

## Estudio preliminar del 1-penten-3-ol al nivel DFT/B3LYP/aug-cc-pVXZ

## A DFT/B3LYP/aug-cc-pVXZ preliminary study of 1-penten-3-ol

Carlos Daniel González<sup>1,3</sup> & Juan de Dios Garrido Arrate<sup>2</sup><sup>1</sup>Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Email: [cgonzalez@facen.una.py](mailto:cgonzalez@facen.una.py)<sup>2</sup>Universidad Federal de Integración Latinoamericana. Email: [garrido.jd@gmail.com](mailto:garrido.jd@gmail.com)<sup>3</sup>Universidad Nacional de Asunción, Facultad Politécnica

**Resumen:** En el presente trabajo se utilizó el método de cálculo de la Teoría Del Funcional De La Densidad (DFT – Density Functional Theory) para el estudio del estado electrónico básico del 1-penten-3-ol y de sus rotámeros, así como del estado electrónico básico de los radicales formados por la abstracción de un hidrógeno del COV y por la adición de un átomo de cloro al doble enlace del carbono del 1-penten-3-ol. El estudio se ha realizado utilizando el funcional B3LYP y las bases de Dunning aug-cc-pVXZ con X = 2, 3 y 4. Se han determinado 6 rotámeros del 1-penten-3-ol, cuatro más de lo reportado en la literatura, determinados caminos de reacción y construido perfiles energéticos de las reacciones estudiadas. Los resultados obtenidos concuerdan razonablemente bien con datos experimentales hallados y con cálculos teóricos reportados.

**Palabras clave:** *compuestos orgánicos volátiles, fisicoquímica, modelación mecánico-cuántica, 1-penten-3-ol, cloro.*

**Abstract:** In this work we used the Density Functional Theory (DFT) method to perform computational quantum calculations aimed at studying the ground electronic state of the 1-penten-3-ol and its conformers, as well as the ground electronic state of the radicals formed by the abstraction of a hydrogen from the VOC and by the addition of a chlorine atom to the carbon double bond of 1-penten-3-ol. The study was carried out using the functional B3LYP and dunning basis aug-cc-pVXZ with X = 2, 3 and 4. Six conformers of 1-penten-3-ol have been determined, four more than reported in the literature and also was determined the reaction paths and energetic profiles of the studied reactions. The results reported in the present work agree reasonably well with experimental data and theoretical calculations reported previously.

**Key words:** *volatile organic compounds, physical chemistry, quantum-mechanical modeling, 1-penten-3-ol, chlorine.*

### Introducción

El volumen de emisión a la atmósfera de los llamados compuestos orgánicos volátiles (COVs) es grande tanto de aquellos que provienen de fuentes biogénicas como de las antropógenicas (Atkinson & Arey, 2003), estos pueden reaccionar luego con diferentes elementos o compuestos y generar entidades moleculares que son potencialmente peligrosas para la salud de los seres humanos, por ello el estudio tanto teórico como experimental del comportamiento en la atmósfera de los mismos es incesante y numerosos trabajos han sido publicados en ese sentido en los últimos años (Atkinson & Arey, 2003); (Jiang *et al.*, 2009); (Jiang *et al.*, 2010); (Sandhiya *et al.*, 2012); (Kunaseeth *et al.*, 2017); (Azaad & Lakshmipathi, 2017); (Shaw *et*

*al.*, 2018).

Entre los COVs de interés se encuentran los alcoholes insaturados entre los cuales el 1-penten-3-ol es objeto de estudio del presente trabajo. Compuestos similares al mismo y el propio 1-penten-3-ol han sido estudiados en los últimos años (Papagni *et al.*, 2001); (Orlando *et al.*, 2001); (Jiménez *et al.*, 2009); (O'Dwyer *et al.*, 2010); (M. E. Davis & Burkholder, 2011); (Bernard *et al.*, 2012) analizando las reacciones de éstos con el ozono, con el radical OH o con los nitratos, sin embargo muy pocos estudios de reacciones entre el 1-penten-3-ol y el cloro fueron llevados a cabo, destacándose entre ellos el llevado a cabo por Rodríguez y sus colaboradores (2010).

En el presente trabajo se realiza un estudio detallado de la molécula del 1-penten-3-ol y de sus

Recibido: 10/02/2020 Aceptado: 13/04/2020



conformeros de rotación, así mismo se lleva a cabo un estudio de sus reacciones con átomos de cloro, se analiza la reacción de abstracción de uno de sus hidrógenos para la formación del hidruro de cloro y la adición del átomo de cloro al doble enlace del carbono en la misma, estos estudios se llevan a cabo utilizando los métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad a un nivel de cálculo B3LYP/aug-cc-pVXZ (X=2, 3, 4).

### Materiales y métodos

Fueron realizados cálculos para la optimización de la geometría de las diversas especies estudiadas y los estados de transición asociados con ellas, para la determinación de energías, y para el cálculo de frecuencias armónicas; en todos los casos fue empleada la Teoría del Funcional de la Densidad con el funcional B3LYP (Yang *et al.*, 1988); (Becke, 1993) utilizando las bases aumentadas, polarizadas y de correlación consistente aug-cc-pVDZ y aug-cc-pVTZ; también fueron realizados cálculos puntuales de energía con el funcional mencionado y una base aug-cc-pVQZ (Dunning, 1989); (Kendall *et al.*, 1992) (Woon & Dunning, 1993). En algunos casos los cálculos exploratorios fueron realizados a nivel DFT/B3LYP/321G+\*\* (Pietro *et al.*, 1982). En todos los casos fue utilizado el programa computacional Gaussian 03 (Frisch *et al.*, 2004).

Para los cálculos de energía a base infinita (CBS) fueron utilizados varios modelos, ellos son el exponencial (Feller, 1993) (Halkier *et al.*, 1999) dado por:

$$E(X) = E(\infty) + Be^{-\alpha X} \quad (1)$$

el modelo potencial (Nyden & Petersson, 1981); (Petersson *et al.*, 1985) dado por:

$$E(X) = E(\infty) + BX^{-\alpha} \quad (2)$$

el modelo exponencial expandido (Peterson *et al.*, 1993) dado por:

$$E(X) = E(\infty) + Be^{-(X-1)} + Ce^{-(X-1)^2} \quad (3)$$

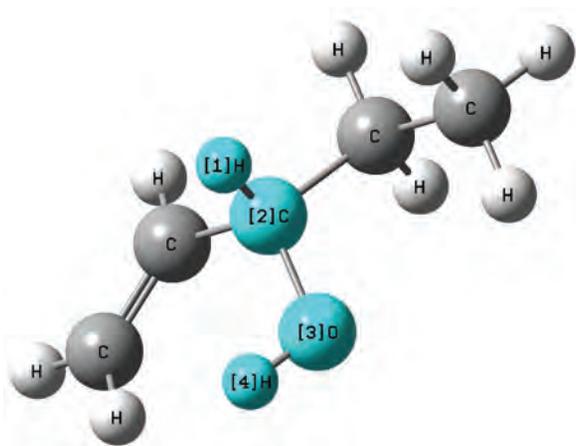
y los modelos de extrapolación de dos y tres parámetros (Martin, 1996) dados por:

$$E(X) = E(\infty) + \frac{B}{(X + \frac{1}{2})^4} + \frac{C}{(X + \frac{1}{2})^6} \quad (4)$$

$$\tau(H - C_\alpha - O - H) \quad (5)$$

Para realizar la extrapolación a base infinita se usaron los valores de energía obtenidos por optimización de geometría a los niveles de teoría DFT/B3LYP/aug-cc-pVXZ con X = D y T y cálculo de energía puntual con X = Q usando la geometría optimizada previamente con X = T.

Para la búsqueda de los conformeros de rotación



**Figura 1.** Ángulo diedro utilizado para la búsqueda de rotámeros.

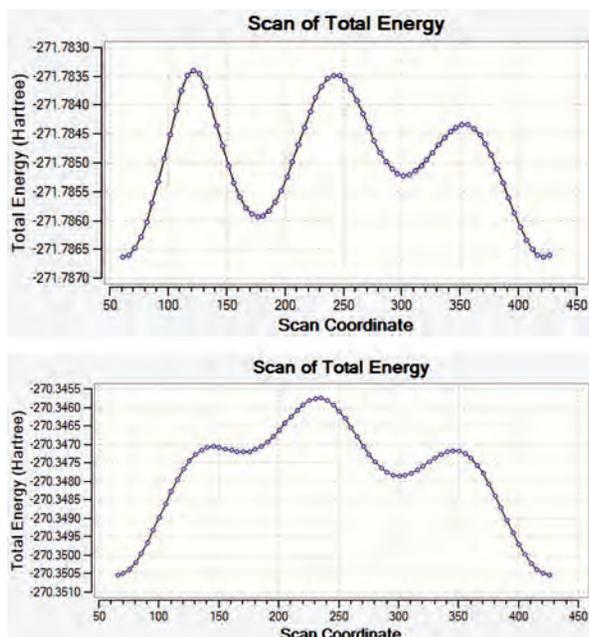
se partió de la estructura mostrada en la Figura 1 y el ángulo diedro dado por  $\tau(H - C_\alpha - O - H)$ .

Los sistemas en estados de transición fueron optimizados a nivel DFT/B3LYP/aug-cc-pVXZ con X = D y T, utilizando indistintamente las herramientas TSBERRY y TS(QST2) y los mismos fueron verificados mediante el cálculo de las frecuencias armónicas de vibración y la verificación de la existencia de una sola frecuencia imaginaria. En todos los casos la conexión entre los reactivos y productos, con sus respectivos estados de transición, fueron confirmados siguiendo el correspondiente camino de reacción (IRC).

## Resultados y discusión

### Estudio de rotámeros

La Figura 2 muestra los resultados de la búsqueda de conformeros de rotación del 1-penten-3-ol, los



**Figura 2.** Búsqueda de conformeros de rotación del 1-penten-3-ol, en el eje horizontal se muestran los valores del ángulo diedro rotado en grados sexagesimales.

cálculos para la misma fueron llevados a cabo con un nivel de teoría DFT/aug-cc-pVDZ y en cada caso se estudiaron 72 estructuras diferentes, rotando el ángulo diedro apropiado (mostrado en la Figura 1) cada 5°.

Puede verse que en cada caso fueron halladas 3 estructuras con mínimos locales de energía, los

**Tabla 1.** Ángulos diedros de los conformeros de rotación del 1-penten-3-ol hallados.

R1	R2	R3	R4	R5	R6
61,06441°	177,76944°	-56,55808°	66,57669°	173,38173°	-63,22924°

ángulos diedros de estas estructuras son reportados en la Tabla 1.

La geometría de estas seis estructuras fueron optimizadas a nivel DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ y DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ, también se realizó el cálculo puntual de energía de los mismos a nivel DFT/B3LYP/aug-cc-pVQZ; por otro lado se llevó a cabo el cálculo de energía con expansión a base infinita con los modelos mostrados en las ecuaciones (1), (2), (3), (4) y (5), los resultados de estos cálculos son presentados en las Tabla 2.

Se puede ver en todos los niveles y modelos de cálculo que el rotámero R1 es el de menor energía, seguido del rotámero R2. Las dos estructuras pueden apreciarse en la Figura 3.

Estas dos estructuras fueron reportadas anteriormente por Rodríguez y sus colaboradores (2010), en este reporte al igual que en el presente trabajo el rotámero R1 es menos energético que el rotámero

**Tabla 2.** Energías (en hartree) de los rotámeros con distintos niveles de cálculo.

	R1	R2	R3	R4	R5	R6
<b>pVDZ</b>	-271,78663307	-271,78593747	-271,78522069	-271,78558906	-271,78339592	-271,78388267
<b>pVTZ</b>	-271,86213748	-271,86148539	-271,86078715	-271,86146843	-271,85874169	-271,85913225
<b>pVQZ</b>	-271,88047795	-271,87985262	-271,87909609	-271,87909792	-271,87665921	-271,87669083
<b>CBS1</b>	-271,88636230	-271,88575243	-271,88495064	-271,88443353	-271,88224945	-271,88203488
<b>CBS2</b>	-271,89382310	-271,89323325	-271,89237246	-271,89118399	-271,88932880	-271,88879702
<b>CBS3</b>	-271,89025734	-271,88964860	-271,88885198	-271,88838308	-271,88615790	-271,88594996
<b>CBS4</b>	-271,89156529	-271,89096114	-271,89014998	-271,88950779	-271,88737217	-271,88708318
<b>CBS5</b>	-271,88870857	-271,88807179	-271,88738008	-271,88817147	-271,88525695	-271,88561366

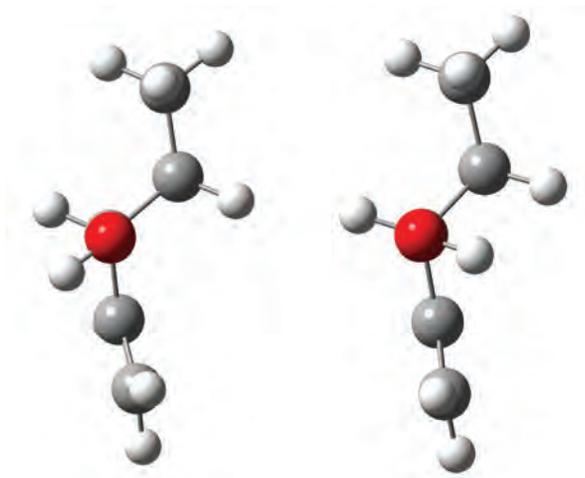


Figura 3. Rotámeros R1 y R2.

R2, sin embargo en dicho trabajo la diferencia de energía reportada entre ambos conformeros de rotación es de 1,9 kcal/mol con cálculos ab initio a nivel MP2/6-311G\*\* mientras que en el presente trabajo para los distintos niveles de cálculo realizados la diferencia energética varía entre 0,38 kcal/mol a 0,44 kcal/mol.

Por otro lado si comparamos las energías de los rotámeros, como podemos ver en la Figura 4, la energía de los mismos van disminuyendo en la medida que aumenta el tamaño de la base, también es posible notar que en la medida que estas bases aumentan de tamaño la diferencia entre las energías disminuye, estos resultados coinciden con los hallados recientemente por Ventura y su grupo de trabajo (Ventura *et al.*, 2017).

Por otro lado y como puede verse en la Figura

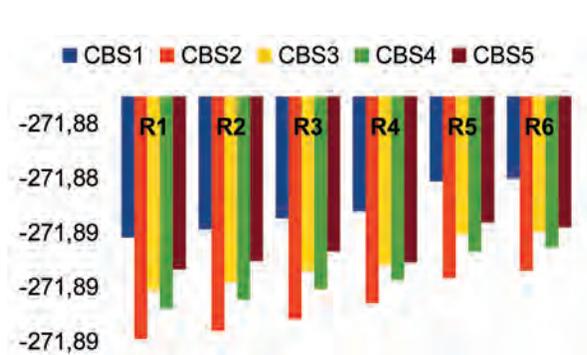


Figura 4. Energías de lo rotámeros con diferentes tamaños de base, energía en  $E_h$ .

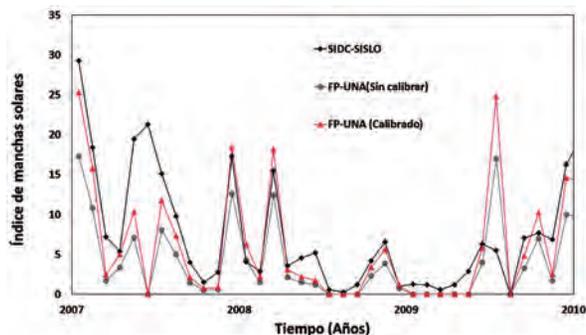


Figura 5. Cálculo de energía a base infinita, energía en  $E_h$ .

5 de los modelos de cálculo de energía con proyección a base infinita, en todos los casos la energía calculada con el modelo dado por la ecuación 2 es la que resulta ser de menor valor.

También se puede apreciar comparando los mostrado en la Figura 4 y en la Figura 5 que la energía calculada con las diversas bases se aproxima al valor de la energía a base infinita en la medida que el tamaño de la base aumenta, en ese sentido se puede mencionar que para el rotámero R1 el valor de la energía con base triple Z es tan solo 0,012% mayor el la energía proyectada por el modelo CBS dado por la ecuación 2.

Teniendo en cuenta que el rotámero de menor energía hallado fue el denominado R1, con el mismo se realizó el resto del estudio. En ese sentido la geometría de dicha molécula fue optimizada a los niveles DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ y DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ y las distancias interatómicas obtenidas se pueden apreciar en la Tabla 3 y la referencia

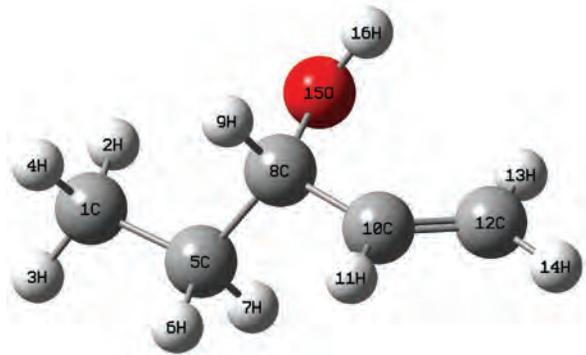


Figura 6. Imagen generada de la geometría del 1-penten-3-ol optimizada al nivel DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ.

**Tabla 3.** Parámetros geométricos del 1-penten-3-ol a diversos niveles de teoría.

Parámetro Geométrico	Nivel de teoría		Datos experimentales
	B3LYP/aug-cc-pVDZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ	
R(1,2)	1,0970	1,0889	Para enlaces de C-H en un metilo de la acetona, 1,103
R(1,3)	1,0988	1,0906	
R(1,4)	1,1004	1,0922	
R(1,5)	1,5306	1,5268	Para enlaces de C-C en etanol: 1,512
R(5,6)	1,1004	1,0926	Para enlaces de C-H en un metilo de la acetona, 1,103
R(5,7)	1,1001	1,0925	
R(5,8)	1,5346	1,5314	Para enlaces de C-C en etanol: 1,512
R(8,9)	1,1081	1,1005	Para enlaces de C-H en un metilo de la acetona, 1,103
R(8,10)	1,5097	1,5054	Para enlaces de C-C cercano al doble enlace C=C en propeno: 1,506
R(8,15)	1,4299	1,4259	Para enlaces de C-O en etanol: 1,431
R(10,11)	1,0948	1,0861	Para enlaces de C-H en un metilo de la acetona, 1,103
R(10,12)	1,3364	1,3266	Para doble enlace de C=C en etileno: 1,339
R(12,13)	1,0906	1,0820	Para enlace simple de C-H, en cercanía de un doble enlace C=C en etileno: 1,087
R(12,14)	1,0898	1,0812	
R(15,16)	0,9650	0,9622	Para enlaces de O-H en etanol: 0,971

de los mismos en la Figura 6.

Para la comparación con datos experimentales (Tabla 3) fueron utilizados los reportados por Lide (2004) los cuales fueron medidos en compuestos orgánicos similares al 1-penten-3-ol en fase gaseosa mediante una amplia gama de técnicas, los resultados del cálculo que se obtuvo en el presente trabajo y los valores de referencia experimentales tienen relativamente buena concordancia, los obtenidos de la optimización realizada al nivel doble Z, la mayor diferencia está en la longitud de enlace R(5,8) donde la misma es del 1,49 %, mientras que la mínima diferencia se encuentra en la longitud de enlace R(8,15) con un 0,08%.

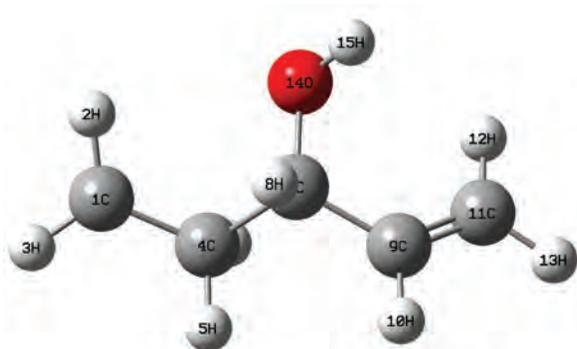
En cuanto a los resultados de la optimización a triple Z la máxima diferencia entre valores calculados y experimentales se halla en la distancia interatómica R(5,8), como en el caso anterior, con una diferencia de 1,28% y la mínima en la longi-

tud de enlace R(8,10) con una diferencia de tan solo 0,04%. Al comparar las longitudes de enlace obtenidas (Tabla 3) en los dos niveles de cálculo utilizados, es decir a DFT/B3LYP/aug-cc-pVXZ, con X = D y T, se puede apreciar que estas distancias son todas menores en el nivel triple Z lo cual indica que el incremento en la captura de la energía de correlación electrónica, al aumentar el tamaño de la base, disminuye la distancia interatómica.

Por otro lado al comparar con el estudio teórico realizado por Rodríguez y colaboradores (2010) se puede notar que los resultados son muy cercanos, siendo el calculado en el trabajo mencionado la longitud del doble enlace R(10,12) de 1,340 Å mientras que nuestros cálculos arrojan 1,336 Å para el nivel doble Z y 1,327 Å para el nivel triple Z con una diferencia del 0,97 %, viéndose además que el nivel DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ se acerca más al nivel de cálculo utilizado en el trabajo mencionado

(Tabla 3).

En cuanto al cálculo de las frecuencias armónicas del 1-penten-3-ol es interesante mencionar que Davis y Burkholder al medir la sección eficaz del 1-penten-3-ol reportan un pico de absorción en  $2971,8 \text{ cm}^{-1}$ , un número de onda muy cercano al cálculo realizado en este trabajo que tiene un pico a  $2937,2 \text{ cm}^{-1}$ , dando una diferencia de tan solo 1,2 % del valor experimental, frecuencia que de acuerdo con nuestra simulación correspondería a un modo de vibración relacionado con la variación de distancia entre átomos (M. Davis & Burkholder, 2011). En ese mismo sentido la literatura disponible reporta valores experimentales típicos de números de ondas para el estiramiento de los dobles enlaces de compuestos orgánicos, como el 1-hexeno, en  $1660 \text{ cm}^{-1}$ , siendo el valor calculado en el presente trabajo de  $1700 \text{ cm}^{-1}$  una diferencia de tan solo 2,4

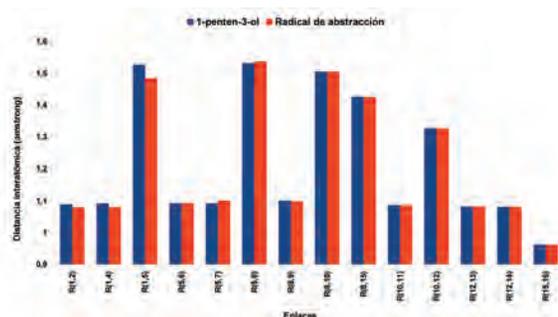


**Figura 7.** Imagen generada del geometría del radical de abstracción al nivel DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ.

% respecto a los valores referenciados (McMurry, 2008; Stuart, 2004; Wade, 2011).

### Reacción de abstracción

De todas las abstracciones posibles de los hidróge-



**Figura 8.** Distancias interatómicas del 1-penten-3-ol y el radical generado por la abstracción del hidrógeno H3 con un nivel de cálculo DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ.

nos del 1-penten-3-ol fue completado el estudio a la que corresponde al hidrógeno identificado como H3 en la Figura 6, dejando las demás para un estudio futuro más detallado el radical resultante de dicha abstracción puede verse en la Figura 7, como es fácil notar los átomos del radical tienen posiciones ligeramente diferentes a las del 1-penten-3-ol; en ese sentido una comparación entre las distancias interatómicas antes y después de la abstracción puede verse en la Figura 8.

Se puede apreciar que las distancias interatómicas entre el carbono y los hidrógenos del metilo del 1-penten-3-ol disminuyen al ser abstraído el hidrógeno H3, las disminuciones son del 0,85% y del 1,11%. También es interesante notar que las distancias entre los carbonos 5 y 8 y entre el carbono 5 y el hidrógeno 7 (Figura 6) han aumentado en 0,75% y 0,38% respectivamente, siendo prácticamente las únicas que han cambiado en ese sentido.

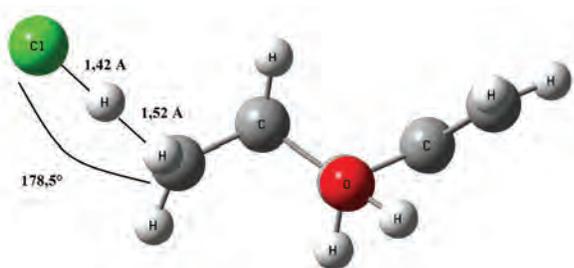
Las energías relacionadas con el radical obtenido se pueden ver en la Tabla 4, en ella la energía a base infinita fue determinada con la ecuación (2), también se reportan las energías con la corrección del punto cero y al comparar las mismas con las

**Tabla 4.** Energías ( $E_h$ ) asociadas con el radical de abstracción.

Nivel de cálculo	$E_{\text{conf}}$	ZPE	$E_{\text{conf}} + \text{ZPE}$	$E(\infty)(\text{CBS2})$
aug-cc-pVDZ	-271,116665793	0,125883	-270,990782793	
aug-cc-pVTZ	-271,190022675	0,126062	-271,063960675	-271,221337130
aug-cc-pVQZ	-271,208035586	--	--	

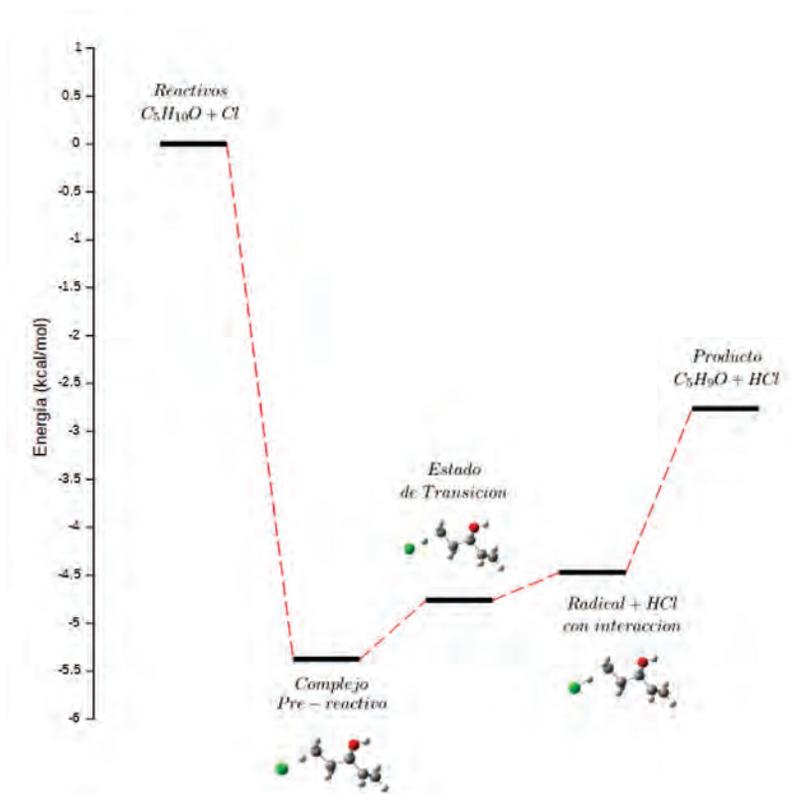
**Tabla 5.** Energías (Eh) de la estructura del estado de transición para la abstracción del hidrógeno 3.

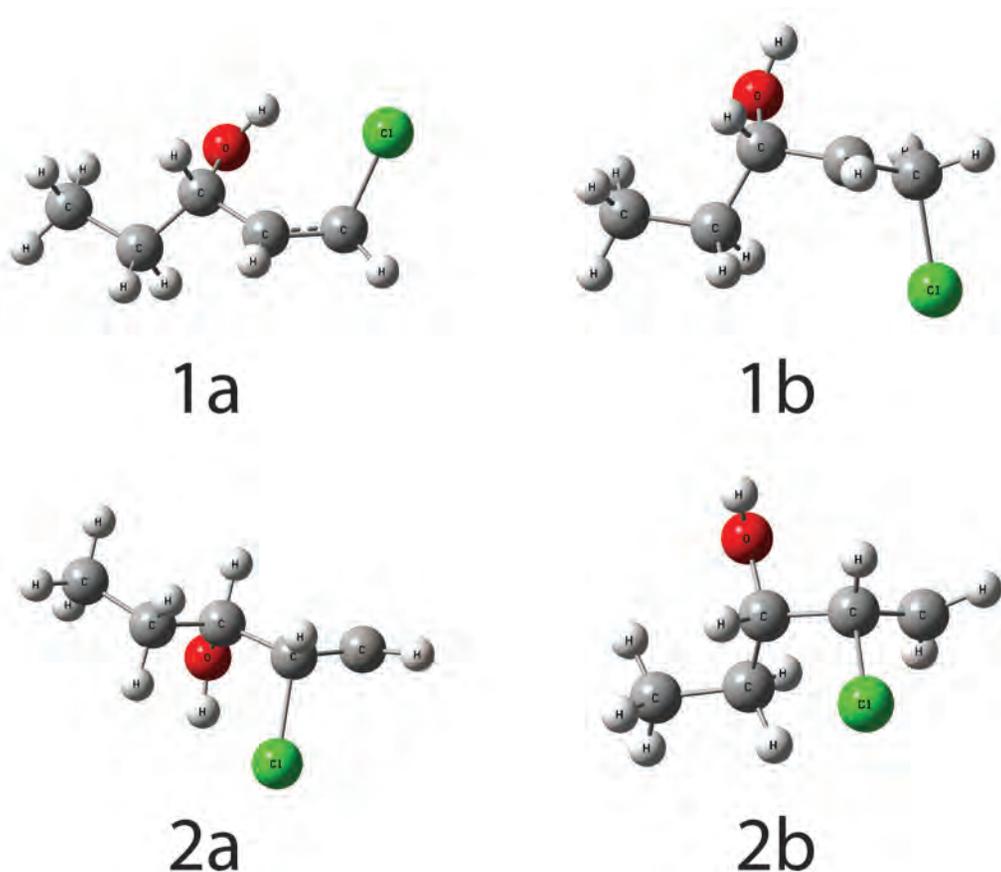
Nivel de cálculo	$E_{\text{conf}}$	ZPE	$E_{\text{conf}} + \text{ZPE}$	$E(\infty)(\text{CBS2})$
aug-cc-pVDZ	-731,949354303	0,134318	-731,815036303	-732.07492260
aug-cc-pVTZ	-732,037256733	0,134009	-731,903247733	
aug-cc-pVQZ	-732,058893033	--	--	

**Figura 9.** Estructura del estado de transición correspondiente a la abstracción del hidrógeno 3.

extrapolaciones a base infinita se puede notar que las últimas arrojan valores de energía menores.

El sistema en el estado de transición para este proceso de abstracción se muestra en la Figura 9, el mismo fue obtenido por la optimización de la geometría a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ se puede apreciar que la distancia entre el hidrógeno y el cloro es de 1,42 Å mientras que la del hidrógeno al carbono es de 1,52 Å, la cual ha aumentado en comparación a la que mantenía en la estructura del alcohol que era de tan solo 1,09 Å, por otro lado es interesante notar que el ángulo CHCl es muy próximo a 180°, asimismo se reporta un número de onda asociada a la frecuencia imaginaria de 383,25i cm<sup>-1</sup>.

**Figura 10.** Perfil de energía para la abstracción del hidrógeno 3.



**Figura 11.** Posibles adiciones al doble enlace del carbono (1a, 1b, 2a, 2b).

Las energías relacionadas con este estado de transición son reportadas en la Tabla 5.

Para esta reacción se realizó además el estudio del camino de reacción, el cual permitió construir el perfil de energía de la misma, este se muestra en la Figura 10.

Finalmente y en cuanto a lo que corresponde al estudio de abstracción es importante hacer notar que desde el punto de vista energético, las abstracciones correspondientes a los hidrógenos del CH<sub>3</sub> son equivalentes, es decir las energías de los radicales resultantes son iguales.

### Reacción de adición

En cuanto a las adiciones posibles al doble enlace del carbono se analizaron cuatro de ellas, las estructuras finales de estas adiciones, optimizadas al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ son mostradas en la

Figura 11. Estas adiciones fueron denominadas 1a y 1b cuando la adición de cloro al doble enlace del carbono se lleva a cabo al carbono 1 de la estructura y en un plano cercano al oxígeno del OH (lado a) o en el plano más alejado (lado b), el mismo criterio se tuvo en cuenta a las adiciones 2a y 2b que corresponden al carbono 2 del 1-penten-3-ol, en concordancia con la denominación dada por Rodríguez y colaboradores (2010). Las energías de estas moléculas calculadas mediante la optimización de sus geometrías al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ se muestran en la Tabla 6.

La adición 2b de la Figura 11 fue estudiada con detalle concluyendo que la adición se da con una longitud de enlace entre el carbono y el cloro de aproximadamente 1,92 Å. Asimismo fue posible notar que las longitudes de enlace del 1-penten-3-ol con relación a las del radical obtenido por la

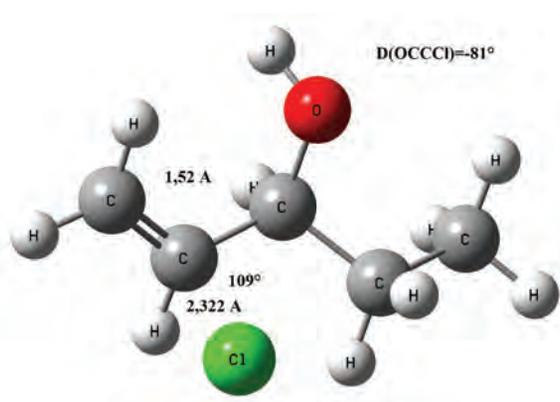
**Tabla 6.** Energías (Eh) de las estructuras resultantes de las adiciones.

Estructura	$E_{\text{conf}}$	ZPE	$E_{\text{conf}} + \text{ZPE}$
Adición 1a	-732,068499708	0,142032	-731,926467708
Adición 1b	-732,066172170	0,142016	-731,924156170
Adición 2a	-732,064294350	0,141188	-731,923106350
Adición 2b	-732,060562576	0,141037	-731,919525580

presente adición del cloro, de los átomos cercanos al cloro adicionado, aumentaron. También se puede ver en la Tabla 6 que el radical obtenido por adición de menor energía es el correspondiente al proceso 1a, tanto para las energías conformacionales como para aquellas con corrección del punto cero.

Desde el punto de vista de la energía, los valores calculados para el radical obtenido por la adición del cloro al doble enlace se reportan en la Tabla 7, en la misma se puede observar las energías conformacionales, las del punto cero, la corrección de la energía por adición de la energía del punto cero y la extrapolación a base infinita dada por el modelo CBS2 utilizando la ecuación (2).

El estado de transición asociado a este proceso de adición se reporta en la Figura 12, el mismo fue obtenido por optimización de la geometría a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ. Algunos datos relevantes pueden verse en dicha Figura, en ella se puede apreciar que la longitud del enlace CC es de 1,512 Å, en la literatura consultada (Rodríguez et al., 2010) se reporta 1,511 Å, la distancia entre el Cl y el C es de 2,322 Å mientras que en el mismo trabajo se reporta 2,324 Å, el ángulo entre los dos carbonos y el Cl es de 109° mientras que se reporta 108° y

**Figura 12.** Estructura del estado de transición correspondiente a la adición 2b.

finalmente el ángulo diedro de  $-81^\circ$  en el mismo artículo se reporta  $-84^\circ$ , la frecuencia imaginaria asociada al estado de transición es  $186i \text{ cm}^{-1}$  la misma en el trabajo arriba reportado (Rodríguez *et al.*, 2010) es de  $410i \text{ cm}^{-1}$ , un valor evidentemente diferente al hallado en este trabajo, es posible que esta diferencia se deba a los distintos niveles de cálculo utilizados. Por otro lado también se puede decir que la mayor parte de las distancias interatómicas son menores en el estado de transición.

En cuanto a las energías involucradas en este estado de transición, las mismas son reportadas en

**Tabla 7.** Energías relacionadas con el radical obtenido por la adición 2b.

Nivel de cálculo	$E_{\text{conf}}$	ZPE	$E_{\text{conf}} + \text{ZPE}$	$E_{(\infty)}(\text{CBS2})$
aug-cc-pVDZ	-731,973762525	0,140816	-731,832946525	
aug-cc-pVTZ	-732,060562576	0,141037	-731,919525576	-732.102763730
aug-cc-pVQZ	-732,083664310	--	--	

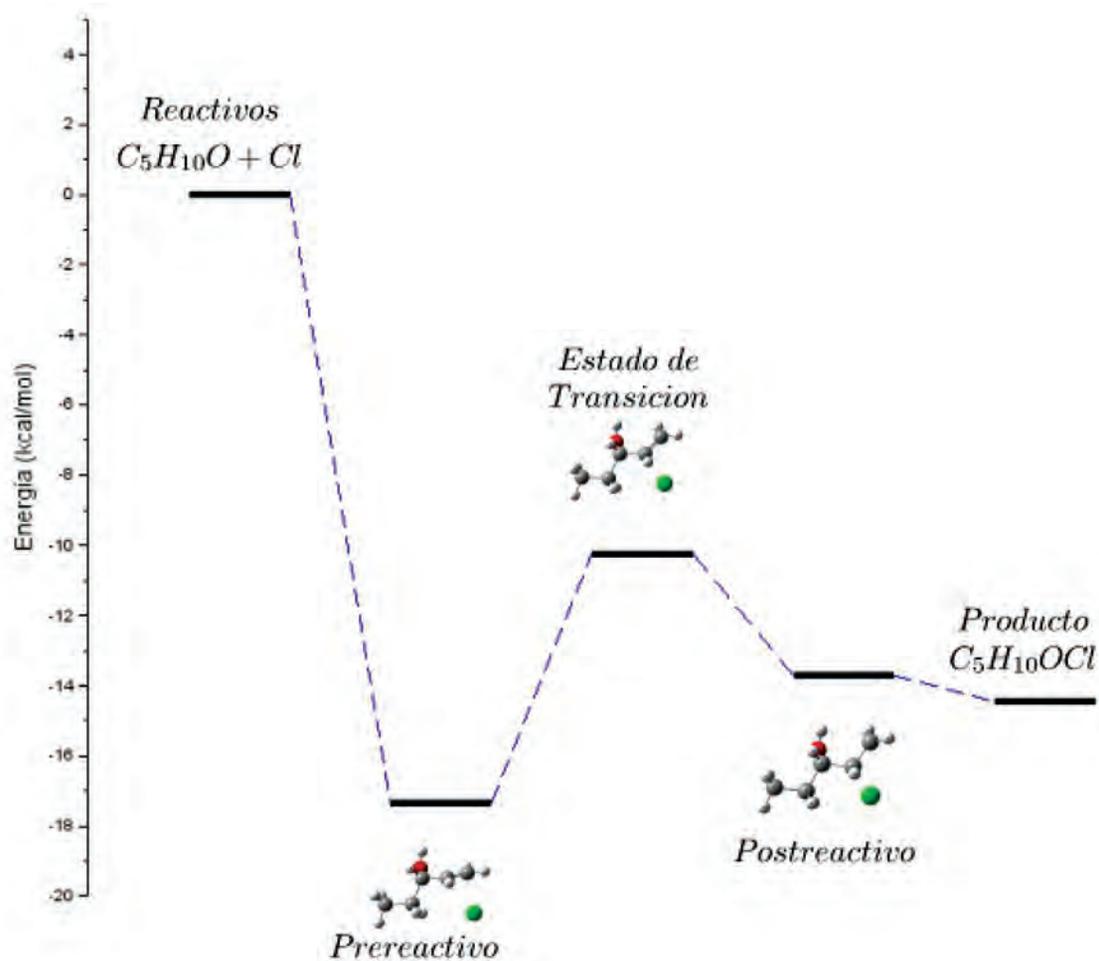
**Tabla 8.** Energías asociadas al estado de transición de la adición 2b.

Nivel de cálculo	$E_{\text{conf}}$	ZPE	$E_{\text{conf}} + \text{ZPE}$	$E_{(\infty)}(\text{CBS2})$
aug-cc-pVDZ	-731,966244524	0,140631	-731,825613524	
aug-cc-pVTZ	-732,053683502	0,140889	-731,912794502	-732.094154580
aug-cc-pVQZ	-732,076266674	--	--	

la Tabla 8.

Para esta reacción se realizó además el estudio del camino de reacción, el cual permitió construir el perfil de energía de la misma, este se muestra en la Figura 13, de este perfil se puede deducir la existencia de un mínimo en la SEP, el mismo se

encuentra en un nivel energético aproximadamente 17,4 kcal/mol menor que el nivel en el cual se encuentran los reactivos. Entre este mínimo y el estado de transición hay una barrera energética aproximadamente igual a 7,1 kcal/mol y como se puede apreciar el estado de transición es más ener-

**Figura 13.** Perfil de energía para la adición 2b.

gético que el complejo pre-reactivo, en síntesis es necesario agregar 7,1 kcal/mol.

Por otro lado se puede apreciar también que el estado de transición se encuentra en un nivel energético 3,5 kcal/mol superior a lo que se denominó complejo post-reactivo y 4,2 kcal/mol por encima del nivel de energía de los productos.

Es importante notar que existe una barrera de activación entre el estado de transición y los reactivos de -10,2 kcal/mol, lo cual hace que la reacción sea favorable, de igual manera es posible notar que el producto de la reacción es 14,4 kcal/mol menos energético que los reactivos, lo cual haría que la reacción sea exoenergética.

### Conclusiones

El 1-penten-3-ol fue modelado tanto a nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ como B3LYP/aug-cc-pVTZ, su geometría fue optimizada y se realizaron detallados análisis de la misma. Igualmente fue calculada su energía de conformación, fue determinada su energía de punto cero y extrapolado el cálculo de energía a base infinita con cinco modelos diferentes de extrapolación, llegando a la conclusión que en todos los casos el modelo que reducía más la energía era el modelo potencial dado por la ecuación 2. En cuanto a los cálculos de energía también se pudo comprobar que las energías determinadas van disminuyendo conforme aumenta el tamaño de la base utilizada, en la medida de lo posible los cálculos determinados fueron comparados con resultados experimentales y/o resultados teóricos, estando los mismos en buena concordancia.

También fueron estudiados los distintos rotameros del COV analizado, hallándose 6 posibles, cuatro más de los reportados en la bibliografía consultada.

Asimismo, fue modelada completamente una abstracción del hidrógeno y cuatro adiciones al doble enlace del carbono, y fue elegida una adición al doble enlace para profundizar su estudio, llegándose para ellas a determinar estados de transición y perfiles de energía tanto para la abstracción realizada como para la adición elegida.

### Literatura citada

- Aazaad, B., & Lakshmipathi, S. (2017). Reaction of NO<sub>3</sub> radical with benzyl alcohol - A DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1102: 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.12.034>
- Atkinson, R., & Arey, J. (2003). Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: A review. *Atmospheric Environment*, 37(suppl. 2): 197–219. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1)
- Becke, A. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7): 5648–5652.
- Bernard, F., Daë, V., Mellouki, A., & Sidebottom, H. (2012). Studies of the Gas Phase Reactions of Linalool, 6-Methyl- 5-hepten-2-ol and 3-Methyl-1-penten-3-ol with O<sub>3</sub> and OH Radicals. *Journal of Physical Chemistry*, (116): 6113–6126. <https://doi.org/10.1021/jp211355d>
- Davis, M., & Burkholder, J. (2011). Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH with (Z)-3-hexen-1-ol, 1-penten-3-ol, (E)-2-penten-1-ol, and (E)-2-hexen-1-ol between 243 and 404 K. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11: 3347–3358.
- Davis, M.E., & Burkholder, J.B. (2011). Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH with (Z)-3-hexen-1-ol, 1-penten-3-ol, (E)-2-penten-1-ol, and (E)-2-hexen-1-ol between 243 and 404 K. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(7), 3347–3358. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3347-2011>
- Dunning, T.H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2): 1007–1023. <https://doi.org/10.1063/1.456153>
- Feller, D. (1993). The use of systematic sequences of wave functions for estimating the complete basis set, full configuration interaction limit in water. *The Journal of Chemical Physics*, 98(9): 7059–7071. <https://doi.org/10.1063/1.456153>

- org/10.1063/1.464749
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., 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.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C. & Pople, J.A. (2004). *Gaussian 03*. Revision D.01.
- Halkier, A., Helgaker, T., Jørgensen, P., Klopper, W., & Olsen, J. (1999). Basis-set convergence of the energy in molecular Hartree-Fock calculations. *Chemical Physics Letters*, 302: 437–446.
- Jiang, L., Wang, W., & Xu, Y. (2010). Ab initio investigation of O<sub>3</sub> addition to double bonds of limonene. *Chemical Physics*, 368(3): 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2010.01.003>
- Jiang, L., Wang, W., & Xu, Y.S. (2009). Theoretical investigation of the NO<sub>3</sub> radical addition to double bonds of limonene. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(9): 3743–3754. <https://doi.org/10.3390/ijms10093743>
- Jiménez, E., Lanza, B., Antiñolo, M., & Albaladejo, J. (2009). Photooxidation of leaf-wound oxygenated compounds, 1-penten-3-ol, (z)-3-hexen-1-ol, and 1-penten-3-one, initiated by OH radicals and sunlight. *Environmental Science and Technology*, 43(6): 1831–1837. <https://doi.org/10.1021/es8027814>
- Kendall, R.A., Dunning, T.H., & Harrison, R.J. (1992). Electron affinities of the first row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 96: 6796–6806.
- Kunaseth, M., Poldorn, P., Junkeaw, A., Meeprasert, J., Rungnim, C., Namuangruk, S., Kungwan, N., Inntam, C. & Jungsuttiwong, S. (2017). A DFT study of volatile organic compounds adsorption on transition metal deposited graphene. *Applied Surface Science*, 396: 1712–1718. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.238>
- Lide, D. (2004). *Handbook of chemistry and physics* (84th ed.). Boca Raton, USA: CRC Press. 2616 pp.
- Martin, J.M.L. (1996). Ab initio total atomization energies of small molecules—towards the basis set limit. *Chemical Physics Letters*, 259(5–6): 669–678. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00898-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00898-6)
- McMurry, J. (2008). *Química Orgánica* (Séptima Ed). México: Cenange Learning Editores. xxii + 1224 pp + 57 ap. + 38 ind.
- Nyden, M.R., & Petersson, G.A. (1981). Complete basis set correlation energies. I. The asymptotic convergence of pair natural orbital expansions. *The Journal of Chemical Physics*, 75(4): 1843–1862. <https://doi.org/10.1063/1.442208>
- O'Dwyer, M.A., Carey, T.J., Healy, R.M., Wenger, J.C., Picquet-Varrault, B., & Doussin, J.F. (2010). The gas-phase ozonolysis of 1-penten-3-ol, (Z)-2-penten-1-ol and 1-penten-3-one: Kinetics, products and secondary organic aerosol formation. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 224(7–8): 1059–1080. <https://doi.org/10.1524.zpch.2010.6141>
- Orlando, J., Tyndall, G.S., & Ceazan, N. (2001). Rate Coefficients and Product Yields from

- Reaction of OH with 1-Penten-3-ol, (Z)-2-Penten-1-ol, and Allyl Alcohol (2-Propen-1-ol). *Journal of Physical Chemistry A*, 105: 3564–3569.
- Papagni, C., Arey, J., & Atkinson, R. (2001). Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of unsaturated alcohols. *International Journal of Chemical Kinetics*, 33(2): 142–147.
- Peterson, K.A., Kendall, R.A., & Dunning, Jr., T.H. (1993). Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. II. Configuration interaction calculations on first row diatomic hydrides. *The Journal of Chemical Physics*, 99: 1930. <https://doi.org/10.1063/1.465307>
- Petersson, G.A., Yee, A.K., & Bennett, A. (1985). Complete basis set correlation energies. III. The total correlation energy of the neon atom. *Journal of Chemical Physics*, 83(10): 5105–5128. <https://doi.org/10.1063/1.449724>
- Pietro, W.J., Francel, M.M., Hehre, W.J., DeFrees, D.J., Pople, J.A., & Binkley, J.S. (1982). Self-Consistent Molecular-Orbital Methods.24. Supplemented Small Split-Valence Basis-Sets for 2nd-Row Elements. *Journal of the American Chemical Society*, 104: 5039–5048. <https://doi.org/10.1021/ja00374a017>
- Rodríguez, A., Rodríguez, D., Garzón, A., Soto, A., Aranda, A., & Notario, A. (2010). Kinetics and mechanism of the atmospheric reactions of atomic chlorine with 1-penten-3-ol and (Z)-2-penten-1-ol: an experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12: 12245–12258.
- Sandhiya, L., Kolandaivel, P., & Senthilkumar, K. (2012). Theoretical studies on the reaction mechanism and kinetics of the atmospheric reactions of 1,4-thioxane with OH radical. *Structural Chemistry*, 23(5): 1475–1488. <https://doi.org/10.1007/s11224-012-9955-8>
- Shaw, J.T., Lidster, R.T., Cryer, D.R., Ramirez, N., Whiting, F.C., Boustead, G.A., Whalley, L.K., Ingham, T., Rickard, A.R., Dunmore, R.E., Heard, D.E., Lewis, A.C., Carpenter, L.J., Hamilton, J.F. & Dillon, T.J. (2018). A self-consistent, multivariate method for the determination of gas-phase rate coefficients, applied to reactions of atmospheric VOCs and the hydroxyl radical. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 18(6): 4039–4054. <https://doi.org/10.5194/acp-18-4039-2018>
- Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. West Sussex, UK: John Wiley & Sons. xvi + 224 pp.
- Ventura, O.N., Irving, K. & Kieninger, M. (2017). Effect of method and basis set in the description of the Cl-O bond in chlorine oxides. P. 27, in Correa, N.M. & Otero, L.A. (Eds.). *XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica: Libro de resúmenes*. Río Cuarto, Argentina: Unieditora, UNRC. 471 pp.
- Wade, L. (2011). *Química Orgánica* (Séptima Ed). México DF, México: Pearson Educación. 664 pp.
- Woon, D.E., & Dunning, T.H. (1993). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *The Journal of Chemical Physics*, 98: 1358–1371.
- Yang, W., Parr, R., & Lee, C. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2): 785–789.