teoría que los realizados en solución de *m*-xileno. Los resultados se muestran en la Tabla 3-9.

Se calculó la relación entre las constantes de velocidad con efecto de disolvente y en fase gaseosa (k_{svte}/k_{gas}) a cada temperatura, se puede observar que la velocidad de reacción en solución de *m*-xileno es aproximadamente 1.5 veces mayor en el rango de temperaturas estudiado. Esto debido a que la barrera energética para la reacción con disolvente es aproximadamente de 167 kJ/mol, mientras que en fase gaseosa es de alrededor de los 169 kJ/mol, (de acuerdo a los cálculos computacionales). A pesar de que sí hay un efecto sobre la velocidad de reacción por influencia del disolvente, éste no es demasiado alto si es comparado con otras reacciones cuya constante de velocidad cambia en varios órdenes de magnitud a causa de una gran estabilización o desestabilización de las especies involucradas en la reacción.

Tabla 3-9: Constantes de velocidad en fase gaseosa y en solución de *m*-xileno para la descomposición térmica de isoprenol en función de la temperatura, calculadas a nivel M052X/6-31+G(d,p).

T (K)	10 ⁴ k (s ⁻¹)		
	Fase gas	<i>m</i> -xileno	k _{svte} /k _{gas}
513.2	0.7230	1.131	1.564
525.2	1.747	2.718	1.556
537.2	4.039	6.284	1.556
550.2	9.752	14.94	1.532
563.2	22.52	34.11	1.515

Efecto del sustituyente sobre el 3-buten-1-ol

Para profundizar acerca del efecto de grupos sustituyentes en posición del carbono 3 (según la nomenclatura IUPAC) tomando como base la molécula del 3-buten-1-ol para la reacción de descomposición térmica, se realizaron cálculos teóricos en los que se sustituyó el hidrógeno por grupos electrón-donores (NH₂ y OH) y grupos electrón-atrayentes (F, Cl, CF₃), adicionalmente a los resultados ya obtenidos con la molécula del isoprenol. Los cálculos fueron llevados a cabo en solución de *m*-xileno a 537.15 K y al nivel M052X/6-31+G(d,p), los resultados se muestran en la Tabla 3-10. De acuerdo a los resultados obtenidos se encontró que los grupos electrón-donores fuertes como el NH₂ y el OH estabilizan de manera importante el estado de transición disminuyendo la barrera energética y por ende aumentando considerablemente la velocidad de la reacción, en comparación al 3-buten-1-ol. Por el contrario grupos electro-atrayentes fuertes como lo es el CF₃ desestabilizan el estado de transición haciendo más lenta la reacción de termólisis. El grupo metilo y los halógenos, los cuales no son activantes o desactivantes fuertes, presentan efectos sobre la velocidad de la reacción en menor grado comparado con los resultados obtenidos con grupos funcionales más fuertes.

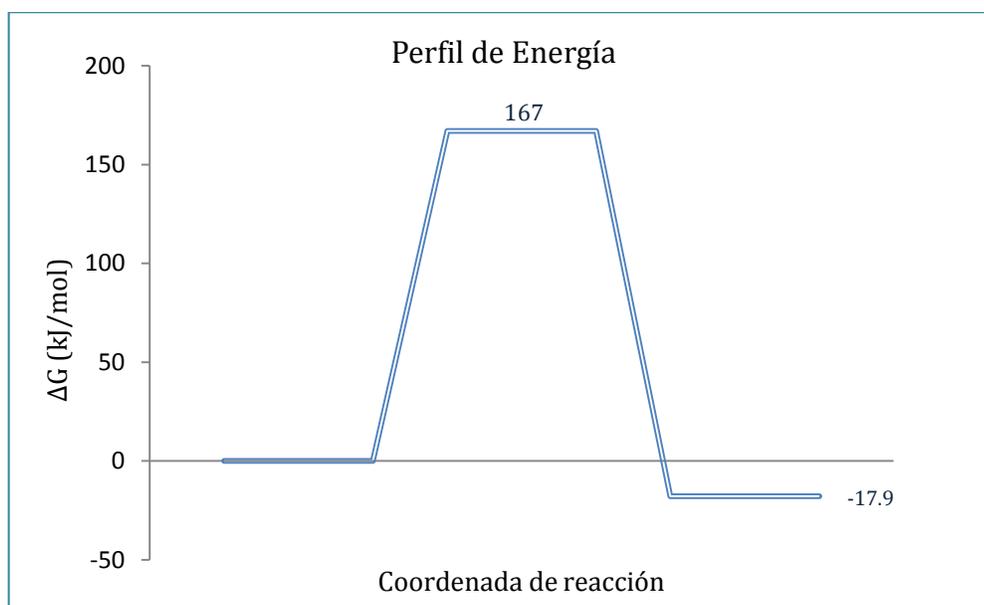
Tabla 3-10: Energías libre de activación y constantes de velocidad para la reacción de descomposición del 3-buten-1-ol sustituido en posición 3 (según la nomenclatura IUPAC), en solución de *m*-xileno, calculado a nivel de teoría M052X/6-31+G(d,p) a 537.2 K

Sustituyente	ΔG^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	k (s ⁻¹)
NH ₂	131.3	1920 E-03
OH	159.2	3.727 E-03
CH ₃	167.1	6.284 E-04
H	169.8	3.410 E-04
F	172.9	1.719 E-04
Cl	176.9	7.033 E-05
CF ₃	186.7	7.896 E-06

Perfil de energía de la reacción

Una vez calculada la energía libre de activación y la energía libre de reacción para la descomposición térmica de isoprenol se procedió a dibujar el perfil de la reacción que se muestra en la Figura 3-11. Se observa que los productos de la reacción de descomposición térmica de isoprenol se encuentran por debajo del valor de la energía libre del reactivo, estas observaciones son contrarias a lo que ocurre en la Figura 3-9, (representación del IRC de la reacción) donde es evidente que la energía de las estructuras cercanas a los productos se encuentran por encima del valor de energía para el reactante. No debe entenderse ello como una contradicción, en cuanto a que el IRC se ha representado en unidades atómicas (Hartree) mientras que el perfil de la Figura 3-11 es obtenido a partir de los cálculos de la energía libre, la cual contabiliza los efectos de entalpía y de entropía, y precisamente son los cambios en entropía de la reacción los que provocan que los productos presenten valores de energía libre más bajos que el reactante.

Figura 3-11: Perfil de energía libre a 573.2 K evaluado a nivel M05-2X/6-31+G(d,p) para la descomposición térmica del isoprenol.



3.2.2 Análisis de población y sincronicidad

El progreso de la reacción se siguió por medio de los índices de enlace de Wiberg (β_i), estos índices son una medida del orden de enlace entre los átomos involucrados, por tanto el cálculo de los índices de enlace nos permite determinar cuáles enlaces y en que magnitud se están rompiendo o formando durante el avance de la reacción. En la Tabla 3-11 se presentan los índices de enlace para las reacciones de descomposición térmica del isoprenol y el 3-buten-1-ol, para el reactivo, estado de transición y los productos, los índices de enlace se calcularon para aquellos enlaces que directamente están relacionados en el mecanismo propuesto de acuerdo al esquema y numeración presentados en la Figura 3-1.

Tabla 3-11: Índices de enlace de Wiberg (β_i), de Reactante (R), Estado de transición (ET) y Productos (P). Los valores subrayados corresponden al seguimiento de la reacción del isoprenol, los demás corresponden al seguimiento de la reacción del 3-buten-1-ol.

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O5	O5-H6	C1-H6
β_i^R	<u>1.917</u>	<u>1.010</u>	<u>0.992</u>	<u>0.941</u>	<u>0.711</u>	<u>0.009</u>
	1.985	1.026	1.003	0.912	0.723	0.004
β_i^{ET}	<u>1.292</u>	<u>1.404</u>	<u>0.518</u>	<u>1.327</u>	<u>0.257</u>	<u>0.520</u>
	1.299	1.395	0.569	1.263	0.222	0.549
β_i^P	<u>1.029</u>	<u>1.924</u>	<u>0.000</u>	<u>1.888</u>	<u>0.000</u>	<u>0.921</u>
	1.042	1.987	0.000	1.834	0.000	0.936
%EV	<u>70.4</u>	<u>43.1</u>	<u>47.7</u>	<u>40.8</u>	<u>63.9</u>	<u>56.0</u>
	72.7	38.4	43.3	38.1	69.3	58.5
isoprenol		$\delta\beta_{av}$	<u>0.54</u>	Sy	<u>0.89</u>	
3-buten-1-ol			0.53		0.85	

Los índices de enlace de Wiberg dan cuenta de las interacciones existentes entre los átomos de la molécula de análisis, cuando ese indicador es cercano a la unidad lo interpretamos como un enlace simple, valores cercanos a dos representan un enlace doble y valores muy cercanos a cero ocurre en el caso de átomos que no están unidos.

A través de los índices de enlace se observa que el enlace C1-C2 pasa de ser doble en el reactivo a un enlace simple en el producto, entre el C2-C3 se está formando un enlace doble, el enlace C3-C4 se rompe al igual que se separa el hidrógeno del oxígeno; finalmente se ve que se forma un enlace entre el carbono 1 y el hidrógeno 6.

Como se puede observar en la Tabla 3-11, el rompimiento del doble enlace C1-C2 (70.4 y 72.7%) es el proceso más avanzado en el estado de transición, junto con el desplazamiento del H6 desde el O5 al C1, el enlace O5-H6 se ha roto en 63.9 y 69.3% para las reacciones de isoprenol y 3-buten-1-ol, respectivamente, mientras tanto la formación del enlace C1-H6 presenta un avance superior al 50%.

En general las reacciones de descomposición térmica de isoprenol y de 3-buten-1-ol presentan el mismo comportamiento de rompimiento y formación de enlaces en el estado de transición. Se observa que los eventos electrónicos en la reacción inician con el estiramiento del enlace C1-C2 junto con la migración del átomo H6 hacia el C1 proveniente del átomo de oxígeno. El grado de avance de los estados de transición ($\delta\beta_{av}$) que se calcularon con la ecuación (2.14) indica que el estado de transición de ambas reacciones estudiadas está levemente avanzado, es decir, más cercano a los productos que a los reactivos.

Aplicando las ecuaciones (2.15) y (2.16) se obtuvieron valores de S_y de 0.89 y 0.85 para las reacciones estudiadas, indicando que el mecanismo corresponde a un proceso concertado y ligeramente asincrónico.

En nuestras reacciones de interés, se encontró que el proceso más avanzado es el de rompimiento de enlaces que corresponde a valores promedio de 61 y 62% frente a un 47 y 45% para el proceso de formación de enlaces en las reacciones de descomposición térmica para isoprenol y 3-buten-1-ol respectivamente, esos valores indican que hay una deficiencia de enlaces en el estado de transición.

Es interesante analizar como la asincronicidad de las reacciones de descomposición térmica para isoprenol y 3-buten-1-ol dan importancia al efecto de sustituyente sobre el carbono 2 de acuerdo a la nomenclatura y lo observado de la Tabla 3-11. Por ejemplo para el 3-buten-1-ol se encuentra que el rompimiento del enlace C1-C2 presenta un porcentaje de evolución de 72.7 % en el estado de transición, mientras que la formación del enlace C2-C3 presenta un avance de solo 38.4 % por lo que se genera una deficiencia electrónica en el carbono 2. Ese efecto de sustituyente sobre el carbono 2 no sería tan importante para reacciones con una sincronidad más alta.

En la Tabla 3-12 se resume las cargas atómicas naturales de los átomos involucrados en el centro de la reacción del mecanismo postulado con efecto de disolvente. Hay una importante carga positiva desarrollada en el H6, de manera que el exceso electrónico es soportado por el átomo de oxígeno y los átomos de carbono C3 y C1. El fuerte carácter negativo del átomo C1 permite la atracción del átomo H6 en el ET.

Tabla 3-12: Cargas NBO para los átomos involucrados en las reacciones de descomposición térmica del isoprenol (R1) y 3-buten-1-ol (R2), calculadas a nivel de teoría M05-2X /6-31+G(d,p) y MP2/6-31+G(d) respectivamente.

	C1	C2	C3	C4	O5	H6
R1	-0.4958	-0.0287	-0.5476	-0.1293	-0.8040	0.5115
ET1	-0.7703	0.1159	-0.5578	0.0118	-0.7409	0.3934
R2	-0.4413	-0.2245	-0.5009	-0.0473	-0.8369	0.5075
ET2	-0.7712	0.0433	-0.5810	0.1051	-0.8381	0.4062

3.2.3 Función de localización electrónica

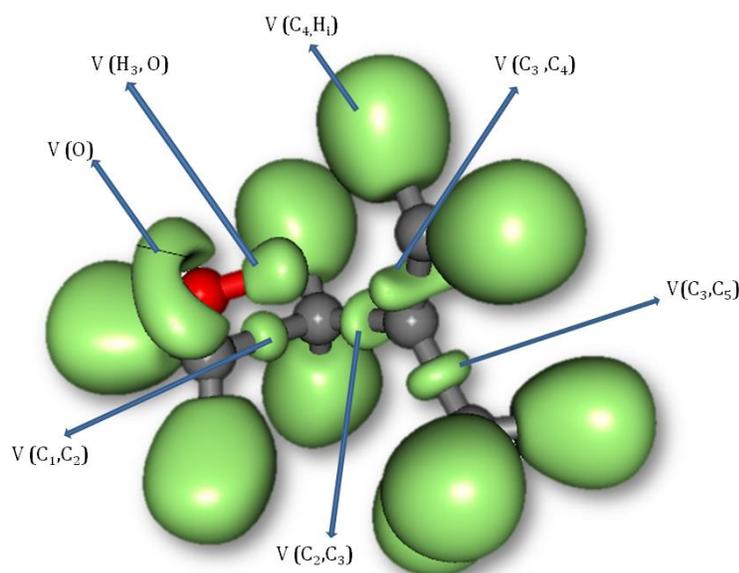
Los cálculos de la ELF permitieron hacer un seguimiento de los eventos electrónicos a lo largo del IRC, de acuerdo al orden en que iban sucediendo en el transcurso de la reacción. Se tomaron 20 puntos del IRC a cada lado del estado de transición lo que permitió analizar un total de 41 estructuras, la estructura 1 se asoció al reactivo, la estructura 21 corresponde al estado de transición y la estructura 41 asociada a los productos. Se hizo uso de la información de la Figura 3-9 en la cual se muestra el IRC y su gradiente RMS. Ya se ha mencionado que los eventos electrónicos se dieron en las estructuras comprendidas entre los puntos 15 y 30, por corresponder a los máximos en la figura del RMS, por lo tanto los cálculos de la ELF se enfocaron en ese intervalo. Para las estructuras analizadas se obtuvo una cantidad de basines que oscilaron entre 22 y 25, seis de ellos corresponden a basines de core, uno para el

oxígeno y los otros cinco para los átomos de carbono, los restantes son basines de valencia: dos correspondientes a los pares libres de electrones del oxígeno y los demás asociados a los enlaces C-C, C-H, C-O Y O-H. Ver Figura 3-12 para la identificación de los basines.

Mediante un seguimiento de las estructuras seleccionadas y para las cuales se realizaron cálculos de la ELF, se halla que: la población electrónica (N) en los basines de valencia $V(H_i, C_i)$; $V(O)$ y los basines de core $C(C_i)$, $C(O)$ prácticamente permanecen constantes durante el progreso de la reacción en las moléculas analizadas, por tanto, el análisis se ha centrado sobre los basines asociados directamente al centro de la reacción y se seleccionaron las moléculas para las cuales hubo cambios en la cantidad o en el tipo de basines. (ver Figura 3-13)

La molécula uno correspondiente al reactivo se caracteriza con seis basines de valencia asociados directamente a los enlaces entre los átomos del centro de la reacción: ellos son: $V(H_3, O)$, $V(C_1, O)$, $V(C_1, C_2)$, $V(C_2, C_3)$, $V(C_3, C_4)$, $V(C_3, C_4)$.

Figura 3-12: Función de localización electrónica aplicada al isoprenol, con isosuperficie de 0,84 calculada mediante el programa computacional TopMod.



El primer cambio observado en el tipo de basines se halló en la molécula 9, para la cual ya ha desaparecido uno de los dos basines $V(C_3, C_4)$, lo que indica que el primer cambio que se da en la reacción corresponde al rompimiento del doble enlace. Esa desaparición de basín está acompañada de una disminución de población electrónica en la zona del doble enlace y de una redistribución en los basines de los alrededores, en especial al basín $V(C_2, C_3)$ donde se formará un enlace doble. En la molécula 15 aparece un basín de valencia $V(C_4)$ asociado al carbono cuatro, con una población de 0.51. La población del basín de valencia $V(C_3, C_4)$ sigue

disminuyendo de 3.40 en la estructura 9 a 2.91 en la estructura 15. Siguiendo la progresión de la reacción, se observa que en la molécula 18 el basín $V(H_3,O)$ se convierte en $V(H_3)$ con población de 0.57. En la estructura 19 hay una reconversión nuevamente del basín $V(H_3)$ al $V(H_3,O)$.

En la molécula 20 ha desaparecido tanto $V(H_3,O)$ como $V(C_4)$ y se forma el basín $V(H_3,C_4)$ con población de 1.57 el cual corresponde a la formación del enlace H_3-C_4 por la migración del hidrógeno desde el oxígeno, su población progresivamente fue aumentando a lo largo de la reacción hasta un valor cercano a dos.

Para la molécula 21 que corresponde aquella del estado de transición se observó el basín $V(C_1,C_2)$ con población de 0.85, pero para la estructura 22 desapareció completamente y se observó un basín asociado al carbono 2, $V(C_2)$ con $N=0.74$.

En la estructura 24 el basín $V(C_2)$ desapareció y la población de $V(C_2,C_3)$ aumentó desde un valor de 2.71 en la estructura 22 a uno de 3.28. Es posible que se asocie al traspaso de la población desde el basín $V(C_2)$ para la formación del doble enlace $V(C_2,C_3)$.

Otro cambio notable se observa en la molécula 39 donde aparecen dos basines $V(C_2,C_3)$ con poblaciones de 1.54 y 1.81 asociados a la formación del enlace doble entre el carbono 2 y el carbono 3, en la molécula 37 hubo un único basín con una población de 3.32.

En la Tabla 3-13 se encuentran los basines asociados a las moléculas de isoprenol, del estado de transición y de los productos para la reacción de descomposición térmica. Los resultados completos obtenidos del programa TopMod se muestran en la Tabla E1 del anexo E.

Tal como ocurre la reacción, se da que la población de los basines $V(C_1,O)$ aumenta progresivamente con $N=1.26$ en la molécula 1 a un valor de 2.29 en la molécula 41.

El basín $V(C_2,C_3)$ que inicialmente tenía una población de $N=2.04$ prosigue hasta presentar dos basines asociados que representan la localización de los electrones de un enlace doble.

El basín $V(H_3,O)$ disminuye progresivamente hasta desaparecer, ello se relaciona con el proceso de rompimiento de ese enlace.

Desde que se inició el seguimiento del basín $V(C_1,C_2)$ se pudo observar que su población electrónica fue disminuyendo y ello prosiguió hasta que se rompió el enlace en la molécula que representa la estructura 22.

Uno de los basines iniciales $V(C_3,C_4)$ desapareció en la molécula 9 y la población del basín que permaneció fue disminuyendo con el progreso de la reacción.

Resumiendo el orden de los eventos que se presentan en la reacción de acuerdo a los resultados de la ELF, se presenta lo siguiente:

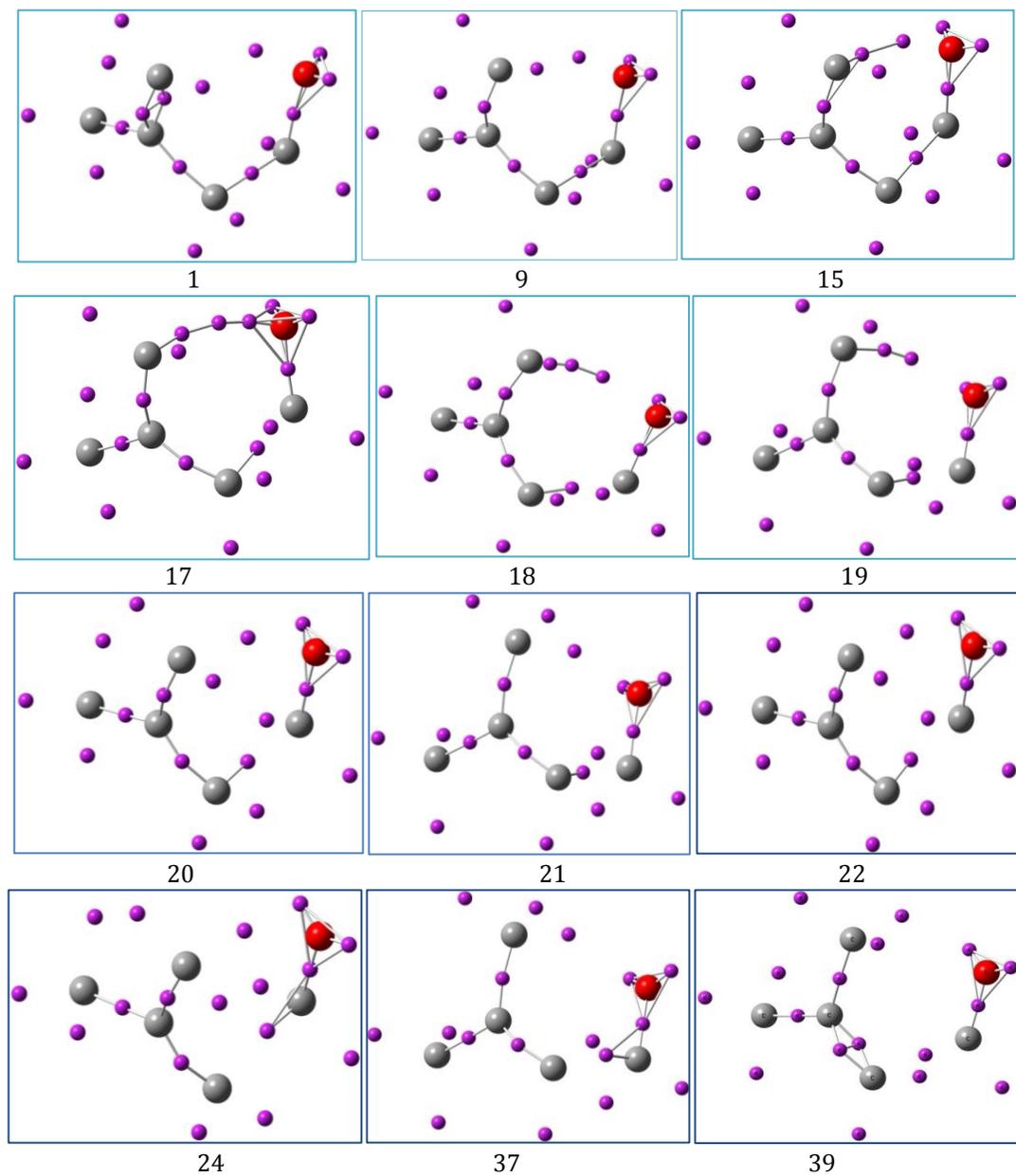
1. Rompimiento del enlace doble C_3-C_4 con migración de electrones alrededor del carbono 4 y al enlace C_2-C_3
2. Rompimiento del enlace H_3-O , y formación del enlace H_3-C_4
3. Rompimiento del enlace C_1-C_2 y de allí se generó el basín $V(C_2)$ que luego se transformó para constituir el enlace C_2-C_3
4. Se terminó de formar el enlace C_2-C_3

Los basines asociados al enlace entre el oxígeno y el carbono V(C₁,O) que se esperaría fuesen dos, no llega a ocurrir en las moléculas analizadas, esto se podría relacionar y caracterizar como un enlace poco localizado por la influencia de los basines de pares de electrones libres del oxígeno y se observó por un valor alto en la fluctuación relativa (λ).

Tabla 3-13: Población de los basines de la molécula de isoprenol para reactivo, ET y productos, pop es la población de electrones, λ es la fluctuación relativa.

Basin	Reactivo		Estado de transición		Productos	
	pop	λ	pop	λ	pop	λ
C(C1)	2.09	0.12	2.09	0.12	2.09	0.12
C(O)	2.14	0.16	2.14	0.16	2.12	0.16
C(C2)	2.09	0.12	2.09	0.12	2.09	0.12
C(C3)	2.09	0.12	2.09	0.12	2.09	0.12
C(C4)	2.09	0.12	2.09	0.12	2.09	0.12
C(C5)	2.09	0.12	2.09	0.12	2.09	0.12
V(H1,C1)	2.08	0.31	2.16	0.30	2.15	0.29
V(H2,C1)	2.06	0.31	2.13	0.31	2.14	0.30
V(H3,O)	1.73	0.49	-	-	-	-
V(H3,C4)	-	-	1.64	0.52	1.94	0.37
V(H4,C2)	2.04	0.32	2.10	0.32	2.12	0.32
V(H5,C2)	2.04	0.32	2.03	0.32	2.12	0.32
V(H6,C4)	2.12	0.32	2.05	0.33	2.00	0.33
V(H7,C4)	2.12	0.31	2.05	0.32	2.00	0.33
V(H8,C5)	1.98	0.33	1.97	0.33	1.98	0.33
V(H9,C5)	1.99	0.33	1.97	0.33	1.97	0.33
V(H10,C5)	2.00	0.33	2.00	0.32	2.00	0.32
V(C1,O)	1.26	0.65	1.75	0.60	2.29	0.56
V(C1,C2)	1.78	0.54	0.85	0.76	-	-
V(O)	2.36	0.47	2.84	0.45	2.63	0.45
V(O)	2.37	0.47	2.83	0.44	2.68	0.44
V(C2,C3)	2.04	0.51	2.64	0.48	1.54	0.60
V(C2,C3)	-	-	-	-	1.83	0.55
V(C3,C4)	1.81	0.56	2.33	0.50	2.02	0.51
V(C3,C4)	1.66	0.59	-	-	-	-
V(C3,C5)	1.97	0.51	2.00	0.51	1.99	0.51

Figura 3-13: Representación de los basines asociados al progreso de la reacción de descomposición térmica del isoprenol. Calculados en el paquete computacional TopMod.



4 Conclusiones y Recomendaciones

4.1 Conclusiones

Las reacciones de descomposición térmica de isoprenol y de 3-buten-1-ol han sido estudiadas a diferentes temperaturas a través de procedimientos experimentales y computacionales. Los últimos mediante métodos de la teoría de perturbaciones y métodos de la teoría del funcional de la densidad. Con base en los valores obtenidos de los parámetros cinéticos y termodinámicos de las reacciones estudiadas (energía de activación, factor de frecuencia, entropía de activación, sincronicidad absoluta) se obtiene suficiente evidencia para apoyar un mecanismo para ambas reacciones caracterizado como un proceso concertado, levemente asincrónico, de una sola etapa, que procede a través de un estado de transición cíclico de seis miembros.

El avance de la reacción de descomposición térmica de isoprenol se ha seguido por medio de los índices de enlace de Wiberg y la función de localización electrónica (ELF), en principio el acercamiento nuclear entre los átomos del C1 y O5 y el alargamiento del enlace C1-C2 (según la numeración de la Figura 3-1) pueden ser vistos como la fuerza impulsora de la reacción en estudio.

La sustitución mediante grupos electrón-donores en posición 3 del 3-buten-1-ol, (según la nomenclatura de las normas IUPAC) estabiliza la carga parcial positiva que se desarrolla en el estado de transición a consecuencia de la deslocalización de los electrones π que se comprometen en la formación del enlace con el hidrógeno que migra desde el oxígeno, como resultado final de la sustitución se aumenta la velocidad de descomposición en la reacción de termólisis.

La reacción de descomposición térmica de isoprenol se ve favorecida cuando se lleva a cabo en un disolvente como el *m*-xileno respecto a la misma reacción en fase gaseosa.

4.2 Recomendaciones

Teniendo en cuenta el potencial de la descomposición térmica de isoprenol para la obtención de formaldehído e isobuteno, de los cuales se ha mencionado su importancia industrial como intermedios o como productos finales y en virtud a la posibilidad de aplicar procesos biotecnológicos para la obtención de cantidades apreciables de isoprenol que conlleve a un abastecimiento permanente y quizá a bajo costo. Sería interesante determinar el rendimiento de la reacción, mediante un seguimiento cuantitativo de las concentraciones de los reactivos y productos durante el transcurso de ella y complementar con una evaluación de la

factibilidad económica para el diseño de un proceso acoplado con la producción biotecnológica de isoprenol y su posterior descomposición, dirigido a la producción a nivel industrial de los compuestos: formaldehído e isobuteno. Convirtiéndose éste en una alternativa de suministro de materiales.

A. Anexo: Coordenadas cartesianas

Tabla A1. Matriz de coordenadas para las especies involucradas en la reacción de termólisis de isoprenol, optimizada al nivel M05-2X/6-31+G(d,p).

Isoprenol			
6	-1.464772	-0.682807	-0.029660
1	-2.323220	-1.079094	0.511623
1	-1.169083	-1.418736	-0.785795
8	-1.903680	0.516448	-0.652837
1	-1.121168	0.993550	-0.956841
6	-0.308736	-0.421403	0.941486
1	-0.648173	0.288754	1.698632
1	-0.050391	-1.360608	1.440547
6	0.895462	0.127664	0.215198
1	0.560529	2.136357	0.778133
6	1.166394	1.437591	0.211527
1	2.010511	1.837143	-0.339294
6	1.734716	-0.869012	-0.539714
1	2.171382	-1.593674	0.153117
1	2.541173	-0.378362	-1.084345
1	1.128740	-1.433755	-1.253289
Estado de transición 1			
6	1.462799	-0.664824	-0.288985
1	1.063747	-1.320521	-1.072238
1	2.172133	-1.158451	0.381043
8	1.692677	0.569678	-0.589774
1	0.527084	1.263574	-0.251411
6	0.028707	-0.823423	1.004488
1	-0.174262	-1.888795	1.008990
1	0.549264	-0.440921	1.875785
6	-0.851774	0.034386	0.347766
1	-0.199071	1.834476	1.308452
6	-0.555429	1.424198	0.366934
1	-1.220072	2.082483	-0.185182
6	-1.790217	-0.499275	-0.695254
1	-1.513645	-0.105900	-1.677919
1	-2.808020	-0.162779	-0.486845
1	-1.779318	-1.588102	-0.732628

Continuación **Tabla A1**. Matriz de coordenadas para las especies involucradas en la reacción de termólisis de isoprenol, optimizada al nivel M05-2X/6-31+G(d,p).

Formaldehído			
6	0.000018	-0.534680	0.000000
1	0.938042	-1.109309	0.000000
1	-0.937924	-1.109449	0.000000
8	-0.000051	0.673197	0.000000
Isobuteno			
6	-1.272906	-0.679762	0.000014
1	-2.153450	-0.037263	-0.000075
1	-1.314054	-1.329321	0.879265
1	-1.313999	-1.329505	-0.879100
6	-0.000003	0.124195	-0.000027
6	-0.000047	1.459697	-0.000048
1	-0.926603	2.022727	-0.000051
1	0.926471	2.022789	-0.000046
6	1.272949	-0.679682	0.000012
1	1.314098	-1.329391	-0.879125
1	2.153455	-0.037129	-0.000043
1	1.314123	-1.329270	0.879239

Tabla A2. Matriz de coordenadas para las especies involucradas en la reacción de termólisis de 3-buten-1-ol, optimizada al nivel MP2/6-31+G(d).

3-buten-1-ol			
6	-2.421276	-0.172965	-0.334190
1	-2.382839	-1.145848	-0.819072
1	-3.359163	0.371745	-0.393659
6	-1.357493	0.329324	0.314670
1	-1.439032	1.308504	0.789367
6	-0.031746	-0.365323	0.428563
1	-0.090694	-1.366141	-0.014811
1	0.244473	-0.482324	1.484618
6	1.067325	0.425632	-0.262407
1	1.122908	1.442597	0.145968
1	0.865779	0.491744	-1.338628
8	2.309622	-0.268008	-0.031398
1	3.020733	0.223770	-0.482406

Continuación **Tabla A2**. Matriz de coordenadas para las especies involucradas en la reacción de termólisis de 3-buten-1-ol, optimizada al nivel MP2/6-31+G(d).

Estado de transición 2

6	1.429741	-0.780376	0.129154
1	1.543049	-0.899509	1.208109
1	2.142512	-1.359484	-0.455298
6	1.099902	0.514219	-0.338751
1	1.322381	0.769899	-1.375928
6	0.106102	1.240868	0.322306
1	0.044213	1.131346	1.403732
1	-0.164322	2.225894	-0.051256
6	-1.368234	0.183284	-0.168124
1	-2.026776	0.679036	0.553388
1	-1.527657	0.506124	-1.205398
8	-1.151236	-1.096356	0.033962
1	0.271423	-1.230426	-0.016551

Propeno

6	1.284046	-0.222563	-0.000111
1	2.244739	0.284101	0.000196
1	1.299498	-1.310247	0.000374
6	0.128536	0.462364	0.000023
1	0.162600	1.552413	0.000152
6	-1.234000	-0.165829	0.000035
1	-1.807711	0.144696	-0.880382
1	-1.163056	-1.257833	-0.001101
1	-1.807564	0.143036	0.881079

Formaldehido

6	-0.000001	-0.543082	0.000000
1	0.937684	-1.115864	0.000000
1	-0.937676	-1.115886	0.000000
8	-0.000001	0.686280	0.000000

B. Anexo: Ejemplo de resultados obtenidos del paquete computacional *Gaussian 09*

 Optimización y NBO de Isoprenol a 537.15 K

opt freq 6-31+g(d,p) scrf=(iefpcm,solvent=m-xylene) pop=nbo
 geom=connectivity iop(6/40=1) m052x temperature=537.15 test

- Thermochemistry -

Temperature 537.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction=	0.144083
Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=	0.164788
Thermal correction to Enthalpy=	0.166489
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.076833
Sum of electronic and zero-point Energies=	-271.586528
Sum of electronic and thermal Energies=	-271.565822
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-271.564121
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-271.653777

	E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	103.406	43.294	104.738

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000016	0.000450	YES
RMS Force	0.000005	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000720	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000292	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-1.245546D-08			
Optimization completed.			

-- Stationary point found.

Wiberg bond index matrix in the NAO basis:

Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. C	0.0000	0.9092	0.9162	0.9407	0.0035	0.9920	0.0028	0.0035	0.0104
2. H	0.9092	0.0000	0.0003	0.0092	0.0102	0.0016	0.0009	0.0005	0.0082
3. H	0.9162	0.0003	0.0000	0.0256	0.0000	0.0019	0.0104	0.0001	0.0011
4. O	0.9407	0.0092	0.0256	0.0000	0.7112	0.0259	0.0022	0.0105	0.0060
5. H	0.0035	0.0102	0.0000	0.7112	0.0000	0.0010	0.0001	0.0001	0.0059
6. C	0.9920	0.0016	0.0019	0.0259	0.0010	0.0000	0.8989	0.8961	1.0101
7. H	0.0028	0.0009	0.0104	0.0022	0.0001	0.8989	0.0000	0.0010	0.0021
8. H	0.0035	0.0005	0.0001	0.0105	0.0001	0.8961	0.0010	0.0000	0.0023
9. C	0.0104	0.0082	0.0011	0.0060	0.0059	1.0101	0.0021	0.0023	0.0000
10. H	0.0001	0.0001	0.0001	0.0007	0.0001	0.0017	0.0004	0.0001	0.0051
11. C	0.0232	0.0016	0.0004	0.0056	0.0088	0.0131	0.0027	0.0155	1.9167
12. H	0.0002	0.0003	0.0000	0.0002	0.0001	0.0144	0.0003	0.0003	0.0052
13. C	0.0016	0.0002	0.0003	0.0006	0.0003	0.0081	0.0089	0.0009	1.0294
14. H	0.0001	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0005	0.0000	0.0002	0.0027
15. H	0.0002	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0096	0.0004	0.0002	0.0021
16. H	0.0002	0.0000	0.0010	0.0004	0.0001	0.0005	0.0002	0.0000	0.0023

Atom	10	11	12	13	14	15	16
1. C	0.0001	0.0232	0.0002	0.0016	0.0001	0.0002	0.0002
2. H	0.0001	0.0016	0.0003	0.0002	0.0000	0.0001	0.0000
3. H	0.0001	0.0004	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0010
4. O	0.0007	0.0056	0.0002	0.0006	0.0001	0.0001	0.0004
5. H	0.0001	0.0088	0.0001	0.0003	0.0001	0.0000	0.0001
6. C	0.0017	0.0131	0.0144	0.0081	0.0005	0.0096	0.0005
7. H	0.0004	0.0027	0.0003	0.0089	0.0000	0.0004	0.0002
8. H	0.0001	0.0155	0.0003	0.0009	0.0002	0.0002	0.0000
9. C	0.0051	1.9167	0.0052	1.0294	0.0027	0.0021	0.0023
10. H	0.0000	0.9197	0.0002	0.0149	0.0002	0.0003	0.0002
11. C	0.9197	0.0000	0.9210	0.0152	0.0230	0.0009	0.0208
12. H	0.0002	0.9210	0.0000	0.0017	0.0001	0.0004	0.0001
13. C	0.0149	0.0152	0.0017	0.0000	0.9048	0.9191	0.9085
14. H	0.0002	0.0230	0.0001	0.9048	0.0000	0.0007	0.0007
15. H	0.0003	0.0009	0.0004	0.9191	0.0007	0.0000	0.0007
16. H	0.0002	0.0208	0.0001	0.9085	0.0007	0.0007	0.0000

C. Anexo: Mecanismo de reacción alternativo para la descomposición térmica de isoprenol.

Otra posible ruta de reacción por medio de la cual se creía que podría reaccionar el isoprenol al estar expuesto a altas temperaturas fue propuesta en la Figura C1, en la cual se representa un mecanismo de una etapa en el cual interviene un estado de transición cíclico de 4 miembros (ver Figura C2) mediante el cual ocurre la eliminación de una molécula de agua, y se forma isopreno como producto de la reacción. Sin embargo en ninguno de los experimentos realizados y a ninguna de las temperaturas de reacción se encontró alguna evidencia sobre la presencia de isopreno, por tanto si procede la reacción mediante el mecanismo representado en la Figura C1 sería a velocidades despreciables, por lo menos a las temperaturas de trabajo; a pesar de que la evidencia experimental es contundente, se realizó el estudio computacional de la reacción propuesta en la Figura C1 con el fin de obtener los parámetros cinéticos de la reacción y poder explicar las razones de la inviabilidad de la reacción propuesta.

Figura C1: Mecanismo de reacción para la descomposición térmica de isoprenol a través de un estado de transición cíclico de 4 miembros que genera isopreno como producto.

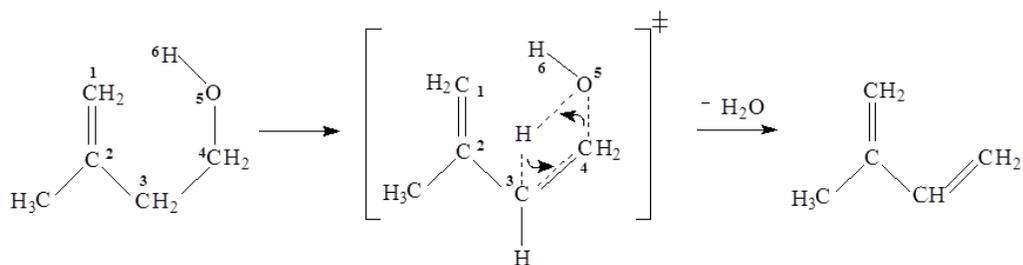
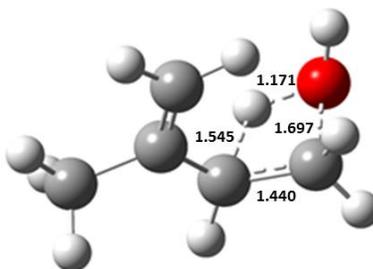
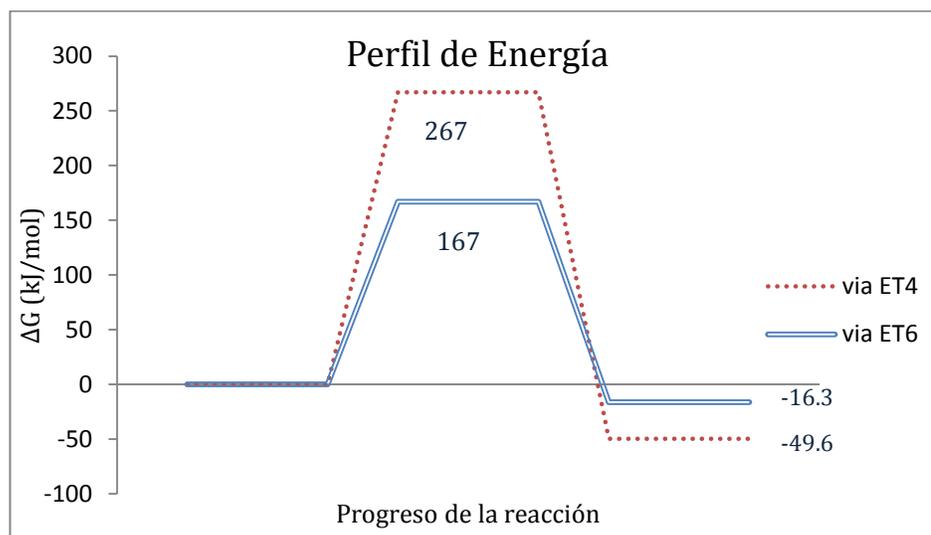


Figura C2: Estructura del estado de transición cíclico de 4 miembros optimizada a M05-2X/6-31+G(d,p) para la reacción de descomposición térmica de isoprenol.



En la Figura C3 se ha representado el perfil de la reacción de descomposición térmica de isoprenol a través de las rutas de reacción que proceden por medio de un estado de transición cíclico de seis miembros (ET6), y de cuatro miembros (ET4), se puede observar una barrera de energía para la reacción vía ET4 de 267 kJ/mol, aproximadamente 100 kJ/mol por encima del valor para la reacción vía ET6. A pesar de que los productos que se obtienen de la primera sean más estables termodinámicamente, el control de la reacción de descomposición térmica de isoprenol sería del tipo cinético.

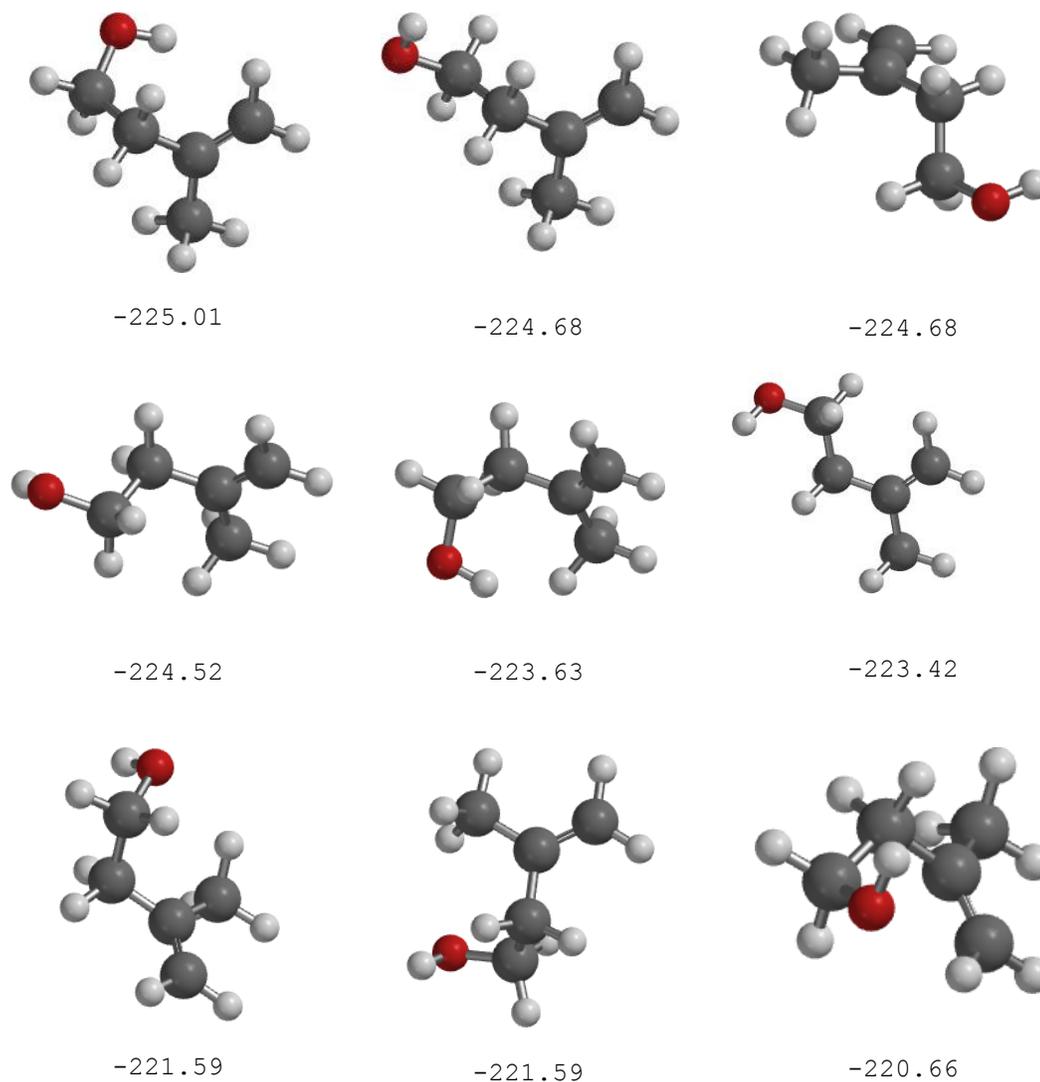
Figura C3: Perfil de energía para la reacción de descomposición térmica de isoprenol, calculado a nivel M05-2X/6-31+G(d,p) a 563.2 K.



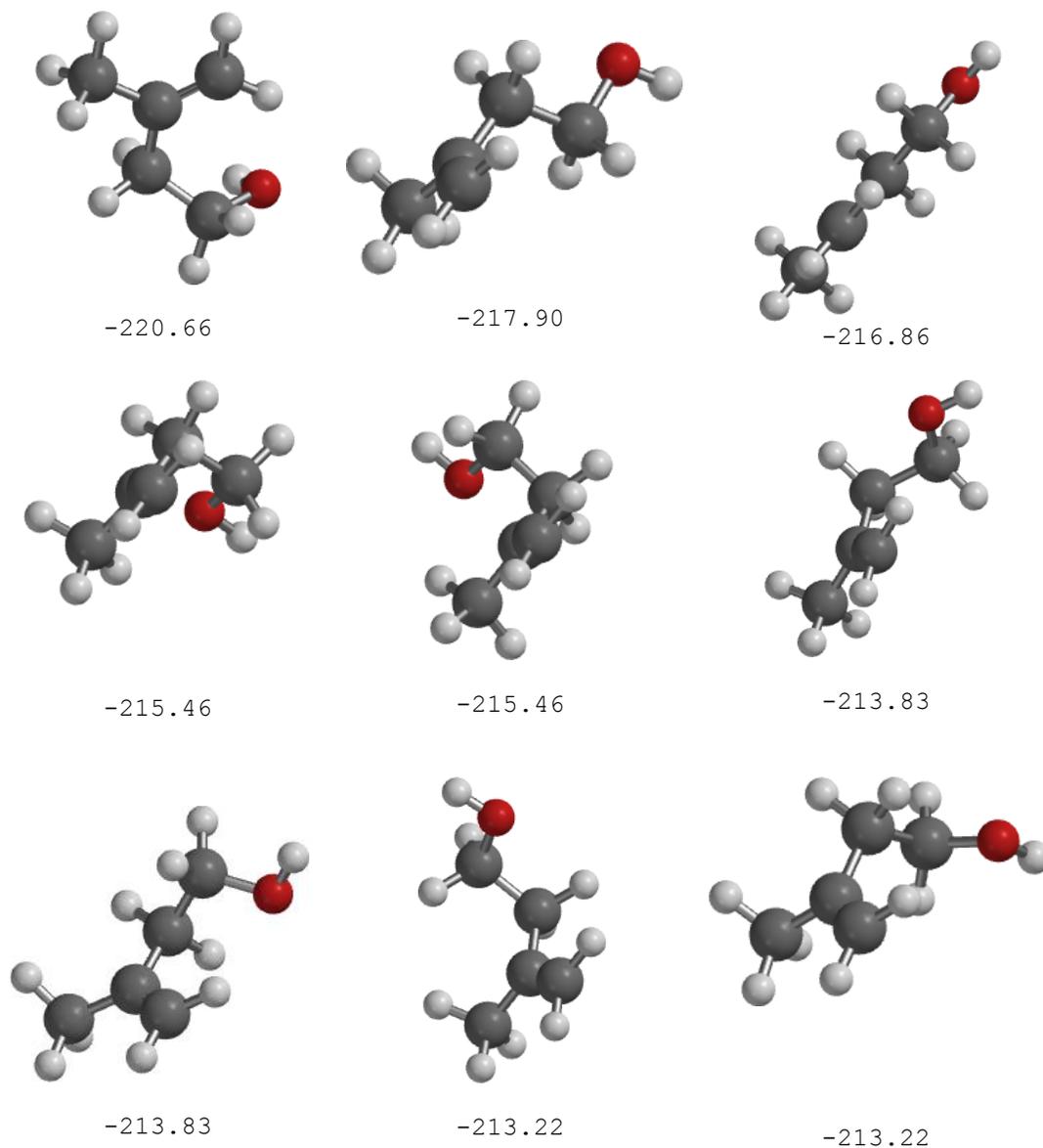
La relación entre las constantes de velocidad para ambos mecanismos propuestos es de $162 \cdot 10^7$ veces mayor para el mecanismo a través de ET6 frente a la ruta de reacción que involucra un estado de transición cíclico de 4 miembros, estos resultados están de acuerdo con lo que se esperaría respecto a la mayor estabilidad de una estructura cíclica de seis miembros frente a una de solo cuatro.

D. Anexo: Resultados del análisis conformacional para isoprenol.

Figura D1: Estructuras conformacionales para la molécula de isoprenol, calculadas mediante mecánica molecular en el programa Spartan 08. Se indican las energías en unidades de kJ/mol.



Continuación **Figura D1**: Estructuras conformacionales para la molécula de isoprenol, calculadas mediante mecánica molecular en el programa Spartan 08. Se indican las energías en unidades de kJ/mol.



E. Anexo: Resultados del análisis de la ELF para la molécula de isoprenol

Tabla E1: Análisis de población para los basines involucrados en las moléculas del IRC para la reacción de descomposición térmica de isoprenol, calculados mediante el programa TopMod.

Molécula 1

basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.83	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.28	2.14	1.14	0.24	0.24	0.34	0.16
3 C (C2)	0.83	2.09	1.10	0.18	0.18	0.26	0.12
4 C (C3)	0.81	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
6 C (C5)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	72.87	2.08	1.08	0.36	0.36	0.65	0.31
8 V (H2, C1)	77.20	2.06	1.06	0.35	0.35	0.64	0.31
9 V (H3, O)	26.93	1.73	0.75	0.31	0.31	0.86	0.49
10 V (H4, C2)	76.95	2.04	1.04	0.35	0.35	0.66	0.32
11 V (H5, C2)	75.69	2.04	1.04	0.35	0.35	0.66	0.32
12 V (H6, C4)	78.94	2.12	1.12	0.40	0.40	0.68	0.32
13 V (H7, C4)	90.81	2.12	1.12	0.39	0.39	0.67	0.31
14 V (H8, C5)	78.07	1.98	0.98	0.32	0.32	0.66	0.33
15 V (H9, C5)	82.42	1.99	0.99	0.32	0.32	0.65	0.33
16 V (H10, C5)	77.09	2.00	1.00	0.33	0.33	0.65	0.33
17 V (C1, O)	7.55	1.26	0.40	0.18	0.18	0.82	0.65
18 V (C1, C2)	17.99	1.78	0.80	0.39	0.39	0.97	0.54
19 V (O)	51.68	2.36	1.39	0.76	0.76	1.11	0.47
20 V (O)	55.50	2.37	1.40	0.77	0.77	1.11	0.47
21 V (C2, C3)	21.92	2.04	1.04	0.54	0.54	1.04	0.51
22 V (C3, C4)	58.22	1.81	0.82	0.42	0.42	1.01	0.56
23 V (C3, C4)	23.33	1.66	0.69	0.34	0.34	0.97	0.59
24 V (C3, C5)	20.80	1.97	0.97	0.49	0.49	1.01	0.51

Continuación **Tabla E1**: Análisis de población para los basines involucrados en las moléculas del IRC para la reacción de descomposición térmica de isoprenol, calculados mediante el programa TopMod.

Molécula 9

basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.84	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.26	2.11	1.11	0.22	0.22	0.33	0.16
3 C (C2)	0.82	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
4 C (C3)	0.81	2.08	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
6 C (C5)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	74.73	2.11	1.11	0.38	0.38	0.65	0.31
8 V (H2, C1)	78.39	2.08	1.08	0.36	0.36	0.64	0.31
9 V (H3, O)	23.65	1.68	0.71	0.30	0.30	0.87	0.52
10 V (H4, C2)	79.35	2.07	1.07	0.37	0.37	0.66	0.32
11 V (H5, C2)	77.18	2.06	1.06	0.36	0.36	0.66	0.32
12 V (H6, C4)	80.86	2.13	1.13	0.41	0.41	0.69	0.32
13 V (H7, C4)	91.45	2.14	1.14	0.42	0.42	0.68	0.32
14 V (H8, C5)	77.52	1.98	0.98	0.32	0.32	0.66	0.33
15 V (H9, C5)	82.25	1.98	0.98	0.32	0.32	0.65	0.33
16 V (H10, C5)	77.36	2.00	1.00	0.33	0.33	0.65	0.33
17 V (C1, O)	7.90	1.34	0.45	0.21	0.21	0.86	0.64
18 V (C1, C2)	18.74	1.59	0.63	0.30	0.30	0.93	0.58
19 V (O)	53.81	2.43	1.47	0.82	0.82	1.13	0.46
20 V (O)	53.25	2.32	1.34	0.74	0.74	1.11	0.48
21 V (C2, C3)	24.29	2.14	1.15	0.61	0.61	1.08	0.50
22 V (C3, C4)	74.09	3.40	2.90	1.94	1.94	1.49	0.44
23 V (C3, C5)	21.13	1.98	0.98	0.50	0.50	1.02	0.51

Molécula 15

basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.84	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.28	2.14	1.15	0.25	0.25	0.34	0.16
3 C (C2)	0.82	2.09	1.09	0.17	0.17	0.26	0.12
4 C (C3)	0.82	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.82	2.09	1.10	0.18	0.18	0.26	0.12
6 C (C5)	0.82	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	76.14	2.14	1.14	0.40	0.40	0.65	0.31
8 V (H2, C1)	79.09	2.11	1.12	0.39	0.39	0.65	0.31
9 V (H3, O)	20.58	1.45	0.53	0.22	0.22	0.83	0.57
10 V (H4, C2)	80.74	2.10	1.10	0.39	0.39	0.67	0.32
11 V (H5, C2)	77.41	2.09	1.09	0.38	0.38	0.67	0.32
12 V (H6, C4)	82.36	2.10	1.10	0.40	0.40	0.69	0.33
13 V (H7, C4)	89.21	2.10	1.11	0.39	0.39	0.67	0.32
14 V (H8, C5)	77.03	1.98	0.98	0.32	0.32	0.66	0.33
15 V (H9, C5)	81.93	1.97	0.97	0.31	0.31	0.65	0.33
16 V (H10, C5)	77.78	2.01	1.01	0.33	0.33	0.65	0.32
17 V (C1, O)	8.62	1.48	0.55	0.27	0.27	0.92	0.62
18 V (C1, C2)	16.85	1.32	0.43	0.20	0.20	0.85	0.65
19 V (O)	51.65	2.32	1.35	0.75	0.75	1.12	0.48
20 V (O)	55.79	2.53	1.60	0.91	0.91	1.15	0.46
21 V (C2, C3)	28.98	2.30	1.32	0.74	0.74	1.14	0.49
22 V (C3, C4)	59.21	2.91	2.12	1.34	1.34	1.36	0.47
23 V (C3, C5)	20.96	1.98	0.98	0.49	0.49	1.01	0.51
24 V (C4)	12.82	0.51	0.07	0.02	0.02	0.42	0.83

Continuación **Tabla E1:** Análisis de población para los basines involucrados en las moléculas del IRC para la reacción de descomposición térmica de isoprenol, calculados mediante el programa TopMod.

Molécula 17

basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.84	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.28	2.13	1.14	0.24	0.24	0.34	0.16
3 C (C2)	0.82	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
4 C (C3)	0.82	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
6 C (C5)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	76.36	2.14	1.15	0.40	0.40	0.65	0.31
8 V (H2, C1)	78.84	2.12	1.12	0.39	0.39	0.66	0.31
9 V (H3, O)	14.69	0.58	0.08	0.02	0.02	0.45	0.78
10 V (H4, C2)	80.51	2.10	1.10	0.39	0.39	0.67	0.32
11 V (H5, C2)	76.94	2.09	1.09	0.39	0.39	0.67	0.32
12 V (H6, C4)	81.81	2.07	1.07	0.38	0.38	0.68	0.33
13 V (H7, C4)	86.98	2.08	1.09	0.38	0.38	0.67	0.32
14 V (H8, C5)	76.80	1.98	0.98	0.32	0.32	0.66	0.33
15 V (H9, C5)	81.95	1.97	0.97	0.31	0.31	0.65	0.33
16 V (H10, C5)	77.65	2.01	1.01	0.33	0.33	0.65	0.32
17 V (C1, O)	9.40	1.55	0.60	0.31	0.31	0.96	0.62
18 V (C1, C2)	15.28	1.19	0.35	0.16	0.16	0.81	0.68
19 V (O)	53.29	2.48	1.53	0.88	0.88	1.17	0.47
20 V (O)	58.40	2.65	1.76	1.02	1.02	1.19	0.45
21 V (Asyn)	3.86	0.58	0.08	0.03	0.03	0.46	0.80
22 V (C2, C3)	33.62	2.39	1.43	0.82	0.82	1.17	0.49
23 V (C3, C4)	50.16	2.67	1.78	1.09	1.09	1.29	0.48
24 V (C3, C5)	21.21	1.99	0.99	0.50	0.50	1.01	0.51
25 V (C4)	19.32	0.76	0.14	0.05	0.05	0.57	0.76

Molécula 18

basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.83	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.28	2.13	1.13	0.24	0.24	0.34	0.16
3 C (C2)	0.82	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
4 C (C3)	0.82	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.79	2.08	1.08	0.17	0.17	0.26	0.12
6 C (C5)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	76.34	2.15	1.15	0.41	0.41	0.65	0.30
8 V (H2, C1)	78.63	2.13	1.13	0.40	0.40	0.66	0.31
9 V (H3)	14.58	0.57	0.08	0.02	0.02	0.44	0.78
10 V (H4, C2)	80.27	2.10	1.11	0.39	0.39	0.67	0.32
11 V (H5, C2)	76.60	2.09	1.09	0.39	0.39	0.68	0.32
12 V (H6, C4)	81.63	2.06	1.06	0.37	0.37	0.68	0.33
13 V (H7, C4)	85.93	2.07	1.08	0.37	0.37	0.66	0.32
14 V (H8, C5)	76.70	1.97	0.97	0.32	0.32	0.66	0.33
15 V (H9, C5)	81.98	1.97	0.97	0.31	0.31	0.65	0.33
16 V (H10, C5)	77.59	2.01	1.01	0.33	0.33	0.65	0.32
17 V (C1, O)	9.98	1.59	0.63	0.32	0.32	0.98	0.61
18 V (C2)	14.31	1.12	0.31	0.14	0.14	0.78	0.69
19 V (O)	57.25	3.00	2.25	1.42	1.42	1.34	0.45
20 V (O)	60.06	2.73	1.86	1.10	1.10	1.21	0.44
21 V (C2, C3)	36.75	2.45	1.50	0.87	0.87	1.20	0.49
22 V (C3, C4)	45.33	2.56	1.64	0.99	0.99	1.25	0.49
23 V (C3, C5)	21.36	1.99	0.99	0.50	0.50	1.02	0.51
24 V (C4)	21.62	0.85	0.18	0.07	0.07	0.63	0.73

Continuación **Tabla E1**: Análisis de población para los basines involucrados en las moléculas del IRC para la reacción de descomposición térmica de isoprenol, calculados mediante el programa TopMod.

Molécula 19

basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.83	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.28	2.13	1.14	0.24	0.24	0.34	0.16
3 C (C2)	0.82	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
4 C (C3)	0.83	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.80	2.08	1.09	0.17	0.17	0.26	0.12
6 C (C5)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	76.25	2.15	1.16	0.41	0.41	0.66	0.30
8 V (H2, C1)	78.39	2.13	1.13	0.40	0.40	0.66	0.31
9 V (H3, O)	16.16	0.60	0.09	0.02	0.02	0.46	0.77
10 V (H4, C2)	79.99	2.11	1.11	0.39	0.39	0.67	0.32
11 V (H5, C2)	76.26	2.10	1.10	0.39	0.39	0.68	0.32
12 V (H6, C4)	81.60	2.05	1.05	0.36	0.36	0.68	0.33
13 V (H7, C4)	85.26	2.07	1.07	0.36	0.36	0.66	0.32
14 V (H8, C5)	76.64	1.97	0.97	0.32	0.32	0.66	0.33
15 V (H9, C5)	81.98	1.97	0.97	0.31	0.31	0.65	0.33
16 V (H10, C5)	77.54	2.01	1.01	0.33	0.33	0.65	0.32
17 V (C1, O)	10.67	1.64	0.67	0.35	0.35	1.00	0.61
18 V (C1, C2)	13.21	1.03	0.27	0.12	0.12	0.74	0.71
19 V (O)	61.54	2.79	1.94	1.16	1.16	1.23	0.44
20 V (O)	57.15	2.94	2.15	1.34	1.34	1.31	0.45
21 V (C2, C3)	40.20	2.51	1.57	0.93	0.93	1.22	0.49
22 V (C3, C4)	40.79	2.47	1.53	0.90	0.90	1.22	0.49
23 V (C3, C5)	21.49	1.99	0.99	0.51	0.51	1.02	0.51
24 V (Asyn)	21.70	0.89	0.20	0.08	0.08	0.65	0.73

Molécula 20

basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.83	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.27	2.13	1.13	0.24	0.24	0.34	0.16
3 C (C2)	0.81	2.09	1.09	0.17	0.17	0.26	0.12
4 C (C3)	0.83	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.80	2.09	1.09	0.17	0.17	0.26	0.12
6 C (C5)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	76.17	2.16	1.16	0.41	0.41	0.66	0.30
8 V (H2, C1)	78.06	2.13	1.13	0.40	0.40	0.66	0.31
9 V (H3, C4)	39.21	1.57	0.62	0.26	0.26	0.86	0.55
10 V (H4, C2)	79.70	2.11	1.11	0.40	0.40	0.68	0.32
11 V (H5, C2)	75.85	2.10	1.10	0.39	0.39	0.68	0.32
12 V (H6, C4)	81.73	2.04	1.04	0.36	0.36	0.67	0.33
13 V (H7, C4)	84.84	2.06	1.06	0.36	0.36	0.66	0.32
14 V (H8, C5)	76.58	1.97	0.97	0.32	0.32	0.66	0.34
15 V (H9, C5)	81.95	1.97	0.97	0.31	0.31	0.65	0.33
16 V (H10, C5)	77.55	2.00	1.00	0.33	0.33	0.65	0.32
17 V (C1, O)	11.44	1.69	0.71	0.38	0.38	1.03	0.61
18 V (C1, C2)	12.02	0.94	0.22	0.10	0.10	0.69	0.74
19 V (O)	57.01	2.88	2.07	1.28	1.28	1.29	0.45
20 V (O)	62.70	2.84	2.01	1.21	1.21	1.24	0.44
21 V (C2, C3)	43.62	2.57	1.65	0.99	0.99	1.24	0.48
22 V (C3, C4)	36.84	2.39	1.43	0.83	0.83	1.19	0.50
23 V (C3, C5)	21.56	2.00	1.00	0.51	0.51	1.02	0.51

Continuación **Tabla E1**: Análisis de población para los basines involucrados en las moléculas del IRC para la reacción de descomposición térmica de isoprenol, calculados mediante el programa TopMod.

Molécula 21

basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.84	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.28	2.14	1.14	0.24	0.24	0.34	0.16
3 C (C2)	0.82	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
4 C (C3)	0.82	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
6 C (C5)	0.82	2.09	1.10	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	76.08	2.16	1.16	0.41	0.41	0.65	0.30
8 V (H2, C1)	77.80	2.13	1.14	0.40	0.40	0.66	0.31
9 V (H3, C4)	40.36	1.64	0.67	0.28	0.28	0.85	0.52
10 V (H4, C2)	79.42	2.11	1.12	0.40	0.40	0.68	0.32
11 V (H5, C2)	75.49	2.10	1.10	0.39	0.39	0.68	0.32
12 V (H6, C4)	81.88	2.03	1.03	0.35	0.35	0.67	0.33
13 V (H7, C4)	84.52	2.05	1.05	0.35	0.35	0.66	0.32
14 V (H8, C5)	76.57	1.97	0.97	0.32	0.32	0.66	0.33
15 V (H9, C5)	81.98	1.97	0.97	0.31	0.31	0.66	0.33
16 V (H10, C5)	77.55	2.00	1.00	0.33	0.33	0.65	0.32
17 V (C1, O)	12.33	1.75	0.77	0.42	0.42	1.06	0.60
18 V (C1, C2)	10.81	0.85	0.18	0.08	0.08	0.64	0.76
19 V (O)	56.92	2.84	2.02	1.23	1.23	1.27	0.45
20 V (O)	63.43	2.83	2.00	1.21	1.21	1.24	0.44
21 V (C2, C3)	46.82	2.64	1.74	1.06	1.06	1.27	0.48
22 V (C3, C4)	33.57	2.33	1.35	0.77	0.77	1.16	0.50
23 V (C3, C5)	21.58	2.00	1.00	0.51	0.51	1.02	0.51

Molécula 22

basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.84	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.27	2.13	1.13	0.24	0.24	0.34	0.16
3 C (C2)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
4 C (C3)	0.82	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
6 C (C5)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	75.98	2.16	1.17	0.41	0.41	0.65	0.30
8 V (H2, C1)	77.57	2.14	1.14	0.40	0.40	0.66	0.31
9 V (H3, C4)	41.39	1.69	0.71	0.29	0.29	0.84	0.50
10 V (H4, C2)	79.18	2.12	1.12	0.40	0.40	0.68	0.32
11 V (H5, C2)	75.16	2.10	1.11	0.39	0.39	0.68	0.32
12 V (H6, C4)	82.06	2.02	1.02	0.34	0.34	0.67	0.33
13 V (H7, C4)	84.21	2.04	1.04	0.35	0.35	0.66	0.32
14 V (H8, C5)	76.55	1.97	0.97	0.32	0.32	0.66	0.33
15 V (H9, C5)	82.00	1.97	0.97	0.31	0.31	0.66	0.33
16 V (H10, C5)	77.57	2.00	1.00	0.33	0.33	0.65	0.32
17 V (C1, O)	13.22	1.80	0.81	0.45	0.45	1.08	0.60
18 V (O)	56.84	2.82	1.98	1.21	1.21	1.27	0.45
19 V (C2, C3)	49.97	2.71	1.84	1.13	1.13	1.30	0.48
20 V (C2)	9.47	0.74	0.14	0.06	0.06	0.58	0.78
21 V (O)	63.95	2.85	2.03	1.23	1.23	1.24	0.44
22 V (C3, C4)	30.86	2.27	1.29	0.72	0.72	1.14	0.50
23 V (C3, C5)	21.61	2.00	1.00	0.51	0.51	1.02	0.51

Continuación **Tabla E1**: Análisis de población para los basines involucrados en las moléculas del IRC para la reacción de descomposición térmica de isoprenol, calculados mediante el programa TopMod.

Molécula 24

basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.83	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.27	2.11	1.12	0.23	0.23	0.34	0.16
3 C (C2)	0.81	2.09	1.09	0.17	0.17	0.26	0.12
4 C (C3)	0.82	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.82	2.09	1.10	0.18	0.18	0.26	0.12
6 C (C5)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	75.74	2.17	1.18	0.42	0.42	0.66	0.30
8 V (H2, C1)	77.26	2.15	1.16	0.41	0.41	0.66	0.31
9 V (H3, C4)	42.97	1.77	0.79	0.31	0.31	0.81	0.46
10 V (H4, C2)	78.94	2.12	1.13	0.41	0.41	0.68	0.32
11 V (H5, C2)	74.60	2.11	1.12	0.40	0.40	0.68	0.32
12 V (H6, C4)	82.20	2.01	1.01	0.34	0.34	0.67	0.33
13 V (H7, C4)	83.79	2.03	1.03	0.34	0.34	0.66	0.32
14 V (H8, C5)	76.63	1.97	0.97	0.32	0.32	0.66	0.33
15 V (H9, C5)	81.95	1.97	0.97	0.31	0.31	0.66	0.33
16 V (H10, C5)	77.67	2.01	1.01	0.33	0.33	0.65	0.32
17 V (C1, O)	15.16	1.91	0.92	0.52	0.52	1.13	0.59
18 V (O)	56.65	2.79	1.95	1.18	1.18	1.25	0.45
19 V (O)	64.63	2.83	2.00	1.21	1.21	1.24	0.44
20 V (C2, C3)	60.66	3.28	2.69	1.81	1.81	1.53	0.47
21 V (C3, C4)	27.16	2.19	1.20	0.65	0.65	1.10	0.50
22 V (C3, C5)	21.61	2.00	1.00	0.51	0.51	1.02	0.51
23 V (Asyn)	1.21	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.96

Molécula 27

basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.82	2.08	1.08	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.27	2.13	1.13	0.24	0.24	0.34	0.16
3 C (C2)	0.81	2.09	1.09	0.17	0.17	0.26	0.12
4 C (C3)	0.83	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
6 C (C5)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	75.35	2.17	1.18	0.42	0.42	0.65	0.30
8 V (H2, C1)	76.87	2.16	1.16	0.41	0.41	0.66	0.31
9 V (H3, C4)	46.43	1.85	0.85	0.32	0.32	0.78	0.42
10 V (H4, C2)	78.84	2.13	1.13	0.41	0.41	0.68	0.32
11 V (H5, C2)	74.17	2.12	1.12	0.40	0.40	0.68	0.32
12 V (H6, C4)	82.18	2.00	1.00	0.33	0.33	0.66	0.33
13 V (H7, C4)	83.03	2.02	1.02	0.34	0.34	0.65	0.32
14 V (H8, C5)	76.72	1.97	0.97	0.32	0.32	0.66	0.33
15 V (H9, C5)	81.89	1.97	0.97	0.31	0.31	0.65	0.33
16 V (H10, C5)	77.91	2.00	1.00	0.33	0.33	0.65	0.32
17 V (C1, O)	17.56	2.06	1.06	0.63	0.63	1.20	0.58
18 V (O)	56.18	2.73	1.87	1.11	1.11	1.23	0.45
19 V (O)	64.77	2.80	1.96	1.17	1.17	1.23	0.44
20 V (C2, C3)	63.61	3.24	2.62	1.74	1.74	1.48	0.46
21 V (C3, C4)	24.60	2.12	1.12	0.60	0.60	1.07	0.51
22 V (C3, C5)	21.51	2.01	1.01	0.51	0.51	1.02	0.51
23 V (C1)	1.10	0.09	0.00	0.00	0.00	0.08	0.97

Continuación **Tabla E1**: Análisis de población para los basines involucrados en las moléculas del IRC para la reacción de descomposición térmica de isoprenol, calculados mediante el programa TopMod.

Molécula 41

Basin	vol.	pop.	pab	paa	pbb	sigma2	lambda
1 C (C1)	0.82	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
2 C (O)	0.27	2.12	1.13	0.23	0.23	0.34	0.16
3 C (C2)	0.81	2.09	1.09	0.17	0.17	0.26	0.12
4 C (C3)	0.82	2.09	1.09	0.17	0.17	0.25	0.12
5 C (C4)	0.82	2.09	1.10	0.18	0.18	0.26	0.12
6 C (C5)	0.81	2.09	1.09	0.18	0.18	0.26	0.12
7 V (H1, C1)	75.04	2.15	1.16	0.40	0.40	0.63	0.29
8 V (H2, C1)	77.06	2.14	1.14	0.39	0.39	0.63	0.30
9 V (H3, C4)	57.28	1.94	0.94	0.33	0.33	0.71	0.37
10 V (H4, C2)	80.84	2.12	1.13	0.40	0.40	0.67	0.32
11 V (H5, C2)	76.10	2.12	1.13	0.40	0.40	0.68	0.32
12 V (H6, C4)	80.97	2.00	1.00	0.32	0.32	0.65	0.33
13 V (H7, C4)	81.32	2.00	1.00	0.32	0.32	0.65	0.33
14 V (H8, C5)	77.59	1.98	0.98	0.32	0.32	0.66	0.33
15 V (H9, C5)	81.34	1.97	0.97	0.31	0.31	0.65	0.33
16 V (H10, C5)	78.52	2.00	1.00	0.33	0.33	0.65	0.32
17 V (C1, O)	24.53	2.29	1.31	0.81	0.81	1.28	0.56
18 V (O)	55.43	2.63	1.73	1.01	1.01	1.18	0.45
19 V (O)	63.47	2.68	1.80	1.05	1.05	1.19	0.44
20 V (C2, C3)	19.85	1.54	0.59	0.29	0.29	0.93	0.60
21 V (C2, C3)	53.76	1.83	0.84	0.43	0.43	1.01	0.55
22 V (C3, C4)	21.71	2.02	1.02	0.53	0.53	1.03	0.51
23 V (C3, C5)	21.16	1.99	0.99	0.51	0.51	1.02	0.51

F. Anexo: Divulgación de los resultados

Artículos

- Jairo Quijano, Pablo Ruiz*, Rafael Notario, Edilma Zapata, Jaír Gaviria. “Experimental and computational study of the thermal decomposition of 3-methyl-3-buten-1-ol in *m*-xylene solution” *Int. J. Chem. Kinetic.* vol. 46, no. 7, pp. 363–369, 2014. DOI 10.1002/kin.20854
- Víctor López, Jairo Quijano, Sofía Luna, Pablo Ruiz, Diego Rios, Wilson Parra, Edilma Zapata, Jaír Gaviria, Rafael Notario “Experimental and computational study of the thermal decomposition of 3-buten-1-ol in *m*-xylene solution” *Struct Chem.* vol. 24, pp. 1811–1816, 2013. DOI 10.1007/s11224-013-0234-0

Eventos

- Jairo Quijano, Pablo Ruiz. “Estudio experimental y computacional de la descomposición térmica de isoprenol en solución de *m*-xileno” *ENID 2013*. Universidad Nacional de Colombia – Medellín, Diciembre de 2013
- Jairo Quijano, Pablo Ruiz. “Estudio experimental y computacional de la termólisis de isoprenol en solución de *m*-xileno” *Primer Seminario Físico-Química en América Latina*. Universidad Federal de la Integración Latinoamericana, Foz de Iguazú – Brasil, Octubre de 2013.

Bibliografía

- [1] W. S. Kim and Y. Z. Kim, "Process for the preparation of 3,3-dimethyl-4-pentenoic acid," US5189202 A1993.
- [2] R. Baltenweck-Guyot, J. M. Trendel, and P. Albrecht, "New Hemiterpene Glycosides in *Vitis vinifera* Wine," *J. Nat. Prod.*, vol. 60, pp. 1326–1327, 1997.
- [3] J. Chacón, J. Martínez, and E. García, "Comportamiento de la variedad malvasía-aromática en el centro de la península ibérica," in *III International Symposium "Malvasías,"* 2009.
- [4] L. Wang, M. F. Ge, and W. G. Wang, "Kinetic study of the reaction of chlorine atoms with 3-methyl-3-buten-1-ol," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 54, pp. 3808–3812, 2009.
- [5] P. Marliere, M. Anissimova, R. Chayot, and M. Delcourt, "Process for the Production of Isopreno from Mevalonate Employing a Diphospho-Mevalonate Decarboxylase," WO 2011076261 A12011.
- [6] J. N. Sunil Chandran, Shayin Gottlieb, Bonny Lieu, Youngnyun Kim, Tina Mahatdejkul, Jay D. Keasling, "Progress towards production of isoprenol: Application of synthetic biology towards a renewable and sustainable biofuel," in *SIM Annual Meeting and Exhibition.*, 2009.
- [7] M. Di Girolamo, M. Lami, M. Marchionna, E. Pescarollo, L. Tagliabue, and F. Ancillotti, "Liquid-Phase Etherification/Dimerization of Isobutene over Sulfonic Acid Resins," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 11, pp. 4452–4458, 1997.
- [8] M. P. Cometto, Dalmaso R. Pablo, A. R. Taccone, I. S. Lane, F. Oussar, V. Daële, A. Mellouki, and G. Le Bras, "Rate Coefficients for the Reaction of OH with a Series of Unsaturated Alcohols between 263 and 371 K," *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 19, pp. 4444–4450, 2008.
- [9] D. Rodríguez, A. Rodríguez, A. Garzón, J. M. Granadino, A. Soto, A. Aranda, and A. Notario, "Kinetic and mechanistic study of the atmospheric reaction of MBO331 with Cl atoms," *Mol. Phys.*, vol. 110, no. 23, pp. 2941–2950, 2012.
- [10] G. P. More, M. Rane, and S. V. Bhat, "Efficient Prins cyclization in environmentally benign method using ion exchange resin catalyst," *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 5, no. 1, pp. 13–17, Mar. 2012.
- [11] R. Arnold and G. Smolinsky, "The Pyrolysis of β -Hydroxyolefins," *J. Ame. Chem. Soc.*, vol. 81, no. 24, pp. 6443–6445, 1959.
- [12] R. Arnold and G. Smolinsky, "The Mechanism of Pyrolysis of β -Hydroxyolefins," *J. Org. Chem.*, vol. 25, pp. 129–130, 1960.

- [13] G. Smith and B. Yates, "Pyrolysis Studies. XV. Thermal Retrograde Aldol Condensation of β -Hydroxy Ketones," *J. Org. Chem.*, vol. 30, pp. 2067–2068, 1965.
- [14] G. Smith and B. Yates, "Pyrolysis Studies. Part XVI. Mechanistic Study of the Pyrolysis of β -Hydroxy-olefins," *J. Chem. soc.*, pp. 7242–7246, 1965.
- [15] B. Yates and J. Quijano, "The Thermal Decomposition of β -Hydroxy Ketones," *J. Org. Chem.*, vol. 34, no. 9, pp. 2506–2508, 1969.
- [16] E. Zapata, J. Gaviria, and J. Quijano, "Thermal Decomposition of Methyl β -Hydroxyesters in *m*-Xylene Solution," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 39, pp. 92–96, 2007.
- [17] J. Quijano, J. David, C. Sanchez, E. Rincon, D. Guerra, L. A. Leon, R. Notario, and J. Abboud, "Ab initio study on the thermolysis of β -hydroxyolefins in gas phase," *J. Mol. Struct.*, vol. 580, pp. 201–205, 2002.
- [18] E. Chamorro, J. Quijano, R. Notario, C. Sanchez, L. Leon, and G. Chuchani, "Theoretical Study of the Thermolysis Reaction of β -Hydroxynitriles in the Gas Phase," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 91, pp. 618–625, 2003.
- [19] N. Castillo and R. J. Boyd, "Theoretical Study of the Thermolysis of β -Hydroxyl Aldehydes," *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 28, pp. 8710–8718, 2006.
- [20] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. Hratchian, A. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery Jr, J. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. Heyd, E. Brothers, K. Kudin, V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. Burant, S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. Millam, M. Klene, J. Knox, J. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, R. Martin, K. Morokuma, V. Zakrzewski, G. Voth, P. Salvador, J. Dannenberg, S. Dapprich, A. Daniels, O. Farkas, J. Foresman, J. Ortiz, J. Cioslowski, and D. Fox, "Gaussian 09." Gaussian Inc., Wallingford, 2009.
- [21] C. Møller and M. S. Plesset, "Note on an approximation treatment for many-electron systems," *Phys. Rev.*, vol. 46, pp. 618–622, 1934.
- [22] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr, "Density Functional Theory of Electronic Structure," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 12974–12980, 1996.
- [23] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar, "Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions," *J. Chem. Theory Comp.*, vol. 2, no. 2, pp. 364–382, 2006.
- [24] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "density Functionals with Broad Applicability in Chemistry," *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, no. 2, pp. 157–167, 2008.

- [25] J. P. Merrick, D. Moran, and L. Radom, "An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 45, pp. 11683–11700, 2007.
- [26] K. Fukui, "A Formulation of the Reaction Coordinate," *J. Phys. Chem.*, vol. 74, no. 23, pp. 4161–4163, 1970.
- [27] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, "Quantum mechanical continuum solvation models.," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 8, pp. 2999–3093, Aug. 2005.
- [28] C. in: D. R. L. E. Wohlfarth, *CRC Handbook of Chemistry and Physics "Temperature Dependence of the Permittivity (Dielectric Constant) of Liquids,"* 76th ed. Boca Raton: CRC Press, 1995, pp. 185–199.
- [29] A. E. Reed and F. Weinhold, "Natural bond orbital analysis of nearHartree – Fock water dimer," *J. Chem. Phys.*, vol. 78, pp. 4066–4073, 1983.
- [30] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, "Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint," *Chem. Rev.*, vol. 88, pp. 899–926, 1988.
- [31] K. B. Wiberg, "Application of the Pople-Santry-Segal CNDO Method to the Cyclopropylcarbinyl and Cyclobutyl Cation and to Bicyclobutane," *Tetrahedron*, vol. 24, pp. 1083–1096, 1968.
- [32] K. Glasstone, K. Laidler, and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*. New York: McGraw-Hill, 1941, p. Capítulo 4.
- [33] S. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*. New York: McGraw-Hill, 1969.
- [34] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, and B. Silvi, "Paquete computacional TopMod." 1997.
- [35] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, part 1. Mechanisms, and Structure*, 6th ed. New York: John Wiley & Sons, inc., 2007, pp. 296–322.
- [36] E. Juaristi, *Fisicoquímica Orgánica*, Segunda Ed. México D.F: Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, 1998, pp. 79–95.
- [37] B. K. Carpenter, *Determination of organic reaction mechanisms*. Estados Unidos: John Wiley & Sons, inc., 1984, pp. 123–143.
- [38] H. Maskill, *Mechanisms of Organic Reactions*. New York: Oxford University Press, 2004.
- [39] J. W. Moore and R. G. Pearson, *Kinetic and Mechanism*, Tercera Ed. J. Wiley, 1980, pp. 13–40.
- [40] F. Carey and R. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms*, 5th ed. Estados Unidos: Springer Science Business Media, LLC., 2007, pp. 270–283.

- [41] G. Cuevas and F. Cotés, *Introducción a la Química Computacional*. México D.F: Fondo de cultura económica, 2003.
- [42] E. Lewars, *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004, pp. 43–78.
- [43] F. Jensen, *Introduction to COMPUTATIONAL CHEMISTRY*. New York: John Wiley & sons Ltd, 1999, pp. 392–399.
- [44] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, 1964.
- [45] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent equations Including Exchange and Correlations Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 4A, 1965.
- [46] B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, J.-R. Cheesman, M. . Frisch, F. . Devlin, S. Gabriel, and P. J. Sthephens, “Polarizable Continuum Model (PCM) Calculations of Solvent Effects on Optical Rotations of Chiral Molecules,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, pp. 6102–6113, 2002.
- [47] J. Leszczynsky and M. Shukla, *Practical Aspect of Computational Chemistry. Methods, Concepts and Applications*. New York: European academy of sciences, 2009, pp. 19–34.
- [48] A. Moyano, M. Pericas, and E. Valentí, “A Theoretical Study on the Mechanism of the Thermal and the Acid-Catalyzed Decarboxylation of 2-Oxetanones (β -Lactones),” *J. Org. Chem*, vol. 54, no. 3, pp. 573–582, 1989.
- [49] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, and T. E. Fassler, “ELF: The Electron Localization Function,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 36, pp. 1808–1832, 1997.
- [50] P. Fuentealba, E. Chamorro, and J. C. Santos, “Understanding and using the electron localization function,” in *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity*, vol. 19, A. Toro-Labbé, Ed. Santiago de Chile: Elsevier, 2007, pp. 57–85.
- [51] X. Krokidis, V. Goncalves, A. Savin, and B. Silvi, “How Malonaldehyde Bonds change during Proton Transfer,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, pp. 5065–5073, 1998.
- [52] A. Savin, “On the significance of ELF basins,” *J. Chem. Sci.*, vol. 117, no. 5, pp. 473–475, Sep. 2005.
- [53] B. Silvi, “How topological partitions of the electron distributions reveal delocalization,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, pp. 256–260, 2004.
- [54] F. Fuster, A. Sevin, and B. Silvi, “Topological Analysis of the Electron Localization Function (ELF) Applied to the Electrophilic Aromatic Substitution,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 4, pp. 852–858, Feb. 2000.

- [55] A. Savin, "The electron localization function (ELF) and its relatives: interpretations and difficulties," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 727, pp. 127–131, Aug. 2005.
- [56] A. E. Ensuncho, N. Milanés, and J. R. Robles, "Estudio Experimental y Computacional de la Cinética de Termólisis del 2,5-Hexanodiol," *Inf. tecnológica*, vol. 22, no. 6, pp. 87–94, 2011.
- [57] T. Sasaki, S. Eguchi, and H. Yamada, "Thermal 1,5-Hydrogen Migration in Cis- β -Ocimene," *Tetrahedron Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 99–102, 1971.
- [58] C. L. Perrin, "Relation between errors in enthalpy and entropy," *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 26, pp. 269–270, Mar. 2013.