

CÁLCULOS DFT DE ESTADOS ESTACIONARIOS CORRESPONDIENTES A LA REACCIÓN DEL CROTONATO DE METILO CON EL RADICAL HIDROXILO EN EL ESTADO ELECTRÓNICO BÁSICO

DFT CALCULATION STATIONARY STATES CORRESPONDING FOR THE REACTION OF THE METHYL CROTONATE WITH THE RADICAL HYDROXYL IN THE GROUND BASIC ELECTRONIC STATE

KAREN RAMONA MARTÍNEZ-RAMÍREZ¹ & JUAN D. GARRIDO²

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay. Email:karenmartinez02@hotmail.com

²Centro Interdisciplinar de Ciencias de la Naturaleza, Universidad Federal de Integración Latino-Americana, Foz de Iguazú, Brasil. Email:garrido.jd@gmail.com

Resumen: La caracterización de los conformeros del crotonato de metilo (CM) y de los radicales que se obtienen por la abstracción de los hidrógenos, al igual que por la adición del OH a los carbonos alfa y beta del doble enlace del CM, ha sido estudiada utilizando la Teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional híbrido B3LYP y las bases de Dunning. Para el estado fundamental del CM, los resultados muestran la existencia de tres conformeros, siendo el de menor energía, aquel que presenta la posición s-cis. Se presentan cuatro radicales de abstracción y dos de adición, y como resultado de los cálculos energéticos, se determina que el proceso de adición al carbono en la posición beta se encuentra favorecido en relación a los demás procesos.

Palabras clave: *compuestos orgánicos volátiles, ésteres insaturados, crotonato de metilo, radical hidroxilo, DFT.*

Abstract: The characterization of the conformers of the methyl crotonate (CM) and the radicals obtained by the abstraction of the hydrogens, as well as by the addition of the OH to the alpha and beta carbons of the double bond of the CM has been studied using the Density Functional Theory (DFT) with the hybrid functional B3LYP and the Dunning's basis. The curves of potential energy for the fundamental state of the CM, show the existence of three conformers, the one with the lowest energy being the one that presents the s-cis position. Four radicals of abstraction and two of addition are presented, and as a result of the energetic calculations, it is determined that the process of addition to carbon in the beta position is favored in relation to the other processes.

Keywords: *volatile organic compounds, unsaturated esters, methyl crotonate, hydroxyl radical, DFT.*

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) de interés medio ambiental pueden ser clasificados de acuerdo a sus fuentes, como biogénicos (aquellos que tienen origen natural) y antropogénicos (aquellos que son generados por la acción directa de los seres humanos). Una vez emitidos en la tropósfera, estos compuestos podrían ser degradados vía reacción con especies oxidantes como el radical hidroxilo (OH), átomos de cloro (Cl), radicales nitrato (NO₃) y ozono (O₃) contribuyendo a su vez a la formación de ozono y otros foto-oxidantes los cuales son constituyentes del smog fotoquímico, generando de esta manera perjuicios en el medioambiente y en la salud humana (Benítez *et al.*, 2010).

Los ésteres insaturados, son un ejemplo de una clase particular de compuestos orgánicos volátiles oxigenados (COVO) (Colomer *et al.*, 2013). Uno de ellos es la especie crotonato de metilo (CM), el cual se utiliza en la industria como precursor de bases aromáticas en cosméticos, champús, jabones, así como en productos no cosméticos tales como limpiadores del hogar y detergentes (Teruel *et al.*, 2012).

Actualmente, el interés por el estudio de los COVs, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, ha aumentado considerablemente, pues existe escasa información relativa a la degradación atmosférica de los ésteres insaturados iniciada por radicales OH y átomos de cloro (Blanco

et al., 2009). Dentro de estos compuestos, el CM ($C_5H_8O_2$), es un sistema de interés y fue objeto de un estudio experimental en el trabajo de Teruel *et al.*, 2012, donde se reportó su posible reacción con radicales OH. No obstante, allí no fue posible determinar los detalles del mecanismo de la reacción, lo que será objetivo del presente trabajo teórico sobre la reacción primaria CM + OH.

Con respecto a la estabilidad relativa de los conformeros del CM, existe cierta incertidumbre, Bowles *et al.* 1970 y George *et al.* 1972, han inferido de los espectros infrarrojos y Raman del CM en solución y en estado gaseoso, que el conformero s-trans es el más estable. Sin embargo, utilizando el método ab initio SCF MO (Self Consistent Field Molecular Orbitals) (Levine, 2001), al nivel 4-31G, Faria *et al.*, 1991 han contradicho estos hallazgos y sugieren que el conformero s-cis es más estable que el s-trans. A esta conclusión llegó también Viridi (Viridi *et al.*, 2004) utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (en inglés Density Functional Theory - DFT, utilizaremos en lo adelante estas siglas en inglés por ser usadas de forma común en la literatura, (Hohenberg & Kohn, 1964 y Kohn & Sham, 1965) y el funcional B3LYP (Lee, C., 1988 y Becke, A. Chem, J., 1993) con las bases de Pople (Pople *et al.*, 1978 y Pople *et al.*, 1987) 6-31G, 6-31G *, 6-31G ** y 6-311+ G **. A ese nivel de cálculo, ellos reportaron que es más estable la conformación en la que los grupos carbonilo y metoxi están en posición cis.

Teniendo en consideración las contradicciones apuntadas nos proponemos en el presente trabajo realizar un estudio de los conformeros del CM al nivel DFT pero utilizando bases de Dunning, que permiten un cálculo consistente de la energía de correlación electrónica.

Recientemente apareció el trabajo (Zhou *et al.*, 2018) donde se reportan radicales del CM obtenidos en la oxidación primaria con hidroxilo. En este trabajo se realizan cálculos optimizados de geometrías al nivel de interacción de configuraciones simples y dobles incluyendo triples perturbativas QCISD(T)/6-311++G(d,p) y luego, usando esas geometrías, se calculan energías puntuales al nivel QCISD(T)

usando bases de Dunning cc-pVXZ con X=3 y 4 (Dunning, 1971; Dunning, 1989). En el presente trabajo tendremos como objetivo realizar un cálculo más riguroso, manteniendo el mismo nivel de cálculo para la optimización de geometría y para la determinación de las energías, incluyendo la corrección a base infinita, siguiendo la metodología que se describirá más adelante.

MÉTODOS

Los cálculos fueron realizados utilizando el Paquete computacional GAUSSIAN 03 (Frisch, M. *et al.*, 2003), junto con el programa Gaussview 4.1 para la creación de las geometrías de partida y análisis de las estructuras resultantes. La optimización de geometrías, la determinación de las energías totales, los cálculos de frecuencia vibracionales y la evaluación de la energía de corrección del punto cero (ZPVE en inglés) se realizaron al nivel de la DFT, con el funcional híbrido B3LYP (Lee, C., 1988 & Becke, 1993) el cual es considerado uno de los funcionales más populares por rendir geometrías, propiedades espectroscópicas y energías termoquímicas razonablemente precisas para compuestos orgánicos (Suárez, 2012). Las geometrías optimizadas fueron calculadas inicialmente usando las bases de Pople 3-21G*++ (Binkley *et al.*, 1980) y luego las estructuras obtenidas al nivel anterior fueron reoptimizadas utilizando las bases de correlación consistente de Dunning aug-cc-PVTZ (Dunning, 1989), para las cuales la convergencia en la energía resulta ser bastante sistemática (Gómez, 2005).

Para el cálculo de la energía a base infinita CBS, se utilizaron dos aproximaciones, la de Peterson *et al.*, 1994 quienes propusieron la ecuación de tres parámetros mixta gaussiana/exponencial:

$$E_n^{TOT} = E_\infty^{TOT} + B e^{-(n-1)} + C e^{-(n-1)^2} \quad (1)$$

y la aproximación de dos parámetros propuesta por Helgaker *et al.*, 1997, dada por la ecuación:

$$E_n^{TOT} = E_\infty^{TOT} + B n^{-3} \quad (2)$$

Las energías puntuales necesarias para la aplicación de las aproximaciones (1-2) fueron obtenidas con las bases de Dunning aug-cc-PVnZ n= D y Q

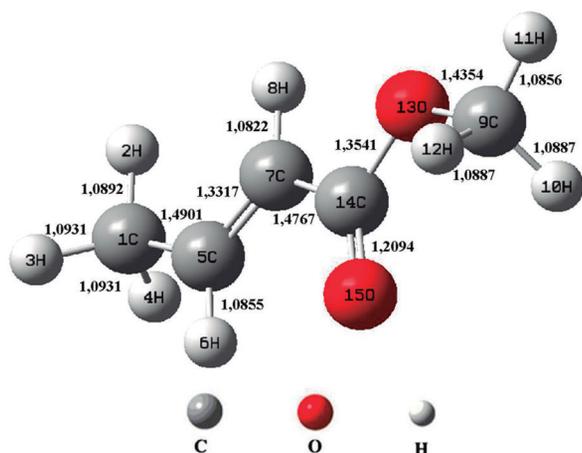


Figura 1. Representación gráfica de la estructura inicial optimizada del CM.

calculadas usando la geometría optimizada con $n=T$ (Dunning, 1989). Se utilizó la calculadora de extrapolación a base completa disponible en línea desarrollada por Vasilyev (2017)

Como estructura de partida se utilizó una mo-

lécula del CM construida con la interfaz gráfica del GAUSSIAN, que luego de ser sometida a una optimización al nivel B3LYP/3-21g*++ fue finalmente optimizada al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ. La representación gráfica de la estructura inicial optimizada se observa en la Figura 1.

Con el fin de identificar los posibles conformeros del CM, se utilizó un método sistemático al nivel de la teoría B3LYP/3-21g*++. Para ello se calcularon las curvas de energía potencial rotando los grupos moleculares en torno a cada enlace simple, modificando el correspondiente ángulo diedro en un intervalo de 5° en el rango $0 - 360^\circ$, aplicando la herramienta SCAN del programa.

Para los conformeros más estables se realizó la optimización completa de las geometrías al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ y la proyección a base infinita según (1-2), con la finalidad de identificar aquel con mayor estabilidad, cuya estructura fue utilizada para los cálculos posteriores. Las representaciones gráficas de los conformeros optimizados pueden

Tabla1. Distancias interatómicas de los conformeros del crotonato de metilo en su estado fundamental. Se incluyen datos de la literatura.

DISTANCIA INTERATÓMICA (Å)	CONFÓRMERO 1		CONFÓRMERO 2		CONFÓRMERO 3
	DFT B3LYP/aug-cc-PVTZ	DFT B3LYP/6-311 + G**a	DFT B3LYP/aug-cc-PVTZ	DFT B3LYP/6-311 + G**a	DFT B3LYP/aug-cc-PVTZ
R(C ₁ -H ₂)	1,0892	1,092	1,0891	1,091	1,0893
R(C ₁ -H ₃)	1,0931	1,096	1,0931	1,095	1,0931
R(C ₁ -H ₄)	1,0931	1,096	1,0931	1,095	1,0931
R(C ₁ -C ₅)	1,4901	1,494	1,4916	1,495	1,4894
R(C ₅ -H ₆)	1,0855	1,088	1,0842	1,086	1,085
R(C ₅ -C ₇)	1,3317	1,336	1,3325	1,336	1,3334
R(C ₇ -H ₈)	1,0822	1,084	1,0826	1,085	1,0805
R(C ₇ -C ₁₄)	1,4767	1,478	1,4749	1,477	1,4846
R(C ₉ -H ₁₀)	1,0887	1,091	1,0886	1,091	1,0906
R(C ₉ -H ₁₁)	1,0856	1,088	1,0858	1,088	1,0864
R(C ₉ -H ₁₂)	1,0887	1,091	1,0886	1,091	1,0906
R(C ₉ -O ₁₃)	1,4354	1,437	1,4353	1,437	1,4291
R(O ₁₃ -C ₁₄)	1,3541	1,356	1,3525	1,355	1,3605
R(C ₁₄ -O ₁₅)	1,2094	1,21	1,2105	1,211	1,2053

^a Ref. Viridi et al 2004

Tabla 2. Ángulos de enlace y diedros de los conformeros del crotonato de metilo. Se incluyen datos de la literatura.

ÁNGULOS (°)	CONFÓRMERO 1		CONFÓRMERO 2		CONFÓRMERO 3
	DFT B3LYP/ aug-cc-PVTZ	DFT B3LYP/ 6-311 + G**a	DFT B3LYP/ aug-cc-PVTZ	DFT B3LYP/ 6-311 + G**a	DFT B3LYP/ aug-cc-PVTZ
A(H ₂ -C ₁ -H ₃)	108,5581	-	108,5404	-	108,5834
A(H ₂ -C ₁ -H ₄)	108,5581	-	108,5404	-	108,5834
A(H ₂ -C ₁ -C ₂)	112,164	112,09	112,0137	112,04	112,3405
A(H ₃ -C ₁ -H ₄)	106,29	-	106,358	-	106,2425
A(H ₃ -C ₁ -C ₂)	110,5333	110,54	110,5967	110,57	110,4391
A(H ₄ -C ₁ -C ₂)	110,5333	110,54	110,5967	110,57	110,4391
A(C ₁ -C ₅ -H ₆)	117,2191	-	116,7813	-	117,3119
A(C ₁ -C ₅ -C ₇)	125,3548	125,26	124,7697	124,78	125,3108
A(H ₆ -C ₅ -C ₇)	117,4261	117,46	118,449	118,36	117,3773
A(C ₅ -C ₇ -H ₈)	121,898	-	121,3605	-	119,8636
A(C ₅ -C ₇ -C ₁₄)	121,2057	121,12	125,2167	125,03	120,2945
A(H ₈ -C ₇ -C ₁₄)	116,8963	116,85	113,4228	113,49	119,8419
A(H ₁₀ -C ₉ -H ₁₁)	110,5878	-	110,5523	-	109,0183
A(H ₁₀ -C ₉ -H ₁₂)	108,9534	-	108,9642	-	110,0254
A(H ₁₀ -C ₉ -O ₁₃)	110,5205	110,52	110,5754	110,57	111,5975
A(H ₁₁ -C ₉ -H ₁₂)	110,5878	-	110,5523	-	109,0184
A(H ₁₁ -C ₉ -O ₁₃)	105,6496	105,53	105,5988	105,47	105,4305
A(H ₁₂ -C ₉ -O ₁₃)	110,5204	110,52	110,5754	110,57	111,5975
A(C ₉ -O ₁₃ -C ₁₄)	115,7538	115,9	115,6622	115,83	122,4887
A(C ₇ -C ₁₄ -O ₁₃)	110,6166	110,56	113,6058	113,43	118,2578
A(C ₇ -C ₁₄ -O ₁₅)	126,2821	126,37	123,447	123,65	123,8034
A(O ₁₃ -C ₁₄ -O ₁₅)	123,1012	-	122,9471	-	117,9388
D(C ₅ -C ₇ -C ₁₄ -O ₁₃)	-0,0001	0	180	180	-0,0001
D(C ₁ -C ₅ -C ₇ -C ₁₄)	180	180	-180	180	180
D(C ₉ -O ₁₃ -C ₁₄ -O ₁₅)	-0,0001	0	0	0	179,9999

^aRef. Viridi et al. 2004

verse en la Figura 2, los valores de los parámetros geométricos, de las energías y de las frecuencias armónicas de estos conformeros están recopiladas en las Tablas 1-4.

Las reacciones primarias de abstracción de hidrógenos y adición del OH al doble enlace de la molécula, forman radicales libres. Se realizó la optimización completa de las geometrías de estos radicales, así como la determinación de energías totales y frecuencias de vibración, que pueden

confirmar la naturaleza de los puntos estacionarios.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis Conformacional

Las geometrías optimizadas al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ para los tres conformeros más estables del CM obtenidos en este trabajo, se presentan en las Tablas 1 y 2, junto con los resultados reportados por Viridi et al (2004) para su comparación. Las distancias interatómicas obtenidas en el presente

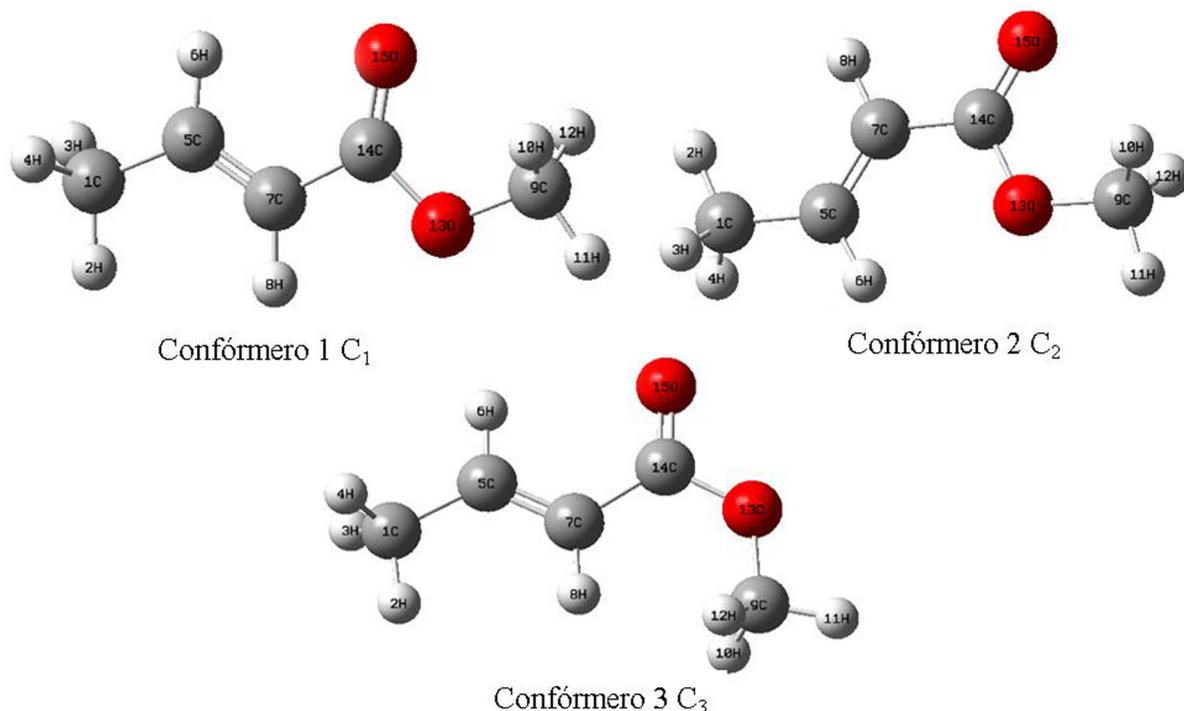


Figura 2. Representación gráfica de las estructuras optimizadas de los conformeros del CM.

trabajo son menores en todos los casos (entre 0,002 y 0,005 angstroms) lo que comúnmente refleja una mayor captura de energía de correlación electrónica durante el cálculo. Respecto a los ángulos, las diferencias que se muestran con la referencia son menores a $0,3^\circ$ en todos los casos, sin que exista una regularidad como la señalada para las distancias interatómicas. No existen datos de comparación para el conformero 3 (C_3) ya que, de nuestro conocimiento es la primera vez que es reportado. La representación gráfica de los conformeros se observan en la Figura 2. Note que los conformeros 1 y 2 se diferencian por una rotación del enlace entre los carbonos 7 y 14 de unos 180° y de una pequeña

variación del ángulo bending entre el carbono 14, el oxígeno 13 y el carbono 9 lo que deja al metilo ligado al oxígeno en una posición similar entre los dos conformeros, mientras tanto en el conformero 3 se ha producido una rotación alrededor del enlace carbono 14 y oxígeno 13 que ha colocado al grupo metilo enlazado al oxígeno 13 en una posición más próxima del resto de la estructura.

Las Energías optimizadas, y ZPVE al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ y energías totales extrapoladas (CBS) para las aproximaciones de 2 y 3 parámetros correspondientes a los conformeros se hallan en la Tabla 3. Los resultados de la columna CBS-DTQ corresponden a las energías totales ob-

Tabla 3. Energía optimizada, energía del punto cero y energías extrapoladas (CBS) para las aproximaciones de 2 y 3 parámetros de los conformeros del CM.

Estructura	E/aug-cc-PVTZ (kJ/mol)	ZPVE/aug-cc-PVTZ (kJ/mol)	E + ZPVE (kJ/mol)	CBS - DTQ (kJ/mol)	CBS - TQ (kJ/mol)
Confórmero 1	-908236,2319	322,5348	-907913,6971	-908336,6105	-908348,7039
Confórmero 2	-908233,1112	322,6188	-907910,4924	-908333,4054	-908345,4927
Confórmero 3	-908201,6564	322,1830	-907879,4735	-908302,0414	-908314,1121

Tabla 4. Frecuencias vibracionales de los conformeros del CM.

Frecuencias (cm ⁻¹)			
N°	Conformero 1	Conformero 2	Conformero 3
1	82,6872	87,5506	64,7265
2	127,7282	131,6539	126,749
3	152,1417	141,8658	163,2709
4	157,9196	155,8535	197,3826
5	212,2273	206,2706	202,5111
6	244,2641	233,8219	226,4638
7	309,9712	307,6609	309,5113
8	385,418	376,6282	404,9293
9	448,0238	495,8398	526,6243
10	709,8635	700,7808	609,4818
11	729,7984	711,5468	692,8204
12	871,2196	852,5372	857,904
13	912,3447	876,6034	876,8098
14	944,5264	954,2047	954,7067
15	1010,6684	1012,1085	1002,8042
16	1042,6548	1060,1557	1086,498
17	1083,5752	1079,3559	1092,8396
18	1125,5537	1124,6238	1115,2316
19	1173,4365	1173,8385	1160,883
20	1198,4792	1208,4762	1167,2582
21	1215,1367	1285,4383	1229,6201
22	1327,1685	1305,9991	1322,691
23	1342,559	1332,5945	1364,9786
24	1411,3766	1413,4275	1412,9047
25	1470,5562	1472,1794	1477,5882
26	1478,0202	1478,8876	1479,5688
27	1484,8997	1484,1301	1485,1674
28	1485,1821	1485,7605	1501,7852
29	1498,364	1499,6375	1506,935
30	1708,6502	1701,9113	1694,5657
31	1764,296	1760,0065	1779,4675
32	3017,8174	3018,0521	3018,2118
33	3049,037	3048,9957	3026,4548
34	3058,4587	3058,5909	3059,6261
35	3101,368	3103,4618	3091,438
36	3116,1943	3116,4272	3100,2355
37	3147,2105	3147,369	3132,2863
38	3148,6248	3157,4739	3153,297
39	3176,1959	3175,7239	3188,587

tenidas a partir de la expresión 1 considerando los valores de energía puntuales B3LYP/aug-cc-pVDZ y B3LYP/aug-cc-pVQZ. De manera similar, los resultados de la columna CBS-TQ se obtuvieron a partir de la expresión 2, utilizando el valor de la energía B3LYP/aug-cc-pVQZ de un solo punto.

La diferencia, entre los valores de energía obtenidos de las dos aproximaciones son menores a 12,1 kJ/mol, lo que equivale a menos de 3 kcal/mol. La tabla 3 nos indica que la estabilidad sigue la secuencia $C_1 > C_2 > C_3$ lo que significa que el conformero más estable del CM, y por tanto el que fue utilizado para los cálculos posteriores es el C_1 . La diferencia energética entre C_1 y C_2 es pequeña, de 3,2047 kJ/mol, en excelente acuerdo con lo encontrado por Viridi et al (2004), que indican una diferencia de 3,0250 kJ/mol entre las estructuras mencionadas. Respecto a C_3 la diferencia energética encontrada, es relativamente grande, de 34,2237 kJ/mol. Las frecuencias vibracionales de dichos conformeros se exponen en la Tabla 4.

Como se ha mencionado anteriormente, según los cálculos realizados; el conformero que presenta mayor estabilidad es C_1 , el cual corresponde a la conformación en la que los grupos carbonilo y metoxi están en posición cis, seguido de C_2 cuya conformación de dichos grupos se hallan en posición trans. Esto apoya los hallazgos de las investigaciones llevadas a cabo por Faria *et al.*, 2001 y Viridi *et al.*, 2004. Se considera que debido a la pronunciada diferencia energética con respecto a C_1 , el conformero C_3 no ha sido considerado en dichos trabajos.

Radicales de la reacción primaria del CM con el radical OH

Las reacciones primarias del radical OH con el CM consisten en ocho vías de abstracción de hidrógeno y dos de ruptura del doble enlace, pero debido a la equivalencia existente entre los hidrógenos de cada grupo metilo, la abstracción de cualquiera de ellos conduce al mismo radical (Rad_1 , Rad_2). Dicha equivalencia es propuesta a partir de criterios geométricos y comprobada con los cálculos energéticos, por tanto existen cuatro radicales de

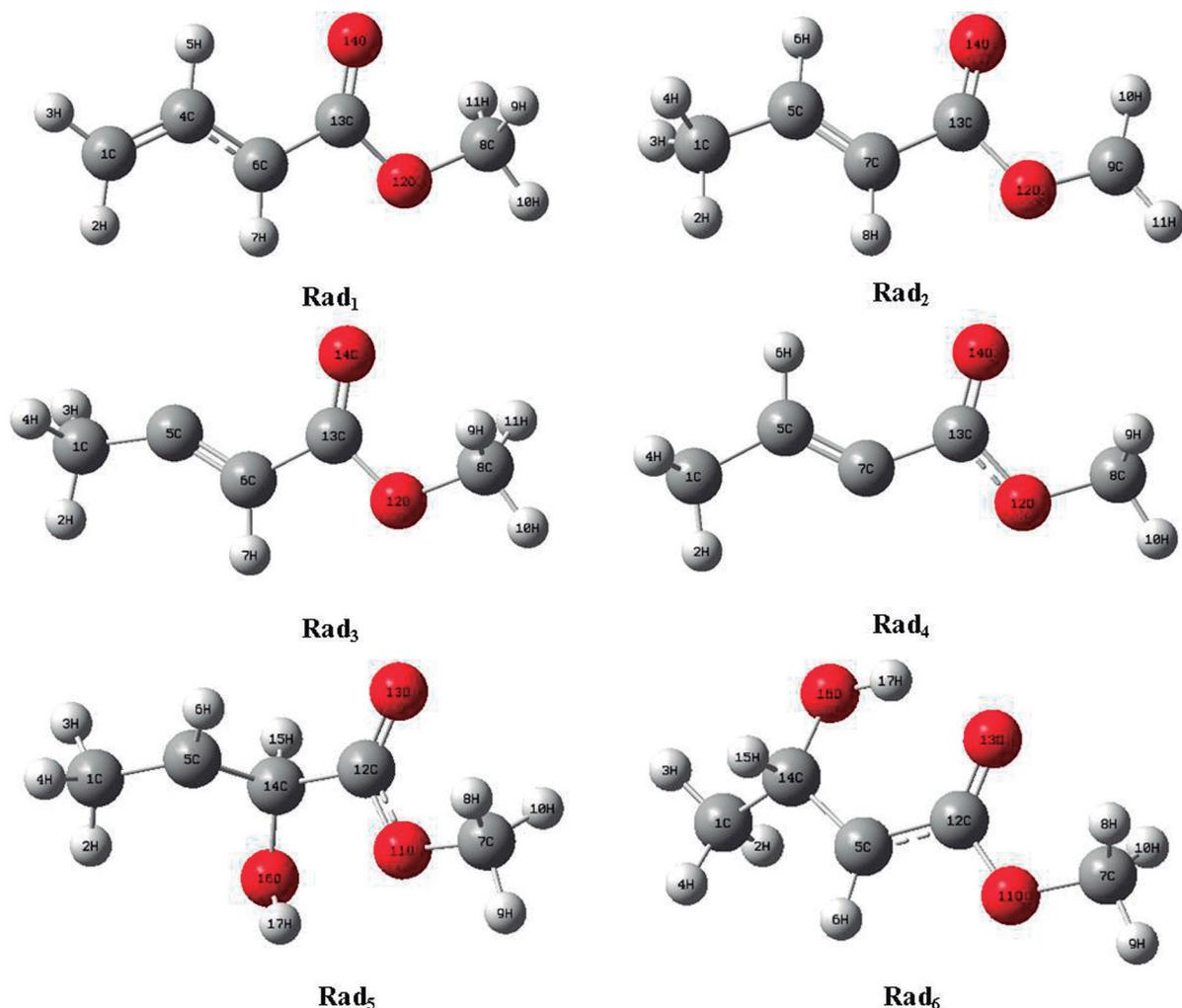


Figura 3. Representación gráfica de las estructuras optimizadas de los radicales de abstracción (Rad₁ – Rad₄) y de adición (Rad₅ y Rad₆).

abstracción, (Rad₁ - Rad₄). Las dos vías de adición del OH al doble enlace, conducen a los radicales Rad₅ y Rad₆. Las representaciones gráficas de las estructuras optimizadas de los radicales se presentan en la Figura 3 y sus frecuencias vibracionales en las Tablas 5 y 6.

La Tabla 7 resume las energías optimizadas, y ZPVE al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ y energías totales extrapoladas (CBS) para las aproximaciones de 2 y 3 parámetros correspondientes a los radicales. Para el proceso de abstracción, se verifica que las estructuras consideradas como un solo radical, poseen esencialmente la misma energía, lo cual confirma

el hecho de que los hidrógenos de cada metilo son equivalentes. El radical más estable es el que resulta de la abstracción de un hidrógeno del C₁ llamado Rad₁, y en orden creciente de energía le siguen Rad₂, a 53,5040 kJ/mol por arriba, Rad₃ con una energía que lo supera en 101,4233 kJ/mol y el Rad₄ ubicado energéticamente a 112,4856 kJ/mol por encima del Rad₁. Respecto al proceso de adición, el Rad₆ posee mayor estabilidad que el Rad₅, con una diferencia energética de 37,3341 kJ/mol. Esto puede atribuirse a que existe un puente de hidrógeno en el Rad₆, el cual cumple papel de estabilizador, y en el caso de la adición al carbono alfa (Rad₅), la repulsión

Tabla 5. Frecuencias vibracionales de los radicales de abstracción.

Frecuencias (cm ⁻¹)				
N°	Rad ₁	Rad ₂	Rad ₃	Rad ₄
1	92,7	86,3	71,8	23,4
2	133,4	151,9	125,0	111,1
3	156,9	157,7	125,8	121,0
4	169,2	211,2	140,4	128,1
5	219,0	237,6	212,1	183,9
6	311,4	266,0	241,5	244,5
7	391,9	329,7	288,0	295,8
8	448,3	335,4	349,9	359,5
9	570,1	386,5	426,0	439,2
10	695,1	456,2	682,3	710,9
11	725,9	697,9	717,7	727,1
12	831,1	707,7	848,2	818,8
13	880,6	858,2	900,2	873,2
14	916,4	900,1	943,6	945,3
15	984,6	948,9	1032,8	1044,2
16	1032,2	1005,8	1043,8	1065,3
17	1061,6	1080,3	1067,0	1107,9
18	1172,9	1108,2	1169,4	1171,4
19	1176,0	1154,0	1174,0	1208,1
20	1211,1	1167,3	1211,9	1237,1
21	1226,9	1209,7	1312,9	1305,0
22	1286,8	1324,9	1395,4	1405,1
23	1358,1	1337,6	1449,3	1469,6
24	1469,0	1411,2	1462,2	1480,9
25	1484,7	1446,4	1470,8	1481,3
26	1496,3	1476,9	1485,0	1485,5
27	1502,8	1484,4	1498,7	1496,8
28	1533,9	1698,3	1733,8	1719,4
29	1720,4	1772,9	1775,0	1735,3
30	3047,5	3017,4	2967,2	3022,6
31	3113,9	3057,7	3049,2	3043,2
32	3142,6	3102,4	3051,2	3051,3
33	3148,6	3149,0	3060,8	3066,2
34	3160,0	3179,7	3074,2	3119,9
35	3186,5	3181,5	3116,4	3121,0
36	3237,0	3334,0	3148,6	3154,4

Tabla 6. Frecuencias vibracionales de los radicales de adición.

N°	Frecuencias (cm ⁻¹)	
	Rad ₅	Rad ₆
1	40,0	44,1
2	48,9	79,1
3	98,7	134,4
4	111,4	166,9
5	131,5	185,0
6	193,6	245,3
7	226,8	310,0
8	270,2	328,0
9	311,4	378,5
10	335,6	451,0
11	399,6	515,4
12	468,0	575,8
13	596,2	615,1
14	666,5	731,1
15	767,1	769,1
16	847,5	847,4
17	906,8	925,4
18	989,0	968,9
19	1019,1	1020,6
20	1030,5	1067,8
21	1117,1	1068,4
22	1135,4	1171,0
23	1173,6	1185,2
24	1207,6	1199,1
25	1237,9	1213,5
26	1264,6	1279,9
27	1273,3	1319,4
28	1372,7	1400,4
29	1393,6	1416,0
30	1410,6	1444,5
31	1471,9	1476,4
32	1474,2	1484,5
33	1481,3	1487,1
34	1485,0	1497,2
35	1497,2	1500,5
36	1791,2	1658,9
37	2942,1	2837,3
38	2974,9	3038,5
39	3054,8	3049,1
40	3055,3	3106,6
41	3100,6	3116,6
42	3126,5	3117,6
43	3156,5	3153,1
44	3173,0	3192,0
45	3791,2	3636,3

Tabla 7. Energía optimizada, energía del punto cero y energías extrapoladas (CBS) para las aproximaciones de 2 y 3 parámetros de los radicales de la reacción CM + OH.

Radical formado	Estado estacionario por	E/aug-cc-PVTZ (kJ/mol)	ZPVE/aug-cc-PVTZ (kJ/mol)	E + ZPVE (kJ/mol)	CBS - DTQ (kJ/mol)	CBS - TQ (kJ/mol)
Rad ₁	Abstracción H ₂	-906545,3515	288,8706	-906256,4810	-906642,6722	-906654,4651
	Abstracción H ₃	-906545,3515	288,8706	-906256,4810	-906642,6722	-906654,4651
	Abstracción H ₄	-906545,3515	288,8706	-906256,4810	-906642,6722	-906654,4651
Rad ₃	Abstracción H ₆	-906441,0953	286,0377	-906155,0577	-906540,3135	-906552,2158
Rad ₄	Abstracción H ₈	-906430,9388	286,9435	-906143,9954	-906530,2786	-906542,1664
Rad ₂	Abstracción H ₁₀	-906486,6780	283,7010	-906202,9770	-906584,6249	-906596,7031
	Abstracción H ₁₁	-906486,6780	283,7010	-906202,9770	-906584,6249	-906596,7031
	Abstracción H ₁₂	-906486,6780	283,7010	-906202,9770	-906584,6249	-906596,7031
Rad ₅	Adición al C α	-1107262,4485	356,6112	-1106905,8373	-1107384,6929	-1107399,0866
Rad ₆	Adición al C β	-1107304,4899	361,3187	-1106943,1714	-1107425,9958	-1107440,3554

entre los oxígenos es mucho mayor al encontrarse éste, próximo al grupo carbonilo. La comparación energética entre los radicales más estables de cada proceso reactivo: abstracción o adición, conduce a que el Rad₆ tiene una energía 200686,6904 kJ/mol por debajo de la energía del Rad₁, lo que representa una gran diferencia que debe favorecer al proceso de adición del hidroxilo en relación al proceso de abstracción de hidrógeno.

CONCLUSIONES

A lo largo del trabajo se llevaron a cabo cálculos utilizando la Teoría del funcional de la Densidad con el funcional híbrido B3LYP y las bases 3-21G** y aug - cc-pVTZ para el estudio conformacional del crotonato de metilo, verificando la existencia de tres conformeros, siendo el de mayor estabilidad aquel en la posición s-cis. Esto se encuentra en estrecha concordancia con resultados de los estudios anteriores, llevados a cabo por Faria et al (1991) y por Viridi et al (2004), los cuales también han reportado al conformero cis como más estable.

En el trabajo se estudian los radicales de abstracción de hidrógenos y de adición del hidroxilo al doble enlace $>C=C<$ del CM. Se utilizó el mismo nivel de cálculo, logrando obtener sus geometrías optimizadas y frecuencias de vibración. Además, se calcularon las energías totales CBS, utilizando aproximaciones de dos y tres parámetros. Como

resultado de estos cálculos se determinó que el radical obtenido tras la adición del hidroxilo al carbono beta, resulta favorecido desde el punto de vista energético, en los procesos de adición al doble enlace de la molécula y que también este proceso de adición, está favorecido en relación al proceso de abstracción.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, por el apoyo brindado para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- Becke, A.D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98: 5648-5652.
- Benítez, J., Blanco, M.B., Oliva, M., Caballero, N. & Teruel, M, (2010). Fotooxidación troposférica de crotonato de metilo y crotonato de etilo iniciada por radicales OH. *6º Encuentro Nacional de Investigadores en Temáticas Relacionadas con Sustancias Peroxidicas; 2010*. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). <http://www.conicet.gov.ar/new_scp/detalle.php?keywords=&id=26061&congresos=yes&detalles=yes&con

- gr_id=926275>. [Consultado: 16 octubre 2016].
- Binkley, J. S., Pople, J. A & Hehre, W. J. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *Journal of the American Chemical Society*, 102 (3), pp 939-947
- Blanco, M.B., Bejan, I., Barnes, I. Wiesen, P. & Teruel, M.A. (2009a). The Cl-initiated oxidation of CH₃C(O)OCH=CH₂, CH₃C(O)OCH₂CH=CH₂, and CH₂=CHC(O)O(CH₂)₃CH₃ in the troposphere. *Environmental Science Pollution Research*, 16: 641–648.
- Bowles, A. J., George, W. O. & Cunliffe-Jones, D. B. (1970). Conformations of Some αβ-Unsaturated carbonyl Compounds. Part II. Infrared and raman spectra of Methyl and Ethyl Acrylates and trans-Crotonates. *Journal of the Chemical Society (B)*: 1070-1075.
- Colomer, J., Blanco, M., Peñeñory, A., Barnes, I., Wiesen, P. & Teruel, M. (2013). FTIR gas-phase kinetic study on the reactions of OH radicals and Cl atoms with unsaturated esters: Methyl-3,3-dimethyl acrylate, (E)-ethyl tiglate and methyl-3-butenolate. *Atmospheric Environment*, 79:546-552.
- Dunning, T. (1971). Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. III. Contraction of (10s6p) Atomic Basis Sets for the First Row Atoms. *Journal of Chemical Physics*, 55: 716.
- Dunning Jr, T. H. (1989) Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, 90: 1007.
- Faria, M. D., Teixeira-Dias, J. J. & Fausto, R. (1991). Vibrational Spectra and structure of methyl trans-crotonate. *Vibrational Spectroscopy*, 2: 107-123.
- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Rob, M., Cheeseman, J., Montgomery, J., Vreven, T., Kudin, K., Burant, J., Millam, J., Iyengar, S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Pectersson, G., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J., Hratchian, H., Cross, J., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R., Yazyev, O., Austin, A., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J., Ayala, P., Morokuma, K., Voth, G., Salvador, P., Dannenberg, J., Zakrzewski, V., Dapprich, S., Daniels, A., Strain, M., Farkas, O., Malick, D., Rabuck, A., Raghavachari, K., Foresman, J., Ortiz, J., Cui, Q., Baboul, A., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R., Fox, D., Keith, T., Al-Laham, M., Peng, C., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P., Johnson, B., Chen, W., Wong, M., Gonzalez, C., & Pople, J. (2003). Gaussian 03 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT).
- George, W.O., Hassid, D.V. & Maddams, W.F. (1972). Conformations of Some αβ-Unsaturated Carbonyl Compounds. Part III Infrared Solution Spectra of Methyl, [2H₃] Methyl, Ethyl, and [2H₅] Ethyl Acrylates and trans-Crotonates. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 4: 400-404.
- Gómez, S. (2005). *Superficies de Energía potencial y dinámica de las reacciones*. Tesis Doctoral. Departamento de Química Física Aplicada, Universidad de Salamanca. 265 pp
- Helgaker, T., Klopper, W., Koch, H. & Noga, J. (1997). Basis-set convergence of correlated calculations on water. *Journal of Chemical Physics*, 106: 9639-9646.
- Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physics Review*, 136: B864.
- Kohn, W & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physics Review*, 140: A1133
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review*, B 37(2): 785.
- Levine, I.N. (2001). *Tratamiento ab initio y del*

- funcional de la densidad de moléculas*. En: Química Cuántica. 5ta. ed. Madrid: Pearson Educación. 467 pp.
- Peterson, K.A., Woon, D.E. & Dunning, T.H.Jr. (1994). Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ reaction. *Journal of Chemical Physics*, 100: 7410-7415.
- Pople, J.A. & Hehre, W. (1978). Computation of electron repulsion integrals involving contracted Gaussian basis functions. *Journal of Computational Physics*, 27(2): 161-168.
- Pople, J. A., Head Gordon, M. & Raghavachari, K. (1987). Quadratic-configuration interaction, a general technique for determining electron correlation energies. *Journal of Chemical Physics*, 87(10): 5968-5975.
- Rodríguez-Linares, D., Freitas, G., Ballester, M., Chaer Nascimento, M. & Garrido, J. (2015). Coupled-Cluster Study of the Lower Energy Region of the Ground Electronic State of the HSO₂ Potential Energy Surface. *Journal of Physical Chemistry A*: 119(32): 8734–8743.
- Suárez, D. (2012). Objetivos y características de la química computacional y su aplicación al estudio de los materiales del carbono. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, 25: 23-28.
- Teruel, M.A.; Benitez-Villalba, J.; Caballero, N. & Blanco, M.B. (2012). Gas-Phase Oxidation of Methyl Crotonate and Ethyl Crotonate. Kinetic Study of Their Reactions toward OH Radicals and Cl Atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, 116: 6127-6133.
- Vasilyev, V. (2017). Online complete basis set limit extrapolation calculator. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1115: 1-3.
- Virdi, A. Gupta, V.P. & Sharma, A. (2004). Molecular structure, vibrational and electronic spectra of methyl transcrotonate. *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, 678(1): 239-247.
- Zhou, X., Zhai, Y., Ye L.; Zhang, L. (2018). Theoretical studies on the reaction kinetics of methyl crotonate with hydroxyl radical. *Sustainable Energy Fuels*, 2: 392-402.