



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Col·lisions ió - molècula: reaccions químiques i agregats iònics

Estefanía López Marne

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Doctorat de Química Teòrica i Computacional

2015

Universitat de Barcelona

Facultat de Química

Departament de Química Física

**Col·lisions ió - molècula:
reaccions químiques i agregats iònics**

Estefanía López Marne

Directors de Tesi:

Dr. Antonio Aguilar Navarro

Dra. Margarita Albertí Wirsing

(Departament de Química Física, Universitat de Barcelona)

Prefaci: Una visió personal

Des dels inicis de la humanitat les persones ens hem organitzat en grups o societats que han millorat la nostra existència i que han fet més fàcil i viable la nostra supervivència sobre la Terra. A grans trets, existeixen dues maneres de reaccionar quan formem part d'un grup social: deixar emportar-se per la onada donant per fet que les coses són com ens fan creure que són, o bé nedar a contra-corrent impulsats per les creences pròpies. Cap de les dues és millor que l'altra, la complicació rau en discernir en quines ocasions el més adequat i encertat és fer el que fa tothom i donar per vàlides les teories o maneres de fer que s'han aprovat com a bones, i en quines altres, en canvi, el grup o societat s'està equivocant i és hora de promoure un canvi de direcció. I tant dolent és no qüestionar-se les decisions de grup i deixar-se emportar sense pensar-hi, com prendre-les com errònies sempre i sistemàticament.

Estem en un moment i en una societat en la qual predominen els judicis i les crítiques, tant cap als polítics, a les institucions, als grans directius, i a totes aquelles persones que poden prendre decisions que ens afecten a tots. Les decisions que prenen diàriament les persones que estan a càrrec de grans organitzacions, i que tenen a les seves mans part del futur de les nostres vides, són escorxades i mil·limètricament analitzades per tots nosaltres. Normalment, els ciutadans del carrer mai estem conformes amb aquestes decisions que promulguem com errònies. I pot ser tenim raó, o pot ser no; però el que realment preocupa és que el nostre focus d'atenció està moltes vegades fixat en les accions realitzades pels demès més que en les decisions que prenem nosaltres mateixos. I el mateix passa quan critiquem al nostre supervisor, a un company o fins i tot a un amic. Les nostres paraules o crítiques ens limiten, i fan que ens quedem moltes vegades en simples intencions, deixant passar les oportunitats i el temps de poder fer petites grans coses perquè la major part del temps el passem jutjant el que fan els demès.

El tema de moda, o un dels que està més de moda, és la política, amb tot el tema de la crisi, l'economia, i últimament també amb la independència de Catalunya. Estem farts d'escoltar i descobrir que les persones en les quals

confiem per a que millorin la nostra societat sempre acaben decebant-nos, ja que no actuen professionalment, i en lloc de vetllar pels interessos de tots s'emporten els nostres diners de forma fraudulenta sense solucionar els problemes de la societat, com la sanitat, l'educació o la justícia. Evidentment no està a les nostres mans el que aquestes persones facin amb el poder que els hi hem atorgat. Però sí que està a les nostres mans allò que fem amb les nostres accions quotidianes. Ens podríem plantejar què fem nosaltres mateixos en el dia a dia per a que aquesta situació finalitzi o millori, quins valors transmetem als nostres nebots o fills, en quin grau i profunditat ens impliquem en les activitats o tasques a les quals ens confrontem diàriament. I quin exemple donem a les persones que ens envolten? En comptes d'esperar que les coses ens vinguin de fora, podem prendre la decisió d'aportar-les nosaltres mateixos sense endarrerir més les nostres responsabilitats.

Crec que tot allò que anem fent al llarg del nostre camí ha de ser quelcom que realment ens estimem i ens agradi, i que ens suposi certs reptes i obstacles que facin que traiem de dins la millor part de nosaltres. Allò a què dediquem el nostre temps serà en realitat l'instrument que ens permetrà evolucionar com a persones i convertir-nos en els individus que volem ser. Hem d'aprendre a ser més crítics amb nosaltres mateixos i a avaluar objectivament les nostres accions diàries, les quals aniran definint cap a on volem anar tant individual com col·lectivament. I l'única manera d'avançar en la direcció que desitgem és conèixer-se millor a un mateix i posar a prova diàriament els nostres propis valors ètics, morals i humans. No podem esperar dels altres coses que nosaltres mateixos no fem, ni pensar sempre que són els altres qui arreglaran els problemes ja sigui a casa, a la feina, o al carrer. Penso fermament que si cadascú es preocupés de la seva petita parcel·la i ho fes el millor possible de forma transparent i sincera el món seria un lloc molt millor del que és.

Moltes vegades la imatge personal que tenim de nosaltres dista molt del que som en realitat perquè ens mirem amb els ulls tancats. De la paraula d'Aristòtil podem treure la inspiració per millorar-nos a nosaltres mateixos: *“Som allò que fem cada dia. De manera que l'excel·lència no és un acte, sinó un hàbit”*.

Espero que gaudiu la tesi.

El camí recte i el tortuós són un de sol i el mateix.

Heràclit d'Efes, segles V-IV a.C

ÍNDIX

Capítol I: Introducció, objectius i estructura de la memòria

A - Introducció	1
B - Objectius de la Tesi	8
C - Estructura de la memòria.....	11

Capítol II: Reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació

A – Contextualització	13
B – Fonament Experimental	19
B.1 – Diagrama i descripció de l'aparell RF-GIB	20
B.2 – Obtenció i tractament de dades experimentals ...	24
B.3 – Càlcul de constants cinètiques	32
C – Estudi Computacional	35
C.1 – La funció d'ona i l'equació de Schrödinger	37
C.2 – Metodologia del càlculs <i>ab initio</i>	41
C.3 – Superfícies d'Energia Potencial	61
D – Sistemes Estudiats	88
D.1 – Reaccions del catió Liti	92
D.1.1 – Sistema <i>iso</i> -bromopropà amb Li^+	92
D.1.2 – Sistema <i>iso</i> -propanol amb Li^+	113
D.2 – Reaccions del catió Sodi	133
D.2.1 – Sistema <i>iso</i> -bromopropà amb Na^+	133
D.2.2 – Sistema <i>iso</i> -propanol amb Na^+	151
D.3 – Reaccions del catió Potassi	168
D.2.1 – Sistema <i>iso</i> -bromopropà amb K^+	168
D.2.2 – Sistema <i>iso</i> -propanol amb K^+	183
D.4 – Anàlisi comparativa	200
D.4.1 – Reactivitat	200
D.4.2 – Superfícies d'Energia Potencial	201

D.4.3 – Geometries	203
E – Visió Dinàmica de les Reaccions	205
E.1 – Dinàmiques “on the fly”	207
E.2 – Dinàmiques del Sistema <i>iso</i> -bromopropà + K ⁺	218
E.3 – Paràmetres d'impacte	220
<u>Capítol III: Agregats iònics i creixement molecular</u>	
A – Contextualització	225
A.1 – Astroquímica	227
A.2 – El món de Tità	231
A.3 – La química dels nitrils	243
A.4 – Química prebiòtica: creixement molecular	246
B – Fonament Experimental	248
B.1 – Diagrama i descripció aparell de Triple Quadrupol	250
B.2 – Obtenció i tractament de dades experimentals	255
C – Estudi Computacional	256
C.1 – Metodologia dels càlculs <i>ab initio</i>	258
D – Resultats	266
D.1 – Agregats iònics	266
D.2 – Creixement molecular	275
<u>Capítol IV: Conclusions</u>	
A – Reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació	293
B – Agregats iònics i creixement molecular	298
<u>Agraïments</u>	301
<u>Bibliografia</u>	307

Capítol I

Introducció, objectius i estructura de la memòria

Conèixer als demés és saviesa, conèixer-se a un mateix és il·luminació.

- Capítol XXXIII del Tao Te King

A – INTRODUCCIÓ:

Motivació de la Tesi Doctoral

La primera motivació per escriure la tesi no té més implicació que la personal: un repte, una il·lusió, un objectiu. Un capítol més dintre de les superacions personals que formen part d'una llista d'aspiracions que un vol assolir al llarg de la vida. Una motivació que s'ha refet en ella mateixa quan l'estímul ha anat de fora cap endins, amb l'aprenentatge de nous coneixements i l'assoliment de nous punts de vista permetent-me créixer com a científica i com a persona; i que s'ha auto-alimentat quan l'acció ha emanat de dins cap enfora, donant a conèixer les meves aportacions i avenços a la recerca, quan he innovat o he aportat idees o simplement en la col·laboració amb algun company de

professió. Una segona motivació, menys individual, és la que va de la mà del respecte i admiració que sento pel treball realitzat fins ara dins del Grup de Dinàmica de Reaccions Químiques de la Universitat de Barcelona, on he pogut posar el meu granet de sorra realitzant la tasca que exposaré a continuació.

En quant a una motivació més científica o química, caldria dir que la ciència en general sempre ha estat un dels meus focus d'atenció des dels primers inicis a l'escola. Ja a la universitat, vaig sentir-me molt atreta pel camp de la química física i, més endavant, l'àmbit de la dinàmica, les superfícies d'energia potencial i els estats de transició em van enamorar. És cert que en començar la tesi no sabia que, a més d'agradar-me, la dinàmica és una branca de la química física que aporta importantíssimes dades al món de la recerca, que juntament amb els estudis d'estructura electrònica i les determinacions experimentals, ens proporciona una visió necessària per ampliar els nostres coneixements sobre el món que ens envolta. Però un cop finalitzada la mateixa m'he adonat que tant la dinàmica de reacció com altres disciplines de la química física són algunes de les capdavanteres del desenvolupament científic.

Pot ser, una motivació encara més utòpica seria poder aportar realment coneixements, solucions o idees pioneres i molt innovadores a la comunitat científica, resoldre preguntes que encara resten amb interrogant, trobar algun esglaó perdut o bé solucionar problemes per a la humanitat. L'objectiu d'un científic que estima la ciència és que altres persones, ja siguin del món de la ciència o no, puguin fer servir els seus descobriments i que aquests els aportin un benefici i una millora en la seva qualitat de vida.

Unint tota aquest sèrie de motivacions amb la meva admiració per l'Univers, per l'estudi de l'origen de la Terra, de l'origen de la vida i de la formació de planetes i estels, tenim com a resultat la present Tesi Doctoral, la qual tracta sobre reaccions en fase gas entre ions i molècules neutres que podríem trobar en diferents escenaris d'interès químic com són per exemple alguns processos atmosfèrics.

Però abans d'endinsar-nos en les reaccions en fase gas, les dinàmiques o les seccions eficaces que trobarem en els següents capítols, haurem de conèixer

una mica allò que participarà activament en les nostres reaccions: els ions, les molècules neutres i les col·lisions entre ambdós.

Col·lisions ió-molècula: reaccions químiques i agregats iònics

Una molècula és la unió estable de dos o més àtoms que es mantenen units per enllaços químics, formant una partícula que presenta totes les propietats físiques i químiques d'una substància pura (excepte en els gasos nobles, on la partícula més petita de la substància és un àtom). Els àtoms presents a la molècula poden ser iguals (N_2) o diferents (CH_4); i, a més, la molècula ha de correspondre a una depressió de la superfície d'energia potencial dels àtoms involucrats que sigui prou profunda com per a confinar, almenys, un estat vibracional **[1]** estabilitzant així la molècula. Com sabem, les molècules es troben en un constant moviment vibracional, degut als anomenats modes normals de vibració de la molècula, que són combinacions de diferents tipus de moviments intramoleculars: tensions (*stretchings*), flexions (*bendings*) o torsions (*twistings*); per tant és impossible imaginar-se un món microscòpic estàtic, inert i fred. El constant moviment del àtoms quan formen part d'un estat lligat obre la porta de les reaccions químiques. En el món dels àtoms passen moltes coses, i és la química quàntica qui millor sap observar els fenòmens que ocorren en aquest petit món.

Endinsant-nos a l'escala microscòpica, sabem que per a que es pugui dur a terme una reacció és imprescindible que els dos reactius, siguin quins siguin, es trobin alhora en algun punt de l'espai, fenomen que a dinàmica anomenem col·lisió. En particular, aquí tractarem les col·lisions entre ions positius (cations) i molècules neutres. Aquests ions utilitzats poden ser de dos tipus: o bé àtoms que han perdut un electró i s'han convertit en cations ja que el dèficit d'electrons genera una càrrega positiva, o bé molècules que mitjançant alguna reacció prèvia s'han quedat carregades positivament (per exemple, degut a una protonació). En els experiments realitzats les condicions de pressió s'han mantingut en valors el més baixos possibles per poder reproduir reaccions en les quals un ió impacta amb una sola molècula, de manera que cada impacte

dóna lloc a una reacció química diferent. A partir d'aquí, la interacció entre les dues partícules indueix diferents processos i transformacions que depenen de la naturalesa d'aquestes però també de l'energia que contenen les partícules quan es troben a l'espai i col·lideixen. I en aquest moment és quan entren en joc les vibracions de les molècules, ja que els modes normals de vibració abans esmentats són capaços d'absorbir l'energia present en la col·lisió, augmentant la seva freqüència i sobretot l'amplitud dels moviments dels àtoms en les molècules reactants. Aquest increment en el moviment dels nuclis atòmics és el que principalment condueix al trencament d'alguns enllaços i formació d'enllaços nous donant lloc a les ben conegudes reaccions o transformacions químiques.

Tot aquest joc de vibracions i moviments que trenquen i formen nous enllaços requereix una quantitat mínima d'energia que, normalment, si no és proporcionada de forma externa d'alguna manera, representa una barrera insuperable a l'hora de dur a terme la reacció. És per aquest motiu que, en els casos necessaris, aquesta energia sigui aportada al sistema a l'hora de realitzar l'experiment, observant en ocasions que diferents quantitats d'energia poden donar lloc a diferents productes de la reacció. A més d'aquest fet, les col·lisions ió-molècula tenen una altra característica particular, i és que el fet de tenir una càrrega positiva en el sistema representa un impuls afegit en el decurs de la reacció. Com que les càrregues positives i negatives s'atreuen, la seva presència generarà una energia potencial electrostàtica que donarà més moviment als àtoms. És a dir, encara que l'energia de la col·lisió sigui molt baixa o nul·la, la càrrega positiva es sentirà atreta per la part més electronegativa de la molècula donant lloc al que anomenem agregat iònic, que no és més que la unió dels dos reactius en una única entitat coneguda també amb el nom d'adducte.

Reaccions en fase gas

En general, les persones poc properes al món de la química entenen aquesta disciplina científica com una ciència que es dedica únicament a mesclar substàncies líquides de diferents colors i a observar com aquestes es

converteixen en una altra mentre surt una miqueta de fum per la boca del matràs. És cert que la química que estudia reaccions en dissolució o en estat sòlid abasta una àmplia part de l'espectre de les reaccions químiques del nostre Univers, però, fixant-nos bé en aquest podem observar que una gran part del mateix està formada per matèria en estat gasós, i per tant cal ser conscients de la importància de l'estudi d'aquesta part de la química per ampliar els nostres coneixements. I afegiria que a més d'important, el món de les reaccions en fase gas, és molt interessant i està present en la nostra vida quotidiana molt més del que som capaços d'adonar-nos. I és aquí on s'emmarca el treball recollit en aquesta tesi doctoral.

Tenint en compte que l'Univers està pràcticament buit, podem considerar el Big Bang com el punt de partida de les reaccions en fase gas. Rebobinant uns quants milers de milions d'anys ens trobem amb l'origen de l'univers i la formació de les primeres galàxies i del sistema solar. Avui en dia sabem que existeixen planetes amb i sense atmosfera, i que alguns d'ells presenten formes de vida mentre que altres no. No sabem per què són diferents, però és apassionant que sigui així. Un fet observat a l'espai interestel·lar és que alguns àtoms i molècules que hi són presents poden ionitzar-se guanyant o perdent electrons i donar lloc a un ió. Aquest fenomen no només succeeix a la llunyania dels estels sinó que el podem observar a la nostra pròpia atmosfera, i inclòs en alguns sistemes més propers com processos biològics o metabòlics.

Per tant les reaccions en fase gas que involucren ions i molècules neutres es troben presents en multitud de processos atmosfèrics, en la química dels estels i dels satèl·lits, en la formació de molècules prebiòtiques a l'Univers, en la catàlisi enzimàtica en fase gas o en la formació de diferents tipus de plasmes. És una part de la química a vegades oblidada en uns temps on les nanoestructures i les macro-biomolècules estan prenent un creixent protagonisme. No obstant, la química en fase gas té suficient pes i importància com per a mantenir el seu lloc dintre del món de la recerca i del món de la química i és a la vegada un punt d'unió entre dues ciències d'importància vital per a la recerca: la química i la física.

Un dels procediments experimentals més adients per portar a terme aquest

tipus de reaccions és la tècnica de feixos moleculars creuats, amb la qual es poden determinar de manera acurada els valors de les seccions eficaces de cadascun dels processos estudiats. Amb aquesta tècnica s'intenta fer reaccionar les partícules provinents de dos feixos que es creuen en un punt de l'espai, provocant col·lisions entre elles. L'avantatge d'aquest mètode és que fa possible el coneixement de la geometria de la zona de reacció i d'aquesta manera poder determinar la secció eficaç del procés. La secció eficaç es pot considerar com la mida o volum de les molècules que han de col·lidir, sent aquest volum diferent segons l'energia del sistema i la reacció considerada. Aquesta definició s'empra en el marc del model d'esferes rígides, en el qual si dues molècules A i B s'aproximen, no hi haurà interacció fins que la seva separació relativa no disminueixi fins a un valor " d ", que podria ser interpretat com la suma dels radis de les dues esferes. A partir de la determinació experimental de la secció eficaç es poden conèixer altres magnituds del sistema i una de les més importants és la constant de velocitat del procés, que és directament proporcional a aquesta.

Mecànica Quàntica

Alguns dels interrogants més difícils i a la vegada estimulants en el món de la química és el per què reaccionen els àtoms i les molècules i per què ho fan de la manera que ho fan. Molts dels processos químics que ocorren tant en la natura com en els laboratoris tenen una explicació a nivell microscòpic, on àtoms i molècules participen activament. Així, per a comprendre molts fenòmens i donar una explicació que s'aproximi a la realitat del que succeeix, els científics utilitzen models. Un model explica un fenomen per mitjà d'una analogia que permet visualitzar-lo construint una imatge mental quan el que ocorre no es presenta explícitament davant dels nostres sentits. En general el model constitueix una explicació senzilla i pràctica que proporciona una semblança estructural amb el procés que s'estudia. En aquesta direcció disposem de models físico-químics i matemàtics desenvolupats per la mecànica quàntica que ens ajuden a entendre la màgia del món microscòpic.

En l'escala microscòpica, els àtoms són les unitats que componen les nostres molècules, els quals tenen una estructura si més no, curiosa. Els diferents models atòmics i la seva evolució al llarg de la història de la ciència és quelcom que em fascina moltíssim. Tenint en compte les limitacions tecnològiques d'èpoques anteriors, és admirable com es va poder passar dels models atòmics primitius de Dalton i Thomson, al posterior model de Rutherford i més tard a l'àtom de Bohr que va evolucionar fins al model proposat per Schrödinger.

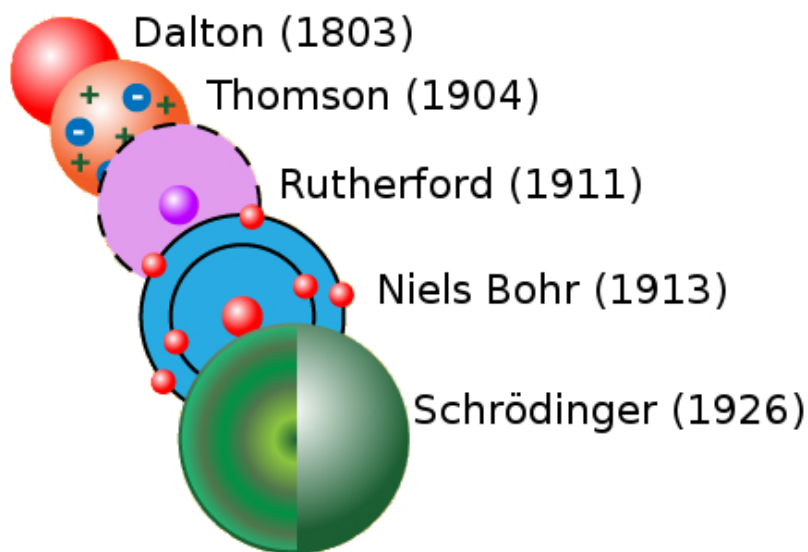


Figura 1: L'evolució dels models atòmics és una de les mostres l'avenç de la mecànica quàntica.

Gràcies als resultats dels experiments i a la informació extreta dels mateixos, es va poder deduir que els àtoms contenien parts en el seu interior que estaven carregades positiva i negativament i que lluny de ser corpuscles compactes, tenen en el seu interior una complexa estructura. La qüestió va ser deduir

després com podien estar col·locades aquestes càrregues dintre del volum de l'àtom, enigma que es va solucionar explicant que l'àtom estava format per un nucli pesat i positiu col·locat al centre i format per protons, i una escorça composta per electrons que orbitaven a una gran distància del nucli deixant un espai buit a l'interior de l'àtom. Finalment el model es va perfeccionar afegint que l'escorça electrònica estava constituïda per una sèrie de capes o òrbites concèntriques ben definides situades a diferents distàncies del nucli. No obstant, el model actual contempla que és impossible determinar exactament la posició d'un electró dins l'àtom sense pertorbar-la d'alguna manera. Aquesta incertesa s'expressa atribuint que els electrons estan situats a diferents distàncies del nucli però formant núvols electrònics que es dispersen per tot l'espai sense poder conèixer la seva posició exacta però sabent que amb una probabilitat d'un 99% es situen en una zona coneguda propera al nucli de l'àtom. Podem deduir que poc a poc la mecànica quàntica va anar prenent forma aportant respostes que a la mecànica clàssica se li feia impossible donar. Incorporant la visió de De Broglie de la dualitat ona-corpúscle a la mecànica quàntica, Schrödinger va desenvolupar una *funció d'ona* que descriu les propietats ondulatòries d'una partícula i, més concretament el comportament ondulatori de l'electró a l'àtom d'hidrogen.

B – OBJECTIUS DE LA TESI:

Aquesta tesi té com a objectiu principal l'estudi de les col·lisions entre ions i molècules neutres, descobrint quin resultat s'observa després de la col·lisió, sent la formació d'un agregat iònic o bé l'esdeveniment d'una reacció química, dos dels processos resultants més esperats i en els quals es centrarà el contingut de la mateixa.

La primera part de la tesi tracta sobre l'estudi experimental i teòric de dos tipus de reaccions: la deshidrohalogenació de l'*iso*-bromopropà per col·lisió amb ions alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+), i la deshidratació de l'*iso*-propanol per col·lisió amb els mateixos cations atòmics. En ambdós casos es dona la formació d'un agregat iònic (adducte) entre la molècula orgànica i el catió alcalí present,

sempre a energies properes a 0 eV ja que la formació d'adductes es un procés que no requereix d'energia mínima. Una segona via reactiva trobada per a aquestes dues reaccions és la pèrdua d'un àtom d'hidrogen provocant en les molècules orgàniques inicials la formació d'un doble enllaç entre un dels carbonis terminals (que s'ha desenllaçat del protó) i el carboni central de la molècula. Juntament amb aquest procés reactiu, que es dona a energies de col·lisió relativament baixes (entre 0 i 2 eV com a màxim), s'han detectat altres processos, com la ruptura directa de l'enllaç entre l'àtom electronegatiu del reactiu i el carboni al qual es troba enllaçat, degut a l'impacte del catió, quan les col·lisions es donen a energies més elevades (a partir d'uns 3-4 eV).

L'estudi d'ambdós sistemes s'ha realitzat des de la vessant experimental, obtenint les seccions eficaces de les reaccions implicades mitjançant un experiment de feixos d'ions guiats per radio-freqüència; i també des de la vessant teòric-computacional, caracteritzant amb càlculs *ab-initio* els diferents punts estacionaris del camí de reacció situat sobre la Superfície d'Energia Potencial (SEP) on té lloc la reacció. A més, s'han realitzat algunes dinàmiques directes (càlcul de trajectòries) que pretenen simular els experiments duts a terme en el laboratori per complimentar la visió obtinguda de les reaccions estudiades. L'energia del sistema en cada geometria s'obté a través de càlculs de química quàntica, mentre que els moviments atòmics que porten el sistema a una següent geometria s'obtenen integrant les equacions de moviment de Newton.

En la segona part de la tesi es tracten també col·lisions entre ions i molècules neutres sent els ions, en aquest cas, cations moleculars en comptes d'àtoms, que provenen de molècules neutres que han estat ionitzades prèviament mitjançant una font del tipus APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization), i determinant per espectrometria de masses els productes formats en la col·lisió entre les molècules carregades i aquelles que són neutres. En aquest cas, les condicions a les que es van realitzar les mesures experimentals no van ser a pressions suficientment baixes com per poder assegurar estar en condicions de col·lisió única, fet pel qual no es van poder extreure valors de seccions eficaces experimentals, sinó que només es van fer deteccions dels productes resultants. La reactivitat estudiada ha estat la dels isòmers de fórmula molecular C_4H_5N ,

presentes en diferents escenaris interestel·lars, i fent-los reaccionar amb els seus anàlegs protonats ($C_4H_5NH^+$). En quant als resultats presentats en aquesta tesi ens hem centrat en els del sistema del Cianur de Ciclopropil, mostrant els productes resultants. En la vessant teòrico-computacional d'aquesta segona part, també caracteritzant amb càlculs *ab-initio* els diferents punts estacionaris del mecanisme proposat per a la reacció i que tindria lloc sobre la corresponent SEP que controla la reacció.

Com a objectius més concrets a assolir en la tesi es plantegen els següents:

- 1 - Mesura i determinació de la secció eficaç de l'adducte format entre una molècula orgànica neutra i un catió alcalí: formació d'agregats iònics
- 2 - Mesura i determinació de la secció eficaç dels productes formats en diverses reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació d'una molècula orgànica neutra induïdes per col·lisió amb un catió alcalí.
- 3 - Mesura i determinació de la secció eficaç dels productes formats pel trencament d'una molècula orgànica degut a l'impacte amb un catió al calí: dissociació adiabàtica.
- 4 - Caracterització a partir de càlculs *ab-initio* del punts estacionaris del camí de mínima energia de les reaccions anteriors sobre la Superfície d'Energia Potencial que controla la reactivitat dels sistemes estudiats.
- 5 - Simulació d'alguns dels processos descrits per dinàmica directa “*on the fly*”.
- 6 - Determinació dels adductes i/o productes de reacció formats entre una molècula orgànica neutra i el seu anàleg protonat.
- 7 - Caracterització amb càlculs *ab-initio* del punts estacionaris del camí de reacció dels processos que tenen lloc entre algunes molècules presents a l'atmosfera de Tità.
- 8 - Plantejament de mecanismes pre-biòtics.

Tots aquests objectius estan estretament connectats amb la forma de treballar que del Grup de Dinàmica ha anat consolidant durant els últims anys que és combinar els resultats de les determinacions experimentals amb el modelatge teòric-computacional de la SEP apropiada per a cada sistema i les simulacions de dinàmiques. L'avantatge d'aquesta forma de recerca permet tenir per una banda la informació aportada per les mesures al laboratori i, per altra, conèixer aquells aspectes rellevants a la reacció però que el propi experiment no ens pot aportar. D'aquesta manera teoria i experiment es combinen per donar-nos la màxima informació i poder així extreure conclusions més fiables sobre el comportament del sistema estudiat.

Per tal de poder comparar la informació i els resultats obtinguts per cadascun dels mètodes (teoria i experiment) és necessari que ambdós es trobin a nivells comparables i similars dins de l'àmbit en què són aplicats. Un fet important a tenir en compte és que cal adequar les condicions experimentals el més acuradament possible al model teòric que es vulgui emprar, per tal de poder comparar ambdues vessants de la recerca correctament.

C – ESTRUCTURA DE LA MEMÒRIA:

Després d'aquesta introducció, el cos central de la memòria de tesi està estructurat principalment en dues grans parts: la primera està centrada en els experiments realitzats seguint les línies de recerca del Grup de Dinàmica de Reaccions Químiques de la Universitat de Barcelona, i en l'estudi computacional de les mateixes, en les quals s'estudia la reacció entre cations alcalins i molècules orgàniques neutres. La segona part es va néixer durant una estada de tres mesos al Laboratori de Física Atòmica i Molecular de la Universitat de Trento (Itàlia), que va tenir lloc a finals de l'any 2013, i durant la qual l'atenció es va centrar en l'estudi de la reactivitat de certs compostos orgànics detectats a l'atmosfera de Tità, el satèl·lit més gran de Saturn. Aquests estudis també es van efectuar de forma experimental i posteriorment computacional determinant els punts més importants de la SEP del sistema.

Capítol I – Introducció, objectius i estructura de la memòria
12

Ambdues parts contenen un o més apartats dedicats tant als fonaments teòrics com experimentals en els quals està basada la recerca seguits de l'exposició i discussió del resultats obtinguts. A l'última part exposen les conclusions més rellevants a les quals s'ha pogut arribat després d'un anàlisi detallat dels resultats. Finalment s'adjunta un apèndix i la bibliografia consultada i utilitzada per dur a terme la tesi doctoral.

Capítol II

Reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació

There are more things in heaven and earth, Horatio, Than are dreamt of in your philosophy.

-Hamlet (1.5.167-8), Hamlet to Horatio

A – CONTEXTUALITZACIÓ:

Les col·lisions ió-molècula neutra són processos que ocorren freqüentment al nostre voltant en escenaris molt diferents i a la vegada molt rellevants de la natura. L'interès per aquest tipus de reaccions abasta diversos àmbits de la recerca i de la ciència, com són els processos atmosfèrics o aquells relacionats amb l'astroquímica [2], la catàlisi en fase gas, la formació de diferents tipus de plasmes [3], o fins i tot alguns processos de transferència de càrrega [4,5] o altres que intervenen en sistemes biològics [6,7]. Entre els diferents àmbits mencionats, són d'especial interès els processos atmosfèrics relacionats amb el nostre planeta i amb altres planetes o satèl·lits dintre del Sistema Solar, ja sigui per l'estudi de la seva activitat actual o per la informació que poden aportar sobre l'origen de l'univers i la seva evolució fins als nostres dies.

Alguns dels precursors en l'estudi de les col·lisions ió-molècula esmentades van ser els científics Perel i Aquilanti. En 1969 Perel i Daley [8] van mesurar experimentalment la secció eficaç de la reacció de transferència de càrrega entre àtoms neutres de liti i els seus cations Li^+ . Els resultats obtinguts van mostrar un comportament oscil·latori de les seccions eficaces experimentals, en gran acord amb els càlculs teòrics *ab initio* que van presentar per al mateix sistema $\text{Li} + \text{Li}^+$. Per altra banda Aquilanti va estudiar diversos processos de fluorescència induïts per la col·lisió entre ions Na^+ i àtoms de cadmi prèviament excitats [9]. Anteriorment Aquilanti i els seus col·laboradors també van realitzar diversos experiments impactant cations de metalls alcalins amb àtoms de mercuri, emprant la tècnica dels feixos d'ions creuats i obtenint resultats favorables en la formació d'adductes catió-àtom [10]. Aquests i altres treballs en la matèria de les col·lisions ió-àtom neutre van propulsar l'estudi de sistemes una mica més gran implicant col·lisions entre ions i molècules neutres.

En 1979 Allison i Ridge [11,12] van publicar els seus estudis experimentals sobre la deshidrohalogenació d'halurs d'alquil i la deshidratació d'alguns alcohols induïdes per col·lisions dels reactius amb metalls alcalins i de transició (Li, Na, Fe, Co i Ni). Els resultats van evidenciar la transferència del grup X (X=Cl, OH) al catió metàl·lic i la formació d'una càrrega positiva sobre l'àtom de carboni. Aquests dos autors van proposar un mecanisme per al cas on X=Cl on suposaven que, després d'abstreure el clorur, el catió corresponent (etiquetat com M^+) s'havia d'interposar entre aquest i el doble enllaç incipient, mentre que l'àtom de clor es movia per facilitar la formació d'un enllaç amb l'àtom d'hidrogen. L'energia necessària per desplaçar l'halogen i separar-lo del carboni carregat positivament és la raó principal de la barrera enèrgica de la reacció, tal com es pot observar en el mecanisme dissenyat per Allison i Ridge que es mostra a la Figura 2.

Aquesta barrera és una conseqüència necessària del fet que el mecanisme implica l'abstracció del clorur i la generació d'una càrrega positiva sobre el carboni [12]. A més van observar que la reactivitat dels alcohols i els halurs d'alquil amb Li^+ i Na^+ augmentava amb el grau de substitució, (primària < secundària < terciària). Es van observar aquests resultats malgrat el fet que

l'energia requerida per eliminar HX d'aquestes espècies també va augmentar amb el grau de la substitució.

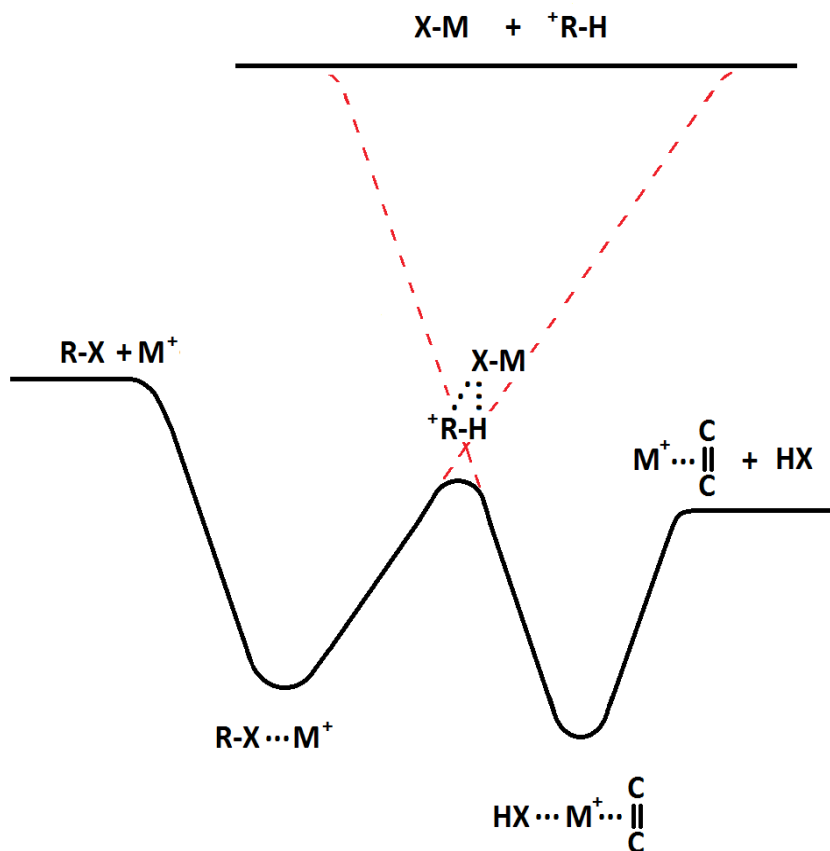


Figura 2: Representació esquemàtica de la superfície d'energia potencial per a la reacció d'un metall alcalí amb un halur d'alquil, proposada per Allison i Ridge l'any 1979.

Per al cas dels metalls de transició van trobar que, a més de les deshidrohalogenacions hi havia tres possibles reaccions a elevades energies amb el trencament directe de l'enllaç C-X amb els següents resultats: $MX+R^+$, MR^++X o MX^++R . Posteriorment Creasy i Farrar [13], entre altres, van realitzar importants aportacions en aquest camp, gràcies als seus experiments basats en la tècnica de feixos moleculars creuats en els quals van observar la deshidratació produïda quan un feix d'ions Li^+ creua la mostra en fase gas de

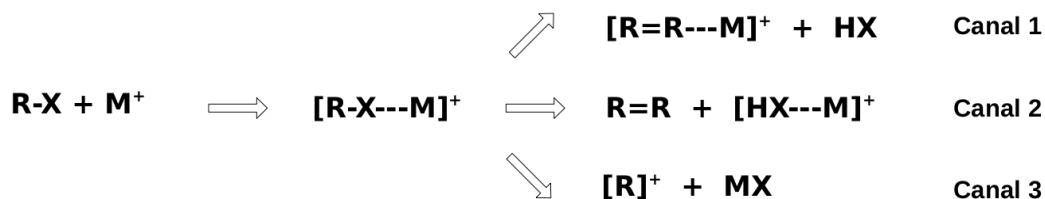
ter-butanol [14], així com les deshidrohalogenacions dels dos isòmers (*n*- i *iso*-) del cloropropà i del *iso*-bromopropà induïdes per col·lisions amb ions de liti a baixa energia quan creuen un feix supersònic de molècules neutres a unes quantes energies de col·lisió definides [15].

Seguint les passes iniciades per Perel i Aquilanti, i basant-se també en els estudis experimentals de Allison & Ridge i Creasy & Farrar, durant els últims anys el grup de Dinàmica de Reaccions Químiques ha centrat part de la seva atenció en els processos adiabàtics fruit de les col·lisions entre ions i àtoms o molècules neutres. Dintre de les reaccions que involucren aquest tipus de col·lisions, unes de les més analitzades i estudiades en el nostre grup en els últims anys tant en la vessant experimental com en la teòric-computacional, han estat les reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació que tenen lloc entre àtoms carregats positivament (cations) i molècules orgàniques neutres normalment polars, on el resultat pot anar des de la formació d'un agregat iònic o adducte fins a l'obtenció de diferents productes. En aquests últims casos la interacció entre l'àtom carregat positivament i la part més electronegativa de la molècula neutra indueix tota una sèrie de reordenacions dels nuclis atòmics presents que finalment donen lloc a una reacció química. Per exemple, una de les aplicacions o motivacions per a estudiar aquests processos és el fet de què, en molts casos, el catió que incideix sobre la molècula neutra, a més d'iniciar i provocar la reacció química, actua com a catalitzador ja que després d'induir certs canvis en el sistema torna a sortir inalterat d'aquest o simplement coordinat a les parts més electronegatives dels productes. Si més no, en altres casos que també presenten interès, el catió participa activament en la reacció passant a formar part d'alguns dels productes obtinguts a la reacció.

Entre els diversos tipus de reaccions induïdes per les col·lisions amb ions, les reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació es caracteritzen per una banda per la pèrdua d'un àtom halogen o grup OH (grups funcionals molt electronegatius) que a més s'emporten un H adjacent present a la molècula. A més, es dona simultàniament la formació de dobles enllaços que aporten insaturacions al cos orgànic del sistema. Les aplicacions i motivacions d'aquest tipus de reaccions poden trobar-se en molts diferents camps de la química, no només en aquells relacionats amb sistemes biològics o molècules orgàniques,

sinó també amb tots aquells on la presència d'un catió metàl·lic pugui debilitar un enllaç entre dos àtoms induint així la transformació i reacció posterior.

En la present tesi s'han estudiat els dos tipus de reaccions mencionades: la deshidrohalogenació per al cas del *iso*-bromopropà i la deshidratació per al cas de l'*iso*-propanol, en ambdós casos per col·lisions amb el cations alcalins Li^+ , Na^+ i K^+ . Aquests processos impliquen la captura d'un protó per part del grup funcional electronegatiu (Br o OH) i paral·lelament la formació de dobles enllaços entre els àtoms de carboni implicats en la pèrdua d'un substituent. Els resultats de sistemes similars estudiats prèviament en el grup [16] [17] mostren que aquests tipus de processos presenten tres canals de reacció que esdevenen posteriorment a la formació d'un adducte [18] [19] entre la molècula neutra i l'ió que hi impacta:



Sent $\text{X} = \text{Br}$ o OH , i $\text{M} = \text{Li}$, Na , K , segons cada cas. Pràcticament en la totalitat dels sistemes estudiats s'ha trobat que la col·lisió entre el catió alcalí i la molècula orgànica porta inicialment a la unió d'ambdós reactius en un agregat o adducte que s'estabilitza per les interaccions electrostàtiques existents entre la càrrega positiva de l'ió i part més electronegativa del compost orgànic, l'àtom de Br o el grup OH segons si es tracta de l'*iso*-bromopropà o l'*iso*-propanol, respectivament. Aquest adducte, tot i no ser estrictament un dels productes de la reacció, té un temps de vida mitja suficientment llarg com per a ser detectat experimentalment amb el nostre aparell, fet que demostra la seva existència a energies baixes o properes a zero [20,21]. El canal corresponent a la formació de l'adducte s'ha denominat canal 0 per considerar-se un precursor de la resta de canals reactius.

Del canal 3 en deriva un altre canal on R^+ ($C_3H_7^+$) descompon en $C_2H_3^+$ i CH_4 , metà, un gas neutre i estable present a la nostra atmosfera. Aquesta reacció, tot i haver estat observada en els experiments realitzats en aquesta tesi, no forma part de les reaccions estudiades ja que es tracta d'un altre procés reactiu que té lloc en una superfície d'energia potencial diferent al processos presentats com Canal 1, 2 i 3. No obstant això, el canal 4 ja ha estat àmpliament estudiat en el Grup de Dinàmica de Reaccions, i els resultats es poden consultar en treballs ja publicats anteriorment [22]. També han estat detectats dos processos més de descomposició del fragment $C_3H_7^+$ [23] en els quals s'ha observat la formació d' H_2 (hidrogen molecular) i de C_2H_4 (età), que també són productes gasosos estables i coneguts. Algunes d'aquestes descomposicions del fragment $C_3H_7^+$, com la $C_3H_7^+ \rightarrow H_2 + C_3H_5^+$ han estat observades experimentalment en reaccions estudiades anteriorment en el grup [24], però no s'han observat en les mesures experimentals corresponents a l'estudi de la present tesi.

Un cop format l'adducte l'energia continguda en la translació de l'ió passa a formar part de l'energia de la supermolècula del sistema. Part d'aquesta energia s'emmagatzema en els diferents modes normals de vibració de l'adducte, sent alguns enllaços més propensos a absorbir energia que altres, i per tant tendint més fàcilment a trencar-se. Aquesta reordenació de l'energia en la vibració dels diferents enllaços promou una sèrie de moviments nuclears que indueixen la veritable reacció química a través del trencament d'alguns enllaços i la formació de nous donant lloc als productes observats de reacció. En aquests sistemes l'evolució de l'adducte porta a tres possibles canals de sortida. En el canal 1 el catió indueix el trencament entre X i el carboni al qual està unit, emportant-se un protó d'un carboni adjacent a la vegada que apareix una insaturació a la molècula, quedant-se M^+ coordinat al doble enllaç format a la molècula orgànica. El canal 2 és exactament igual al canal 1 però en aquest cas el metall alcalí quedaria coordinat per interacció no covalent al producte sortint. El canal 3 presenta una dissociació adiabàtica, on l'enllaç entre X i el carboni central quedaria tan debilitat que aquest es trencaria sense la captura d'un protó que sí s'observa en els altres dos canals. En aquest cas el que succeeix és que M^+ s'enllaça de forma covalent a X transferint la seva càrrega al reactiu orgànic.

Aquests sis processos, tres deshidrohalogenacions ($iso-C_3H_7Br + Li^+/Na^+/K^+$) i tres deshidratacions ($iso-C_3H_7OH + Li^+/Na^+/K^+$), són els estudiats experimental i computacionalment a la primera part d'aquesta tesi amb l'objectiu de detectar-los i mesurar la secció eficaç de cada canal, extreure la seva constant de velocitat o probabilitats de reacció i conèixer i comprendre el seu comportament a nivell microscòpic.

B – FONAMENT EXPERIMENTAL:

Un cop escollits els sistemes a estudiar s'inicien els procediments experimentals de mesura amb un aparell de feixos d'ions guiats per radiofreqüència [25] dissenyat i construït durant els darrers anys en el laboratori del Grup de Dinàmica de Reaccions, anomenat RF-GIB (Radiofrequency - Guided Ion Beam) [25,26], amb el qual s'obtenen els perfils de dependència de la secció eficaç reactiva amb l'energia de col·lisió al centre de masses^a (CM) per als diferents adductes i productes de reacció catiónics generats a la reacció entre la molècula neutra (*target*) i els ions que viatgen a través de l'aparell. Amb aquest aparell es poden determinar en unitats arbitràries les seccions eficaces de la formació de diferents adductes i altres productes ionitzats de la reacció.

A la font d'ions es generen una gran quantitat d'ions alcalins, que avançaran formant un feix catiónic, anomenat feix primari, fins que arribin a la cambra de reacció on les molècules neutres romanen quasi quietes (la seva velocitat és negligible en comparació amb la velocitat dels cations del feix), de forma que els ions generats puguin col·lidir amb les molècules del reactiu que es troben en fase gas. Per tal d'assegurar-nos que les molècules presents a l'interior de

a El **centre de masses** d'un sistema és el punt geomètric que dinàmicament es comporta com si en ell s'apliqués la resultant de les forces externes del sistema, de manera que el sistema format per tota la massa concentrada en el centre de masses és un sistema equivalent a l'original.

l'aparell i de la cambra de reacció són els reactius d'interès, l'aparell té connectades una sèrie de bombes de buit gràcies a les quals s'aconsegueix minimitzar la quantitat de molècules d'aire que puguin ésser presents dins de l'aparell de mesures, fent que la pressió de treball sigui molt baixa. Quan el feix, que ara conté a més dels ions primaris, una sèrie de productes formats, arriba al detector, aquest mesura i detecta la massa i la quantitat de cadascun d'ells, sent només els productes carregats positivament aquells que es poden detectar i analitzar.

Un posterior tractament de dades ens permet conèixer les seccions eficaces del productes formats en unitats absolutes, i així poder obtenir magnituds físico-químiques d'interès com serien la secció eficaç reactiva o les constants de velocitat de la reacció.

B.1 – Diagrama i descripció de l'aparell RF-GIB

A la Figura 3 es mostra el diagrama de l'aparell RF-GIB emprat per a realitzar les mesures experimentals de les intensitats de cadascun dels productes generats als diferents canals de reacció, així com la intensitat del feix de cations primaris. L'aparell consta de tres elements principals que son la font d'ions, un octupol que guia el feix catiònic i que actua com a cambra de reacció ja que en el seu interior col·lideixen els ions amb les molècules neutres del gas, i un espectròmetre analitzador de masses que detecta les masses de les espècies catiòniques que arriben amb el feix. Tots els dispositius que conformen l'aparell de mesura estan ubicats dintre una càmera cilíndrica d'acer inoxidable, de 110 cm de llargada i uns 16 cm d'ample, formada per tres doble-T col·locades en tàndem, que és on es connecten les bombes que formen el sistema de buit.

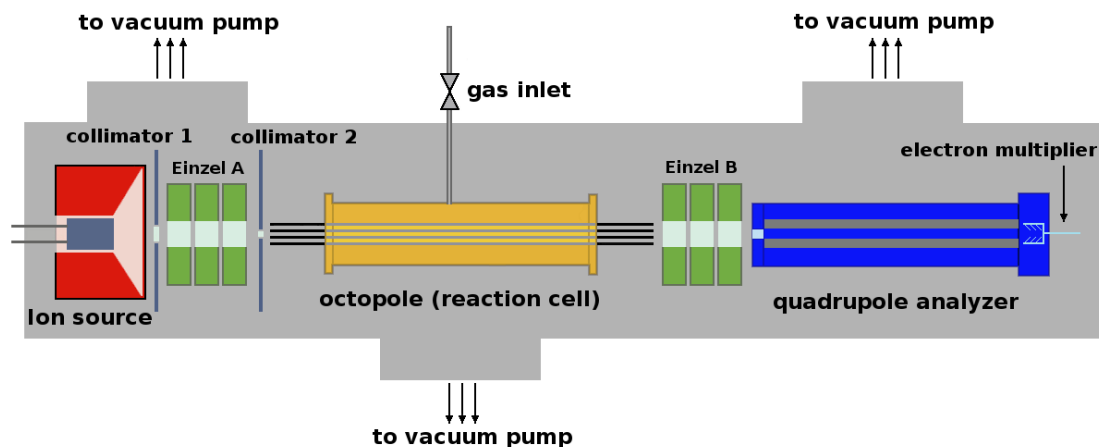


Figura 3: Esquema de l'aparell de RF-GIB emprat a les determinacions experimentals de les reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació.

Un cop assolides les condicions de buit necessàries, l'experiment s'inicia amb la generació d'ions per emissió termoiónica, escalfant la font d'ions situada a l'entrada de l'aparell. La font d'ions és una pastilla sòlida de silicats [27] que conté cations alcalins com a contraió (HeatWave Labs ref.101142), i per aplicació d'un corrent elèctric el material assoleix una temperatura d'uns 1200°C. A aquesta temperatura la difusió dels ions és possible i, per aplicació d'un potencial, els cations són extrets de la mateixa per dirigir-los a través del muntatge. En el cas del liti, a la natura existeixen els isòtops ${}^6\text{Li}$ i ${}^7\text{Li}$, sent el segon més abundant que el primer. En els nostres experiments podem utilitzar indistintament qualssevol dels dos (en ocasions és interessant disposar de diferents isòtops per evitar problemes si alguns productes coincideixen en la seva massa), ja que la reactivitat dels isòtops d'un mateix catió acostuma a ser la mateixa. A més, els espectres de masses dels feixos primaris han confirmat que només es produeixen mono-cations i que, en el cas d'utilitzar una pastilla de ${}^6\text{Li}^+$, la proporció de ${}^7\text{Li}^+$ en la mateixa és menyspreable en front a la proporció de ${}^6\text{Li}^+$ [28], de manera que en el feix primari tindrem només un dels dos isòtops sense que l'abundància que aquest pugui tenir a la natura afecti a les nostres mesures experimentals ja que representarà una proporció del 100%. Per altra banda en el cas dels cations Na^+ , on no existeixen problemes d'isòtops, no caldrà tenir en compte aquestes consideracions a les mesures i no

s'obtindran productes amb masses isotòpiques rellevants. El tercer catió emprat a les determinacions del laboratori, el K^+ , presenta els isòtops $^{39}K^+$ i $^{41}K^+$, els quals es troben en quantitats similars tant a la natura com en el feix catiònic primari provinent de la pastilla i per tant els diferenciem seleccionant una massa o l'altra en el detector de masses dels productes, tenint en compte que la proporció de $^{41}K^+$ en front a la de $^{39}K^+$ és bastant baixa i es pot considerar que la reactivitat de l'isòtop més abundant representa pràcticament la reactivitat total del catió en qüestió.

La font d'ions està muntada en el centre d'un elèctrode cònic, carregat amb el potencial d'extracció desitjat, el qual concentra el més possible els ions extrets de la pastilla; però degut a que els cations tenen una gran repulsió entre ells, el feix primari d'ions tendeix a expandir-se separant els cations uns del altres, fet que no interessa per a les condicions experimentals requerides. Per tal de confinar el feix i evitar la dispersió dels cations a la sortida de la font d'ions estan col·locats dos col·limadors separats per un grup de tres lents electrostàtiques (Einzel A), que focalitzen i confinen els ions en el vol abans de ser injectats a l'octupol que actuarà de guia. Aquest és la part central de l'aparell, format per vuit barres cilíndriques de 200 mm de llargada amb una geometria quasi perfecta, que atrapa i confina els ions en la direcció del feix primari mitjançant un camp de radiofreqüència (RF) altern que minimitza la seva dispersió a baixes energies [29].

Amb l'objectiu d'aconseguir una pressió suficientment baixa, la cambra cilíndrica que conté tots els elements en el seu interior té connectades dues bombes molt potents (Varian TV 551 i Pfeiffer TC 600), que juntament amb una rotatòria d'oli que té una trampa de zeolita al seu interior per evitar la contaminació del sistema de buit, es combinen per mantenir el buit a l'interior de l'aparell, sent la pressió de fons de valors que oscil·len entre els 10^{-6} - 10^{-7} mbar. A partir de la pressió de fons, de la pressió d'entrada de gas (que va des de 10^{-2} fins a 10^{-1} mbar) i de la geometria del sistema d'injecció s'estima una pressió a l'interior de la cambra de reacció, on hi romanen les molècules del gas objectiu, entorn a 10^{-5} - 10^{-6} mbar, fet que ens permet assegurar que l'experiment es realitza sota condicions de col·lisió única. La sensibilitat de l'equip pot arribar a energies de l'ordre de 10^{-1} eV, ja que tot i que podem

aplicar increments d'energia inferiors (de 0.01 eV), el problema està en la distribució energètica del feix primari, que té una incertesa més gran (de l'ordre de la dècima d'eV). Com a resultat tenim que l'error en els increments d'energia que podem apreciar o distingir a l'hora de realitzar una mesura està en la primera xifra decimal de l'energia en eV.

Com s'indica a la Figura 3, l'octupol actua a la vegada com a cambra de reacció ja que es troba recobert per un cilindre d'acer inoxidable que el protegeix i que defineix el volum de la cambra de col·lisions, on s'injecta una petita quantitat de molècules neutres de gas amb les quals volem fer impactar els ions. L'entrada del gas en l'octupol està controlada per una vàlvula d'agulla molt fina (model Varian 9515106) situada a la part superior de l'octupol i que està destinada a regular el pas del gas. La seva precisió permet que la introducció del gas es faci de manera molt progressiva, tot controlant que la pressió dintre de la cambra es mantingui baixa. A l'interior de la cambra de reacció hi romanen, quasi quietes en comparació a la velocitat dels ions, les molècules del reactiu esperant l'arribada del feix de cations. De les col·lisions entre els ions i les molècules neutres resulten tota una sèrie d'adductes i/o productes de reacció carregats positivament que seran reconduïts per viatjar junt amb el feix d'ions primaris fins a la sortida de l'octupol. Per tant l'octupol s'utilitza tant per a guiar els ions primaris com per a la recollida de productes de reacció formats al seu interior per col·lisions ió-molècula.

A la sortida de l'octupol i just abans de l'entrada del quadrupol final hi ha col·locat un segon grup de tres lents electrostàtiques (Einzel B) que tornen a focalitzar el feix abans de que aquest entri al quadrupol analitzador de masses. Totes les espècies iòniques provinents de l'octupol són analitzades i caracteritzades per l'espectròmetre de masses, generant un senyal que és amplificat pel detector multiplicador d'electrons. El dispositiu que actua com a analitzador de masses consta d'un aparell model Pfeiffer QMA 400 que ha estat adaptat a les necessitats i característiques del RF-GIB, i que, connectat adientment a un ordinador que recull la sortida de les dades experimentals, proporciona i enregistra les senyals d'intensitat de cadascuna de les masses iòniques detectades en el vol.

El funcionament de l'analitzador de masses, l'acció de les bombes i el processament de dades es controlen des d'un ordinador que té instal·lat un software que controla el funcionament global de l'aparell. Tant els potencials aplicats a les diferents parts del sistema com la radiofreqüència aplicada a l'octupol es regulen a través de diferents dispositius monitoritzats que es sincronitzen manualment. Els escombrats de massa i d'energia s'obtenen a través d'un software desenvolupat al grup emprant les eines de l'aplicació LABVIEW (© National Instruments).

Els paràmetres òptims de treball per a la radiofreqüència en l'octupol, la injecció del gas neutre, els analitzadors de massa i el calibrat iònic estan àmpliament descrits a la bibliografia a les referències [29-34].

B.2 – Obtenció i tractament de dades experimentals

La secció eficaç reactiva [35-37], σ_r , s'interpreta com l'àrea efectiva de reacció entre dos àtoms o molècules en el pla perpendicular a la direcció en què es mouen les partícules que han de trobar-se a l'espai. Aplicant el model idealitzat d'esferes rígides, la secció eficaç es pot definir com la secció transversal del “volum” de les molècules que han de col·lidir, que seria l'àrea efectiva de col·lisió, en el pla perpendicular a la direcció de la velocitat inicial relativa entre les dues partícules. En la Figura 4 tenim un esquema representatiu del moment de la col·lisió entre dos àtoms en el model d'esferes rígides.

Per clarificar el concepte de “volum” de la molècula en el context de la secció eficaç i les col·lisions entre partícules podem interpretar que aquest volum és la mida efectiva de les molècules en el moment de la col·lisió: com més grans siguin aquestes més fàcilment es trobaran a l'espai. I de la mateixa manera, com més gran sigui σ_r major serà la probabilitat de la seva trobada i cap esperar que també major serà la reactivitat del nostre sistema. Aquest mida efectiva presenta la particularitat de que va variant no només en funció de la molècula en qüestió, sinó també de l'energia de la mateixa i de l'altra molècula implicada en la col·lisió. Per tant, una mateixa molècula presentarà, en general, una

secció eficaç diferent en reaccions diverses i aquesta tindrà una dependència amb l'energia de la col·lisió.

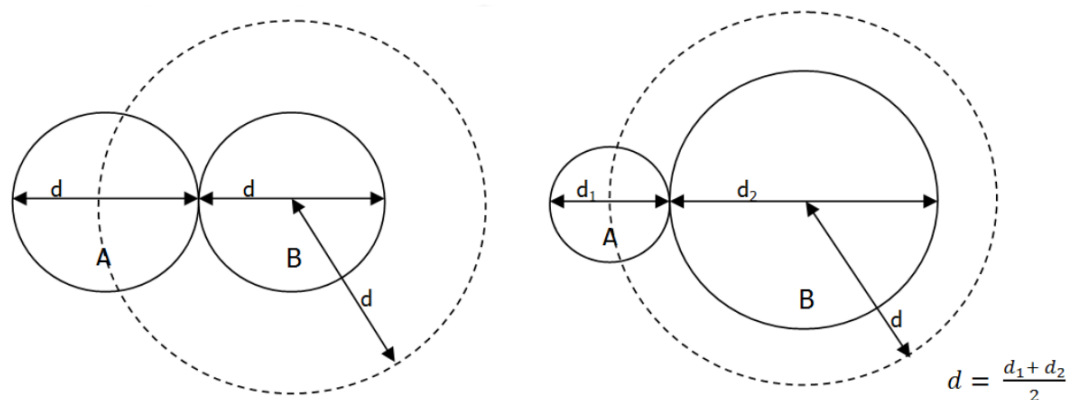


Figura 4: Representació d'una col·lisió d'esferes rígides d'igual diàmetre (esquerra) i de diferent diàmetre (dreta).

Per tant la secció eficaç és la magnitud física amb la qual podem relacionar la dinàmica de la reacció amb la seva cinètica ja que la constant de velocitat $k(v_R)$, i la velocitat relativa entre els dos fragments que col·lionen, v_R , estan directament relacionades per la secció eficaç del procés reactiu a través de l'expressió $k(v_R) = \sigma(v_R) \cdot v_R$, on $k(v_R)$ és la constant de velocitat de reacció quan els dos fragments col·lionen a la velocitat relativa v_R , i $\sigma(v_R)$ és la secció eficaç de la reacció a aquesta velocitat relativa, $\sigma_r(v_R)$, que a partir d'ara etiquetarem com $\sigma(v_R)$. La constant de velocitat depenent de la temperatura, $k(T)$, s'obté a partir de la mitjana de $k(v_R)$ d'acord amb la Llei de Distribució de Velocitats de Maxwell-Boltzmann: $k(T) = \langle \sigma(v_R) \cdot v_R \rangle$, tal i com s'especifica a l'equació 2.0:

$$k(T) = \sum_{i,j} f_{A(i)} f_{B(j)} \int_{|\vec{v}_r|}^{\infty} \sigma_{i,j}(v_r) \vec{v}_r \cdot f(\vec{v}_r; T) d\vec{v}_r \quad (2.0)$$

on $f_{A(i)}$ i $f_{B(i)}$ són les probabilitats de trobar la partícula A en l'estat i i la partícula

B en l'estat j , en el cas que les partícules considerades tinguin estructura i estats interns vibracionals i/o rotacionals, $\sigma_{i,j}(v_R)$ és la secció eficaç depenent de la velocitat relativa, v_R és la velocitat relativa i $f(v_R; T)$ és la funció de distribució de velocitats de Maxwell-Boltzmann per a una temperatura T donada en condicions d'equilibri. La secció eficaç mesurada al laboratori no és $\sigma_{i,j}(v_R)$ sinó que correspon a la $\sigma_{i,j}(v_R)$ ja multiplicada per les funcions de distribucions d'estats $f_{A(i)}$ i $f_{B(i)}$ ja que la mesura experimental es realitza sobre la mitjana de tots els estats accessibles per al sistema.

Les dades obtingudes experimentalment a través de les mesures són senyals d'intensitat de corrent generades per cadascun dels productes presents en la reacció en el moment en què el feix d'ions arriba al detector, on també queden enregistrats els senyals de les molècules de reactius que no han reaccionat i d'alguns intermedis amb temps de vida prou elevat com per poder arribar al detector, com seria el cas dels adductes de col·lisió. Aquests senyals són qualitativament una bona aproximació de la reactivitat de cada canal i a més són proporcionals a la quantitat de producte que arriba a l'espectròmetre en funció de l'energia de col·lisió, per tant són també proporcionals a σ_{exp} . Però aquests senyals no són encara veritables corbes de seccions eficaces. Per poder obtenir els valors de les seccions eficaces reactives cal fer un tractament de les dades que proporciona l'aparell de mesura.

Energia del feix d'ions primaris i CM

Cal tenir en compte que els senyals de cada producte estan enregistrats en funció de l'energia de col·lisió. Com que les molècules del gas neutre romanen quasi quietes en comparació amb l'energia cinètica del ions que volen en el feix, cal que coneguem molt bé l'energia d'aquests últims. La majoria dels cations (Li^+ , Na^+ o K^+) generats per efecte termoiònic a la font d'ions i utilitzats per a les col·lisions ió-molècula dels experiments es troben en el seu estat electrònic fonamental. Els ions són extrets de la pastilla aplicant-hi un cert voltatge, de forma que l'energia cinètica nominal de laboratori (LB) d'aquests correspon a la diferència de potencial entre aquest voltatge extractor i l'aplicat a

les guies cilíndriques de l'octupol per on passaran els ions just després de ser extrets de la pastilla. Per altra banda, l'energia cinètica real dels ions pot diferir en alguns electronvolts de l'energia cinètica nominal de laboratori degut a pèrdues de voltatge a les connexions de l'aparell. Per tant, per a poder determinar amb la major exactitud possible l'energia real d'aquests cations es duu a terme un procediment de correcció de l'energia anomenat “Mètode d'Anàlisi de Potencial Retardat”, per al qual utilitzarem l'octupol com l'analitzador de potencial descrit a la Referència [29]. El multiplicador d'electrons detecta i enregistra la intensitat del senyal de l'ió primari (I_0) a mesura que anem variant el voltatge de l'octupol en l'interval d'energies de treball desitjat.

A la Figura 5(a) es pot observar que aquest senyal no té una pujada perfectament vertical com ho seria en un sistema ideal, on tots els ions tindrien exactament la mateixa energia en el mateix instant (i l'energia a partir de la qual comencem a detectar els ions seria l'origen d'energies), sinó que tenim un petit interval d'energies en el qual els ions van sortint de la pastilla fins que s'estabilitza el senyal del feix primari enregistrat pel detector. Per poder doncs determinar un únic origen d'energies, es pren la derivada d'aquest senyal d'intensitat, que dóna una distribució gaussiana (o molt similar) d'energia del feix iònic, essent l'energia del màxim del pic el valor de l'origen d'energies del nostre experiment, que en aquestes condicions es pot determinar amb una precisió de ± 0.05 eV (podent fer-ho fins a 0.01 eV). A mode d'exemple il·lustratiu, a la Figura 5(b) es mostra aquesta distribució d'energies del feix primari, corresponent al senyal d'intensitat mostrat a dalt, i amb el canvi d'origen d'energies ja aplicat. La distribució experimental d'energies (punts vermells) té una forma quasi Gaussiana (línia negra), excepte per una petita cua corresponent als ions més lents o a inestabilitats del propi feix primari.

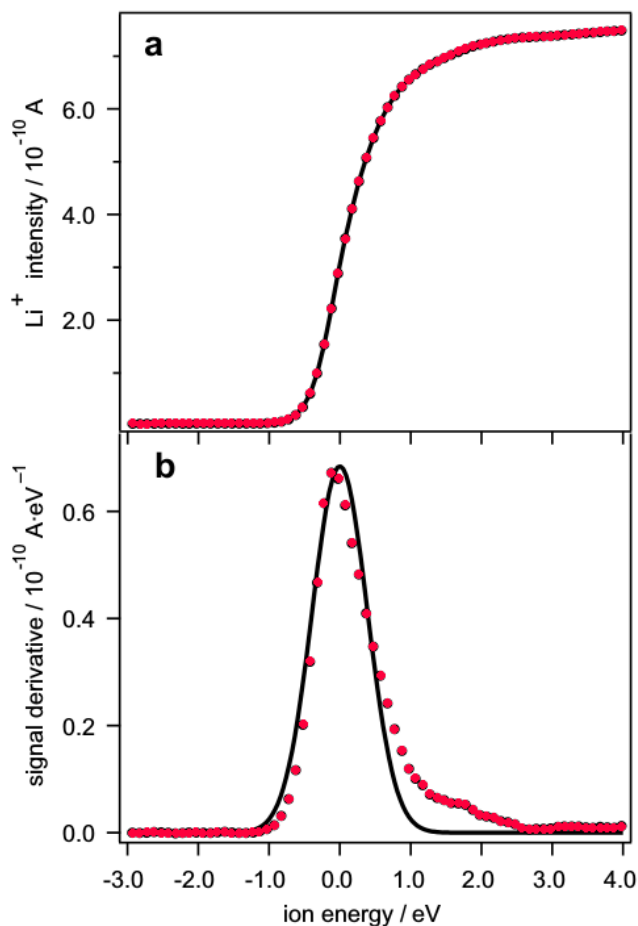


Figura 5: (a) Intensitat de feix primari de cations Li^+ en funció de l'energia de laboratori dels ions. (b) distribució d'energia del feix de cations Li^+ (derivada de la corba d'intensitat en a). En els dos casos l'escala d'energia ha estat desplaçada tenint en compte l'origen d'energies definit pel màxim de la corba en (b).

A l'exemple mostrat a la Figura 5 l'ample total a la meitat del màxim (FWHM) de la gaussiana de distribució d'energia té un valor típic d'aproximadament 0.7 eV en el marc de LB, donant una mesura de la precisió en la determinació de l'energia del feix d'ions. En conseqüència, per a un valor nominal de LB, E_{lab} , l'energia de laboratori mitja E_{lab} [29, 38, 39] ve donada per la fórmula

$$E_{lab} = \int_0^{\infty} E P(E, E_{lab}) dE \quad (2.1)$$

on $P(E, E_{lab})$ és la distribució Gaussiana normalitzada de les energies cinètiques dels ions, E , centrada a l'energia de laboratori mesurada, E_{lab} . L'equació 2.1 no s'ha d'aplicar a valors d'energia per sota del FWHM de la distribució energètica gaussiana del feix iònic, ja que es poden incrementar els errors per sobre de límits acceptables.

Pel que fa a l'energia transversal dels ions (energia cinètica perpendicular a la direcció de propagació del feix), va ser estudiada per Teloy and Gerlich [40] demostrant que, en l'interval d'energies emprats en els nostres experiments, aquesta component de l'energia hauria de ser molt petita i per tant no la tenim en compte.

En l'estudi de processos de col·lisions únicament és possible conèixer l'energia relativa al centre de masses (CM), per tant hem de considerar les energies cinètiques tant dels cations que impacten com de les molècules objectiu del gas neutre. Suposant una molècula neutra objectiu A, amb massa m_A , aquesta col·lidiria amb un ió del feix de massa m_I , l'energia cinètica E_0 del CM es calcula amb l'expressió

$$E_0 = \bar{E}_{lab} \frac{m_A}{m_A + m_I} \quad (2.2)$$

Cal tenir en compte que les molècules neutres objectiu que romanen a la cambra de reacció tenen un moviment tèrmic aleatori que condueix a una distribució de l'energia de col·lisió per a cada energia nominal donada de l'ió entrant, efecte anomenat eixamplament Doppler, i que està estudiat amb detall per varis autors [29,41-43]. Degut a aquesta distribució de l'energia de col·lisió relativa al CM, la secció eficaç reactiva mesurada experimentalment en funció de l'energia cinètica dels ions, $\sigma_{eff}(E_0)$, pot diferir de la secció eficaç real en funció de l'energia relativa al CM, $\sigma(E)$. Per tant, per a un feix d'ions monoenergètic, la secció eficaç efectiva de la reacció relativa al CM queda definida segons la Referència [33] mitjançant la següent integral de convolució:

$$\sigma_{eff}(E_0) = \int_0^{\infty} \left(\frac{E}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} f(E, E_0) \sigma(E) dE \quad (2.3)$$

on $f(E, E_0)$ és la distribució de l'energia d'interacció deguda a l'eixamplament Doppler. Per tant els nostres resultats experimentals de secció eficaç seran valors de secció eficaç efectiva, $\sigma_{eff}(E_0)$ i no de secció eficaç real, $\sigma(E)$. No obstant, si considerem la baixa temperatura a la que es duen a terme els nostres experiments, aquesta correcció no cal ser aplicada a energies per sobre d'un eV, ja que la pròpia energia de l'experiment és superior a la component tèrmica de les molècules. A energies baixes més properes a zero podria ser interessant aplicar-la, però tenint de nou en compte la imprecisió en la distribució de l'energia del feix primari s'ha decidit no realitzar la correcció ja que no suposaria un guany real en quant a la precisió de les mesures. Per tant els resultats donats per a les reaccions exposades es refereixen directament a $\sigma_{eff}(E_0)$.

Seccions en unitats absolutes. Calibratge de l'aparell

Després de l'aplicació del tractament exposat a l'apartat anterior els senyals d'intensitat dels productes s'han transformat en corbes de seccions eficaces, però aquestes estan en unitats arbitràries i no en les unitats absolutes de mesura a les quals estem acostumats, raó per la qual és adequat tenir en compte les següents consideracions.

Per obtenir la funció d'excitació tant dels adductes com dels productes formats a la reacció estudiada a cada energia LB dels ions, el quadrupol analitzador de masses mesura i enregistra els senyals dels ions primaris i dels ions formats durant 0.1 segons (o interval de temps similar, segons les característiques de cada reacció). A una energia de col·lisió fixada, les seccions eficaces són obtingudes aplicant la ja coneguda equació (similar a la llei de Lambert-Beer): $I_i / I_0 = \sigma_i n_i l$, on I_i i I_0 són les intensitats mesurades (en unitats arbitràries) per a cada adducte o producte de la reacció i per als cations primaris, respectivament,

n_i la densitat de molècules de gas objectiu a la cambra de reacció i l és la llargada del camí efectiu dins de l'octupol.

En les condicions en què es duen a terme els experiments, donada una energia relativa al centre de masses (E_0), la intensitat de senyal del feix d'ions primari (I_0) sol ser uns tres o quatre ordres de magnitud superior a la intensitat dels senyals corresponents als diferents ions produïts per la reacció (I_i), i aplicant l'anterior expressió de relació d'intensitats és obtinguda la $\sigma_{eff}(E_0)$ experimental amb la següent equació:

$$\sigma_{eff}(E_0) = \frac{I_i}{I_0 n l} \quad (2.4)$$

El problema que presenten les dades experimentals és que, al no conèixer la geometria de la zona de col·lisió ni la densitat exacta de molècules de gas presents, els resultats de $\sigma_{eff}(E_0)$ són obtinguts en unitats arbitràries, però seria molt més interessant disposar de les seccions en unitats absolutes amb les quals després podem operar i calcular altres magnituds del sistema. Aquesta conversió d'unitats es pot aconseguir mitjançant un procés de calibratge de l'aparell experimental, el qual es pot realitzar si es coneix la secció eficaç en unitats absolutes d'una reacció concreta i es duu a terme en el nostre dispositiu i així determinar el valor de n i l , podent obtenir els valors de les seccions en unitats absolutes. Per calibrar experimentalment les magnituds n i l a l'aparell RF-GIB s'han seguit les indicacions ja exposades a la Referència [21], comparant els resultats d'una reacció coneguda i ja publicada amb els obtinguts en el nostre aparell.

Seguint aquest procediment la calibració del l'aparell RF-GIB per obtenir seccions en unitats absolutes (Å^2), es va reproduir l'experiment dut a terme anteriorment per Hideya Koizumi i P.B. Armentrout [44], on van mesurar la funció d'excitació de la formació de l'adducte entre el catió Li^+ i una molècula de dimetoxietà (DME), formant el complex $[\text{Li-DXE}]^+$. Els resultats obtinguts amb l'aparell RF-GIB [24] tenen un comportament molt similar i estan molt d'acord amb els exposats a la Referència [44], permetent normalitzar les

nostres mesures amb les seves a partir de la relació existent entre les dades d'ambdós experiments. D'aquesta manera i treballant en unes condicions determinades per la configuració geomètrica de l'aparell utilitzat, es pot determinar un factor de calibrat (corresponent en el nostre cas a 2.1 \AA^2) de manera que podem convertir les nostres seccions arbitràries en seccions absolutes. També es va aplicar aquest procediment de calibratge en el cas del Na^+ i el K^+ , per als quals es varen obtenir uns factors de calibrats molts similars als obtinguts per al Li^+ [21], i per tant s'aplica sempre el mateix factor de normalització.

B.3 – Càlcul de constants cinètiques

Un cop mesurades les seccions eficaces efectives en funció de l'energia del CM en unitats absolutes, podem obtenir fàcilment els valors de les constants de velocitat corresponents a cadascun dels canals de la reacció i calcular la constant del procés global estudiat experimentalment. Aquestes determinacions seran sempre a una energia de col·lisió fixada, ja que el valor de σ_{eff} varia amb l'energia cinètica dels ions, E_0 . Per tant tenim que la constant de velocitat és directament proporcional a la velocitat relativa entre els fragments implicats a la col·lisió, v_R , i a la secció eficaç mesurada a aquesta velocitat, $\sigma(v_R)$:

$$k(v_R) = \sigma(v_R) \cdot v_R \quad (2.5)$$

on el valor de v_R es pot calcular fàcilment a partir de l'energia del CM, E_0 , tenint en compte la massa reduïda del sistema implicat a la col·lisió, μ :

$$E_0 = \frac{1}{2} \mu (v_R)^2 \quad (2.6)$$

A partir de l'equació 2.5 és fàcil deduir que les unitats de la constant cinètica del procés seran $\text{\AA}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molècula}^{-1}$, que són equivalents a $\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, unitats més comuns en cinètica.

Per la combinació de les equacions 2.5 i 2.6 observem que σ_{eff} es pot expressar tant en funció de l'energia cinètica relativa dels ions (E_0) com de la velocitat relativa entre els fragments (v_R). Un cop més, no podem referir-nos a una sola velocitat relativa fixa, sinó que existeix tota una distribució de velocitats possibles que segueix la funció de distribució de Maxwell-Boltzmann i que depèn de la temperatura a la que es troba el sistema, T , i de la constant de Boltzmann, k_B :

$$f(v_R, T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} (v_R)^2 \exp\left(-\frac{\mu v_R^2}{2k_B T} \right) \quad (2.7)$$

D'aquesta funció de distribució obtenim una gamma de velocitats per al sistema a cadascuna de les temperatures de treball diferents. A temperatures baixes aquesta funció es troba més centrada al voltant d'un valor de velocitat predominant, mentre que per a temperatures elevades la funció s'eixampla abastant un gran espectre de velocitats accessibles per a les partícules del sistema, efecte que podem observar a la Figura 6.

La conseqüència és que per a temperatures elevades del sistema la incertesa sobre la velocitat de les partícules presents creix, per tant cal tenir en compte aquesta distribució i la temperatura de treball a l'hora d'obtenir la constant cinètica del procés. Per a una temperatura donada, integrant l'equació 2.5 en tot l'interval de velocitats accessibles a aquesta temperatura segons la funció de Maxwell-Boltzmann, representada per l'equació 2.7, tenim la següent equació que és integrada numèricament per obtenir la constant de velocitat de la reacció a partir de les dades experimentals:

$$\begin{aligned} k(T) &= \int_{|\vec{v}_R|}^{\infty} k(\vec{v}_R) \cdot f(\vec{v}_R, T) d\vec{v}_R = \\ &= \int_{|\vec{v}_R|}^{\infty} \sigma(v_R) \cdot \vec{v}_R \cdot f(\vec{v}_R, T) d\vec{v}_R \end{aligned} \quad (2.8a)$$

i que a la vegada és anàloga a l'anterior equació 2.0 però per a partícules sense estructura interna, com seria considerant el model d'esferes rígides.

Com que les seccions eficaces mesurades experimentalment s'obtenen en funció de l'energia en el centre de masses i no pas en funció de les velocitats, a la pràctica se sol emprar la següent equació per a calcular la $k(T)$:

$$k(T) = \int_{E_0}^{\infty} \sigma(E_R) \cdot v_R(E_R) \cdot f(E_R; T) dE_R \quad (2.8b)$$

on la Funció de Distribució de Velocitats de Maxwell-Boltzmann és substituïda per la Funció de Distribució d'Energies o Distribució de Boltzmann que, sent anàloga a la de velocitats, ens simplifica el procés de càlcul. A l'equació 2.8b $\sigma(E_R)$ és la secció eficaç reactiva mesurada en funció de l'energia relativa al centre de masses, v_R és la velocitat relativa en el centre de masses i $f(E_R; T)$ és la Distribució de Boltzmann d'energies per a una temperatura T . En aquesta equació el límit inferior de la integral, E_0 , correspon al llindar energètic de la reacció, que per a reaccions sense llindar té un valor de 0.

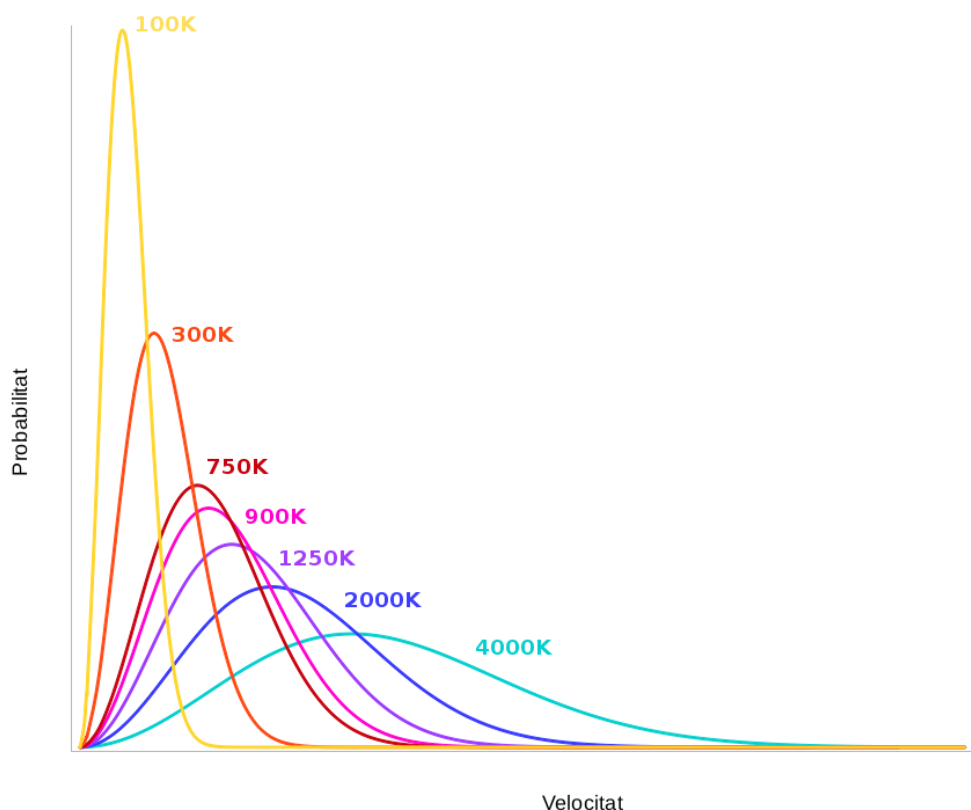


Figura 6: Funció de Distribució de Velocitats de Maxwell-Boltzmann, que indica la probabilitat de trobar una partícula amb una certa velocitat, a diferents temperatures. La incertesa en la velocitat de la partícula augmenta en augmentar la temperatura del sistema.

C – ESTUDI COMPUTACIONAL:

Per complementar les dades experimentals mesurades i tractades com s'ha exposat a l'apartat anterior, s'ha dut a terme un estudi teòric-computacional del sistema basat principalment en càlculs *ab initio* amb l'objectiu de trobar el perfil energètic, o camí de reacció, que concordi amb els processos trobats experimentalment. A vegades la vessant computacional pot fins i tot aportar

tota una sèrie de dades o informació que al laboratori és impossible poder extreure.

Per tal de caracteritzar correctament els perfils energètics s'han realitzat càlculs d'estructura electrònica per localitzar els punts estacionaris del mateix, utilitzant el mètode Hartree-Fock (HF) per a un estudi inicial de la Superfície d'Energia Potencial (SEP), i el mètode Møller-Plesset de segon ordre (MP2) per a l'obtenció de resultats computacionals més elaborats. Les bases amb les que s'ha treballat per a realitzar els càlculs han estat principalment la 3-21g, la 6-31g(d,p) i la 6-311g(d,p), sent la segona la que s'ha emprat per realitzar la gran majoria tant dels càlculs que s'exposaran al llarg de la tesi com els presentats a les publicacions relacionades amb aquests treballs. Per connectar els diferents punts estacionaris de la PES i definir una coordenada de reacció s'han efectuat càlculs amb el mètode IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) que permet demostrar quins mínims i estats de transició pertanyen al mateix procés reactiu formant un veritable camí de reacció. Aquests tres mètodes estan degudament descrits en els següents apartats d'aquest capítol.

Amb l'objectiu de realitzar alguns càlculs de dinàmiques directes dels sistemes exposats a la tesi, també s'han caracteritzat els perfils energètics de les reaccions esposades amb la Teoria del Funcional de la Densitat (DFT), comparant el resultat obtingut per part de diferents funcionals amb el que dona l'MP2 i decidir quin d'ells proporciona un perfil més semblant al que dona el mètode de Møller Plesset. L'estudi de dinàmica molecular a través de dinàmica directa, que també és coneguda com dinàmica “*on the fly*”, calcula l'energia del sistema en cada punt de la trajectòria, sent més assequible computacionalment parlant fer la dinàmica amb DFT que amb MP2. Per al cas de les dinàmiques la base emprada ha estat la 6-311g(d,p) ja que és la que dona resultats més semblants als exposats en els perfils energètics. Els fonaments que descriuen l'estudi per dinàmica molecular “*on the fly*” estan també descrits en els següents apartats així com els avantatges i inconvenients que presenten dintre de l'estudi computacional. L'objectiu de les dinàmiques és obtenir seccions eficaces mitjançant l'acumulació de múltiples càlculs de trajectòries aleatòries i, aplicant posteriorment un tractament estadístic sobre el resultat de cada trajectòria, obtenir així distribucions de probabilitat. No obstant això, si el

nombre de trajectòries no és suficientment elevat com per a poder extreure una informació clara i fiable de l'estadística, les diferents trajectòries ens poden aportar informació sobre el mecanisme dels diferents canals reactius i la seva semblança o discordança amb el perfil energètic del camí de reacció plantejat amb els càlculs *ab initio*, complementant i contrastant així la informació ja obtinguda anteriorment.

En els següents apartats s'exposen els fonaments teòrics més rellevants sobre els quals es basen tots els càlculs computacionals realitzats en la tesi i les interpretacions extretes dels resultats obtinguts.

C.1 – La funció d'ona i l'equació de Schrödinger

En mecànica quàntica el comportament d'un sistema microscòpic i les propietats que el defineixen estan descrits per una funció d'ona, Ψ , la qual conté tota la informació accessible i mesurable del sistema, tal com va plantejar De Broglie el 1923 amb la seva teoria generalitzada d'ona-corpúscle. Per a obtenir els valors específics de les magnituds físiques, com seria per exemple l'energia del sistema, s'ha d'operar sobre la funció d'ona amb l'operador mecànic quàntic associat a aquesta magnitud. Per al cas de l'energia del sistema, E , aquest operador és el Hamiltonià, \hat{H} .

L'aplicació dels operadors i l'obtenció d'informació a partir de la funció d'ona no és quelcom trivial. En aquest sentit, una gran aportació a la mecànica quàntica la va fer el físic austríac Erwin Schrödinger, que va desenvolupar l'any 1925 l'operació del Hamiltonià sobre la funció d'ona amb l'equació que porta el seu nom, Equació de Schrödinger, i que descriu l'evolució temporal de la funció d'ona associada de De Broglie d'una partícula amb massa no relativista. A partir de la teoria d'ona associada de De Broglie i de l'aplicació del principi de conservació de l'energia en el context de les ones, Schrödinger va arribar a la següent expressió per a un sistema monodimensional:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (2.9)$$

Aquesta equació, sent fàcilment generalitzable per a tres dimensions, té un paper protagonista en la mecànica quàntica ja que representa per a les partícules microscòpiques (electrons, àtoms, etc...) l'anàleg a la segona llei de Newton en mecànica clàssica. L'equació 2.9 va ser anomenada *Equació de Schrödinger dependent del temps*, que és el cas més general de l'equació d'ona. La podem trobar en la notació abreujada escrita com l'evolució en el temps de la funció d'ona:

$$\hat{H} \Psi = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.10)$$

on \hat{H} (equació 2.11) representa l'operador Hamiltonià provinent de l'equació de Hamilton de mecànica clàssica. En el cas de sistemes conservatius el hamiltonià clàssic representa l'energia total del sistema.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x,t) \quad (2.11)$$

Sovint és interessant abordar problemes de caire estacionari, on V no depengui de t (com el moviment d'un electró en un orbital atòmic), en aquests casos la funció d'ona admetria solucions separables de la forma $\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t)$, que és la notació d'ones estacionàries on la part espacial $\psi(x)$ és independent de la part temporal $\varphi(t)$. Donat que V no depèn de t , \hat{H} només operaria sobre la part espacial, i la part dreta de l'equació 2.9 tindria un valor constant, per tant l'equació quedaria simplificada en el que anomenem l'*Equació de Schrödinger independent del temps* (també anomenada dependent de l'espai):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (2.12a)$$

$$\widehat{H} \Psi = E \Psi \quad (2.12b)$$

En aquesta versió de l'equació de Schrödinger, \widehat{H} és també l'operador Hamiltonià, que és hermític i està associat a l'energia E ; i Ψ és una funció pròpia d'aquest operador. La funció d'ona del sistema és per tant una solució de l'equació de Schrödinger independent del temps, la qual només té solucions físicament acceptables per a certs valors de E , els quals s'anomenen autovalors o valors propis de l'energia. Per a cada valor propi, E_i , existeix també una funció pròpia, Ψ_i , que descriu dit estat d'energia. L'equació de Schrödinger dóna les energies quantitzades del sistema, i proporciona la forma de la funció d'ona, de manera que puguin ser calculades altres propietats. Per tant la solució de l'equació implica la cerca d'ambdós termes, quedant l'equació 2.12 expressada de la següent manera:

$$\widehat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (2.13)$$

Aquesta expressió i altres anàlogues, $\widehat{Q}_{op} \Psi_i = q_i \Psi_i$, s'utilitzen per a extreure el valor propi de qualssevol operador que actui sobre la Ψ . Els valors propis q_i , han de ser discrets, i en aquests casos es pot dir que la variable física relacionada amb l'operador \widehat{Q}_{op} està quantitzada. En quant a l'optimització d'estructures i predicció de camins de reacció es sol emprar la versió independent del temps, emprant ones estacionàries.

De les equacions 2.12a i b es pot deduir que \widehat{H} és una combinació d'operadors d'energia cinètica i potencial de les partícules del sistema, quedant el Hamiltonià dividit en varis termes:

$$\widehat{H}_{tot} = \widehat{T} + \widehat{V} = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{nn} \quad (2.14)$$

Aquí, T fa referència a l'energia cinètica i V fa referència a l'energia potencial, sent n els subíndex referents als nuclis i e els referents als electrons. Els operadors que incorporen dos subíndex fan referència a interaccions entre partícules.

La solució exacta de $\hat{H}\Psi = E\Psi$ és inviable, per això es fan algunes aproximacions basades en models físics que tinguin sentit. Una d'aquestes aproximacions és la de *Born-Oppenheimer*, que considera els nuclis fixos en unes posicions determinades mentre que els electrons es mouen al seu voltant, podent desacoblar així el moviment electrònic i nuclear a la funció d'ona d'una mateixa molècula. Com que els nuclis són molt més pesants que els electrons el seu moviment és molt més lent, per això es mantenen fixos, i es resol l'equació per al cas dels electrons obtenint una funció d'ona electrònica. D'aquesta forma el nucli percep els electrons com si fossin un núvol de càrrega, mentre que els electrons senten els nuclis com si estiguessin estàtics, adaptant-se "instantàniament" a qualsevol posició o moviment dels nuclis i mantenint l'equilibri amb el sistema nuclear. Sense aquest desacoblament resultarien pràcticament impossibles els càlculs de mecànica quàntica o física molecular.

Amb aquesta aproximació \hat{T}_n serà nul·la, obtenint un hamiltonià electrònic \hat{H}_e , que és suma dels termes $\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$ i on \hat{V}_{nn} , per a una separació internuclear donada, serà una constant. El hamiltonià electrònic dependrà de les posicions dels nuclis però no dels seus moments, i la funció d'ona total es podrà separar en una funció d'ona electrònica i una funció d'ona nuclear on cada part es podrà calcular separatament. Com que les posicions dels nuclis es consideren constants, per \hat{H}_e a les coordenades nuclears seran paràmetres i aquest dependrà només de les coordenades electròniques, tenint un hamiltonià diferent per a cada configuració nuclear. Per tant les coordenades nuclears (R) també seran un paràmetre per a la nostra funció d'ona, la qual pot ser expressada mitjançant una expansió de funcions electròniques, $\Psi_i(R,r)$, amb uns coeficients, $\Psi_n(R)$, que podem escollir que siguin funció de les coordenades nuclears, com es pot observar a l'equació 2.15,

$$\Psi_{tot}(R;r) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{n,i}(R) \Psi_i(R;r) \quad (2.15)$$

on $\Psi_{n,i}(R)$ són les funcions pròpies del Hamiltonià nuclear, mentre que $\Psi_i(R,r)$ són les funcions pròpies del Hamiltonià electrònic. Tenint en compte la forma de l'equació 2.15 de la funció d'ona total, s'arriba a una expressió en el

desenvolupament de l'equació de Schrödinger on hi ha uns termes que no depenen de la funció d'ona electrònica ($\Psi_i(\mathbf{R})$), mentre que uns altres termes sí involucren sumatoris per a tots els estats electrònics. Aquests últims són els *acoblaments no adiabàtics de primer i segon ordre*, i tenen importància quan es considera la influència de tots els estats electrònics sobre un estat electrònic concret.

Els acoblaments entre estats adiabàtics de primer ordre són nuls si Ψ_{tot} no és degenerada en la seva component espacial, mentre que els de segon ordre podrien ser diferents de zero. En aquest punt, una altra aproximació aplicable en el tractament de l'equació de Schrödinger és l'*aproximació adiabàtica*, en la qual es negligeixen els acoblaments no adiabàtics d'un estat amb els altres i amb si mateix, fet que representa només una petita correcció de V_{nn} [45]. Suposem a la molècula o sistema constituït per una agrupació de masses puntuals (nuclis) immerses en un potencial efectiu conseqüència de les interaccions mútues, el qual regirà els seus moviments. En aquesta aproximació separem el moviment dels nuclis i els electrons, com que els electrons veuen als nuclis immòbils a cada instant, quan el nucli es mou els electrons segueixen el moviment adiabàticament sense transicions abruptes entre diferents estats. El núvol electrònic està a cada instant de temps en un únic i mateix estat quàntic estacionari, i per tant s'assumeix que l'estat quàntic dels electrons no varia durant el procés de col·lisió en tot el rang de configuracions nuclears a través de les quals passa el sistema. Els processos reactius que compleixen aquestes condicions són de tipus adiabàtic.

C.2 – Metodologia del càlculs *ab initio*

Tal i com s'acaba d'exposar, per tal de conèixer les propietats que defineixen un sistema microscòpic cal solucionar l'equació de Schrödinger del mateix. Aquest tipus de càlculs, també anomenats d'estructura electrònica, estan basats principalment en les lleis de la mecànica quàntica, més que en mecànica clàssica. Els estats quàntics, l'energia i altres propietats relacionades amb un sistema a escala atòmica s'obtenen resolent l'equació de Schrödinger, d'aquí

que s'hagi desenvolupat tot un conjunt de mètodes de càlcul emprats amb l'objectiu de solucionar-la. No obstant això, no es coneixen solucions exactes d'aquesta exceptuant el cas de l'àtom d'hidrogen i altres sistemes monoelectrònics que es caracteritzen per la seva elevada senzillesa, però no pel seu interès con a sistemes químics. El fet que només puguem resoldre de manera exacta sistemes amb un sol electró demostra que la part més delicada en la resolució de sistemes polielectrònics és aquella que tracta la manera en què el moviment d'un electró influencia el d'un altre; concepte que anomenem *correlació electrònica*. La correlació electrònica és la interacció entre els electrons en un sistema quàntic. El terme correlació es pren de l'estadística, i significa que dues funcions de distribució $f(x)$ i $g(y)$ no són independents entre sí, sinó que estan *correlacionades*, *degut a que en variar una en varia l'altra*. Per tant les solucions que ofereixen els mètodes emprats són aproximacions i estan limitades pel tractament que cadascun en fa de la correlació electrònica.

El terme *ab initio* prové del llatí i significa “des del principi”. S'anomenen així els càlculs computacionals que es sustenten directament en principis teòrics, com seria per exemple la resolució de l'equació de Schrödinger, sense incloure cap mena d'informació experimental. Les aproximacions aplicades són usualment de tipus matemàtic, tals com fer servir una funció simplificada o obtenir una solució aproximada d'una equació diferencial. Un dels mètodes aproximats més emprats és l'anomenat mètode Hartree-Fock (HF), en el qual s'aplica l'anomenada *aproximació de camp mitjà*, que té en compte l'efecte conjunt de tots els electrons sobre cada orbital.

El càlcul que s'efectua amb el mètode HF és de tipus variacional^a, fet que implica que les energies calculades són iguals o més grans a l'energia exacta del sistema, i degut a l'aproximació de camp mitjà el mètode HF dóna sempre

a El **mètode variacional** es basa en el Teorema d'Eckart, el qual estableix que el valor esperat de l'energia obtingut a partir d'una funció aproximada, Φ , que compleix amb les condicions de contorn del problema, és superior a l'energia exacta de l'estat fonamental, E_0 . Si Φ està normalitzada: $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_0$, on la igualtat només es compleix si Φ es la funció d'ona de l'estat fonamental, Ψ_0 .

energies més grans que l'energia exacta, tendint a un valor límit anomenat “límit Hartree-Fock” ja que el seu procediment no té en compte la interacció total entre tots els electrons del sistema. La segona aproximació del mètode HF és el tipus de funcions emprades per construir les combinacions lineals que descriuen els orbitals moleculars, les quals seran comentades més endavant.

La teoria de Hartree-Fock dóna un tractament inadequat de la correlació entre els moviments dels electrons dins d'un sistema molecular, especialment entre els electrons d'espins oposats. Aquesta teoria considera els moviments dels electrons com independents uns dels altres. Això condueix a una energia de repulsió electró-electró elevada i com a conseqüència també a una energia total alta. L'energia de correlació es se defineix com la diferència entre l'energia de Hartree-Fock i l'energia experimental.

La majoria dels càlculs *ab initio* comencen per un càlcul HF seguit de correccions posteriors per millorar la contribució de les interaccions entre els electrons. Alguns d'aquests mètodes, que inclouen més adequadament la correlació electrònica, estan basats en el tractament directe de la funció d'ona i són: la Teoria Pertorbacional de *Möller-Plesset* (MP n , on n és l'ordre de la correcció), el mètode generalitzat d'enllaç-valència (GVB), el *Multiconfiguration Self Consistent Field* (MCSCF), la *Configuration Interaction* (CI) o la teoria *Cupled Cluster* (CC). En conjunt, aquests mètodes s'anomenen càlculs correlacionats o *Post Hartree-Fock*, i solen donar valors més acurats de l'energia electrònica que el HF, el qual se sol emprar com a punt de partida o referència per aplicar després la correcció de la correlació. Un mètode *ab initio* alternatiu és la Teoria del Funcional de la Densitat (DFT), en el qual l'energia total s'expressa en termes de la densitat electrònica total en lloc de fer servir la funció d'ona. En aquest tipus de càlculs hi ha un Hamiltonià aproximat i una expressió aproximada de la densitat electrònica total. Un dels avantatges del DFT és que és molt més barat computacionalment parlant que qualssevol dels mètodes basats en la funció d'ona que inclouen correlació electrònica, però la seva validesa per alguns sistemes està qüestionada per una part de la comunitat científica.

L'aplicació dels diferents mètodes *ab initio* (HF, MP2, CC, DFT, ...) sobre l'equació de Schrödinger té com a objectiu trobar-ne la solució de la mateixa i caracteritzar el major nombre de configuracions nuclears del sistema. Aquest conjunt de solucions conformen geomètricament una superfície anomenada superfície d'energia potencial (SEP). Els punts estacionaris de la superfície d'energia potencial que són més rellevants i tenen una connexió directa amb estructures estables de les molècules són els mínims. Però el que ens interessa realment es poder definir un camí de reacció que connecti tots aquests mínims de manera que interpreti el procés reactiu dut a terme al laboratori. La connexió dels mínims localitzats a la SEP es fa a través dels punts de sella de primer ordre, els quals corresponen a veritables estats de transició entre dues geometries estables del sistema.

A continuació es descriuen detalladament les teories i mètodes aplicats per resoldre l'equació de Schrödinger independent del temps per a les estructures associades a les reaccions objectes d'estudi.

Teoria de Hartree-Fock

La Teoria de Hartree-Fock és un mètode aproximat per obtenir la funció d'ona electrònica i l'energia d'un sistema en el seu estat fonamental. És un mètode de camp autoconsistent ja que opera de manera iterativa en la resolució de l'Equació de Schrödinger a partir d'un Hamiltonià aproximat. El problema de la repulsió interelectrònica no fa possible resoldre l'equació de Schrödinger d'una forma exacta en sistemes polieletrònics, però sí trobar-ne una solució propera. Una de les formes emprades per fer-ho va ser la proposada per Hartree i Fock, i consisteix en considerar un camp electrònic mitjà que depèn de tots els electrons del sistema i calcular l'efecte que té aquest camp sobre cada electró. El sistema vindrà determinat per la funció d'ona que compleix l'equació de Schrödinger $\hat{H}\Psi=E\Psi$, i tenint en compte que Fock va indicar que una funció d'ona electrònica adequada per descriure un sistema microscòpic ha de complir el principi d'exclusió de Pauli, sabem que aquesta funció ha de ser antisimètrica respecte a l'intercanvi de coordenades dels electrons.

Degut a que el nostre Hamiltonià és no relativista no inclou l'efecte de l'espín electrònic, per tant necessitem incloure aquesta característica dins de les funcions que conformen la funció d'ona electrònica total. Partint d'aquestes premisses, la funció més senzilla compatible amb el principi de Pauli per a un sistema amb N electrons és un determinant d'Slater constituït per N spinorbitals, χ_i :

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_{N-1} \chi_N\rangle \quad (2.16)$$

On Ψ_0 és la funció d'ona electrònica de l'estat fonamental, que queda expressada com un únic determinant de Slater. No obstant, moltes vegades per descriure correctament un sistema necessitem més d'un determinant de Slater, per tant aquelles solucions que només consideren un sol determinant per definir la Ψ_{tot} donen una solució aproximada, que segons cada cas serà acceptable o no. Per a aquells sistemes on la funció d'ona es pugui representar adequadament mitjançant un sol determinant, l'equació de Schrödinger monodeterminantal serà una solució adequada, i és aquesta la que ens proporciona el mètode Hartree-Fock.

El mètode HF ens indica que els millors spinorbitals que conformen el determinant de Slater que farem servir com a funció d'ona són aquells que minimitzen l'energia electrònica del sistema, sent aquesta:

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \\
 &= \sum_a \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle \chi_a \chi_b | r_{ab}^{-1} | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | r_{ab}^{-1} | \chi_b \chi_a \rangle \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

on $\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A}$ és l'operador hamiltonià monoelèctric, sent Z_A el nombre atòmic dels nuclis al qual orbiten els electrons. El segon i tercer terme de l'expressió corresponen a l'energia bielectrònica, que consta de la integral de Coulomb (\hat{J}_{ab}) $\sum_{ab} \langle \chi_a \chi_b | r_{ab}^{-1} | \chi_a \chi_b \rangle$ i de la integral de bescanvi (\hat{K}_{ab})

$\sum_{ab} \langle \chi_a \chi_b | r_{ab}^{-1} | \chi_b \chi_a \rangle$. A més aquests orbitals han de ser ortonormals per complir les equacions de HF.

L'operador monoelèctric \hat{h} correspon a la suma de l'energia cinètica dels electrons més la interacció electró-nucli, la integral de Coulomb \hat{J}_{ab} representa la repulsió electró-electró, mentre que la integral de bescanvi \hat{K}_{ab} és l'energia associada a l'intercanvi entre dos electrons de dos spinorbitals diferents però amb el mateix estat d'espín. Així com l'energia cinètica d'un electró i la seva atracció o repulsió amb els nuclis i la resta d'electrons sí tenen un anàleg clàssic, la integral de bescanvi no té un equivalent en el món macroscòpic amb el qual relacionar-la, i apareix com a conseqüència de l'antisimetria de la funció d'ona emprada.

A partir de l'equació 2.17 i limitant-nos ara a tractar els sistemes de capa tancada (que són els que estan implicats en la primera part d'aquesta tesi), hem de tenir present que tots els termes on $a = b$ són 0 ja que és impossible que un electró interaccioni amb sí mateix. En quant a l'operador de Coulomb és evident que la interacció que a genera en b és la mateixa que la de b generada en a , quedant $\hat{J}_{ab} = \hat{J}_{ba}$. Per tant podem expressar l'operador de Coulomb de la següent manera:

$$\frac{1}{2} \sum_{ab} \hat{J}_{ab} = \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \hat{J}_{ab} \quad (2.18)$$

En el cas de l'operador de bescanvi tenim la mateixa situació, quedant també una expressió més adequada:

$$\frac{1}{2} \sum_{ab} \hat{K}_{ab} = \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \hat{K}_{ab} \quad (2.19)$$

Com que ens centrarem en la solució de sistemes de capa tancada, és a dir, sistemes amb un nombre parell d'electrons on tots els electrons α estan degudament aparellats amb el seu respectiu electró β , el determinant de Slater utilitzat per a la resolució de l'equació de Schrödinger pren la següent forma:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \bar{\chi}_1 \chi_2 \bar{\chi}_2 \dots \chi_a \bar{\chi}_a \dots \chi_{N/2} \bar{\chi}_{N/2}\rangle \quad (2.20)$$

En el cas simplificat d'un sistema amb dos electrons tindriem la següent notació on queda demostrat que el determinant de Slater compleix adequadament la condició d'antisimetria:

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle = |\chi_a(1) \bar{\chi}_a(2)\rangle &= \begin{vmatrix} \chi_a(1) & \bar{\chi}_a(1) \\ \chi_a(2) & \bar{\chi}_a(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_a(1) \bar{\chi}_a(2) - \bar{\chi}_a(1) \chi_a(2)) \end{aligned} \quad (2.21)$$

En aquestes dues expressions χ_a simbolitza l'electró α amb $m_s = 1/2$ localitzat a l'orbital a , i $\bar{\chi}_a$ simbolitza l'electró β amb $m_s = -1/2$ localitzat al mateix orbital a .

Tenint en compte aquesta distinció, les interaccions coulòmbiques podran ser entre electrons del mateix orbital, \hat{J}_{aa} , o bé entre electrons d'orbitals diferents, \hat{J}_{ab} . El nombre de repulsions entre electrons que comparteixen orbital serà igual al nombre total d'orbitals, mentre que el nombre de repulsions entre companys de diferents orbitals serà 4 vegades més gran ($\alpha\text{-}\alpha$, $\alpha\text{-}\beta$, $\beta\text{-}\alpha$, $\beta\text{-}\beta$), i expressarem l'equació 2.18 per a l'operador de Coulomb de la següent manera:

$$\frac{1}{2} \sum_{ab} \hat{J}_{ab} = \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \hat{J}_{ab} = \sum_{a=1}^{N/2} \hat{J}_{aa} + 4 \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b>a}^{N/2} \hat{J}_{ab} \quad (2.22)$$

sent N el nombre d'electrons i $N/2$ el nombre d'orbitals. En el cas de l'operador de bescanvi, sabent que aquest només actua sobre electrons del mateix espín, tenim que $\langle \chi_a | \chi_a \rangle = \langle \bar{\chi}_a | \bar{\chi}_a \rangle = 1$ i $\langle \chi_a | \bar{\chi}_a \rangle = \langle \bar{\chi}_a | \chi_a \rangle = 0$, per tant els casos on $a = b$ resulten 0 i en aquells on $b > a$ tenen un valor que és la meitat que per al cas de l'operador de Coulomb perquè el bescanvi d'electrons només es pot efectuar amb aquells que tinguin el mateix valor d'espín. D'aquesta manera l'equació 2.19 es pot escriure de forma anàloga a l'anterior:

$$\frac{1}{2} \sum_{ab} \widehat{K}_{ab} = \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \widehat{K}_{ab} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b>a}^{N/2} \widehat{K}_{ab} \quad (2.23)$$

Aquests canvis efectuats a les expressions dels diferents operadors que componen l'operador Hamiltonià electrònic, \widehat{H}_e , ens permeten construir un nou operador, \widehat{F} , anomenat “operador de Fock”:

$$\widehat{F} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \widehat{h}_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} \widehat{J}_{aa} + 4 \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b>a}^{N/2} \widehat{J}_{ab} + 2 \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b>a}^{N/2} \widehat{K}_{ab} \quad (2.24)$$

on el terme $2 \sum_{a=1}^{N/2} \widehat{h}_{aa}$ correspon a $\sum_{a=1}^N \langle \chi_a | \widehat{h}_a | \chi_a \rangle$ ja que, com que estem sota la condició de capa tancada, els electrons que es troben en el mateix spinorbital tenen la mateixa energia cinètica i la mateixa atracció cap al nucli. Tenint en compte que $\widehat{J}_{ab} = \widehat{J}_{ba}$, $\widehat{K}_{ab} = \widehat{K}_{ba}$ i que $\widehat{J}_{aa} = \widehat{K}_{aa}$, es pot expressar l'operador de Fock de forma més reduïda:

$$\widehat{F} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \widehat{h}_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b>a}^{N/2} 2 \widehat{J}_{ab} - \widehat{K}_{ab} \quad (2.25)$$

Un cop construït l'operador de Fock, és possible resoldre l'equació de Schrödinger i trobar els spinorbitals que minimitzen l'energia aplicant el principi variacional. Aquests spinorbitals han de ser necessàriament ortonormals per poder aplicar el desenvolupament que s'ha mostrat anteriorment. Fent ús del multiplicadors de Lagrange ens assegurem de l'ortonormalitat de les funcions trobades:

$$\widehat{F} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \widehat{h}_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b>a}^{N/2} 2 \widehat{J}_{ab} - \widehat{K}_{ab} - \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b>a}^{N/2} \lambda_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (2.26)$$

Aplicant l'expressió 2.26 a l'equació de Schrödinger i desenvolupant a partir

del principi variacional s'arriba a:

$$[h_a + \sum_a^{N/2} (2J_a - K_a)]\chi_a = \sum_b^{N/2} \lambda_{ab} \chi_a \quad (2.27)$$

On l'interior del claudàtor és l'operador de Fock, χ_a són els spinorbitals que formen la funció d'ona i λ_{ab} són les energies de cada orbital. De manera matricial i generalitzant l'expressió per a la funció d'ona total:

$$\hat{F}\Psi_0 = \Psi_0 \lambda \quad (2.28)$$

On Ψ_0 és la combinació de spinorbitals i λ és la matriu que conté els elements λ_{ab} . L'operador de Fock és un operador monoelectrònic, el que implica que els valors continguts a la matriu λ són els valors propis (energia de cada orbital), i el problema es pot tractar com si fos un problema de camp central on els orbitals χ_a tenen forma d'harmònics esfèrics^a. Per poder assumir que els valors continguts a λ són realment les energies de cada orbital necessitem diagonalitzar aquesta matriu a través d'una matriu unitària U :

$$\begin{aligned} F\Psi_0 U &= \Psi_0 U U^\dagger \lambda U \\ F\Psi_0 U &= \Psi_0 U \varepsilon \\ F\Psi_0' &= \Psi_0' \varepsilon \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\Psi_0' = \Psi_0 U$$

L'operador de Fock i la matriu U són funcions de Ψ_0 i no de Ψ_0' però està demostrat que \hat{F} no canvia després d'una transformació unitària [46]. Per tant els valors propis de la matriu diagonal ε són les energies dels orbitals. Amb

a Un **camp central** és un camp de forces conservatiu on l'energia potencial d'una partícula només dependrà de la distància a un punt fixe anomenat centre o **font del camp**.

els orbitals obtinguts es construeix de nou l'operador de Fock i es torna a operar, repetint el procediment fins que els orbitals d'entrada i sortida siguin els mateixos, que és quan s'arriba a l'autoconsistència. D'aquí que es digui que el mètode HF és un mètode de Camp Autoconsistent (en anglès, *Self Consistent Field* o SCF). El problema principal d'aquest mètode és que els orbitals tenen forma d'harmònics esfèrics, que no són expressions amb les que es treballi còmodament, i la resolució de l'equació de Fock es fa gairebé inviable.

La solució del problema dels orbitals de Fock va ser proposada simultàniament per dos científics: Clemens C. J. Roothan i George G. Hall, amb les que actualment coneixem com equacions de Roothan-Hall. En aquestes equacions el determinant de Slater $|\Psi_0\rangle$ no es tracta matemàticament com a tal durant la resolució, sinó que es treballa amb una funció d'ona expandida que és combinació lineal de funcions conegudes: els orbitals atòmics. Aquest tractament s'anomena LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). La teoria LCAO suposa que cada orbital molecular és expressat en termes d'una base formada pels orbitals atòmics, $\{\Phi_\mu\}$:

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} |\Phi_\mu\rangle \quad (2.30)$$

on $C_{\mu i}$ són els coeficients que volem optimitzar durant la resolució de l'equació i que donen la participació de l'orbital atòmic Φ_μ dins de l'orbital molecular χ_i . Si substituïm aquesta expressió a l'equació 2.29 arribem a:

$$\hat{F} \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} |\Phi_\mu\rangle = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} |\Phi_\mu\rangle \varepsilon_i \quad (2.31)$$

Durant la resolució de l'equació de Fock que inclou el tractament LCAO, expressió 2.31, es buscarà el valor dels coeficients que minimitzen l'energia i es trobaran nous orbitals Φ_μ' . Degut a que els termes \hat{J}_{ab} i \hat{K}_{ab} del hamiltonià monoelèctrònic depenen dels orbitals Φ_μ de tota la resta d'electrons, l'equació

esdevé un problema no lineal que s'ha de resoldre per un procediment iteratiu; per tant la manera de resoldre l'equació és estimar uns orbitals inicials i operar amb l'equació de Fock per a cadascun d'ells, obtenint un nou conjunt $\{\Phi_\mu'\}$ que es farà servir per construir de nou l'operador de Fock i tornar a operar, repetint el procediment fins que els orbitals d'entrada i sortida siguin els mateixos. En aquest moment haurem arribat a l'autoconsistència.

Com que s'ha de complir la condició d'ortonormalitat dels orbitals moleculars, multipliquem la darrera expressió per l'esquerra per $\langle \Phi_\nu(j) |$ obtenim l'expressió:

$$\sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \langle \Phi_\nu | \hat{F} | \Phi_\mu \rangle = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \langle \Phi_\nu | \Phi_\mu \rangle \varepsilon_i \quad (2.32)$$

on al terme $\langle \Phi_\nu | \hat{F} | \Phi_\mu \rangle$ l'anomenem Matriu de Fock i el formulem com $F_{\nu\mu}$, i al terme $\langle \Phi_\nu | \Phi_\mu \rangle$ se'l coneix com matriu o *integral de solapaments*, $S_{\nu\mu}$, que si la base és ortonormal valdrà 1. En notació matricial l'equació Roothan-Hall [47], és una equació secular, i quedaria expressada com:

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.33)$$

A l'expressió matricial 2.33 se la coneix com *Equació de Roothan-Hall*, si aquesta equació prenguéss la forma d'una pseudoequació de valors propis, ε seria una matriu diagonal que contindria els valors de les energies dels orbitals. El requisit necessari per arribar a aquesta situació és que la matriu de solapaments S sigui igual a la identitat, fet que implica que les funcions que la componen formin una base ortonormal. Matemàticament l'*Equació de Roothan-Hall* representa una diagonalització matricial on la suma dels valors propis obtinguts conforma l'energia electrònica total del sistema, sent els vectors propis els coeficients de la combinació lineal de les funcions de base. Per tant la resolució total de l'equació requereix l'ortogonalització de les funcions de base mitjançant: $F' C' = C' \varepsilon$. Les energies dels orbitals són els valors propis de la matriu de Fock transformada: $F' = S^{1/2} F S^{-1/2}$ [46].

La funció d'ona quedarà constituïda per una combinació lineal d'orbitals atòmics Φ_μ o funcions de base que són combinacions lineals d'orbitals tipus Slater (STO), o d'orbitals tipus Gaussià (GTO). Degut a aquesta aproximació la majoria de càlculs HF produeixen una energia major al límit Hartree-Fock. Els orbitals STO estan descrits per una funció dependent de coordenades esfèriques que contenen el terme e^{-ar} :

$$\Phi_1(\alpha, n, l, m; \theta, \Phi) = N r^{n-1} e^{-ar} Y_{l,m}(\theta, \Phi) \quad (2.34)$$

on r , θ i Φ són coordenades esfèriques i $Y_{l,m}$ és la part relacionada amb el moment angular (una funció que descriu la forma de l'orbital). Els termes n , l i m són els nombres quàntics principal, de moment angular y magnètic, respectivament. Encara que aquests orbitals descriuen bastant bé el comportament dels electrons al voltant del nucli, són difícils de tractar i fallen en el tractament dels electrons que conformen un enllaç entre dos àtoms.

L'alternativa utilitzada són els orbitals GTO, que són funcions de base que contenen una exponencial de tipus e^{-ax^2} , en comptes de e^{-ar} . A més les coordenades emprades en aquest cas són cartesianes, que són més fàcils d'integrar. Un Gaussià cartesià centrat en un àtom pot representar-se com:

$$G_{i,j,k} = N x_a^i y_a^j z_a^k e^{-\alpha r_a^2} \quad (2.35)$$

on i , j i k són integrals no negatives, α és un exponent orbital, x_a , y_a i z_a són coordenades cartesianes amb origen en a i N és la constant de normalització Gaussiana.

A la pràctica, la base utilitzada per tal de descriure la funció d'ona té molt a veure amb la fiabilitat dels càlculs. Una base prou gran, generalment, pot minimitzar l'error d'un càlcul Hartree-Fock en l'energia total de l'estat que representa i deixar-lo per sota de l'1%. No obstant és cert que aquest 1% restant inclou energia de correlació necessària per resoldre adequadament molts problemes de naturalesa química.

Dintre de mètode Hartree-Fock la funció d'ona antisimètrica que descriu els electrons del sistema s'aproxima per un sol determinant de Slater. No obstant, les funcions d'ona exactes no solen poder ser representades com a determinants únics ja que la descripció monodeterminantal no té en compte la correlació dels electrons d'espín oposat, el que porta a una energia electrònica superior a la solució exacta de l'equació de Schrödinger no-relativista dintre de l'aproximació de Born-Oppenheimer. Així doncs el límit Hartree-Fock (la menor energia que es pot obtenir amb aquest mètode) està sempre per damunt d'aquesta energia exacta. Löwdin va anomenar *energia de correlació* a aquest diferència entre l'energia límit HF i l'energia exacta del sistema. L'energia més baixa i més exacta es trobaria en superar l'aproximació de Born-Oppenheimer i a més incloure correccions relativistes.

En realitat una part de la correlació electrònica sí es considera dintre del mètode Hartree-Fock: l'intercanvi electrònic, que descriu la correlació entre electrons amb el mateix espí. Aquest concepte, que evita que dos electrons amb espins paral·lels es trobin a la mateixa regió de l'espai, rep el nom de correlació de Fermi o forat de Fermi. Per tant, el problema principal que presenta el mètode Hartree-Fock és l'absència d'una part de correlació electrònica a l'hora de calcular l'energia, que es pot incloure posteriorment en forma de correcció. Aquesta correcció de l'energia total pot ser negligible en alguns casos, però en ocasions la seva manca pot ocasionar greus errors en la determinació de l'energia del sistema. Encara que el mètode HF és un bon mètode de partida, s'han desenvolupat tota una sèrie de mètodes anomenats "*Post Hartree-Fock*" que van enfocats principalment en resoldre el problema que aquest presenta en quant a la correlació, així com també a la millora en la descripció dels orbitals moleculars. Els resultats obtinguts amb els mètodes Post Hartree-Fock presenten una major qualitat ja que s'apropen més als valors mesurats experimentalment representant millor la realitat dels sistemes estudiats. A continuació es descriu la Teoria de Pertorbacions de Møller-Plesset de segon ordre, que és el mètode que s'ha emprat per realitzar els càlculs *ab initio* corresponents a l'estudi computacional de la primera part de la tesi.

Teoria de Pertorbacions de Møller-Plesset

La Teoria de Pertorbacions de Møller-Plesset, MPn, millora el mètode de Hartree-Fock afegint efectes de correlació electrònica a través de la teoria de pertorbació de Rayleigh-Schrödinger (RS-PT), generalment fins al segon (MP2) [48,49], tercer (MP3) o quart ordre (MP4). En alguns casos es pot fins i tot calcular fins a un cinquè ordre (MP5) però el cost computacional sol ser molt elevat. La Teoria de Møller-Plesset no és un mètode variacional, per això l'energia calculada podria ser en alguns casos menor que l'energia real de l'estat fonamental, però en canvi sí que és un mètode autoconsistent a cada nivell, igual que el HF. La idea principal del mètode es va publicar ja al 1934 per Christian Møller i Milton S. Plesset [50], i al llarg dels anys s'ha anat polint i millorant el tractament matemàtic en què es basa la teoria, tal i com es pot consultar en qualsevol bon llibre de mecànica quàntica.

La teoria de pertorbacions de MP és un cas especial dintre de la teoria de pertorbacions de RS, en la qual es considera un Hamiltonià d'un sistema de referència no pertorbat, \hat{H}_0 , que té funcions i valors propis coneguts, i un petit terme addicional d'energia potencial (normalment extern) que representa una pertorbació per a aquest sistema de referència, \hat{V} , com es mostra a l'equació 2.36:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.36)$$

on \hat{H} representa el Hamiltonià total del nostre sistema d'interès. S'assumeix que la pertorbació és relativament petita en comparació amb la part del sistema que podem resoldre de manera exacta i, a més, en la nostra anàlisi també assumirem que els valors propis d'aquesta part del problema que sí podem resoldre són no degenerats.

En aquest context l'equació de Schrödinger per a l'estat pertorbat Ψ_n és la següent:

$$\hat{H} \Psi_n = (\hat{H}_0 + \hat{V}) \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2.37)$$

on n pren els valors $n = 1, 2, 3, \dots$, representant els diferents estats pertorbats discrets. D'aquesta equació en coneixem les funcions i els valors propis de \widehat{H}_0 :

$$\widehat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (2.38)$$

on, si \widehat{V} és suficientment petit, esperem que Ψ_n i E_n siguin molt propers a $\Psi_n^{(0)}$ i $E_n^{(0)}$, respectivament. El que busquem és un procediment amb el qual puguem millorar sistemàticament les funcions i valors propis de \widehat{H}_0 de manera que aquests s'apropin cada vegada més a les funcions i valors propis de del Hamiltonià total. Aquest resultat es pot obtenir introduint un paràmetre λ real i adimensional, que controla la pertorbació i pot prendre valors entre 0 i 1 segons el grau d'afectació de la mateixa dins el sistema. El Hamiltonià del nostre sistema esdevé:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V} \quad (2.39a)$$

i en conseqüència l'equació de Schrödinger pren la forma:

$$\widehat{H} \Psi_n = (\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V}) \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2.39b)$$

En la teoria MP la funció d'ona d'ordre zero és una funció pròpia exacta de l'operador de Fock, el qual serveix com a operador impertorbable, i la pertorbació és el potencial de correlació. A la RS-PT quan λ pren valors majors de 0 la pertorbació és inclosa a l'energia i a la funció d'ona, que passen a ser una energia i funció d'ona pertorbades. En aquest cas ambdues s'expressen com a una suma infinita de contribucions de complexitat creixent mitjançant sumatoris de potències de λ :

$$\Psi_n = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^n \lambda^i \Psi_n^{(i)} \quad (2.40a)$$

$$E_n = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^n \lambda^i E_n^{(i)} \quad (2.40b)$$

Aquestes expressions no són més que expansions de Ψ_n i E_n en sèries de Taylor en potències de λ :

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \lambda^3 \Psi_n^{(3)} + \dots \quad (2.41a)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \quad (2.41b)$$

on, si \widehat{H}_0 és escollit correctament, \widehat{V} és petit i l'expansió de la pertorbació convergeix ràpidament. Anomenem $E_n^{(i)}$ a l'energia d'ordre “i”; si substituïm les darreres expressions a l'equació de Schrödinger independent del temps tenim que l'equació de valors propis per a $n \rightarrow \infty$ es converteix en:

$$(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V}) \cdot \left(\sum_{i=0}^n \lambda^i \Psi_n^{(i)} \right) = \left(\sum_{i=0}^n \lambda^i E_n^{(i)} \right) \cdot \left(\sum_{i=0}^n \lambda^i \Psi_n^{(i)} \right) \quad (2.42)$$

Els sumatoris es poden truncar en la potència de λ desitjada, λ^k , donant així una equació de la pertorbació d'ordre k ($k = 0, 1, 2 \dots n$). En un sistema amb $\lambda = 1$, tindrem el següent conjunt d'equacions per a diferents valors de k :

$$\widehat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad k=0 \quad (2.43a)$$

$$\widehat{H}_0 \Psi_n^{(1)} + \widehat{V} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} \quad k=1 \quad (2.43b)$$

$$\widehat{H}_0 \Psi_n^{(2)} + \widehat{V} \Psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} \quad k=2 \quad (2.43c)$$

$$\widehat{H}_0 \Psi_n^{(3)} + \widehat{V} \Psi_n^{(2)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(3)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(2)} + E_n^{(2)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(3)} \Psi_n^{(0)} \quad k=3 \quad (2.43d)$$

i així fins a l'ordre k desitjat. Les expressions a les que s'arriba amb la Teoria de Pertorbacions no són exactes, ja que l'energia exacta pot ser obtinguda només si el paràmetre λ de l'expansió és molt petit. Per efectuar les integrals corresponents es multiplica per l'esquerra per $\Psi_n^{(0)*}$, i tenint en compte que les funcions que hi participen són ortonormals, $\langle \Psi_n^{(i)} | \Psi_n^{(i)} \rangle = 1$ i $\langle \Psi_n^{(i)} | \Psi_n^{(j)} \rangle = 0$, obtenim les següents expressions per a l'energia de diferents ordres k :

$$E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_0 | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad k = 0 \quad (2.44a)$$

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad k = 1 \quad (2.44b)$$

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{V} | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad k = 2 \quad (2.44c)$$

$$E_n^{(3)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{V} | \Psi_n^{(2)} \rangle \quad k = 3 \quad (2.44d)$$

La Teoria de Pertorbacions MP2, que ha estat l'emprada per alguns dels càlculs realitzats en aquesta tesi, es trunca en el terme de λ^2 , corresponent a $k = 2$, i per tant la correcció en l'energia és de segon ordre. En aquest cas l'energia total del sistema és la suma següent:

$$E_{MP2} = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_0 | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{V} | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (2.45)$$

Com que volem obtenir una expansió de la pertorbació per a l'energia de correlació, en la Teoria MP es considera que \widehat{H}_0 és el Hamiltonià Hartree-Fock, un sumatori dels operadors de Fock monoelectrònics:

$$\widehat{H}_0 = \sum_i \hat{f}(i) \quad (2.46)$$

Per conèixer l'energia d'ordre dos necessitem conèixer prèviament les energies d'ordre zero i u, per després sumar-les totes. L'energia d'ordre zero és el primer

terme del sumatori 2.45, on $k = 0$ i $\lambda = 0$, per tant aquesta és simplement l'equació de Schrödinger per al sistema no pertorbat: $\widehat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$ i l'energia del primer terme és l'energia Hartree-Fock, E_{HF} . El següent pas és conèixer l'energia d'ordre u, a partir de l'equació 2.44b. Aquesta és simplement el valor esperat del Hamiltonià de la pertorbació mentre el sistema està a l'estat no pertorbat. La interpretació de la correcció de primer ordre de l'energia seria considerar que la pertorbació és aplicada però mantenim el sistema en l'estat quàntic $|\Psi_n^{(0)}\rangle$, que és un estat quàntic vàlid encara que ja no és un estat propi de l'energia, i per tant la pertorbació provoca que l'energia mitjana d'aquest estat s'incrementi en $\langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle$.

Per obtenir la correcció de primer ordre de l'energia de l'estat propi necessitem l'expressió anterior $\widehat{H}_0 \Psi_n^{(1)} + \widehat{V} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}$ d'on, reordenant termes i tenint en compte l'equació 2.44b, obtenim:

$$(E_n^{(0)} - \widehat{H}_0) |\Psi_n^{(1)}\rangle = (\widehat{V} - E_n^{(1)}) |\Psi_n^{(0)}\rangle = (V - \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle) |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.47)$$

Una de les maneres de resoldre aquesta equació és expandint $|\Psi_n^{(1)}\rangle$ com $|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m a_m^{(1)} |\Psi_m^{(0)}\rangle$, on $|\Psi_m^{(0)}\rangle$ són funcions pròpies de \widehat{H}_0 . Com que aquestes funcions pròpies són ortonormals, si multipliquem l'expressió $|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m a_m^{(1)} |\Psi_m^{(0)}\rangle$ per l'esquerra per $\langle \Psi_m^{(0)} |$ obtenim $\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = a_m^{(1)}$. A més, com que aquestes funcions són ortogonals entre sí, tenim que $\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = 0$, i per tant $a_m^{(1)} = 0$. Per tant el “ket” $|\Psi_n^{(1)}\rangle$ es pot expressar com:

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\Psi_m^{(0)}\rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (2.48)$$

on m són els possibles estats excitats. Amb aquestes consideracions, tenint en compte que les funcions d'ona d'ordre zero són ortogonals, si multipliquem l'equació 2.47 per l'esquerra per $\langle \Psi_m^{(0)} |$ obtenim la següent expressió:

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.49)$$

on $m \neq n$, segons l'equació 2.48. Reordenant termes i multiplicant per la dreta a banda i banda per $|\Psi_m^{(0)}\rangle$ obtenim la correcció de primer ordre a l'energia:

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \quad (2.50)$$

La correcció de primer ordre en l'energia de la n -èsima funció pròpia té una contribució de l'energia de cadascun dels estats propis on $m \neq n$. Però el Teorema de Brillouin [46] [51] [52] diu que “*les monoexcitacions no interaccionen directament amb la configuració de l'estat fonamental*”, sent les integrals del tipus $\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle = 0$ iguals a zero, ja que $\Psi_m^{(0)}$ són les funcions pròpies de \hat{H}_0 que conformen el determinant de referència Hartree-Fock, i $\Psi_n^{(0)}$ són les funcions amb les que construïm els determinant de les monoexcitacions. Per tant l'energia de les excitacions on un sol electró es mou d'un orbital n a un m és 0, sent el resultat de l'energia de primer ordre necessàriament zero. D'aquí que la suma $E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ resulta ser novament l'energia de Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} E_n^{(0)} + E_n^{(1)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle = \\ &\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_n^{(0)} \rangle = E_{HF} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Amb aquest resultat deduïm que només les dobles excitacions són les que contribueixen a l'energia MP2 ($E_{(MP2)}$). Fent servir l'expansió 2.48 a l'expressió 2.44c per a l'energia de segon ordre, trobem la següent expressió per a l'energia d'ordre dos:

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (2.52)$$

i utilitzant l'equació 2.49, finalment s'obté $E_n^{(2)}$ de la següent manera:

$$\begin{aligned}
 E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \\
 &= \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.53)
 \end{aligned}$$

que és l'expressió desitjada per a l'energia de segon ordre [53]. Amb l'energia de correlació de segon ordre, l'energia electrònica total ve donada per l'energia Hartree-Fock més la correcció de segon ordre del mètode Møller-Pleset $E = E_{HF} + E_{MP2}$.

Per obtenir les correccions d'ordres superiors es procedeix de manera similar, expandint, segons l'expressió $|\Psi_n^{(k-1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\Psi_m^{(0)}\rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(k-1)} \rangle$ la funció d'ona d'ordre inferior, multiplicant per $\langle \Psi_m^{(0)} |$ l'equació 2.43 corresponent a $k-1$, i combinant l'expressió resultant de $E_n^{(k)}$ amb la 2.49 per a substituir l'expressió de $\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(k-1)} \rangle$ per $\frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(k-2)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}$. Per al cas de $k=3$ tindrem l'expressió següent per a la correcció de tercer ordre,

$$\begin{aligned}
 E_n^{(2)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = \\
 &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \\
 &\quad - E_n^{(1)} \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.54)
 \end{aligned}$$

que finalment quedarà expressada com:

$$E_n^{(3)} = \sum_{l \neq m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_l^{(0)} \rangle \langle \Psi_l^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} - E_n^{(1)} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \quad (2.55)$$

L'expressió 2.55 és la correcció d'ordre $k=3$ per a l'energia de correlació electrònica segons el mètode Møller-Pleset. El procediment es pot repetir successivament per generar les correccions d'ordres superiors, observant que el cost computacional augmenta significativament en incrementar el valor de k . A la present tesi els càlculs computacionals d'estructura electrònica s'han realitzat a nivell MP2, amb $k=2$. Per tant, amb aquests resultats es pot observar que la teoria MP2 afegeix part de la correlació electrònica que no es troba inclosa en el mètode Hartree-Fock, el que implica que aquest mètode sigui més costós computacionalment. Per aquest motiu no es caracteritza de forma completa la SEP dels processos dels sistemes estudiats a la present tesi, sinó que s'exploren aquelles zones de major interès químic, caracteritzant principalment els punts estacionaris implicats a les reaccions tractades així com la connectivitat entre ells al llarg de l'evolució de la reacció.

C.3 – Superfícies d'Energia Potencial

Actualment, el coneixement de la reactivitat química en referència a mecanismes i camins de reacció es fonamenta en càlculs mecano-quàntics, en concret la construcció de superfícies d'energia potencial representa un repte en els estudis teòrics de les reaccions. Amb l'objectiu de descriure l'espai complet de configuracions d'un sistema es poden arribar a realitzar càlculs *ab initio* per a més de 12000 geometries, raó per la qual la construcció de les superfícies de potencial no es presenta com un problema trivial. Per a sistemes reactius de

mida petita (tres o quatre àtoms) la construcció de la SEP és un procés relativament desenvolupat, però l'esforç computacional (mètode de càlcul + conjunt de base + nombre de punts) és molt gran i llarg, motiu pel qual aquesta metodologia és inviable avui dia per a sistemes grans.

La reacció química es pot descriure com la reordenació pas a pas dels àtoms del sistema mitjançant una trajectòria contínua del moviment dels mateixos sobre l'espai de configuracions moleculars. Sota l'acceptació de l'aproximació de Born-Oppenheimer i l'aproximació adiabàtica se soluciona l'equació electrònica de Schrödinger mitjançant els càlculs *ab initio* per a suficients configuracions del sistema tractat com per a poder construir amb aquestes una *hipersuperfície d'energia potencial* sobre la qual es mouen els nuclis, tenint en compte que el núvol electrònic pot reajustar instantàniament la seva posició al desplaçament nuclear, de manera que a cada estat quàntic del núvol electrònic li pertany una hipersuperfície d'energia potencial diferent. Aquesta hipersuperfície de potencial, que satisfà alhora ambdues aproximacions, descriu com canvia l'energia d'un sistema molecular amb petites variacions en la seva estructura i és la base fonamental sobre la que es desenvolupen les teories dels camins de reacció i també de les dinàmiques de reacció. Aquestes dues aproximacions es poden aplicar també en col·lisions moleculars que van de l'orde de 10^{-2} fins a uns pocs electronvolts, com és el cas dels nostres experiments.

La *hipersuperfície d'energia potencial* sorgeix doncs de forma natural quan es resol l'equació de Schrödinger independent del temps dins de l'aproximació de Born-Oppenheimer. En el cas simple d'un sistema amb dos nuclis ($N=2$), el potencial és funció només de la distància internuclear, i la representació de $V(R)$ es pot realitzar en un diagrama de dos dimensions, donant un perfil que correspon a la variació de V en funció de l'increment de R . Però l'energia potencial $V(R)$ de sistemes poliatòmics ($N>2$) depèn, en principi, de $3N$ coordenades cartesianes corresponent als N nuclis. I com que l'energia total resta invariant respecte una translació o rotació global, a la pràctica podem considerar que $V(R)$ depèn de $3N-6$ coordenades, però tot i fent aquesta simplificació la construcció de la SEP continua sent problemàtica per a sistemes amb un nombre d'àtoms considerable.

Les hipersuperfícies de potencial en sistemes poliatòmics tenen un comportament molt més complicat degut a la quantitat de variables (distàncies internuclears, angles i angles diedres) que caracteritzen les posicions relatives dels nuclis i de les quals depenen aquestes funcions que, geomètricament, representen una hipersuperfície que, a més, com que depenen de $3N-6$ variables, necessiten un espai de $3N-5$ dimensions per poder ser representades en la seva totalitat sense fixar cap variable [45]. Una funció amb 3 o més variables no pot representar-se gràficament en un espai de $3N-5$ dimensions per a sistemes amb $N>2$, sinó que estem limitats a realitzar diagrames en 3 dimensions, on en general es representa l'energia potencial $V(R)$ en la coordenada z en front a dues variables del sistema que es representen en els eixos x i y , mentre es manté la resta de les variables fixes. I d'aquesta manera es treballa amb superfícies semblants a la representada en el diagrama de la Figura 7:

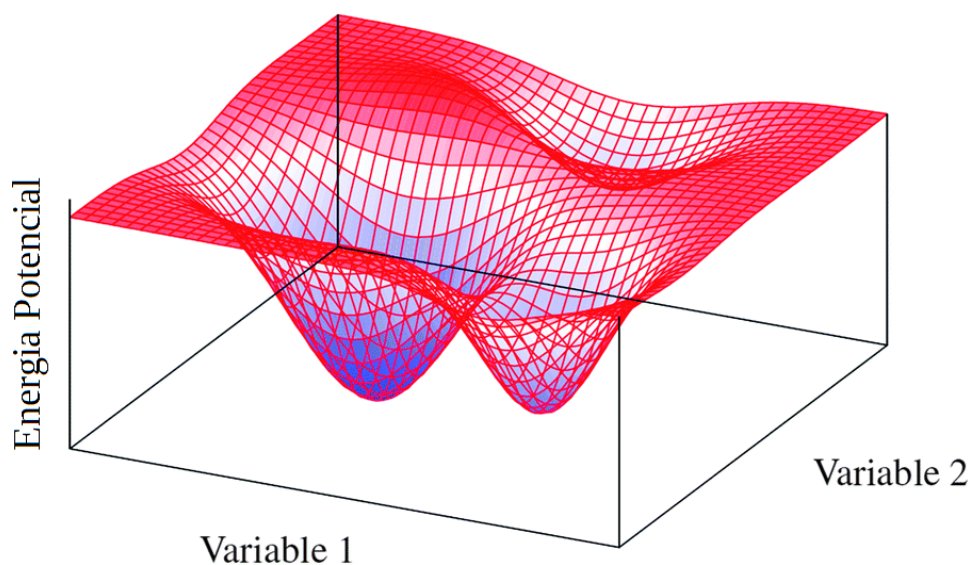


Figura 7: Diagrama representatiu d'una superfície d'energia potencial en tres dimensions.

D'acord amb l'aproximació Born-Oppenheimer i l'aproximació adiabàtica, es pot suposar que a cada instant els electrons veuen als nuclis immòbils, i quan aquests es mouen els electrons segueixen el seu moviment adiabàticament

sense que es produeixin transicions d'un estat electrònic a un altre. Encara que el tractament de l'aproximació Born-Oppenheimer no ha d'estar basat necessàriament en processos adiabàtics, en el nostre cas les dues consideracions seran aplicades a la vegada. En els casos on els termes diagonals d'acoblament siguin negligibles s'arriba a un conjunt d'equacions de Schrödinger nuclears desacoblades, cadascuna per a un estat electrònic diferent, ja que el moviment nuclear té lloc sense canvis en l'estat quàntic del núvol electrònic [45]. Quan l'acoblament entre diferents estats electrònics no es pot negligir estarem davant d'un procés no-adiabàtic, com per exemple quan hi ha un gran apropament o intersecció entre diferents corbes adiabàtiques permetent el pas d'una a l'altra, quan el moviment nuclear provoca una variació ràpida de la funció d'ona electrònica o quan els nuclis es mouen a gran velocitat.

Per conèixer la reactivitat completa d'un sistema de manera teòrica caldria realitzar un estudi de la dinàmica de la reacció, el que pressuposa conèixer la solució de l'equació de Schrödinger electrònica independent del temps (2.12a) per a cadascuna de les configuracions possibles que pot prendre el nostre sistema i construir la hipersuperfície d'energia potencial corresponent al procés estudiat de forma total. Aquest coneixement sol ser costós i llarg, motiu pel qual es solen caracteritzar només les zones de la superfície que presenten un major interès i que ens aporten una informació interpretable des del punt de vista químic. En aquest sentit, els càlculs es solen centrar en la localització dels punts més rellevants de la de la superfície d'energia potencial: els punts estacionaris, caracteritzats per ser aquells que poden formar part d'un camí de reacció si estan connectats a través d'una coordenada de reacció. Aquests camins de reacció representen trajectòries que segueixen els nuclis del sistema mentre es mouen sobre la hipersuperfície, són representacions gràfiques gràcies a les quals podem analitzar els canvis energètics que ocorren durant el transcurs d'una reacció química.

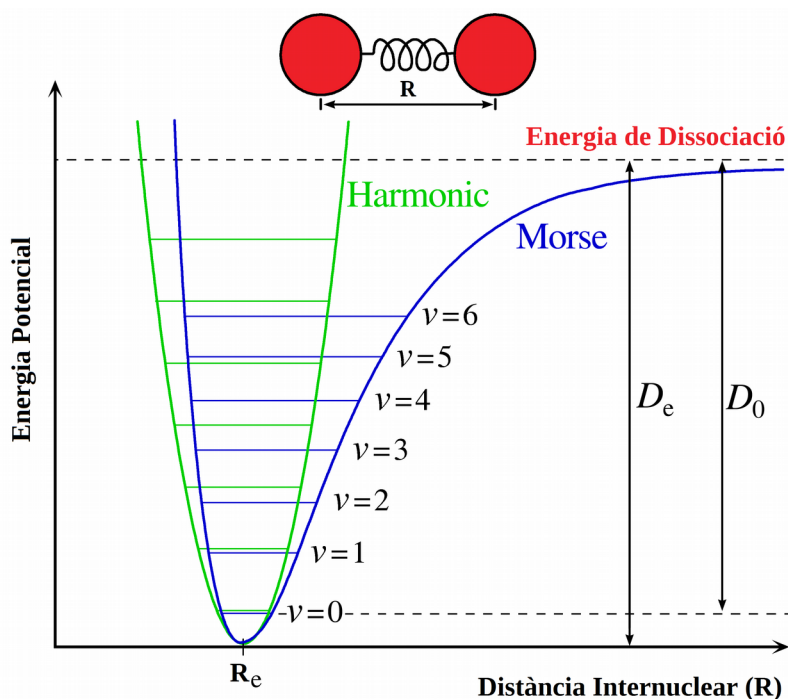


Figura 8: Energia potencial d'una molècula diatòmica en front a la distància internuclear.

En el cas de sistemes diatòmics, donat que l'energia potencial depèn únicament d'una sola variable, que és la longitud d'enllaç, en la representació de $V(R)$ parlarem realment d'una corba d'energia potencial, com per exemple succeeix en el *Potencial Morse*, representat per la corba blava de la Figura 8.

En sistemes poliatòmics, les corbes d'energia potencial es converteixen en superfícies o hipersuperfícies d'energia potencial on cadascuna de les $3N-6$ coordenades internes contribueix en una dimensió a aquesta hipersuperfície. Òbviament, les hipersuperfícies es fan difícilment visualitzables conforme N augmenta. Per això a la pràctica és habitual treballar amb superfícies d'energia potencial en 3 dimensions, com és la de la Figura 7, o bé amb talls transversals de dites superfícies, que s'anomenen corbes d'isoenergia, representades seleccionant les dues variables més apropiades de les que depèn l'energia, tal i com es mostra per exemple a la Figura 9.

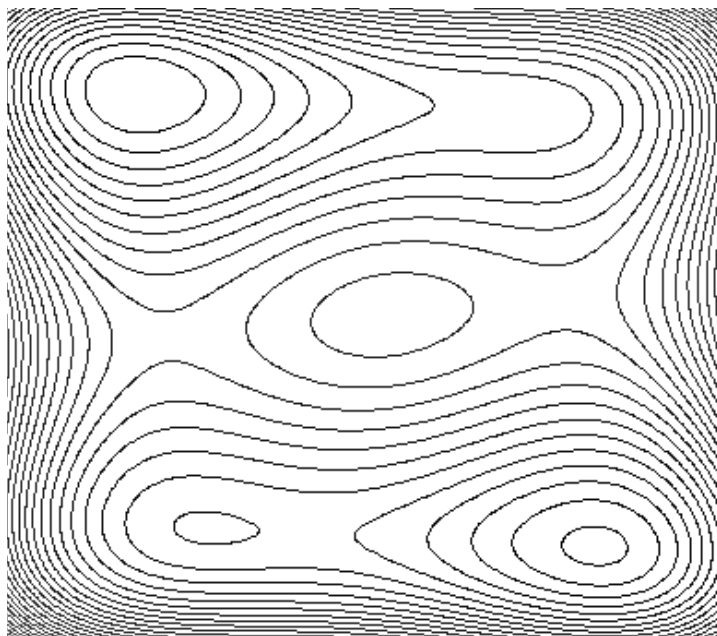


Figura 9: Tall transversal de la superfície Wolfe-Quapp, on l'energia potencial s'ha representat seleccionant les dues variables més apropiades, mentre la resta han quedat fixades. Les corbes o línies d'equipotencial són semblants a les corbes de nivell dels mapes, ja que cadascuna d'elles representa un valor diferent de l'energia potencial.

A la pràctica es sol reduir el gran problema de representar tota una superfície sencera a caracteritzar únicament el perfil energètic de la reacció, el qual no només té en compte el canvi en la geometria dels àtoms durant el procés de reacció, sinó també l'energia potencial associada a aquests moviments atòmics. En un perfil típic d'una reacció elemental es reconeixen dos punts mínims (configuracions de mínima energia o molècules estables) i un màxim (configuració estacionària inestable també anomenada estat de transició). Els valors de les energies de reactius respecte productes en un perfil de reacció es poden estimar també a partir de dades experimentals termodinàmiques, però aquestes no proporcionen tots els detalls de la corba de potencial i l'alternativa és calcular-los mitjançant els mètodes d'estructura electrònica. Al laboratori sabem de quines espècies partim (coneixem els reactius i les condicions experimentals inicials) i sabem a quines espècies arribem (detectem certs productes finals). I en el millor dels casos podem detectar també alguns dels

intermedis formats. Però no sabem, a priori, què ha passat durant la transformació de reactius a productes, ni l'energia de les configuracions transitades pel sistema en el transcurs de la reacció. La confecció dels perfils energètics té per tant una clara aportació a la vessant experimental.

El perfil energètic com a representació de la reacció química va sorgir molt abans que la teoria quàntica i modela el procés a través d'una trajectòria on les posicions i velocitats dels àtoms estan ben definides a cada instant de la reacció, fet que està en clara contradicció amb el principi d'incertesa de Heisenberg. No obstant, dins de l'aproximació de Born-Oppenheimer aquesta imatge clàssica constitueix una molt bona eina per al tractament de reaccions on no hi ha transferència d'àtoms lleugers ni canvis d'estats electrònics. El càlcul d'un perfil energètic de reacció és un procediment estàndard en química computacional i els programes d'estructura electrònica ho han implementat sota el nom de càlcul de la coordenada intrínseca de reacció (IRC), que serà explicat amb detall més endavant.

En el curs d'un procés de col·lisió entre dues molècules A i B, tots els constituents del sistema estaran durant un cert temps molt junts en una regió inestable de mida molecular (uns pocs angstroms), i que correspon a un màxim d'energia en el perfil de reacció. Aquesta disposició dels àtoms s'anomena complex de col·lisió o estat de transició, i passat un temps aquest decau per donar els productes de la reacció: $A + B \rightarrow [AB] \rightarrow C + D$. Si el temps de vida del complex [AB] és gran ($\tau > 10^{-12}$, 10^{-11} ...) pot tenir lloc un intercanvi energètic entre els diferents graus de llibertat interns de la supermolècula, i l'evolució del complex dependrà de la distribució estadística de l'energia al llarg dels mateixos [54,55,56]. Com més graus de llibertat tingui el complex format més llarg serà el seu temps de vida podent repartir l'energia sobre més variables internes. En els processos directes la reacció té lloc a través d'un complex de temps de vida curta ($\tau < 10^{-12}$) i el pas de reactius a productes és immediat [45].

Punts estacionaris

Amb els càlculs computacionals d'estructura electrònica descrits a l'apartat C.2 podem solucionar l'equació de Schrödinger per conèixer l'energia potencial en funció de les posicions dels àtoms. Per extreure informació vàlida de les estructures caracteritzades amb els càlculs *ab initio* necessitem saber les posicions dels àtoms en relació amb el seu entorn, mitjançant una descripció local de la hipersuperfície d'energia potencial, tot associant certs punts d'aquesta amb estructures estables de les espècies d'interès experimental. En el cas de sistemes poliatòmics l'anàlisi de la superfície d'energia potencial es simplifica considerablement quan es contempla la superfície global com una successió de formes locals. En aquest sentit podem desenvolupar la funció V (l'energia potencial) en funció de les coordenades (S) en sèrie de Taylor a les proximitats d'un punt S_0 , al voltant del qual desitgem estudiar la nostra superfície de potencial (equació 2.56). Prendrem a com a origen del desenvolupament una configuració nuclear de referència definida pel vector S_0 :

$$V(S) = V_0 + g_0 S + \frac{1}{2} S^T H_0 S + \dots \quad (2.56)$$

on $V_0 = V(S_0)$, g_0 és el gradient de l'energia potencial en $S = S_0$ i H_0 és la matriu de segones derivades de l'energia potencial, també anomenada matriu de constants de força per a $S = S_0$ (el superíndex T significa matriu transposada).

De tots els punts que constitueixen una SEP existeixen alguns especialment interessants, on el gradient de V s'anul·la, que reben el nom de *punts estacionaris*. Les característiques d'aquests punts són les següents:

- corresponen a estructures moleculars estables
- la força sobre els nuclis en aquests punts és nul·la
- la seva posició és independent del sistema de referència escollit per a localitzar-los

Tot i que tots ells es caracteritzen per tenir un valor del gradient de V igual a zero, hi ha diferents tipus de punts estacionaris sobre la SEP, que correspondran a diferents configuracions del sistema i ens donaran informacions complementàries respecte el procés estudiat.

Si reescrivim en sèrie de Taylor l'equació 2.56 prenent com origen del desenvolupament un punt estacionari P on $g_0 = 0$, obtenim:

$$E(S) = E_P + \frac{1}{2} S^T H_P S \quad (2.57)$$

on S representa els desplaçaments des del punt estacionari. Formalment el que hem fet és una translació del sistema de referència del punt inicial S_0 al punt P . Les variacions de l'energia al voltant d'aquest punt depenen només de la matriu de segones derivades de l'energia (o Matriu Hessiana), H_P . L'anàlisi de la matriu de constants de força es simplifica si prèviament realitzem una rotació del sistema de coordenades S a coordenades S' amb l'objectiu d'escollir una orientació per a la qual la matriu de constants de força sigui diagonal, de manera que l'expressió 2.57 prenrà una forma més simple:

$$V(S') = V_0 + \frac{1}{2} S'^T h_0 S' \quad (2.58)$$

sent h_0 la matriu Hessiana diagonalitzada. Si prenem v_i com les components del vector S' i h_{ii} els elements diagonals de la matriu h_0 , podem considerar la següent expressió per a la variació de l'energia al voltant d'un punt:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^K v_i^2 h_{ii} \quad (2.59)$$

En el nou sistema de coordenades el signe de ΔE depèn només del signe dels valor propis de la matriu h_0 .

Fent servir el desenvolupament sintetitzat per l'expressió 2.59, és possible

analitzar la hipersuperfície de manera simple. Per afirmar que les estructures caracteritzades corresponen a geometries totalment estables de reactius, productes o intermedis haurem de comprovar que es tracta de punts estacionaris de la hipersuperfície^a que siguin de tipus còncau, identificant-se com mínims de la SEP. Quan es compleixen aquestes condicions tots els valors propis de la matriu diagonal de segones derivades de l'energia seran positius: $\forall_i, h_{ii} > 0$, d'aquí que ΔE sigui positiu en qualssevol direcció que ens moguem fent que tots els punts a una certa distància de P tinguin una energia major. Si es compleixen aquestes condicions podem assegurar que el punt P correspondrà a un mínim sobre la superfície (pel mateix motiu, si tots els h_{ii} són negatius, ΔE serà negatiu i el punt estacionari correspondrà a un màxim tipus cúpula sobre la SEP).

En el cas que els punts estacionaris caracteritzats mostrin alguna convexitat aquests correspondrien a un punt de sella sobre la hipersuperfície, d'ordre igual al nombre de direccions en les quals el potencial és un màxim (n). Per tant els corresponents valors propis d'aquests vectors a la matriu de segones derivades seran negatius: $h_{jj} < 0$. D'entre aquests punts estacionaris que presenten convexitats, els que tenen interès químic són aquells que contenen un únic valor propi negatiu a la Hessiana, que són punts de sella d'ordre 1. En aquests punts el sistema és un mínim en totes les direccions excepte en una, respecte de la qual és un màxim. Aquesta situació presenta un gran interès, doncs representa el punt de més elevada energia sobre el camí de reacció de més baixa energia connectant dos mínims (reactius i productes) [57]. Aquests punts estacionaris són els anomenats *estats de transició* de la reacció i corresponen a estructures moleculars amb un temps de vida molt curt però que juguen un paper crucial en el decurs d'una reacció. Generalment, els estats de transició no es poden detectar experimentalment però són les estructures que connecten els reactius amb els intermedis i aquests amb els productes, d'aquí la seva

a Recordem que un **punt estacionari** de la superfície d'energia potencial té gradient zero i per tant satisfà que la derivada de l'energia potencial respecte a les posicions dels nuclis és zero: $\nabla_q V = 0$, sent $\nabla_q = (\partial/\partial q_1, \partial/\partial q_2, \dots, \partial/\partial q_n)$, on n és la dimensió del vector de coordenades q .

importància en la caracterització de la seva geometria. A la Figura 10, extreta de la referència [58] es poden visualitzar diferents punts estacionaris localitzats sobre una superfície d'energia potencial, com els mínims corresponents a reactius i productes, així com diferents punts de sella d'ordre 1 (estats de transició) i d'ordre 2 (màxims de la superfície).

En un estat de transició un dels modes normals de vibració que involucra el moviment dels nuclis al llarg de la coordenada de reacció ha de tenir una constant de força negativa, i per tant la corresponent freqüència tindrà un valor imaginari. Aquest fet proporciona un criteri important per a la classificació dels punts estacionaris com a estats de transició: ha d'existir un i només un únic valor propi negatiu en la matriu Hessiana, i aquesta és condició necessària i suficient per a que un punt estacionari localitzat a la SEP sigui un estat de transició [59].

El càlcul de la SEP com a un conjunt de geometries per a les quals es calcula l'energia electrònica amb la resolució de l'equació de Schrödinger en la aproximació de Born-Oppenheimer implica considerar una energia cinètica dels nuclis igual a zero, de manera que la SEP representa una successió de geometries on els nuclis estan congelats. En canvi, en una reacció química els nuclis atòmics es mouen promovent les transformacions químiques que hi tenen lloc.

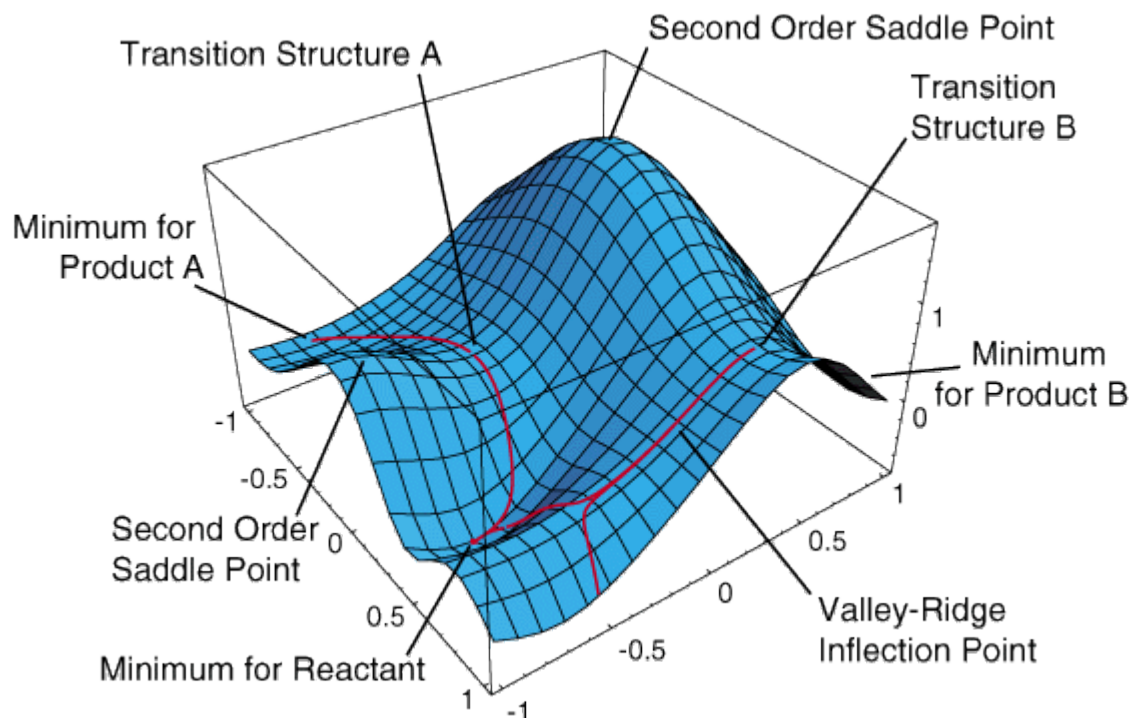


Figura 10: Superfície d'energia potencial sobre la qual es troben localitzats diferents punts estacionaris. [58]

Per analitzar l'energia total d'un sistema aquesta es pot separar en quatre termes tal i com s'indica a l'equació 2.60:

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{tras} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.60).$$

El primer d'aquests termes és el referent a l'energia electrònica del sistema (que s'obté solucionant l'equació de Schrödinger per al Hamiltonià electrònic: $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$, i on \hat{V}_{nn} és una constant degut a la suposició de nuclis fixes en un punt per aproximació de BO). El segon terme corresponent a l'energia de translació es sol negligir si es considera el moviment respecte al centre de masses. El tercer terme del sumatori és la contribució de la vibració dels diferents enllaços en l'energia total, la qual no està inclosa en l'energia

electrònica ja que implica un moviment oscil·latori dels nuclis al voltant de la distància d'equilibri. Igual que l'últim terme, que fa referència a l'energia rotacional del sistema i també correspon a un moviment per part dels nuclis.

L'energia de translació pot ser igual a zero en el cas que la molècula o el sistema es trobin fixes en l'espai, igual que l'energia de rotació que tot i estar quantitzada podria ser també zero. En canvi l'energia provinent de les vibracions dels enllaços no podrà ser mai zero, ni tan sols en el seu estat de menor energia, ja que la pròpia existència d'un enllaç químic provoca l'efecte de la vibració movent els nuclis respecte una posició d'equilibri. En mecànica quàntica l'energia d'un sistema s'associa amb el valor esperat d'un cert operador, el Hamiltonià del sistema, i en alguns sistemes, el valor esperat més baix possible per a aquest operador pot ser diferent de zero. Aquesta quantitat d'energia més baixa i diferent de zero que té el sistema és l'anomenada *energia de punt zero*.

El concepte de l'energia de punt zero o *Zero Point Energy* (ZPE) d'un sistema molecular va ser proposat per Albert Einstein i Otto Stern en 1913, i en un principi es va anomenar “energia residual”, ja que representa la quantitat d'energia que conté el sistema en el seu estat energètic més baix. Molts sistemes quàntics presenten una energia total mínima més gran que zero en el seu estat fonamental mentre que els seus equivalents clàssics poden tenir energies nul·les, que és el que succeeix per exemple amb l'oscil·lador harmònic unidimensional, l'anàleg clàssic d'un enllaç químic entre dos àtoms [60]. Aquesta energia de punt zero no nul·la pot ser interpretada intuïtivament en termes del principi d'indeterminació de Heisenberg. Aquest principi estableix que la posició i el moment d'una partícula en mecànica quàntica no poden ser coneguts amb precisió simultàniament. Si la partícula és confinada a un pou de potencial, llavors la seva posició és com a mínim parcialment coneguda: deu estar en el pou, per això un pot deduir que en el pou la partícula no pot tenir moment zero, doncs en cas contrari es violaria el principi d'incertesa. La menor incertesa possible de posicions per moment està especificada per la constant de Planck, h . Aquesta incertesa no és deguda a cap defecte corregible en la mesura sinó que més bé reflexa la poca claredat intrínseca de la quàntica, fet que ens porta al concepte d'energia de punt zero. Tornant a la imatge de l'oscil·lador

harmònic, de forma clàssica, com una massa subjectada a una molla, aquesta sempre pot portar-se a un estat de repòs. No obstant, un oscil·lador harmònic quàntic no permet això. Sempre roman un moviment residual degut als requisits del Principi d'incertesa de Heisenberg, donant com a resultat una energia de punt zero igual a $1/2 h\nu$, on ν és la freqüència d'oscil·lació. En una molècula cada mode normal de vibració és equivalent a un oscil·lador harmònic quàntic, amb la corresponent energia d'oscil·lador, i a zero K tenim un cert valor de l'energia ZPE total per al sistema, que és la suma de l'energia mínima de cada mode. Mentre la translació i la rotació poden prendre valors de zero en els seus estats fonamentals, el terme de la vibració sempre tindrà una contribució de $1/2 h\nu$, que és la mínima energia continguda en l'oscil·lador harmònic per a estats lligats, és a dir sempre que existeixi un enllaç covalent entre dos àtoms.

Un petit pas que ens apropa des de l'energia electrònica cap a la dinàmica de la reacció és la consideració de l'energia de vibració de punt zero en els punts estacionaris més rellevants del perfil energètic. La ZPE és important a l'hora de presentar el perfil energètic d'una SEP degut a que aquesta quantitat d'energia pot ser important en relació a l'energia del perfil sense la ZPE. Per tant cal especificar si els càlculs es presenten incloent l'energia de punt zero o no, ja que la reactivitat i el comportament energètic del sistema pot variar molt si es té en compte aquesta energia residual. En tots els perfils energètics presentats al llarg de la memòria s'ha tingut en compte aquesta quantitat d'energia mínima del sistema, la qual pot tenir un paper rellevant en la caracterització dels camins de reacció.

Fins ara hem observat que sobre una SEP podem localitzar molts (per no dir infinits) camins de reacció, per això la gràcia roman en discernir quins dels camins que hem definit poden ser veritables camins reactius, tot aplicant els coneixements de la mecànica quàntica i la intuïció química. Un dels mètodes més àmpliament emprats per definir camins de reacció és el mètode *Intrinsic Reaction Coordinate* (IRC) o coordenada de reacció intrínseca, el qual serà exposat a continuació.

Camins de Reacció

Una utilitat del coneixement total o parcial de la hipersuperfície d'energia potencial d'un sistema és la solució d'un problema d'interès mecànic-quàntic: la localització del camins de reacció sobre la mateixa. Un camí de reacció és una successió de geometries del sistema reactiu que es troben de forma consecutiva sobre una SEP i que ens donen una informació aproximada de la reactivitat del nostre sistema un cop localitzades les geometries del punts estacionaris de major interès, ja que aquest connecta reactius i productes a través d'un “pas de muntanya” (punt de sella de primer ordre), on l'estructura de l'estat de transició correspon al punt de major energia al llarg del camí de mínima energia. Els camins sobre la SEP que connecten el punt estacionari de reactius amb el de productes a través d'un estat de transició són veritables camins de reacció, podent passar o no per altres punts estacionaris de la superfície que serien els intermedis de la reacció. Aquestes trajectòries sobre la SEP que connecten dos mínims a través d'un estat de transició defineixen una reacció química real. D'aquesta manera, sense arribar al nivell de les dinàmiques, els camins de reacció que passen sobre els punts més rellevants de la hipersuperfície de potencial ens aporten una gran quantitat d'informació complementària en quant a la reactivitat, l'estructura electrònica i el comportament del sistema, com poden ser la diferència d'energia entre punts estacionaris o el valor de les barreres energètiques. Com que les estructures d'equilibri corresponen a les posicions dels mínims en les valls de la superfície d'energia potencial, l'energètica de la reacció pot calcular-se a partir de les diferències d'alçada dels mínims de reactius i productes. És interessant el fet que la forma de la vall de reactius ens porti informació respecte el seu espectre vibracional, així com també és possible calcular les constants cinètiques a partir de l'alçada i el perfil de la SEP al voltant de l'estat de transició. Les mesures experimentals no ens poden proporcionar tota aquesta informació ja que aquestes queden limitades a la detecció de les espècies més estables (productes, reactius, i algun intermedi que pugui tenir un temps de vida llarg), i al coneixement de la termodinàmica de la reacció.

Els punts estacionaris sobre una SEP estan clarament definits tant estructuralment com matemàticament, però no ocorre el mateix amb el camí de

reacció. Com que és possible que una reacció química pugui succeir a través de diferents camins, sorgeix la necessitat de discernir per quin dels possibles camins tindrà lloc principalment el procés. En principi, pot semblar obvi que el camí de reacció correspondrà al camí de menor energia sobre la superfície d'energia potencial que uneixi reactius amb productes. Partint d'aquesta definició, Murrell y Laidler [57] van demostrar que si hi ha una barrera energètica separant reactius i productes ha d'existir sobre el camí de reacció un punt d'energia màxima, que correspondrà a un punt estacionari amb un sol valor propi negatiu de la matriu de constants de força, és a dir un punt de sella. Més endavant, McIver y Komorniki [61] van demostrar que la presència d'un punt de sella entre reactius i productes no implica necessàriament que aquest sigui el punt de sella per a la reacció estudiada, ja que podria existir un altre punt de sella, diferent al primer, amb una energia menor, que també connecti els reactius i productes del procés estudiat.

Per altra banda, la definició de camí de mínima energia no correspon a una definició unívoca del camí de reacció. Aquesta problemàtica posa en evidència la dificultat i ambigüitat que existeix a l'hora de definir-lo. Per a intentar resoldre aquesta qüestió Steckler y Truhlar [62] van proposar relacionar el camí de reacció amb una o varies coordenades internes d'especial importància en la reacció química, que sol ser denominada *coordenada de reacció*. L'alçada de la barrera correspondria al punt de major energia en el perfil energètic obtingut. L'inconvenient d'aquesta metodologia es troba en que no sempre és possible identificar una coordenada interna apropiada com a coordenada de reacció.

Una altra manera de definir el camí de reacció és partint d'un punt de sella prèviament localitzat i seguir el gradient màxim de l'energia potencial cap a la zona de reactius i de productes, de forma que la disminució de l'energia potencial sigui sempre màxima. Donat que el gradient en el punt de sella és zero, per ser un punt estacionari, el primer pas a l'hora de calcular el camí de reacció és seguir la direcció indicada pel mode normal de freqüència imaginària, per continuar després seguint la direcció de gradient màxim. El sistema de coordenades més convenient és el de les coordenades ponderades en massa.

El camí de reacció és una corba sobre la superfície d'energia potencial, $V = f(s)$, una simple trajectòria connectant reactius i productes a través del punt de sella. Per a un sistema d' N àtoms hi ha $3N$ graus de llibertat, entre ells 3 de translació i 3 de rotació total del sistema, i un corresponent a la coordenada de reacció. Els restants $3N-7$ graus de llibertat corresponen a vibracions ortogonals a la coordenada de reacció. Per tant una descripció del sistema reactiu més detallada que l'oferida pel camí de reacció intrínsec ha d'incloure a més de la coordenada de reacció els modes vibracionals ortogonals al mateix, conformant el que s'anomena *vall de reacció*, on el camí de reacció representa només el fons de la vall. De totes maneres en aquesta tesi els càlculs relacionats amb el camí de reacció s'han cenyit al càlcul del camí de reacció pel mètode IRC.

Mètode de la Coordenada Intrínseca de Reacció (IRC)

Els mètodes HF o MP2 exposats anteriorment son, entre altres, alguns dels més emprats en química teòrica per determinar i caracteritzar els punts estacionaris més rellevants en una SEP. No obstant això, per poder definir un camí de reacció sobre la mateixa cal la utilització d'eines especialitzades que uneixin les diferents geometries adoptades pel sistema durant la reacció. El mètode més utilitzat amb aquest objectiu és la Coordenada Intrínseca de Reacció o IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*), la qual determina, mitjançant el mètode de l'*steepest descent*, quin és el camí pel qual evoluciona el sistema partint d'un determinat estat de transició del qual es coneix la matriu Hessiana (matriu de segones derivades de l'energia). Aquest camí, anomenat *Intrinsic Reaction Path* o IRP, és la trajectòria que segueix una partícula al llarg de la direcció de més ràpid descens de l'energia potencial amb un pas infinitesimal en coordenades ponderades per les masses (modes normals). Aquestes coordenades tenen unitats de distància i, matemàticament, la direcció de desplaçament correspon al gradient de l'energia potencial. En el mètode de la IRC les coordenades intrínseques de la reacció es defineixen a través del paràmetre s , que és la longitud que recorrem en cada pas sobre el camí de màxim descens de l'energia o camí de gradient. La IRC assigna al punt de sella un valor de $s = 0$, sent aquest el seu punt de partida, mentre que el paràmetre s

per a un altre punt qualssevol de la IRC es calcula com la distància entre aquest i el punt de sella. Per conveni, si aquest punt es troba entre els reactius i el punt de sella la coordenada de reacció tindrà un valor negatiu, mentre que si el punt es troba entre el punt de sella i els productes tindrà un valor positiu.

El camí de reacció calculat sota aquest sistema de coordenades seguint el màxim gradient de l'energia potencial es denomina moltes vegades “camí de mínima energia” o *minimum energy path* (MEP), però aquesta definició no és estrictament certa sempre ja que per a que això es compleixi és necessari que el camí estigui contingut en una vall de la SEP, cosa que a priori no podem assegurar al 100%. Per aquest motiu hi ha autors que prefereixen anomenar-lo “camí de reacció intrínsec” o simplement IRC [63].

Un detall important a l'hora de calcular l'IRC és la mida del pas que ha de prendre l'algoritme en el càlcul de la distància entre dos punts consecutius, Δs . Una mida de pas massa gran pot conduir a comportaments oscil·latoris al voltant del camí de reacció així com una incorrecta avaluació de determinades propietats del sistema reactiu, mentre que una mida massa petita pot provocar que el procés de càlcul sigui excessivament llarg i costós des del punt de vista computacional. Un valor de Δs normalment considerat com adequat és 0.01 böhr.

Un cop localitzat l'estat de transició d'un procés, el camí de reacció que passa per aquest i connecta els estats inicial i final de la reacció sobre la SEP s'ha de traçar rigorosament, seguint la direcció de descens més ràpid des del TS i anant a parar als dos mínims adjacents. Volem que la coordenada intrínseca de reacció definida sigui una corba que passi a través dels punts inicial, final i de transició de la reacció (representats a la SEP com a punts estacionaris), i que alhora sigui ortogonal a la superfície d'energia equipotencial, ja que una coordenada de reacció definida d'aquesta forma seria una veritable coordenada intrínseca de reacció. La formulació matemàtica per obtenir aquesta coordenada intrínseca de reacció va ser desenvolupada principalment per Kenichi Fukui [64] de la manera que s'exposa a continuació.

Com que l'energia total d'un sistema queda invariant sota una translació o rotació global podem definir un nou sistema de coordenades que anomenarem *coordenades internes* (q). Suposant que N és el nombre de nuclis del sistema reactiu hi ha $3N-6$, o $3N-5$ en el cas de sistemes lineals, coordenades internes independents (distàncies, angles i angles diedres) que són suficients per a determinar l'energia potencial V . Aquestes coordenades internes són les variables del nostre desenvolupament i les denominem $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$ (on $n = 3N-6$).

Per altra banda, els punts corresponents als estats inicial, final i de transició de la reacció han de complir la següent condició de gradient zero per a ser punts estacionaris de la superfície d'energia potencial:

$$\frac{\partial V}{\partial q_1} = \frac{\partial V}{\partial q_2} = \frac{\partial V}{\partial q_3} = \dots = \frac{\partial V}{\partial q_n} = 0 \quad (2.61)$$

Aquests punts estacionaris, on es compleix l'equació 2.61, també són coneguts com punts d'equilibri o estats estacionaris, i els conjunts de coordenades internes q_i ($i= 1, 2, 3, \dots, n$) que els representen es denominen com: $\xi_i^{(ini)}$, $\xi_i^{(fin)}$, $\xi_i^{(trans)}$, $\xi_i^{(intern)}$.

Per definir correctament la nostra coordenada intrínseca que depèn del paràmetre s , partim de la funció Lagrangiana de la mecànica clàssica 2.62, que representa la diferència entre l'energia cinètica i l'energia potencial que conté un sistema:

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 - V(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (2.62)$$

En aquesta equació les coordenades q_i són coordenades ponderades amb la massa. Aplicant la següent condició de Euler-Lagrange per al moviment d'un sistema físic (que sorgeix de la suposició que la integral d'acció d'un sistema físic ha de ser un mínim, per tant $\delta S=0$):

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{dq_i}{dt} \right)} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad \text{Eq. d'Euler-Lagrange}$$

i derivant l'equació 2.62 respecte $\left(\frac{dq_i}{dt} \right)$ i ∂q_i s'arriba a l'expressió:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dq_i}{dt} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (2.63)$$

I d'aquesta manera, aplicant l'equació 2.63 en el context de la nostra superfície d'energia potencial, el moviment de cadascun dels nuclis involucrats en un sistema molecular sobre aquesta SEP pot ser expressat amb l'equació de moviment de la mecànica clàssica 2.64:

$$\ddot{q}_i = - \frac{\partial V}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, 3... , 3N) \quad (2.64)$$

on $\ddot{q}_i = \frac{d^2 q_i}{dt^2}$ i, com ja s'ha indicat, q_i és un desplaçament cartesià ponderat amb la massa.

L'equació 2.64 defineix el moviment d'un nucli des d'un punt donat de la superfície amb una velocitat infinitesimalment petita. En aquest punt l'aportació de Fukui va ser considerar que $\ddot{q}_i \sim 0$, de manera que la velocitat de la partícula a més de ser molt petita és constant. Per tant podem dir que a $t = 0$ les condicions inicials són $q_i = 0$ i $\dot{q}_i = 0$, mentre que passat un instant de temps (a $t = t$) $q_i \neq 0$ i $\dot{q}_i = ctt$, i integrant l'expressió 2.63 sota aquestes consideracions obtenim:

$$d q_i = \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) d \tau \quad (i = 1, 2, 3, \dots, 3N) \quad (2.65)$$

on $d \tau = -t dt$. De l'expressió 2.65 podem obtenir el següent conjunt d'equacions simultànies que ens serà de gran utilitat en el desenvolupament de la coordenada intrínseca de reacció:

$$\frac{d q_1}{\frac{\partial V}{\partial q_1}} = \frac{d q_2}{\frac{\partial V}{\partial q_2}} = \frac{d q_3}{\frac{\partial V}{\partial q_3}} = \dots = \frac{d q_n}{\frac{\partial V}{\partial q_n}} = d \tau \quad (2.66)$$

Aquesta equació és important ja que connecta el concepte químic del camí de reacció amb una computació numèrica que fa possible obtenir els valors de V per a un sistema reactiu. A més l'equació 2.66 també és útil per a obtenir informació qualitativa sobre la naturalesa de la coordenada intrínseca de reacció ja que representa de manera simple el fet que la direcció de desplaçament s'ajusta a la direcció de la "força", és a dir, del vector gradient:

$$\left(-\frac{\partial V}{\partial q_1}, -\frac{\partial V}{\partial q_2}, \dots, -\frac{\partial V}{\partial q_n} \right).$$

En una superfície d'energia potencial es pot definir una hipersuperfície equipotencial en l'espai de n dimensions format per $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$, i aquesta es pot expressar com $c = V(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$, on c és un valor constant de l'energia potencial que es manté invariable en tots els punts de la hipersuperfície. En un sistema on V depèn de tres variables la hipersuperfície serà un pla d'equipotencial, mentre que en un sistema on V és representat només per dues variables aquesta hipersuperfície serà una línia corba. Sota el model de la IRC, en una superfície on l'energia potencial depèn de dues variables es pot representar un conjunt de corbes concèntriques que uneixen els punts de la superfície que tenen el mateix valor d'energia (corbes d'equipotencial), tal i com es mostra a la Figura 11. Sobre aquestes corbes el valor de V és constant i el representarem amb la lletra c .

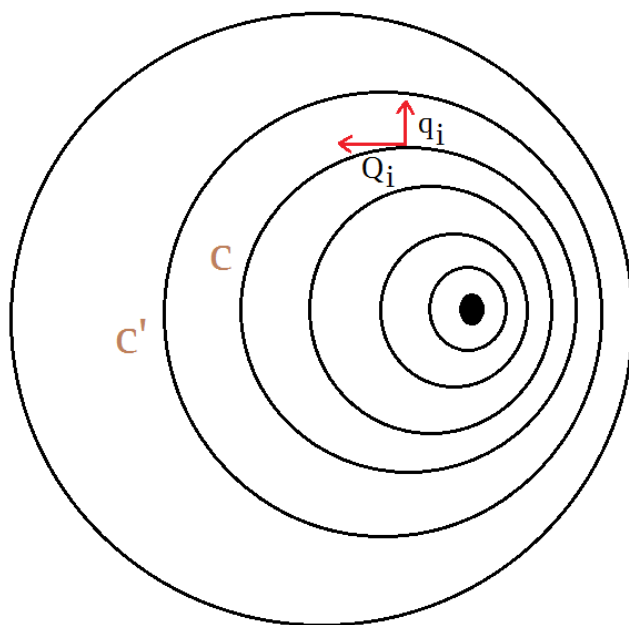


Figura 11: A la figura es mostra un conjunt de corbes d'equipotencial que representen la topologia d'una zona de la SEP, i on l'energia potencial és constant sobre cadascuna d'aquestes corbes. Per moure'ns en la direcció de màxim gradient volem unes q_i que facin que la coordenada intrínseca de reacció s sigui ortogonal a les corbes c .

Si ens trobem en un punt q_i d'una corba d'energia equipotencial $c = V(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$ i ens desplaçem per sobre de la mateixa cap a un altre punt Q_i també situat sobre la corba c , el valor de V no variarà. Però si el punt Q_i cap el que ens movem no pertany a la corba c el potencial sí canviarà al llarg del desplaçament i existirà un gradient de V entre els punts q_i (inicial) i Q_i (final), obtenint així una direcció de canvi en l'energia potencial. Per trobar la direcció de màxima variació d'energia potencial, segons la qual es defineix la IRC, derivem el gradient respecte al canvi de coordenades en un punt q_i obtenint les següents expressions:

$$\sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{q_i} (Q_i - q_i) = 0 \quad \text{Si } q_i \text{ i } Q_i \in c \quad (2.67a)$$

$$\sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{q_i} (Q_i - q_i) = g \quad \text{Si } q_i \in c \text{ i } Q_i \in c' \quad (2.67b)$$

on q_i i Q_i són les coordenades abans i després del desplaçament, respectivament, $\frac{\partial V}{\partial q_i}$ representa el gradient de V en el punt q_i , i g és la variació en l'energia potencial V deguda al canvi de posició. En cas de que el vector gradient i el vector desplaçament estiguin normalitzats, la direcció desitjada per a la IRC serà aquella en què g valgui 1, el que es complirà si a més el vector desplaçament té la mateixa direcció que el gradient màxim, formant entre ells un angle de 0 graus. En els casos en què la direcció del moviment no sigui la del gradient màxim el valor de g serà menor a 1, amb un angle entre els vectors contingut en el rang de 0 a 90 graus. D'aquesta manera la coordenada intrínseca de reacció és donada com a una de les solucions de les anteriors equacions diferencials simultànies 2.67b. Com que les coordenades es parametritzen amb la distància recorreguda en la direcció del gradient l'energia potencial V , que depèn de les n coordenades internes, $V = V(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$, passa a dependre només d'una sola variable, el paràmetre s : $V = V(q_1(s), q_2(s), q_3(s), \dots, q_n(s))$. Amb aquest procediment definim s com la coordenada intrínseca de reacció i les coordenades q_i queden expressades en funció de s .

L'objectiu de la coordenada intrínseca és passar pels punts estacionaris $\xi_i^{(ini)}$, $\xi_i^{(fin)}$ i $\xi_i^{(trans)}$ i trobar la direcció en la que la variació de l'energia potencial és màxima. Com hem esmentat anteriorment, en un punt estacionari o d'equilibri el gradient de V s'anul·la prenent un valor de zero. Però, en canvi, en qualsevol altre punt de la corba s , com per exemple el punt $Q_i = (q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$, el gradient apunta en la direcció de màxima variació de V . Així trobem que, en un punt de no equilibri o punt no estacionari, la força impulsora d'un canvi de configuració actua en la direcció de màxim gradient,

direcció en la qual la coordenada de reacció s és donada a cada punt per:

$$\frac{dV}{ds} = \text{màxim} \quad (2.68)$$

Al llarg de la coordenada intrínseca de reacció la variació de l'energia potencial ha de ser sempre màxima respecte a la variació en qualsevol altra direcció, requisit per a que una reacció química amb barrera d'energia pugui tenir lloc. Per tant qualsevol punt no estacionari en una coordenada intrínseca de reacció té una direcció que satisfà l'equació 2.68, podent determinar fàcilment la direcció de s . Una vegada que el sistema es comença a desplaçar al llarg d'una d'aquestes coordenades de reacció el camí està controlat per l'equació 2.66 fins arribar a un punt estacionari ξ_i , on pot sorgir una situació particular, ja que desapareix el gradient, i podem tenir problemes en trobar la direcció de s donat que el gradient s'anul·la i no apunta a cap direcció de màxima variació de V . Una opció és tantejar l'entorn de ξ_i amb la matriu de segones derivades de V i moure'ns a un punt proper anomenat $Q_i = \xi_i + \Delta q_j$ per aplicar la següent aproximació:

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} \sim \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_k = \xi_k} (Q_i - \xi_i) \quad (2.69)$$

on $\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$ és la *Hessiana* o matriu de segones derivades de l'energia potencial respecte dues coordenades q_i i q_j , i $(Q_i - \xi_i)$ és l'increment Δq_j amb el qual podem determinar la direcció del desplaçament desitjat. En conseqüència, l'equació 2.68 en un punt ξ_i es converteix en:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial s^2} \neq 0 \quad (2.70)$$

que és la condició necessària per a que el gradient sigui màxim i és, a més, la condició que ha de ser satisfeta per una coordenada intrínseca de reacció

adequada quan partim des d'un punt estacionari. Si el punt estacionari ξ_i és un mínim de la SEP tenim n direccions que satisfan l'equació 2.70, degut a que en un mínim el quocient $\partial^2 V / \partial s^2$ té un valor positiu en totes aquestes n direccions. En canvi, si ξ_i és un estat de transició el quocient $\partial^2 V / \partial s^2$ és negatiu en una sola direcció, que correspon a la direcció de la coordenada intrínseca de reacció s , mentre que és positiu per a totes les altres $(n-1)$ direccions ortogonals a s [64]. La direcció cap a on el quocient $\partial^2 V / \partial s^2$ és negatiu ens dóna la direcció en la qual el gradient de V és màxim, d'aquí que l'estat de transició sigui un màxim en la direcció de s mentre que sigui un mínim en qualssevol altra direcció. Per aquest mateix motiu es parteix d'un estat de transició per definir la coordenada intrínseca de reacció per a un procés, i no pas d'un mínim.

Podem definir el camí intrínsec de reacció com la variació de la coordenada s de la següent manera:

$$(ds)^2 \equiv \sum_i dq_i^2 = \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)^2 (d\tau)^2 \quad (2.71)$$

on s és la variable que representa la distància recorreguda sobre el camí de reacció des del TS, en l'espai de configuracions de coordenades cartesianes ponderades en masses.

De les equacions 2.67a i 2.67b tenim que la variació de l'energia potencial deguda a un canvi de coordenades es pot expressar com $dV = \sum_i (\partial V / \partial q_i) \cdot dq_i$, a partir de la qual, combinant-la amb l'equació 2.66, tenim la següent expressió per a la variació de l'energia potencial:

$$dV = \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)^2 d\tau \quad (2.72)$$

Prenent les equacions 2.71 i 2.72 per a ds i dV , respectivament, podem construir el quocient dV/ds que ens dóna la variació de l'energia potencial

respecte al paràmetre s de la coordenada intrínseca de reacció:

$$\frac{dV}{ds} = \pm \left[\sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.73)$$

on la variació de l'energia potencial V respecte al paràmetre s ve determinada per la variació de V segons cadascuna de les coordenades ponderades q_i , és a dir, per la norma del gradient d'energia potencial, $|g|$. En aquesta equació els signes positiu i negatiu corresponen al camí ascendent i descendent del gradient, respectivament [59].

Tornant a l'equació 2.71 i reordenant termes, tenim que:

$$(ds)^2 \equiv \sum_i dq_i^2 = \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)^2 (d\tau)^2$$

$$\frac{(ds)}{\pm \left[\sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)^2 \right]^{1/2}} = d\tau \quad (2.74)$$

on el denominador de la fracció és la norma del gradient de potencial, el qual es pot substituir per l'expressió que trobem a 2.73, i l'equació anterior quedaria expressada de la següent manera:

$$d\tau = \frac{ds}{dV/ds} \quad (2.75)$$

En aquest punt, igualant l'equació 2.66 $d\tau = \frac{dq_i}{\partial V / \partial q_i}$, amb l'equació anterior 2.75, obtenim l'equació 2.76 per a la variació de les coordenades ponderades amb les masses q_i respecte la variació del paràmetre s :

$$\frac{dq_i(s)}{ds} = \frac{\partial V / \partial q_i}{dV / ds} \quad (2.76)$$

la qual també es pot expressar de la següent manera:

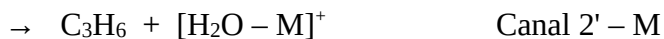
$$\frac{dq_i(s)}{ds} = -\frac{g_i(s)}{|g(s)|} \quad (2.77)$$

on q_i és la i -èssima coordenada cartesiana ponderada en masses, g_i és la component i del gradient de l'energia potencial en el punt $q(s)$, $|g|$ és la norma del gradient total, i s és el paràmetre continu que descriu el moviment del sistema al llarg de la IRC. Aquest procés per a generar El camí intrínsec de reacció (IRP) és equivalent a determinar un conjunt de coordenades cartesianes $\{q_i\}$ que formen part d'una trajectòria contínua $\{q(s)\}$ i que varien d'acord a les equacions diferencials simultànies 2.76 o 2.77 com a funcions de la coordenada intrínseca de reacció s , la qual és la solució de les equacions diferencials.

La condició inicial apropiada per resoldre-les és que el pas inicial en $s = 0$ ha de ser directament segons la direcció que marca el mode normal de la Hessiana ponderada en masses que té un valor propi negatiu en l'estat de transició. Resolent així aquestes equacions el moviment inicial dels nuclis des de l'estat de transició cap avall està en concordança amb els moviments del mode vibracional que té una freqüència imaginària [59], ja que la constant de força implicada indica l'única direcció en la qual el TS correspon a un màxim. I aquesta és la direcció que volem per a la coordenada intrínseca de direcció, que és el camí que creiem més probable per a la reacció donada, i possiblement el més transitat, però no l'únic que els reactius poden prendre per arribar a la zona de productes.

D – SISTEMES ESTUDIATS:

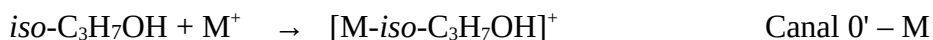
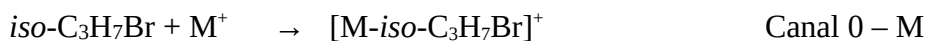
Abans de presentar els resultats tant experimentals com computacionals, s'esposaran els esquemes de reacció de cadascun dels sistemes estudiats, els quals estan formats per les molècules neutres d'*iso*-bromopropà o *iso*-propanol que reaccionen amb el catió d'un metall alcalí. Seguint els treballs exposats a la referència [12] per Allison i Ridge, i segons altres publicacions realitzades pel nostre grup [17,65], els tres canals de reacció esperats per a les reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació tractades en els processos ió-molècula estudiats en aquest tesi serien els següents:



On M pot ser un dels cations alcalins Li^+ , Na^+ o K^+ . En el cas del l'alcohol hem afegit un apòstrof en la notació dels canals per tal de diferenciar-los del canals anàlegs en el sistema del brom. Les equacions dels canals (1-M), (2-M), (1'-M) i (2'-M) representen per a cada sistema els dos canals de reacció que condueixen a la formació de HBr o H_2O i la molècula insaturada C_3H_6 , que es diferencien en què el catió metàl·lic està coordinat a l'hidrocarbur en (1-M) o (1'-M) o bé a la molècula de HBr o H_2O en (2-M) o (2'-M). A més dels dos canals corresponents a la deshidrohalogenació i la deshidratació, presentem un

tercer canal que Allisson i Rigde no van considerar, i que descriu la possible descomposició de l'adducte ió-molècula format en la col·lisió. Aquesta reacció, que involucra el trencament heterolític de l'enllaç original entre el C central i l'àtom de Br o O, s'espera que sigui endoèrgica degut a que es tracta d'un procés dissociatiu. Per tant aquest canal reactiu estarà accessible només quan l'energia de la col·lisió sigui suficientment elevada i l'energia total del sistema estigui adequadament distribuïda entre els modes vibracionals del complex de col·lisió $[M\text{-}iso\text{-}C_3H_7Br]^+$ o $[M\text{-}iso\text{-}C_3H_7OH]^+$, permetent així la separació dels àtoms implicats en l'enllaç indicat.

Per tant, en total tenim sis sistemes reactius, i en tots ells s'espera poder també detectar la formació de l'adducte de col·lisió que es forma inicialment entre la molècula orgànica i el catió i que és a més un intermedi de la reacció. Aquests processos els hem denominat canals (0-M) i (0'-M) per al cas del Br i de l'OH, respectivament:



Abans de les determinacions de les seccions eficaces, es realitza per a cada reacció un escaneig a diferents energies en un rang de 1 a 200 unitats de massa/càrrega (m/z) per tal de determinar quines són les masses dels productes formats en cadascuna d'elles. Mitjançant la realització d'experiments de col·lisió a una pressió suficientment baixa per poder garantir que aquests estan sota condicions de col·lisió única, s'ha mesurat la dependència de la secció eficaç de la reacció per a aquells processos reactius que involucren molècules d' $iso\text{-}C_3H_7Br$ i $iso\text{-}C_3H_7OH$ amb els ions del metalls alcalins ja indicats, així com com les funcions d'excitació per a la formació dels adductes $[M\text{-}iso\text{-}C_3H_7Br]^+$ i $[M\text{-}iso\text{-}C_3H_7OH]^+$ en un rang de baixes energies de col·lisió que va des de 0 eV fins a un màxim de 10 eV, per alguns sistemes. Per a altres sistemes semblants ja estudiats prèviament i on s'ha detectat la dissociació adiabàtica descrita pel canal (3-M) o (3'-M), ha estat també observada simultàniament i de forma experimental la descomposició del producte $C_3H_7^+$ en $C_2H_3^+$ i CH_4 [22]. En alguns dels sistemes exposats a dalt la detecció de

l'espècie $C_2H_3^+$ també ha estat possible, tot indicant la dissociació del producte $C_3H_7^+$. Aquest procés, que pertany a una altra superfície d'energia potencial, no entra en el rang d'estudi d'aquesta tesi i per aquest motiu es mostraran les seves corbes de secció eficaç en funció de l'energia però no s'entrarà en la discussió de la reacció.

Com ja s'ha esmentat amb anterioritat, en l'apartat d'obtenció de seccions eficaces experimentals és important tenir en compte la presència dels diferents isòtops dels elements implicats. Dels dos reactius orgànics empleats en les mesures, *iso*-bromopropà i *iso*-propanol, és només en el cas del reactiu que conté un àtom de brom on tenim la presència de dos isòtops en quantitats no menyspreables: el ^{79}Br i el ^{81}Br , els quals estan presents a la natura amb una abundància molt propera al 50%. L'espècie empleada en aquest cas, l'*iso*-bromopropà, és una mescla de molècules que contenen ^{79}Br i ^{81}Br en proporcions iguals a l'abundància natural de cadascun dels isòtops, per tant en la cambra de reacció tindrem aproximadament un 50% de les molècules d'*iso*-bromopropà que contindran un àtom de ^{79}Br i un 50% que contindran un àtom de ^{81}Br , diferint en dues unitats el seu pes molecular. Aquells canals el producte catiònic dels quals contingui un àtom de brom, també patiran aquest efecte i tindrem un 50% del producte amb un isòtop de brom i un 50% amb l'altre, diferint en dues unitats la seva massa, de manera que la secció eficaç total del canal serà la suma d'ambdues contribucions. Com que amb el quadrupol de l'espectròmetre de masses seleccionem només una de les masses corresponent a un dels isòtops, hem de tenir en compte que les seccions eficaces obtingudes a les mesures experimentals seran la meitat del que deurien ser, ja que només estem mesurant la reactivitat d'un d'ells. S'ha observat que per a l'isòtop ^{81}Br el senyal és pràcticament idèntic al de ^{79}Br , coincidint amb l'abundància natural de cadascun dels isòtops del brom, que proporcionalment també és gairebé idèntica. Per tant, s'espera que la reactivitat sigui la mateixa per als dos isòtops i les seccions eficaces mesurades es multiplicaran per dos en el cas de voler obtenir el valor de la secció eficaç total.

En quant als metalls alcalins, tenim que el Li i el K també presenten els isòtops ^6Li i ^7Li , i ^{39}K i ^{41}K , respectivament. En el cas del Li els cations que conformen el feix primari provenen d'una pastilla comercial ja preparada que conté una

proporció de quasi el 100% en un dels dos isòtops, contenint només petites traces de l'altre. Per al K les pastilles generadores d'ions contenen els dos isòtops en la seva abundància natural, 93.3% per al ^{39}K i 6.7% per al ^{41}K , de manera que el senyal dels productes que contenen l'isòtop menys abundant és suficientment baix com per poder ser menyspreat. Tot i això, en ocasions és útil comptar amb vàries masses isotòpiques d'un determinat element per poder discernir entre senyals de diferents productes que d'altra manera estarien solapades, ja que amb l'espectròmetre de masses es pot seleccionar la massa desitjada.

També es presentaran els resultats computacionals dels càlculs d'estructura electrònica a nivell *ab initio* que s'han portat a terme per als sis sistemes reactius i que han aportat informació detallada de la SEP sobre la que evolucionen els respectius canals de reacció. En quant a l'energètica dels diferents processos, en línies generals s'ha trobat que els canals (0-M) i (0'-M) no presenten barrera energètica, ja que la formació d'adductes és una reacció que no té energia lliardar. En canvi, els canals (1-M), (1'-M), (2-M) i (2'-M) poden en ocasions necessitar una petita aportació d'energia i tenir un comportament lleugerament endotèrmic, mentre que en altres casos aquests dos canals poden ser exotèrmics i presentar una energia de productes inferior a l'energia de reactius. No obstant això, gràcies a la caracterització dels perfils energètics sabem que en alguns casos existeixen diferents estats de transició que el sistema ha de superar al llarg del camí de reacció per assolir la configuració dels productes d'aquests canals, i aquest fet es tradueix en que experimentalment presentin un petit requeriment energètic tot i ser exergònics. Els canals (3-M) i (3'-M) són dissociacions adiabàtiques que impliquen el trencament heterolític d'un enllaç C-Br o C-O, raó per la qual aquest canal sempre apareix a energies superiors a la resta.

A banda dels resultats obtinguts en els experiments, sabem que una comprensió completa de les dades experimentals requereix el coneixement del comportament i la topologia dels PES en la qual els processos reactius tenen lloc. En els casos que es presentaran a continuació, tenint en compte la configuració electrònica de capa tancada dels dos reactius orgànics *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ i *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, i dels tres cations implicats Li^+ , Na^+ i K^+ , se suposarà que les

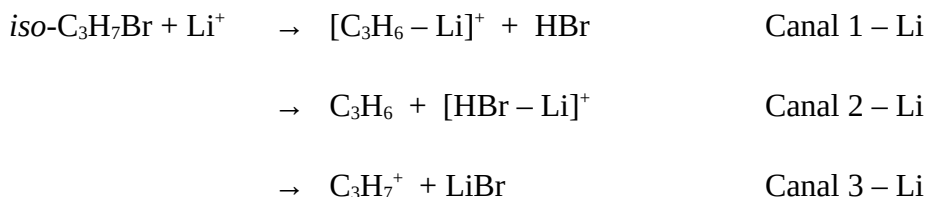
reaccions que estem tractant procedeixen adiabàticament sobre la mateixa hipersuperfície d'energia potencial. Així hem estudiat la SEP del singlet fonamental associat a la súpermolècula reactiva corresponent a cadascun dels sistemes ió-molècula considerats. Les principals característiques de topologia d'aquestes SEPs s'han obtingut mitjançant la realització de càlculs *ab initio* d'estructura electrònica amb el nivell de teoria que proporciona el mètode de Möller-Plesset de segon ordre (MP2) [50,66], mitjançant el paquet GAUSSIAN 2003 [67] i emprant la base de Pople 6-31G incloent funcions de polarització *p* per a cada àtom d'hidrogen i funcions de polarització *d* per a cadascun dels àtoms pesats. La trajectòria que correspon al del perfil de reacció sobre la superfície d'energia potencial s'ha obtingut utilitzant el mètode de la coordenada intrínseca de reacció [64,68], i s'han calculat els diferents punts estacionaris (intermedis i estats de transició) al llarg del camí de reacció per caracteritzar un mecanisme que uneixi reactius amb productes. L'aplicació del mètode de la coordenada intrínseca de reacció (IRC) confirma la connectivitat dels diferents punts estacionaris al llarg de la SEP per a cada sistema [69].

A continuació es presentaran els resultats experimentals i computacionals de cadascun dels sistemes en ordre de volum creixent dels cations ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$), comparant en els tres casos les similituds i diferències existents entre les reaccions amb *iso*-bromopropà i *iso*-propanol.

D.1 – Reaccions del catió Liti

D.1.1 – Sistema *iso*-bromopropà amb Li^+

El primer dels sistemes presentats és el format per les molècules d'*iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ i els cations Li^+ . En els resultats publicats per Allison i Ridge en 1979 [12] no consten reaccions entre metalls alcalins i molècules orgàniques que continguin un àtom de Br, però sí que s'observen resultats favorables per a molècules amb Cl i alguns alcohols. Per tant es pot deduir que, amb algunes diferències, el sistema format per molècules d'*iso*-bromopropà i cations Li^+ pugui presentar certa reactivitat interessant, constant en principi dels següents canals reactius:



Els canals (1-Li) i (2-Li) són els corresponents als processos de deshidrohalogenació i condueixen a la formació de HBr i la molècula insaturada C_3H_6 . Ambdós canals són iguals però es diferencien en què l'ió liti s'adhereix bé a l'hidrocarbur en el primer cas o bé a la molècula diatòmica en el segon. El canal (3-Li) correspon a la possible descomposició deguda a una dissociació adiabàtica de l'adducte format en la col·lisió ió-molècula, el qual en principi hauria d'aparèixer a energies superiors a les dels altres dos canals. Aquests tres canals són els principals processos esperats per a la reacció entre $iso-C_3H_7Br$ i Li^+ , i tots ells haurien d'estar precedits per la formació de l'adducte entre la molècula neutra i el catió, ja que aquest és el precursor de la resta de productes:



Com ja s'ha indicat, són els productes catiónics dels diferents canals de reacció els que es poden detectar i quantificar experimentalment amb l'aparell descrit a l'apartat **B.1**: $[C_3H_6-Li]^+$ per al canal (1-Li), $[HBr-Li]^+$ en el canal (2-Li), $C_3H_7^+$ en el cas del canal (3-Li) i l'adducte $[Li-iso-C_3H_7Br]^+$ com a producte del canal (0-Li). En el nostre cas, com que treballem amb l'isòtop 6Li del metall alcalí, les masses de les espècies químiques detectables seran 48, 88, 43 i 128 per als canals 1, 2, 3 i 0, respectivament. En el cas del producte $[HBr-Li]^+$ seleccionem aquelles molècules que contenen un àtom de ${}^{81}Br$ (massa 88), mentre que en el cas de l'adducte tindrem en compte aquelles que tenen un àtom de ${}^{79}Br$ (massa 128).

Aquest tipus de processos ió-molècula estan controlats per interaccions ió-dipol de llarg abast, tal i com es suggereix en a les referències **[11]**, **[13]** i **[70]**. Després de la col·lisió entre els dos reactius es forma l'adducte, detectat com a producte del canal (0-Li), estabilitzat per interaccions electrostàtiques entre el

catió Li^+ i el electrons no enllaçants presents sobre l'àtom de Br en la molècula neutra. Aquestes interaccions estabilitzen suficientment el sistema com per a poder detectar l'adducte, el qual té un temps de vida llarg (d'uns quants pico- o femtosegons) [71,72] tot i ser un intermedi de la reacció. L'adducte representa un pou d'energia potencial, sent una estructura de pas que pot evolucionar cap a nous productes i en ocasions tornar enrere retornant els reactius inicials. L'energia continguda a l'adducte es reparteix entre les diferents vibracions de la seva geometria donant lloc a l'evolució de la supermolècula a través dels canals (1-Li), (2-Li) o (3-Li) que s'han mostrat anteriorment. Segons el camí seguit pel sistema, aquest passa per diferents intermedis que estan connectats per estats de transició que representen barreres de major o menor requeriment energètic en cada cas. Finalment si l'energia continguda a la supermolècula és suficient s'obtenen els productes de la reacció de deshidrohalogenació en el cas dels dos primers canals. En quant a la dissociació adiabàtica, canal (3-Li), aquesta també es tinguda en compte en els resultats experimentals i teòrics, a fi de complementar l'estudi dels sistemes. En aquest cas el producte sorgeix directament després de la formació de l'adducte, quan l'energia interna d'aquest és suficientment elevada com per a excitar vibracionalment l'enllaç C-Br provocant el seu trencament i la consegüent dissociació del reactiu inicial en el fragment C_3H_7^+ i la diatòmica LiBr.

Resultats experimentals

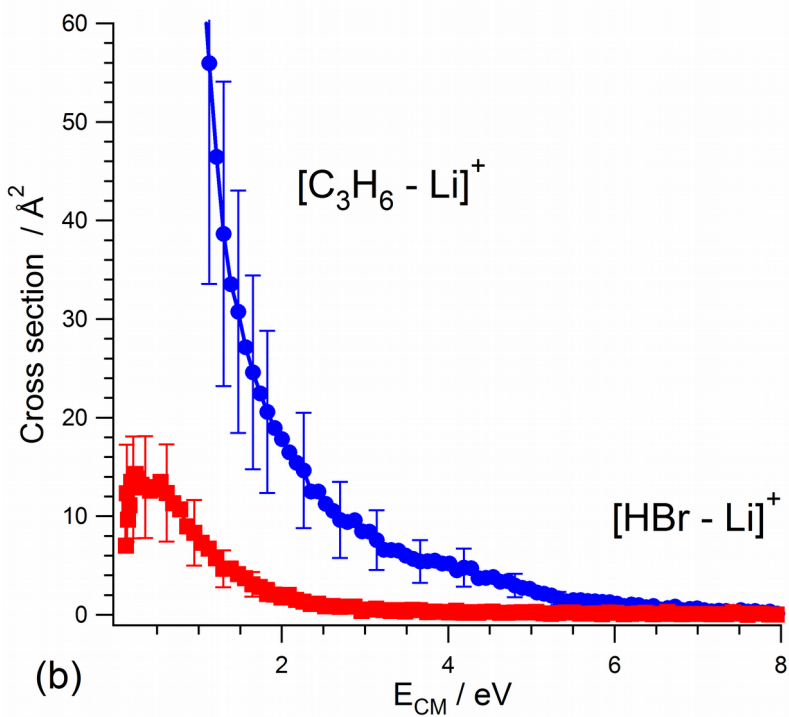
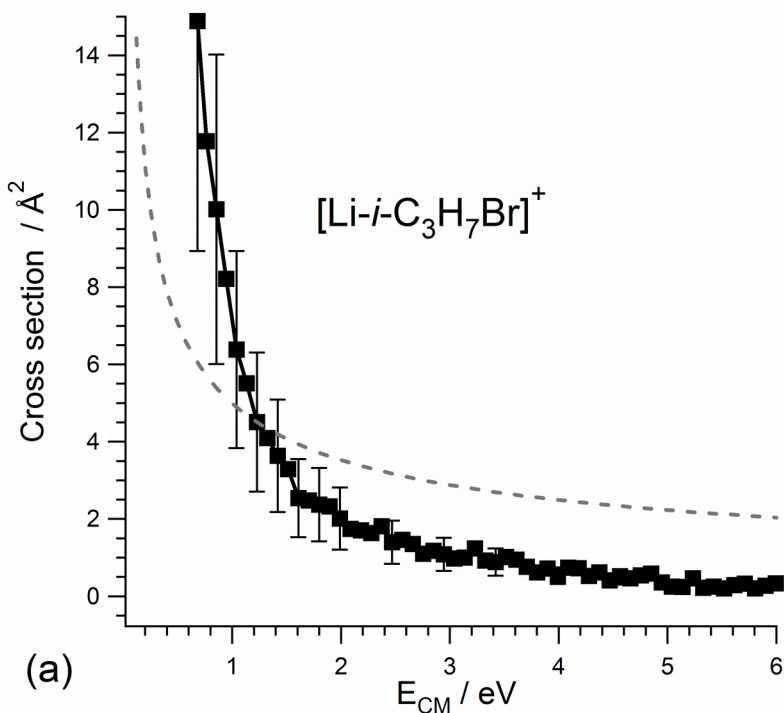
Els resultats obtinguts al laboratori en la reacció del *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{Li}^+$ corroboren el treball d'Allison i Ridge [12], on van suggerir que les reaccions de deshidrohalogenació induïdes per cations alcalins poden tenir lloc quan l'energia de col·lisió supera la barrera energètica que separa els dos pous mostrats en el mecanisme de la Figura 1. Entre les reaccions exposades a la referència [12] no figuren les deshidrohalogenacions produïdes en molècules que contenen un àtom de Br, de manera que els resultats obtinguts amb l'aparell RF-GIB amplien els coneixements sobre aquest tipus de molècules. Inicialment i abans de dur a terme les determinacions de la secció eficaç reactiva, es va efectuar un escaneig seguit d'una anàlisi de masses a diferents

energies de col·lisió en el rang de 1–200 unitats de massa/càrrega (m/z) per tal de detectar les masses presents en la reacció ió-molècula $iso-C_3H_7Br + Li^+$, obtenint senyal a les masses 128, 48, 88 i 43, les quals estan associades a les espècies $[Li-iso-C_3H_7Br]^+$, $[C_3H_6-Li]^+$, $[HBr-Li]^+$ i $C_3H_7^+$, respectivament, que corresponen a l'adducte i els productes dels canals (1-Li), (2-Li) i (3-Li).

En la Figura 12(a) es mostra la dependència de la secció eficaç reactiva amb l'energia de la formació de l'adducte (0-Li), mentre que els resultats experimentals per a les deshidrohalogenacions (1-Li) i (2-Li) es poden veure a la Figura 12(a), les quals no es troben entre les reaccions que van ser observades per Allison y Ridge però són anàlogues a aquestes. En el primer cas, com es pot observar a la figura, la secció eficaç de l'adducte $[Li-iso-C_3H_7Br]^+$ pren valors elevats a energies properes a zero, per decreixer ràpidament en augmentar l'energia de col·lisió dels cations. Els senyals d'adductes només són mesurables a baixes energies, però en aquest cas ha estat possible caracteritzar-lo en un rang bastant ampli d'energies que van de 0 a 6 eV, obtenint a més un senyal relativament baix en comparació amb els canals dels processos de deshidrohalogenació. El màxim del senyal es troba a 0 eV i té un valor d'aproximadament 10 \AA^2 . La secció eficaç de l'adducte té la forma típica de les reaccions sense barrera energètica, ja que parteix d'un valor màxim a partir del qual va decreixent de forma logarítmica, tal i com es mostra a la Figura 12(a). A més aquesta funció d'excitació s'ajusta al model de captura de Langevin-Giosmouis-Stevenson (LGS) [73] ja que presenta un descens logarítmic (decaïment proporcional a la inversa d'un logaritme en funció de l'energia), que es pot observar en la línia de punts que apareix a la figura. Aquest tipus de corbes ja s'han observat en la formació d'adductes d'altres sistemes estudiats al grup, com per exemple en els adductes de cations alcalins amb benzè [21] o amb *iso*-cloropropà [16,17]. Les seccions dels canals (1-Li) i (2-Li) es mostren a la Figura 12(b). El producte $[C_3H_6-Li]^+$, corresponent al canal (1-Li), té una secció eficaç molt més elevada que la resta de canals, i presenta un requeriment energètic molt baix ja que és detectable a energies molt properes a zero. En aquest cas el senyal màxim se situa al voltant del 0.3 eV, amb un senyal de secció eficaç superior a 40 \AA^2 , valor a partir del qual el senyal va decreixent suaument, amb una corba similar a la de l'adducte, sent detectable fins a gairebé 7.0 eV.

El canal (2-Li), detectat a través de la formació del complex $[\text{HBr-Li}]^+$, té valors de secció eficaç reactiva més petites que l'anterior canal de deshidrohalogenació però una mica superiors als valors de secció eficaç mesurats per a l'adducte. Tot i que en el senyal s'intueix un petit llindar energètic, la detecció del producte té lloc a energies molt molt baixes i si aquest existeix és molt proper als 0 eV. El màxim de la corba de (2-Li) se situa sobre els 0.3-0.4 eV, amb un senyal de secció eficaç de 14 \AA^2 (Figura 12), valor a partir del qual el senyal va disminuint en augmentar l'energia dels ions i el canal deixa de ser mesurable a partir dels 3.0 eV.

El canal de dissociació adiabàtica directa degut a la col·lisió del catió va ser observat per Allison i Ridge només en el cas dels metalls de transició. En canvi, la presència d'aquest procés dissociatiu (3-Li) per al sistema *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{Li}^+$ queda demostrada amb el senyal de color verd del producte C_3H_7^+ en la Figura 12(c). L'energia mínima per a observar experimentalment el canal (3-Li) és d'uns 0.5-0.6 eV i l'energia on la formació de C_3H_7^+ és màxima se situa al voltant dels 3.0 eV, amb un senyal de 3 \AA^2 .



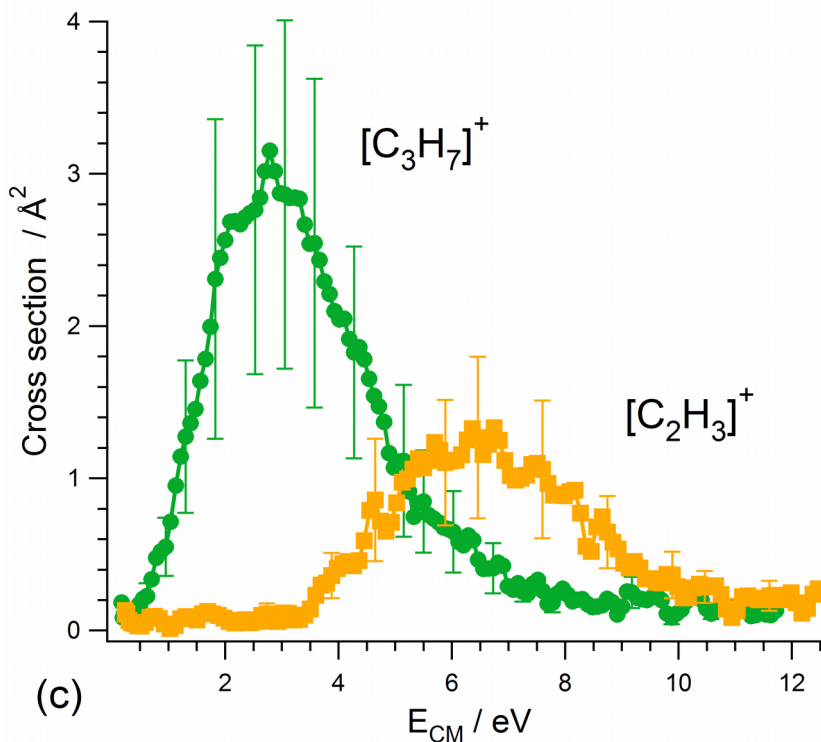


Figura 12: Secció eficaç reactiva, en \AA^2 , en front a l'energia de col·lisió en el CM, en eV, per al sistema $iso\text{-}C_3H_7Br + Li^+$. Les seccions representades són la del canal (0-Li), corba negra, en 12(a), les dels canals (1-Li) i (2-Li), corbes blava i vermella, en 12(b), i la del canal (3-Li) i la seva descomposició en $C_2H_3^+$ i CH_4 , corbes verda i taronja, en 12(c).

Per tant la formació de $C_3H_7^+$ serà possible sempre que el complex inicial format tingui una energia superior a 0.5 eV i aquesta estigui localitzada principalment en l'enllaç C-Br, excitant-lo vibracionalment i aconseguint el seu trencament. A partir dels 3.0 eV el senyal del canal (3-Li) disminueix suaument, i a partir d'una energia del centre de masses de 8.0 eV el senyal queda amagat pel soroll de fons de l'aparell. En la mateixa Figura 12(c) podem observar la posterior fragmentació del carbocatió $C_3H_7^+$ en el carbocatió $C_2H_3^+$ i la molècula CH_4 (corba groga), quan aquest es troba altament excitat vibracionalment [22]. La descomposició té un requeriment energètic més elevat que qualssevol dels tres canals i només és possible quan l'energia interna del producte del canal (3-Li) és prou gran com per a descompondre el fragment

orgànic [74,75]. El producte iònic $C_2H_3^+$ que resulta d'aquesta descomposició es pot detectar en l'aparell RF-GIB, com es pot observar a partir del senyal groc que apareix a la figura, el qual és detectable a partir dels 3.4 eV i presenta un màxim que es situa sobre els 6.5 eV, per posteriorment anar decreixent progressivament fins a desaparèixer a partir dels 10.5 eV, energia a partir de la qual el sistema ja no presenta reactivitat en cap dels tres canals. Altres treballs on s'ha detectat aquesta fragmentació de la molècula $C_3H_7^+$ són els ja publicats a les referències [16] i [17]. A diferència dels senyals observats a la Figura 12(b), la forma de la funció d'excitació del canal (3-Li) de la Figura 12(c) mostra clarament una energia mínima necessària per a dur a terme la reacció superior als 0 eV.

Resultats computacionals

La caracterització del camí de reacció sobre la SEP s'ha realitzat mitjançant càlculs *ab initio* a nivell MP2 (apartat C.2), mètode àmpliament utilitzat per a realitzar càlculs en sistemes similars a aquest, com es mostra en alguns treballs ja publicats [76]. S'ha assumit que el sistema roman en el seu estat singlet fonamental al llarg de tot el procés i s'han optimitzat les geometries dels reactius i productes de cada canal, fent un anàlisi complet de freqüències amb els valors de la matriu Hessiana per assegurar que les estructures localitzades són veritables mínims sobre la SEP i per obtenir a més les energies de punt zero (ZPE) de cada fragment mitjançant l'aproximació harmònica emprada en el programa Gaussian, versió Gaussian 03 Revisió E.01 [77].

El mètode MP2 requereix prèviament un càlcul a nivell HF, seguit després de la correcció Møller Plesset [50] truncada en segon ordre [48,49] per a l'energia de correlació. En el tractament de la correlació existeixen dues opcions: MP2-*full* o MP2-*frozen core*. En aquest treball la idea inicial és no incorporar tots els electrons del sistema en el tractament de la correlació electrònica, sinó treballar amb *frozen core* basant-nos en l'experiència de l'estudi d'altres sistemes semblants en els quals es va observar que el MP2-*full* no aportava grans millores en l'energia de les optimitzacions. A més, a la bibliografia es poden trobar algunes publicacions que afirmen que l'opció *full* de l'MP2 té un

comportament erroni en els complexos [ió-enllaç π] quan l'ió és un catió alcalí, com és el nostre cas, i en especial en el cas del catió Na^+ [78]. No obstant, s'ha efectuat una comparativa entre les energies MP2 *full* i *frozen core* per poder escollir de manera correcta la millor opció.

En quant a les bases amb les quals s'han optimitzat les diferents geometries i s'han calculat les energies electròniques i les ZPE, aquestes han estat majoritàriament la 3-21g, la 6-31g(d,p) i la 6-311g(d,p), encara que se n'han realitzat algunes proves amb altres bases per tenir millors referències a l'hora de comparar-les i escollir-ne una. En la Taula Li-1(a) podem veure els valors de les entalpies de reacció a 0 K ($\Delta_r H_0$) i les diferències d'energia electrònica ($\Delta_r E$) per a cada canal de reacció del sistema $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{Li}^+$ calculades amb les bases que han donat resultats de $\Delta_r H_0$ més semblants als valors experimentals. En la Taula Li-1(a) es mostren els mateixos resultats per a les bases que no han representat tan bé el sistema, donant valors més allunyats dels que s'han obtingut experimentalment.

Dels resultats mostrats a la Taula Li-1(a) i (b) es dedueix en primer lloc que, com és evident, la qualitat del càlcul depèn en gran mesura de la mida de la base i també del mètode. S'ha partit com a punt de referència de la base 6-31g(d,p) amb MP2, i s'han realitzat diverses proves tant augmentant com disminuint la base i també canviant el mètode. En el cas del funcional B3LYP amb la base indicada els resultats no han estat gaire favorables per a cap dels tres canals reactius, i en les proves realitzades amb MP2 i una base petita (3-21g) els valors són millors però no s'ajusten tant com seria desitjable. Per altra banda, la incorporació de funcions polaritzades a la base emprada millora el resultat dels càlculs mentre que si s'inclouen funcions difuses les energies de reacció calculades difereixen més dels resultats experimentals que si no són utilitzades, fins i tot en els casos on es tenen en compte tant funcions polaritzades com difuses, com és el cas de la base 6-31+g(d,p). La utilització de bases triples com la 6-311g(d,p) o la 6-311g(2d,2p) dóna resultats una mica menys adequats que els obtinguts amb la base doble 6-31g(d,p), raó per la qual aquesta ha estat la base finalment escollida per a la caracterització exhaustiva del la SEP i el perfil energètic de la reacció. No obstant això, la tendència en el sistema és clara, ja que per a la majoria de bases el canal (Li-1) dóna

lleugerament exotèrmic amb una energia molt propera a 0.

(a)	EXP.	6-31g(d,p)	6-31g(d,p) - full	6-311g	6-311g(d,p)	6-311g(2d,2p)
		$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)
1-Li	0.0-0.1	-0.091 (0.116)	-0.074 (0.133)	-0.081 (0.142)	-0.134 (0.071)	-0.156 (0.047)
2-Li	0.0-0.1	0.090 (0.294)	0.090 (0.294)	0.299 (0.525)	0.191 (0.396)	0.198 (0.400)
3-Li	0.5-0.6	0.689 (0.825)	0.691 (0.828)	0.822 (0.947)	0.923 (1.059)	0.925 (1.057)

(b)	EXP.	6-31+g(d,p)	6-31++g	3-21g	B3LYP / 6-31g(d,p)
		$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)
1-Li	0.0-0.1	0.133 (0.348)	0.328 (0.569)	-0.081 (0.143)	-0.326 (-0.138)
2-Li	0.0-0.1	0.307 (0.522)	0.495 (0.781)	0.299 (0.525)	-0.142 (0.045)
3-Li	0.5-0.6	0.962 (1.104)	1.029 (1.168)	0.822 (0.947)	0.178 (0.305)

Taula Li-1: Valors, en eV, de les energies experimentals trobades per als tres canals de la reacció $iso-C_3H_7Br + Li^+$, i valors de les energies de reacció ($\Delta_r E$) i entalpies de reacció a 0 K ($\Delta_r H_0$) calculades, també en eV, amb les bases que inclouen polarització, *full electron* i algunes bases triples, en Li-1(a), i amb les bases que inclouen funcions difuses, una base petita i el funcional B3LYP amb la base de referència, en Li-1(b).

En el cas del canal (Li-2) s'observen més variacions en passar d'una base a una altra, tot i que es manté en energies baixes i properes a zero, sent en tots els casos lleugerament endotèrmic. El canal (Li-3) s'observa manté en energies entre 0.7 i 1.0 eV per a totes les bases, donant un resultat clarament més endotèrmic que els dos canals anteriors, fet que concorda amb el requeriment energètic observat a la secció eficaç experimental.

També s'ha tingut en compte l'efecte de la correlació electrònica a l'hora de determinar l'energètica del sistema. La incorporació dels tots els electrons del sistema, tant els interns com els de valència, en el càlcul de la correlació electrònica (MP2-*full*) gairebé no millora els resultats dels mateixos respecte

als efectuats amb *frozen core*. L'opció “*frozen core*” és la que, per defecte, aplica el programa Gaussian en aquest tipus de càlculs, i aquesta implica que els electrons de les capes internes dels àtoms estan exclosos del càlcul de la correlació, incloent només els electrons de la capa de valència. Els càlculs definitius per al sistema *iso*-bromopropà + Li⁺ s'han realitzat amb MP2-*frozen core* i la base 6-31g(d,p). Tenint en compte les analogies existents entre aquest i la resta de sistemes en els que també té lloc una deshidrohalogenació, i per no trencar la coherència dels resultats obtinguts, s'ha decidit emprar el mateix mètode i la mateixa base per a tots els sistemes anàlegs presentats a la tesi.

S'assumeix que l'evolució del sistema després de la formació de l'adducte és adiabàtica, és a dir, que té lloc sobre una única superfície d'energia potencial. A més, l'estat electrònic d'aquest ha de ser en principi l'estat fonamental degut a les baixes energies de les col·lisions. Tenint en compte aquestes consideracions a través de càlculs *ab initio* del singlet fonamental del procés s'ha determinat el camí de reacció sobre la SEP per complementar i interpretar els resultats experimentals. A la Figura 13 es mostra el perfil energètic complet per a la reacció *iso*-C₃H₇Br + Li⁺ de l'evolució de l'energia electrònica (incloent energies de punt zero) on tots els punts estacionaris de la mateixa estan units per la coordenada IRC a fi de definir un camí de reacció entre reactius i productes. Les energies mostrades es donen en eV i estan referides a l'energia de reactius, incloent també l'energia de punt zero. El perfil presenta tres mínims ben diferenciats anomenats M1, M2 i M3. Aquests corresponen als intermedis de la reacció i estan connectats per dos estats de transició que hem anomenat TS1 i TS2, respectivament. Les energies relatives a productes per a cada canal es poden consultar a la Taula Li-2, i són de -0.091 eV, 0.090 eV, i 0.689 eV per als canals (1-Li), (2-Li) i (3-Li) respectivament. L'únic canal exotèrmic en aquest sistema és el que descriu el procés (1-Li), mentre el canal (2-Li) és lleugerament endotèrmic i el (3-Li) és encara més endotèrmic que l'anterior. Els dos canals corresponents a les deshidrohalogenacions estan més propers entre ells i requereixen menys energia que la dissociació adiabàtica que prové del trencament de l'adducte de col·lisió [Li-*iso*-C₃H₇Br]⁺ i té una entalpia de reacció relativa més elevada, al voltant de set vegades més gran que la de (2-Li).

Un cop caracteritzada la termodinàmica de cada canal respecte als reactius de partida, es procedeix a localitzar els punts estacionaris sobre la SEP més rellevants per a la reacció tractada, les estructures dels quals han estat optimitzades a partir de càlculs *ab initio*, amb el mètode i la base indicats anteriorment. Una anàlisi detallada de la matriu Hessiana d'aquestes geometries ha confirmat que són veritables punts estacionaris tant en el cas dels pous com dels estats de transició. Aquesta anàlisi ha assegurat que els tres mínims presenten tots els valors propis de la matriu Hessiana positius, mentre que els valors propis del TS1 i TS2 contenen un únic valor propi negatiu de -245.24 cm^{-1} i de -104.93 cm^{-1} , respectivament. D'aquesta manera podem afirmar que es tracta de punts de sella de primer ordre i indicant que són veritables estats de transició. Els valors de les energies de cada punt estan detallats a la Taula Li-2.

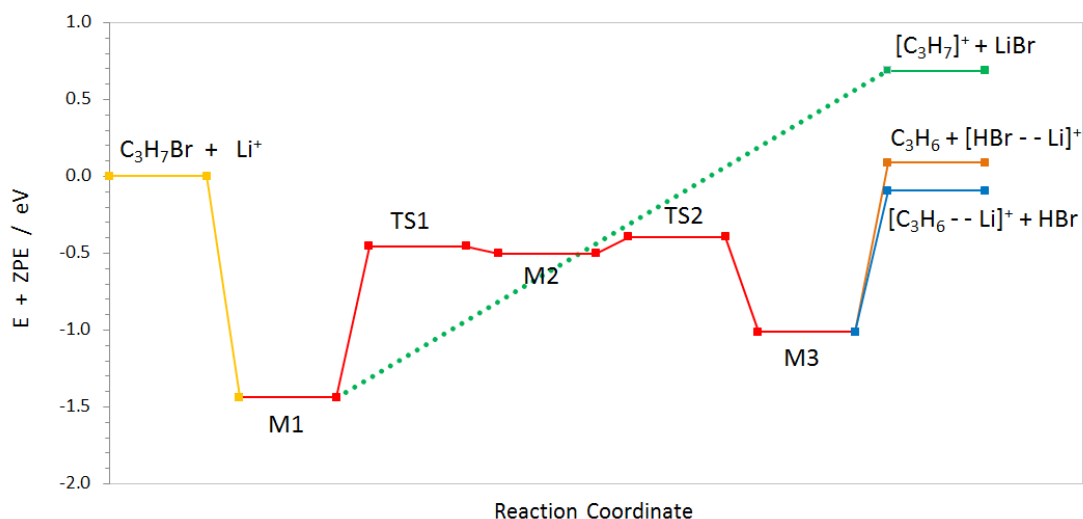


Figura 13: Perfil energètic (E electrònica + ZPE) de la reacció $iso-C_3H_7Br + Li^+$, caracteritzat amb MP2-*frozen core* i la base 6-31g(d,p). L'energia dels reactius es pren com energia 0, a la qual hi són referides les energies de la resta de punts estacionaris del perfil.

El primer mínim M1 és localitzat després de la regió asimptòtica de reactius, apropant el Li^+ a la molècula d'*iso*-bromopropà des d'una distància on es considera que es troben separats i sense interacció ($\sim 8 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA}$) fins a una

distància tal que l'atracció electrostàtica entre ambdós reactius estabilitza el sistema en un pou de la superfície de potencial que correspon a la geometria més estable de l'adducte ió-molècula, situat a -1.44 eV respecte a l'energia dels reactius, i que correspon a l'adducte $[\text{Li-iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}]^+$ format entre el catió Li^+ i la molècula neutra d'iso-bromopropà. En la geometria optimitzada del M1, mostrada a la Figura 14(b), es pot observar que l'àtom de Li es troba coordinat directament a l'àtom de Br a una distància de 2.417 Å. Degut a aquesta disposició la densitat electrònica dels reactius inicials es veu afectada per la formació de l'adducte, traduint-se en un canvi de la distribució de les corresponents càrregues atòmiques en termes de les càrregues atòmiques del Tensor Polar Atòmic (*Atomic Polar Tensor*) o APT [79,80], principalment en els àtoms de Li i Br. Les càrregues passen d' 1.000 a 0.879 en el cas del liti, i de -0.309 a -0.468 en l'àtom de brom. Així, en apropar el catió a l'àtom de Br la densitat electrònica en aquest augmenta i alhora part de la càrrega positiva situada originàriament sobre el Li^+ queda ara repartida entre la resta de la molècula orgànica. A la mateixa vegada la càrrega neta en l'àtom de $\text{C}_{\text{central}}$ canvia des de 0.396 en la molècula lliure fins a 0.611 en l'estructura de l'adducte, incrementant en conseqüència el caràcter polar associat a l'enllaç $\text{Br-C}_{\text{central}}$ i explicant el canvi en la distància d'aquest enllaç. La resta de càrregues APT de la molècula gairebé no varien o ho fan molt lleugerament, tot concordant amb la no alteració de l'estructura orgànica. En la geometria optimitzada de l'adducte (M1) mostrada a la Figura 14(b) podem observar com la distància $\text{Br-C}_{\text{central}}$ ha augmentat lleugerament en la unió del catió amb la molècula neutra, passant de 1.979 Å a 2.051 Å i amb un angle C-Br-Li de 112.80° , debilitant en part la unió entre l'halogen i el fragment orgànic mentre que l'estructura i geometria de la resta de la molècula roman essencialment inalterada. Tots aquests canvis estructurals i de densitat electrònica es poden explicar en termes de les típiques forces d'inducció de llarg abast existents entre l'ió inicial i la molècula polar neutra, la qual en presència del catió Li^+ és susceptible de ser polaritzada. D'aquesta manera els orbitals moleculars calculats mostren un solapament molt petit entre els orbitals atòmics i els orbitals moleculars centrats en l'àtom de Li, fet que es troba en acord amb una interacció ió-molècula essencialment no covalent que també s'ha observat en altres adductes formats entre molècules neutres i ions alcalins [81,71].

A partir de la geometria estable de l'adducte M1 el sistema té tres possibilitats per a la seva conseqüent evolució, seguint el camí de reacció d'un dels tres canals proposats. En quant als canals de deshidrohalogenació (Li-1) i (Li-2) cal examinar el més exhaustivament possible la superfície d'energia potencial degut a la seva complexitat. Un bon punt de partida és el perfil energètic del mecanisme proposat per Allison i Ridge [12] el 1979, mostrat a la Figura 1, en el qual s'observa que, degut a la interacció amb el catió, l'àtom electronegatiu X (Br en el nostre cas) pren protagonisme allargant el seu enllaç amb el C_{central} (allargament que com hem vist ja s'inicia amb la formació del propi adducte), a la vegada que comença a interactuar amb un dels hidrògens terminals de la molècula orgànica. Seguint aquesta idea preliminar s'ha explorat exhaustivament la superfície d'energia potencial, trobant un camí de reacció del sistema *iso*-C₃H₇Br + Li⁺ que es mostra a la Figura 13. En aquest s'observa que després de la formació de l'adducte M1 apareix un màxim que correspon a un punt de sella de primer ordre associat amb el corresponent estat de transició etiquetat com TS1, ben caracteritzat per la presència d'una freqüència vibracional imaginària de -245.24 cm⁻¹ que resulta d'una constant de força negativa en la Hessiana. Com és donat a la Taula Li-2, l'energia del TS1 se situa 0.709 eV per sobre de l'energia de reactius, i 1.440 eV per sobre de l'energia de l'adducte M1.

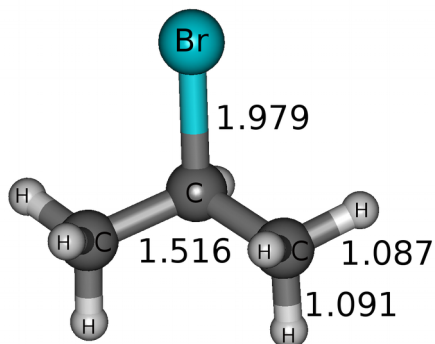
Per comprendre els detalls de l'evolució de la supermolècula [Li-*iso*-C₃H₇Br]⁺ des de l'adducte fins a l'estat de transició al llarg de la coordenada IRC (Figura 13), analitzarem la influència del catió Li⁺ en l'evolució de l'estructura M1 a l'estructura corresponent a TS1. S'ha observat que l'ió promou l'allargament de la distància d'enllaç Br-C_{central} que passa de 2.051 Å a 3.244 Å. Simultàniament a aquest allargament, hi ha una rotació d'un dels grups metil, CH₃, que provoca l'aproximació d'un dels àtoms d'H cap a l'àtom de Br, fins arribar a una distància de 2.395 Å, induint una interacció entre el Br i l'H que provoca l'allargament de l'enllaç C-H de l'hidrogen implicat, passant de 1.087 Å en el M1 a 1.173 Å en el TS1. Tot això, ve acompanyat d'una reducció de la distància entre el Li i el Br que va de 2.417 Å a 2.283 Å. La geometria del TS1 optimitzada es pot examinar en la Figura 14(b), on es pot observar com clarament el Br s'allunya del C_{central} per interaccionar amb l'àtom de H, iniciant així el procés de deshidrohalogenació. Tot aquest reajust provoca que la

distància entre C_{central} i el carboni del grup metil que cedeix l'àtom d'H disminueixi de 1.509 Å fins a 1.399 Å. Pel que fa a les càrregues, la del C_{central} i la del Li gairebé no varien, mentre que la densitat electrònica a l'àtom de Br creix substancialment fent que la càrrega negativa augmenti des de -0.468 fins a -0.852. Aquest fet provoca que la densitat electrònica a la resta de la supermolècula disminueixi, incrementat el caràcter electropositiu de tots els hidrògens, i especialment el de l'hidrogen que interacciona amb l'àtom de Br, on la càrrega augmenta de 0.026 a 0.255.

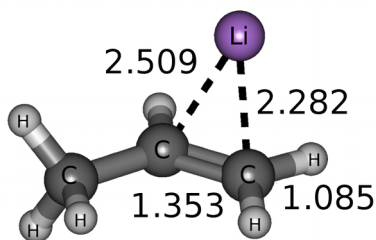
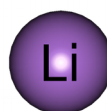
Si la supermolècula $[\text{Li-iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}]^+$ aconsegueix superar la barrera que suposa la captació de l'H per part del brom, el sistema arriba a una zona molt plana de la superfície on es troba amb un segon intermedi M2, estructura que va ser trobada amb ajuda de la coordenada IRC seguint la freqüència negativa que caracteritza l'estat de transició TS1. En l'estructura del M2 mostrada en la Figura 14(b) es pot apreciar l'inici de la formació del doble enllaç C=C, amb un apropament C-C que situa els dos centres a 1.353 Å, i la captura completa de l'H terminal per part del Br amb un enllaç de 1.554 Å. Per tant ambdós productes, C_3H_6 i HBr, ja estan essencialment formats degut a la deshidrohalogenació induïda pel catió Li^+ . En aquesta estructura el catió es manté coordinat a l'àtom de Br a una distància de 2.403 Å. En el pas del TS1 al M2 tant el C_{central} com els àtoms d'H guanyen densitat electrònica, mentre que l'hidrogen de la deshidrohalogenació, enllaçat ara a l'àtom de Br, perd electrons arribant a tenir una càrrega de 0.742. El Br cedeix part de la seva densitat electrònica, passant de tenir una càrrega de -0.852 en el TS1 a -0.647 en el M2, i tots els H del fragment orgànic C_3H_6 tenen una petita càrrega positiva propera a zero, la suma de les quals és compensada per l'augment de densitat electrònica del carboni terminal del doble enllaç que té una càrrega de -0.302 en el M2. En aquest punt del perfil energètic la supermolècula podria fàcilment evolucionar al llarg del camí de reacció superant una barrera d'energia potencial relativament baixa (de 0.105 eV per sobre del mínim M2) caracteritzada també per ser un punt de sella de primer ordre. Aquest estat de transició etiquetat com TS2 ha estat correctament caracteritzat per tenir una única freqüència negativa (de -104.93 cm^{-1}) en la matriu Hessiana, i la seva geometria optimitzada es mostra a la Figura 14(b). En l'estat de transició TS2 associat a aquesta segona barrera energètica el catió Li^+ s'aproxima al C_{terminal}

del doble enllaç generat per la reacció, que és punt de major densitat electrònica del fragment C_3H_6 . A la vegada el fragment HBr de la supermolècula apropa el seu àtom de H cap al carboni central i l'allunya del C terminal fins a una distància de 2.255 Å.

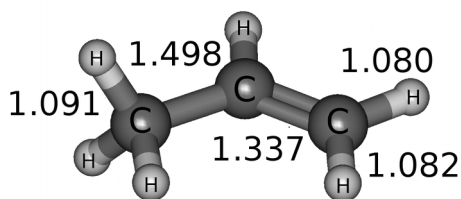
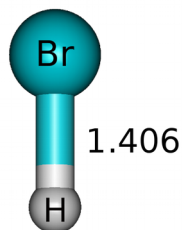
Des d'aquesta estructura del TS2 l'evolució de tot el sistema al llarg del camí de reacció ens porta a un nou pou de potencial anomenat M3, més estable que el propi M2, i que novament s'associa amb l'estructura d'un adducte resultant de la interacció entre catió Li^+ i les molècules de productes C_3H_6 i HBr. La geometria de l'estructura de l'adducte M3, Figura 14(b), mostra que l'àtom de Li està per una banda coordinat amb el centre del doble enllaç existent en el fragment C_3H_6 i per altra banda a la molècula diatòmica HBr a través de l'àtom de Br. En aquest adducte les càrregues netes APT són 0.742 en el centre de l'ió Li, -0.195 en el carboni terminal del doble enllaç i -0.105 en l'àtom de Br. Mentre per al carboni del grup metil (lleugerament negatiu) i per al C central (lleugerament positiu) les càrregues netes APT són aproximadament zero. Aquesta distribució de les càrregues atòmiques en l'estructura del M3, a més del fet que els orbitals atòmics de l'àtom de Li pràcticament no participen en els orbitals moleculars ocupats de la supermolècula, expliquen l'estabilitat de l'estructura essencialment en termes d'interaccions electrostàtiques de llarg abast i de la seva naturalesa no covalent com en el cas de l'adducte M1 entre l'ió Li^+ i la molècula d'*iso*- C_3H_7Br . Des de l'estructura de l'adducte M3 els productes dels canals (1-Li) i (2-Li) es poden formar de manera simple per l'allargament de les distàncies K-Br o K- C_3H_6 respectivament sense haver de superar cap barrera energètica a part de la pròpia endotermicitat de cada canal.



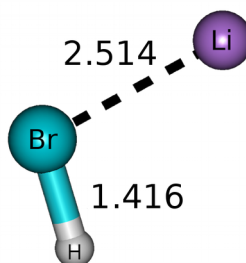
Reactius



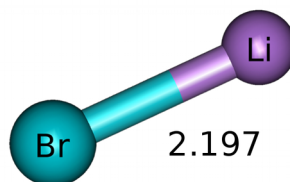
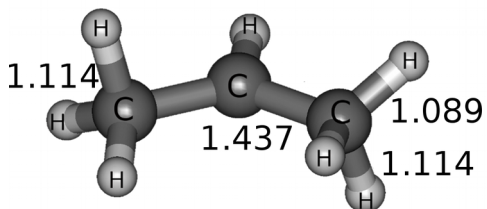
1-Li



2-Li



3-Li



(a)

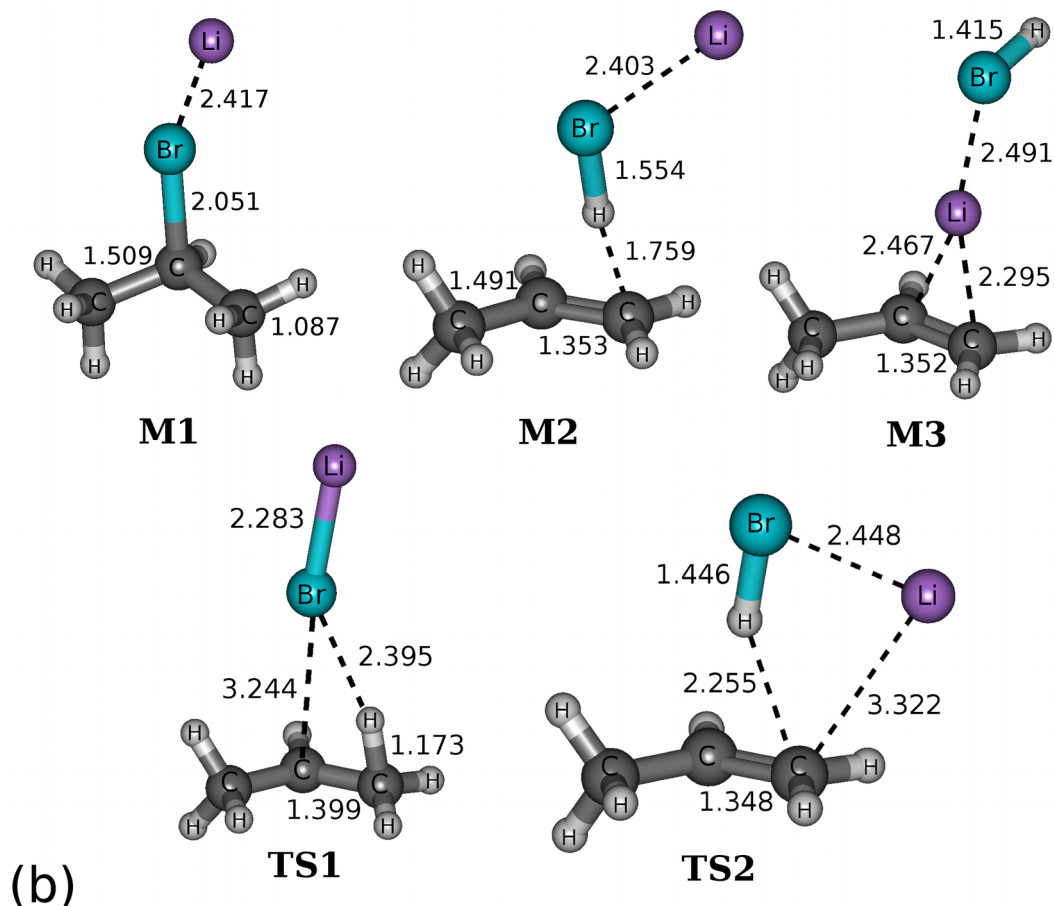


Figura 14: A la part superior, 14(a), es mostren les geometries d'equilibri optimitzades amb MP2 i la base 6-31g(d,p) del reactius i els productes dels tres canals plantejats per al sistema *iso*-bromopropà + Li^+ . A la part inferior, 14(b), estan detallades i caracteritzades les estructures dels punts estacionaris de la SEP que formen el perfil energètic que connecta reactius amb productes caracteritzat amb els càlculs *ab initio*.

Tornant momentàniament al punt estacionari M2, podem observar que les distàncies C-C de 1.353 Å i H-Br de 1.554 Å, són indicatives de la quasi total formació del doble enllaç i de la molècula HBr. Existeix per tant la possibilitat que, partint del punt estacionari M2, allargant la distància HBr- $\text{C}_{\text{terminal}}$, es pugui arribar als productes del canal (2-Li) sense necessitat de passar pel mínim M3 [17]. Aquesta ruta alternativa s'ha observat en algunes dinàmiques de sistemes anàlegs estudiats en el grup [24] que presenten una SEP molt

semblant a la que es presenta aquí per al sistema $iso-C_3H_7Br + Li^+$. Per tant aquest camí de reacció podria ser possible tot i no ser discernible experimentalment del camí en el qual es passa efectivament pel mínim M3.

Per al cas del canal (3-Li), per arribar als productes és necessari assolir primer el primer mínim del perfil energètic. Un cop assolit, només cal augmentar progressivament la distància Br-C fins arribar a l'energia asimptòtica del procés dissociatiu sense haver de superar cap barrera energètica addicional. Aquest canal requereix més energia que els dos anteriors degut a l'energia necessària per trencar l'enllaç Br-C a partir de l'adducte de col·lisió, que seria possible si la col·lisió genera una excitació suficientment elevada en l'enllaç Br-C com per a separar els dos centres atòmics.

	Reactius	M1	TS1	M2	TS2	M3	(1-Li)	(2-Li)	(3-Li)
ΔE	0.0	-1.464	-0.322	-0.307	-0.223	-0.853	0.116	0.294	0.825
ΔZPE	0.0	0.024	-0.135	-0.193	-0.172	-0.160	-0.207	-0.204	-0.136
ΔH_0	0.0	-1.440	-0.457	-0.500	-0.395	-1.013	-0.091	0.090	0.689

Taula Li-2: Valors, en eV, de l'energia electrònica (ΔE), l'energia de punt zero (ΔZPE) i les entalpies a 0 K (ΔH_0) calculades a nivell MP2 amb la base 6-31g(d,p) i referides a reactius, per a cadascun dels punts estacionaris de la SEP de la reacció $iso-C_3H_7Br + Li^+$. Per als canals (1-Li), (2-Li) i (3-Li) aquestes quantitats són, a més, $\Delta_r E$, $\Delta_r ZPE$ i $\Delta_r H_0$.

El perfil energètic es troba unit en la seva totalitat mitjançant la coordenada intrínseca de reacció IRC explicada a l'apartat C.3, de manera que representa un camí de reacció sobre la superfície d'energia potencial. Així es confirma en part el mecanisme proposat per Allison i Ridge, però amb petites diferències, incorporant un intermedi i un estat de transició addicionals en la part central del mecanisme que corresponen al M2 i TS2 no proposats per aquests autors. Com observarem en els següents sistemes tractats a la tesi, la part de la superfície de potencial corresponent a aquests dos punts estacionaris és una zona extremadament plana de la superfície i en ocasions de difícil caracterització. A la Taula Li-2 es mostren les energies electròniques amb i sense energia de punt zero per als diferents punts estacionaris del perfil energètic del sistema $iso-C_3H_7Br + Li^+$, incloent reactius i productes. Excepte

per al cas del M1, en la resta de punts estacionaris del perfil caracteritzat l'energia baixa en incloure la ZPE, de manera que la topologia del perfil no varia substancialment en incloure les energies punt zero. En aquest sistema els dos estats de transició TS1 i TS2 són molt propers en energia, i ambdós es troben per sota de l'energia dels reactius, per tant no representen una barrera d'energia per al mecanisme global de la reacció, on l'energètica de cada canal ve marcada per la termodinàmica de reactius i no per les possibles barreres que podrien suposar els estats de transició.

Comparativa i Discussió

En aquest primer procés de deshidrohalogenació induïda per l'ió alcalí Li^+ en la molècula d'*iso*-bromopropà podem concloure que experimentalment han estat detectats els tres canals reactius proposats així com la formació de l'adducte generat per les interaccions ió-dipol. A la Figura 12(a) es pot observar que la caracterització de l'adducte mostra un comportament de descens logarímic, típic de les reaccions sense barrera energètica que segueixen el model de Langevin-Giosmouis-Stevenson (LGS) [73]. Aquest comportament es troba recolzat pel resultat dels càlculs *ab initio*, els quals mostren un pou sense barrera en l'apropament dels dos reactius. En general, els intermedis de les reaccions químiques són espècies altament inestables que evolucionen molt ràpidament donant productes. La seva detecció és un fet possible en molt poques ocasions, com ho és per exemple ens els nostres experiments en el cas de l'adducte M1, que requereixen que l'estabilitat d'aquestes estructures sigui especialment elevada presentant així un temps de vida suficientment llarg com per a ser observades experimentalment [20,71,72].

En quant a les seccions eficaces de les deshidrohalogenacions (1-Li) i (2-Li), que van ser observats per Allison i Ridge però per al cas del *iso*-cloropropà, aquestes mostren un petit llinar energètic proper a 0 eV per a les dues reaccions, que es troba en acord amb els càlculs computacionals, els quals situen l'energia d'aquests dos canals al voltant dels 0 eV en el resultats obtinguts amb quasi totes les bases tanejades. La base escollida, 6-31g(d,p), prediu una energia referida a reactius de -0.091 eV per al canal 1 i de 0.090 eV

per al canal 2 (ambdues incloent l'energia de punt zero). Els màxims de reactivitat experimentals per a aquests dos canals estan situats a uns 0.3 eV, donant seccions eficaces de 40 \AA^2 per al primer i de 14 \AA^2 per al segon. Ja que els dos canals comparteixen el mateix perfil energètic i mecanisme fins a l'últim pas, aquesta diferència en quant a la reactivitat entre els dos canals pot venir determinada per la diferent termodinàmica entre els dos processos on el canal (1-Li) es veu afavorit degut a la seva exergonicitat front al canal (2-Li) que és endergònic. En aquest sistema sembla que la ruta opcional que pot prendre el canal (2-Li) no té gran rellevància donats els resultats experimentals, en els quals, si el canal (2-Li) pogués evolucionar directament des del mínim M2 es podria esperar major reactivitat per a aquest canal atès que el camí alternatiu és més curt i simple des del punt de vista de la probabilística. No obstant, el fet que el canal (1-Li) tingui una major reactivitat tampoc exclou que a la pràctica puguin existir alhora els dos mecanismes per al canal (2-Li), i de fet el més probable és que sigui així.

Per al (3-Li) tenim experimentalment una barrera energètica d'aproximadament 0.5 eV que concorda bastant bé amb l'endotermicitat del canal calculada computacionalment, amb un valor de 0.689 eV. Donat que el mecanisme no presenta barreres, és coherent que l'energia llindar experimental per a la formació dels productes C_3H_7^+ i LiBr del canal (3-Li) concordi amb l'entalpia de reacció $\Delta_r H_0$, que ja inclou la ZPE. La reactivitat d'aquest canal és inferior a la dels canals 1 i 2, amb una secció màxima de 3 \AA^2 , fet que es pot explicar per la baixa pressió dels experiments, la qual afavoreix la formació de l'adducte i la seva evolució sobre la SEP donant els productes de deshidrohalogenació.

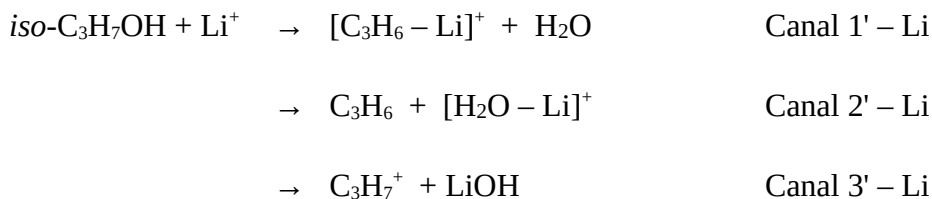
La dissociació del C_3H_7^+ en C_2H_3^+ i CH_4 està caracteritzada experimentalment tot i no ser una de les reaccions tractades en aquesta tesi. L'energia llindar d'aquest procés de trencament està íntimament relacionada amb l'energia de màxima reactivitat del canal (3-Li), i es situa 1 eV abans d'arribar al màxim de la corba de la detecció del C_3H_7^+ . Aquesta reacció pertany a una superfície d'energia potencial diferent a la tractada computacionalment i els seus detalls es poden consultar en un treball ja realitzat en el grup amb anterioritat [22], i per tant la seva determinació experimental en les reaccions de deshidrohalogenació dutes a terme posteriorment a la publicació del treball és

només una comprovació de la reproductibilitat del procés.

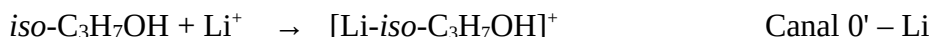
Com a conclusió, per al sistema *iso*-C₃H₇Br + Li⁺ podem dir que, tot i lleugeres diferències, els resultats dels càlculs computacionals es troben en gran acord i concordança amb les mesures experimentals obtingudes, sobretot qualitativament i en la relació d'uns canals amb els altres. La tendència experimental i computacional és la mateixa per al sistema global, la qual cosa permet fer una interpretació raonada sobre l'evolució dels reactius fins als productes detectats experimentalment.

D.1.2 – Sistema *iso*-propanol amb Li⁺

El segon sistema presentat serà el format per les molècules d'*iso*-propanol (*iso*-C₃H₇OH) i el catió Li⁺. Aquest sistema presenta, com és evident, certes similituds amb el format per molècules d'*iso*-bromopropà i el mateix catió, no obstant també té diverses diferències que fan que la seva reactivitat canviï. Cal esmentar que els productes d'aquest segon sistema no van ser observats als experiments realitzats per d'Allison i Ridge l'any 1979 [12] mentre que sí han estat detectats en el nostre laboratori amb l'aparell RF-GIB. A partir de la informació computacional obtinguda i per analogia amb el sistema anterior, els processos que inicialment cal esperar quan les molècules neutres d'*iso*-propanol i els cations Li⁺ reaccionen són els següents:



on els canals (1'-Li) i (2'-Li) corresponen a les dues deshidratacions, mentre que el canal (3'-Li) es tracta de la dissociació adiabàtica. Aquests tres canals haurien d'estar precedits per la formació de l'adducte de col·lisió entre les molècules d'*iso*-C₃H₇OH i els cations Li⁺:



Els productes catiónics dels diferents canals de reacció són els que detectarem i quantificarem experimentalment amb el nostre aparell: $[\text{C}_3\text{H}_6\text{-Li}]^+$ (1'-Li), $[\text{H}_2\text{O-Li}]^+$ (2'-Li), C_3H_7^+ (3'-Li) i l'adducte $[\text{Li-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$ (0'-Li). Com que en aquest sistema hem treballat amb l'isòtop ^7Li del metall alcalí, les masses detectades seran 49, 25, 43 i 67 u.m.a. per a les espècies químiques detectables dels canals 1, 2, 3 i 0, respectivament.

En aquest cas, l'adducte inicial també es podrà detectar sempre es formi i que el seu temps de vida sigui major al temps de vol entre la cambra de reacció i el detector. Cal tenir en compte que en el cas de formar-se el producte C_3H_7^+ del canal (3'-Li), si la col·lisió originària de la reacció aporta suficient energia al fragment C_3H_7^+ com per a excitar-lo vibracionalment en l'enllaç C-C adient per al seu trencament, es podria descompondre en C_2H_3^+ i CH_4 .

En aquesta reacció ió-molècula, també influïda per interaccions ió-dipol de llarg abast [11-13,70], el primer pas és la col·lisió entre el catió i la molècula neutra. L'apropament dels dos reactius en l'orientació adequada, degut a la immediata atracció entre la càrrega positiva del catió i els parells d'electrons no enllaçants de l'àtom d'oxigen a la molècula orgànica, dona lloc a l'adducte $[\text{Li-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$ (canal 0'-Li). La interacció electrostàtica que conforma l'adducte estabilitza el sistema de tal manera que aquest, en la majoria de casos, té un temps de vida suficientment llarg en la majoria de casos com per ser detectat en els nostres experiments [20,21]. Aquest fet és rellevant tenint en compte que es tracta d'un dels intermedis de la reacció. La formació de l'adducte ha de donar posteriorment la presència dels canals (1'-Li), (2'-Li) i (3'-Li) corresponents a les dues deshidratacions i la dissociació adiabàtica del reactiu inicial, que també és tinguda en compte en l'estudi de la reacció completa.

L'anàlisi del resultats experimentals i el tractament teòric-computacional del sistema format per *iso*-propanol i Li^+ segueixen el mateix patró que els descrits en l'apartat anterior per a l'*iso*-bromopropà.

Resultats experimentals

En el cas de l'apartat experimental del sistema *iso*-C₃H₇OH + Li⁺, els resultats obtinguts aporten nova informació sobre l'estudi de la deshidratació induïda per metalls alcalins. En el seu treball, Allison i Ridge [12], van proposar un mecanisme global on la barrera que separa els dos pous està relacionada amb l'energia necessària per a extreure l'halogen o el grup OH de la molècula orgànica. En el cas dels alcohols només van ser detectats els productes de deshidratació per a la reacció de *terc*-butanol amb els cations Li⁺ i Na⁺. En el cas del sistema *iso*-C₃H₇OH + Li⁺ no es va detectar cap producte de reacció.

Amb el nostre aparell RF-GIB descrit a l'apartat **B.1**, es van dur a terme les col·lisions entre cations Li⁺ i molècules neutres d'*iso*-propanol obtenint resultats força interessants que es mostren a continuació. Prèviament a la realització de les determinacions de la secció eficaç reactiva, es va efectuar un escaneig seguit de la corresponent anàlisi de masses a diferents energies de col·lisió en el rang d'1 a 200 unitats de massa/càrrega (*m/z*) per tal de detectar les masses presents en la reacció ió-molècula *iso*-C₃H₇OH + Li⁺, obtenint senyal a les masses 67, 49, 25 i 43, les quals estan associades a les espècies [Li-*iso*-C₃H₇OH]⁺, [C₃H₆-Li]⁺, [H₂O-Li]⁺ i C₃H₇⁺, respectivament, que corresponen a l'adducte i als productes dels canals (1'-Li), (2'-Li) i (3'-Li).

A la Figura 15(a) es pot observar la dependència amb l'energia de la secció eficaç reactiva de les reaccions de deshidratació (1'-Li) i (2'-Li), mentre que els resultats experimentals de la dissociació adiabàtica (3'-Li) i la seva consegüent descomposició es troben a la Figura 15(b). Aquests processos detectats satisfactòriament en el nostre laboratori no van ser observats per Allison y Ridge, possiblement per no disposar d'un detector suficientment sensible. El senyal de la formació de l'adducte entre el catió Li⁺ i la molècula d'*iso*-C₃H₇OH, tot i haver estat detectat en els espectres de masses inicials, no ha sigut quantificable en termes de secció eficaç.

En el primer cas, com es pot observar a la Figura 15(a), les seccions eficaces corresponents a les dues deshidratacions (1'-Li) i (2'-Li) tenen valors elevats a energies molt properes a 0 eV, i després decreixen quan augmenta l'energia dels

cations primaris, suaument en el cas del producte $[\text{C}_3\text{H}_6\text{-Li}]^+$ corresponent al canal (1'-Li), i més ràpidament en el cas del producte $[\text{H}_2\text{O-Li}]^+$ del canal (2'-Li). Els senyals no mostren llinar energètic, per la qual cosa es dedueix que aquest és molt proper al zero d'energies, o fins i tot inferior. Aquests senyals, mesurables fins a 2.0 i 1.0 eV, donen valors màxims de la secció eficaç al voltant dels 0.1-0.2 eV, sent aquest valor de 130 \AA^2 per al canal (1'-Li) i superior a 200 \AA^2 per al canal (2'-Li). Els resultats experimentals del procés (3'-Li) de dissociació adiabàtica induïda per la col·lisió ió-molècula i la posterior fragmentació del producte C_3H_7^+ en C_2H_3^+ i CH_4 es mostren a la Figura 15(b). La corba de color verd corresponent al producte del canal (3'-Li) presenta un llinar energètic d'1.75 eV, energia a partir de la qual és possible detectar l'augment de la formació del producte C_3H_7^+ fins als 5 eV. Per tant, quan l'energia vibracional continguda a l'enllaç C-OH sigui suficientment elevada aquest enllaç es podrà trencar donant el fragment C_3H_7^+ i la molècula triatòmica LiOH. El senyal presenta un màxim a 5 eV, on la secció eficaç pren valors de fins a 90 \AA^2 . A partir d'aquest punt, a energies superiors a 5 eV el senyal va decreixent lentament fins fer-se indetectable a 9 eV. La corba de color groc correspon al canal de descomposició de la molècula C_3H_7^+ , sent l'espècie C_2H_3^+ el catió detectat en l'aparell de mesura. El senyal és mesurable a partir de 3 eV, mostrant un màxim de secció eficaç de 65 \AA^2 als 7 eV, i finalment desapareixent a partir d'una energia d'11 eV. Aquest procés té lloc quan la molècula C_3H_7^+ es troba altament excitada vibracionalment, i conté energia suficient per trencar l'enllaç C-C i fer migrar a la vegada un àtom d'H [22]. Aquest procés sempre apareix a energies superiors a la resta de canals, sent accessible només quan l'energia interna del producte del canal (3'-Li) és prou gran com per a que es descompongui [74, 75].

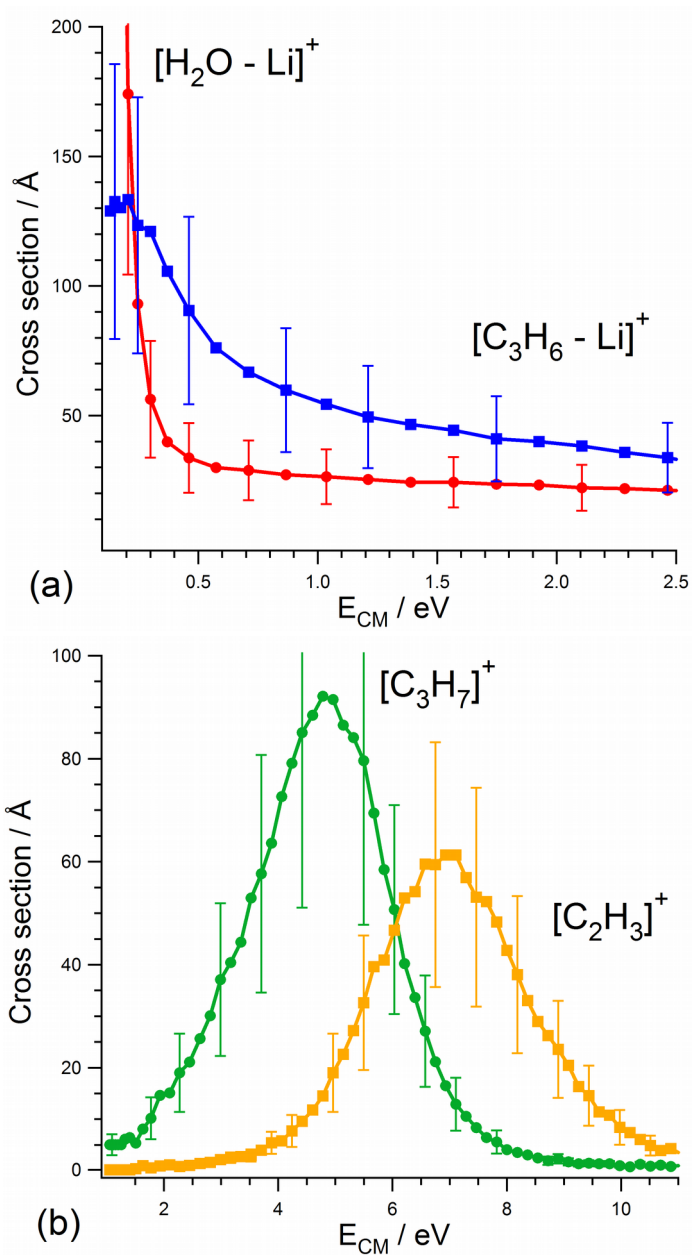


Figura 15: Secció eficaç reactiva, en Å², en front a l'energia de col·lisió en el CM, en eV, per al sistema *iso*-C₃H₇OH + Li⁺. Les seccions representades són les dels canals (1'-Li) i (2'-Li), corbes blava i vermella, en 15(a), i la del canal (3'-Li) i la seva descomposició en C₂H₃⁺ i CH₄, corbes verda i taronja, en 15(b).

Resultats computacionals

Seguint les mateixes passes que per al sistema d'*iso*-bromopropà, s'han caracteritzat els punts estacionaris més rellevants de la superfície d'energia potencial que controla la reacció de *iso*-C₃H₇OH + Li⁺. La localització del camí de reacció sobre la SEP s'ha realitzat mitjançant càlculs *ab initio* amb el programa Gaussian, versió Gaussian 03 Revisió E.01, que és el que s'ha utilitzat per als càlculs computacionals de la resta de deshidrohalogenacions i deshidratacions induïdes per un metall alcalí. El nivell de teoria emprat ha estat l'MP2 fent servir l'opció *frozen core*. S'espera que el sistema romangui en el seu estat singlet fonamental al llarg de tota la reacció, i s'han optimitzat les geometries dels reactius i productes de cada canal, incorporant a més un anàlisi complet de freqüències a partir dels valor de la matriu de segones derivades de l'energia per comprovar que les estructures localitzades corresponen efectivament a mínims de la superfície de potencial. A més s'han obtingut les energies de punt zero de cada espècie per tal de complementar de manera correcta les dades energètiques de la SEP.

En principi la base 6-31g(d,p) es mantindrà igual que per al cas del brom, però s'ha efectuat una anàlisi comparativa entre diferents tipus de bases per tal de comprovar l'adequació de cadascuna d'elles i si cal mantenir o no la base indicada. En la Taula Li-3(a) i Li-3(b) s'han comparat les dades experimentals obtingudes per a cada canal amb les diferències d'energies electròniques ($\Delta_r E$) i les entalpies de reacció a 0 K ($\Delta_r H_0$) que s'han calculat amb cadascuna de les bases de prova per al sistema *iso*-C₃H₇OH + Li⁺. L'ordre exposat de les bases és el mateix que per al sistema precedent.

(a)	EXP,	6-31g(d,p)	6-31g(d,p) - full	6-311g	6-311g(d,p)	6-311g(2d,2p)
		$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)
1'-Li	0.0-0.1	-0.381 (-0.211)	-0.387 (-0.216)	-0.470 (-0.302)	-0.378 (-0.213)	-0.422 (-0.264)
2'-Li	0.0-0.1	-0.962 (-0.837)	-0.962 (-0.838)	-1.446 (-1.356)	-1.013 (-0.891)	-1.006 (-0.891)
3'-Li	1.7-1.8	1.892 (2.101)	1.878 (2.086)	1.307 (1.466)	1.932 (2.126)	1.751 (1.943)

(b)	EXP.	6-31+g(d,p)	6-31++g	3-21g	B3LYP/ 6-31g(d,p)
		$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)	$\Delta_r H_0$ ($\Delta_r E$)
1'-Li	0.0-0.1	-0.422 (-0.256)	-0.559 (-0.390)	-0.283 (-0.094)	-0.494 (-0.342)
2'-Li	0.0-0.1	-0.897 (-0.776)	-1.365 (-1.272)	-1.607 (-1.504)	-1.064 (-0.962)
3'-Li	1.7-1.8	1.760 (1.954)	1.145 (1.296)	1.475 (1.647)	1.335 (1.538)

Taula Li-3: Valors, en eV, de les energies experimentals trobades per als tres canals de la reacció $iso-C_3H_7OH + Li^+$, i valors de les energies de reacció ($\Delta_r E$) i entalpies de reacció a 0 K ($\Delta_r H_0$) calculades, també en eV, amb les bases que inclouen polarització, *full electron* i algunes bases triples, en Li-3(a), i amb les bases que inclouen funcions difuses, una base petita i el funcional B3LYP amb la base de referència, en Li-3(b).

Dels resultats mostrats a la Taula Li-3(a) i Li-3(b) es pot observar que la mida de la base torna a jugar un paper important en la qualitat dels resultats. Succeeix el mateix amb el mètode emprat, conclouent que el funcional B3LYP emprat en els càlculs d'optimització i caracterització de les espècies presents a la reacció no és gaire adient i per tant ens quedarem amb els càlculs MP2. La base de referència és la 6-31g(d,p), que s'ha utilitzat amb MP2 *frozen core* i *full electron*, i s'han provat també bases més grans i algunes més petites que la de referència, incloent en alguns casos funcions polaritzades i, a més, funcions difuses. En les proves realitzades a nivell MP2 emprant una base petita (3-21g), s'ha trobat que encara que els valors són millors que els obtinguts amb el funcional B3LYP, aquests no s'ajusten tant com seria desitjable als resultats experimentals. Per altra banda, la incorporació de funcions polaritzades a la

base emprada millora molt el resultat dels càlculs en relació als realitzats sense aquest tipus de funcions. Quan es fan servir funcions difuses, aquestes només aporten bons resultats en el cas en què també s'utilitzin funcions polaritzades, fent palès que són aquestes les més rellevants a l'hora de realitzar les optimitzacions. La utilització de bases triples no aporta grans millores ja que amb la base 6-311g(p,d) l'energia del canal 3 empitjora en comparació amb els resultats experimentals i usant la base 6-311g(2d,2p) encara que l'energia del canal 3 és una mica millor que la s'obté amb la base de referència dóna energies molt baixes per als dos primers canals, sobretot per al canal 2. Entre les bases que permeten obtenir les energies que més s'ajusten a la descripció experimental del sistema hi ha la 6-31g(d,p), la 6-311g(2d,2p) i la 6-31+g(d,p). Per motius de coherència amb l'estudi del sistema anterior i el present, els càlculs teòric-computacionals de caracterització de la SEP i el perfil energètic de la reacció es realitzaran amb la primera de les bases esmentades, la 6-31g(d,p). Tot i les petites divergències que poden aparèixer segons la base utilitzada, la valoració global de la tendència del sistema és clara, ja que amb la majoria de les bases el canal (1'-Li) és exotèrmic amb una energia al voltant dels -0.400 eV. Al canal (2'-Li) li corresponen energies encara inferiors al primer canal, presentant una major exotermicitat amb qualsevol de les bases, però el valor fluctua més en canviar d'una base a una altra. El canal (3'-Li), en canvi, és endotèrmic en tots els casos, presentant diverses variacions en quant al seu valor. Per analitzar l'efecte de la correlació electrònica en els càlculs de l'energia del sistema s'ha efectuat una optimització dels punts estacionaris de la SEP incorporant-hi tots els electrons, tant els interns com els de valència (opció MP2-*full*). A la segona columna de la Taula Li-3(a) podem observar els resultats d'aquest càlcul, concloent que l'opció *full* no aporta una gran millora respecte als efectuats amb *frozen core* i la base escollida. Tenint en compte les analogies existents entre aquests dos sistemes i la resta de sistemes presentats en aquesta part de la tesi, s'ha decidit emprar el mateix mètode i la mateixa base per a tots ells, sense trencar la coherència dels resultats obtinguts.

D'aquesta manera els càlculs definitius per al sistema *iso*-propanol + Li⁺, incloent el càlcul de reactius, productes i punts estacionaris de la SEP, s'han realitzat amb el mètode MP2 i l'opció *frozen core*, amb la base 6-31g(d,p), igual que en el cas del brom. La topologia de la superfície d'energia potencial

caracteritzada permet la interpretació de les principals característiques de la dinàmica de reacció del sistema $iso-C_3H_7OH + Li^+$ posant de manifest el paper que juguen els diferents pous d'energia potencial i les barreres energètiques presents al perfil energètic en el control de la reactivitat dels diferents canals de reacció.

El perfil energètic del sistema $iso-C_3H_7OH + Li^+$ es mostra a la Figura 16, on es pot observar que aquest consta de tres mínims o pous anomenats M1, M2 i M3 que corresponen als tres intermedis de la reacció, connectats per dos estats de transició etiquetats com TS1 i TS2, respectivament. Les energies relatives a productes, incloent la ZPE, són de -0.381 eV, per al canal (1'-Li), -0.961 eV per al canal (2'-Li), i 1.892 eV per al canal (3'-Li). Els dos primers canals, corresponents als processos de deshidratació, són exotèrmics i termodinàmicament tenen un requeriment energètic menor que el tercer canal, que és endotèrmic i correspon a la dissociació adiabàtica provinent de l'intermedi M1. A més, en aquest cas, i a diferència del sistema anterior, els productes del canal (2'-Li) surten a energies inferiors que els del canal (1'-Li), a la inversa del que succeïa en el cas del brom, on era el canal 1 el que requeria menor energia. S'assumeix que l'evolució del sistema al llarg de la reacció és adiabàtica, mantenint-se sobre una única superfície d'energia potencial. Per tant és acceptable suposar que l'estat electrònic del sistema al llarg de la seva evolució és l'estat singlet fonamental. Tenint en compte aquestes consideracions s'han realitzat els càlculs *ab initio* del singlet fonamental del procés i s'ha determinat el camí de reacció sobre la SEP per tal d'explicar i complementar les corbes experimentals de secció eficaç de cada canal.

Un cop calculades les energies de cada canal cal endinsar-se en els detalls computacionals que determinen la topologia de la SEP i del perfil energètic de la reacció. El tractament computacional per caracteritzar la superfície d'energia potencial passa per la localització sobre la superfície dels diferents punts estacionaris, les estructures dels quals han estat optimitzades a partir dels càlculs *ab initio*, amb el mètode i la base indicats anteriorment. Per confirmar que es tracta de veritables punts estacionaris sobre la SEP es realitza una anàlisi detallada de la matriu Hessiana d'aquestes geometries optimitzades. A

partir d'aquesta anàlisi s'ha observat que els tres mínims presents en el perfil de reacció presenten tots els valors propis de la matriu Hessiana positius, mentre que s'ha trobat un únic valor propi negatiu entre els valors propis del TS1 i TS2, fet que indica que efectivament es tracta de punts de sella de primer ordre sobre la SEP i confirma la seva naturalesa com a veritables estats de transició. El perfil energètic així caracteritzat de la reacció $iso-C_3H_7OH + Li^+$ considerada es troba esquemàticament representat a la Figura 16, on el valor de l'energia de cada punt estacionari està referit a reactius i a més s'inclou la ZPE de cadascun d'ells. Per a l'obtenció del mateix s'han optimitzat les geometries de reactius i productes i també de la resta de punts estacionaris de la superfície, els quals s'han unit mitjançant la coordenada IRC, de manera que el perfil forma un camí de reacció. Els valors de les energies amb i sense punt zero dels reactius, els productes i els punts estacionaris del perfil energètic caracteritzat estan detallats, en eV, a la Taula Li-4. Les geometries optimitzades amb els càlculs *ab initio* de l'*iso*-propanol i els productes dels canals (1'-Li), (2'-Li) i (3'-Li) es mostren a la Figura 17(a).

Des de la regió asimptòtica de reactius observem que de l'apropament de la molècula neutra d'*iso*-propanol al catió Li^+ sorgeix la formació de l'adducte de col·lisió, que representa un pou estable a la SEP. Aquest adducte ió-molècula correspon al primer mínim del perfil energètic (etiquetat com M1), que es troba a -1.955 eV respecte l'energia de reactius. A la Figura 17(b) es pot observar la geometria optimitzada de l'adducte $[Li-iso-C_3H_7OH]^+$, on l'àtom de Li està coordinat a l'àtom d'O a una distància de 1.841 Å. Analitzant amb detall aquesta estructura trobem que la formació de l'adducte en la seva geometria d'equilibri distorsiona l'enllaç O-C_{central} allargant-lo des de 1.431 Å en la molècula d'*iso*-propanol lliure fins a 1.474 Å en el mínim M1. La resta de la molècula roman quasi inalterada durant la interacció amb el catió, amb una distància C-C que es manté a 1.512-1.514 Å, i un angle C-O-Li de 118.36°, com es pot veure M1 en la Figura 17(b). La formació de l'adducte $[Li-iso-C_3H_7OH]^+$ es correspon amb el canal etiquetat com (0'-Li), i és l'espècie precursora de la resta de canals. L'adducte és el mínim més profund en el perfil d'energia potencial, on el metall alcalí es coordina a la part més electronegativa de la molècula polar neutra. Aquesta coordinació genera alguns canvis en la distribució de la densitat electrònica de la molècula *iso*-C₃H₇Br respecte a la

molècula coordinada i per tant modifica les corresponents càrregues atòmiques (segons les càrregues atòmiques del tensor polar atòmic APT [79,80]). En el cas de l'àtom d'oxigen la càrrega canvia des de -0.609 a -0.776 degut a la coordinació amb l'àtom de liti, mentre que la càrrega d'aquest últim passa d' 1 a 0.895 . Així, apropant el catió Li^+ a l'àtom de O, la densitat electrònica en aquest àtom electronegatiu augmenta i una petita fracció de la càrrega positiva de l'ió és neutralitzada degut a la redistribució de càrregues per la formació de l'adducte. D'altra banda la càrrega neta en l'àtom de $\text{C}_{\text{central}}$ es manté pràcticament invariable sent 0.537 en la molècula lliure i 0.542 en la molècula coordinada, mentre que els carbonis terminals guanyen electrons. Per equilibrar la càrrega total de la supermolècula quasi tots els H perden densitat electrònica. Degut al guany d'electrons per part de l'oxigen, s'incrementa el caràcter polar de l'enllaç $\text{O-C}_{\text{central}}$, efecte ocasionat per les típiques forces d'inducció de llarg abast existents entre el catió inicial i la molècula polar neutra, la qual en presència d'un catió és susceptible de ser polaritzada. Per comprovar que la formació de l'adducte no suposa la formació de cap enllaç covalent s'analitzen els orbitals moleculars calculats del mateix, els quals mostren un solapament molt petit entre els orbitals atòmics i els orbitals moleculars centrats en l'àtom de Li, fet que es troba en acord amb una interacció ió-molècula essencialment no covalent que també s'ha observat en altres adductes formats entre molècules neutres i ions alcalins [71,81].

En el perfil d'energia potencial que representa el camí de reacció del sistema $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{Li}^+$ mostrat a la Figura 16 s'observa que si l'energia interna continguda a l'adducte és suficientment elevada i aquesta es reordena vibracionalment de la forma adequada, l'adducte M1 podria superar la barrera energètica que el separa del següent mínim en el camí de reacció. Aquest màxim de potencial correspon a un punt de sella de primer ordre associat amb el corresponent estat de transició etiquetat com TS1, el qual presenta un sol valor propi negatiu a la matriu Hessiana de -917.90 cm^{-1} el qual es tradueix en la freqüència imaginària que caracteritza l'estat de transició. Com es pot comprovar a la Taula Li-4 l'estat de transició TS1 està situat a 0.279 eV per sobre de l'energia de reactius, i 2.234 eV per sobre de l'energia del pou M1. L'anàlisi detallada de l'evolució de la geometria de la supermolècula $[\text{Li-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$ des del M1 fins al TS1 al llarg de la coordenada IRC (veure Figura

17), mostra el paper que juga el catió Li^+ en el procés reactiu: la interacció del catió amb la molècula provoca l'allargament de la distància d'enllaç $\text{O-C}_{\text{central}}$ d'1.474 Å en l'M1 a 2.359 Å en el TS1). A més d'aquest efecte, simultàniament es dona la rotació d'un dels grups metil CH_3 que posiciona un dels seus H terminals enfocat cap a l'àtom d'O apropant-lo fins una distància de 1.678 Å, incitant així la interacció $\text{O-H}_{\text{terminal}}$, la qual cosa es tradueix en un increment de la distància d'enllaç entre el $\text{C}_{\text{terminal}}$ i l'hidrogen corresponent (de 1.094 Å en el M1 fins a 1.188 Å en el TS1). Aquesta re-organització atòmica explica que l'energia de la supermolècula augmenti fins a 0.279 eV en relació als reactius i 2.234 eV respecte l'adducte M1. Durant tot aquest procés la distància entre el catió liti i l'oxigen gairebé no canvia. En relació a les càrregues, s'ha observat que la del Liti canvia molt poc (de 0.895 a 0.864), mentre que la càrrega positiva sobre el $\text{C}_{\text{central}}$ augmenta de 0.542 a 0.787, disminuint la corresponent densitat electrònica en aquest àtom. A la vegada, la densitat electrònica sobre l'O creix i la seva càrrega augmenta fins -1.081 en el TS1, així com la del $\text{C}_{\text{terminal}}$ que cedeix el protó que augmenta fins -0.349. En canvi, la densitat electrònica sobre els H del cos orgànic disminueix, sobretot en el H que migra del carboni terminal i interacciona amb l'O. L'evolució de la IRC al llarg del camí de reacció des del punt estacionari TS1, seguint la freqüència negativa que el caracteritza, ens porta a un altre mínim de la superfície d'energia potencial associat a l'estructura M2. Aquelles supermolècules per a les quals és possible superar el TS1 podran adoptar la geometria del mínim M2, mostrada en la Figura 17, la qual té una energia de -1.405 eV respecte reactius i està situada en una zona molt plana de la superfície de potencial. Amb aquesta representació es pot apreciar que les distàncies O-H (0.985 Å) i $\text{C-C}_{\text{terminal}}$ (1.346 Å) indiquen que els productes C_3H_6 i H_2O (Figura 17) estan ja pràcticament formats degut al procés de deshidratació induït pel catió Li^+ . A més la distància $\text{H-C}_{\text{terminal}}$ és suficientment llarga (2.130 Å) com per a concloure que el protó està totalment cedit cap a l'àtom d'oxigen, mentre el liti continua coordinat l'O a una distància de 1.835 Å. En la geometria del mínim M2 la densitat electrònica està localitzada sobre l'àtom d'O i el $\text{C}_{\text{terminal}}$ del doble enllaç format, mentre que la càrrega positiva està repartida per la resta d'àtoms de l'estructura, sent el Li l'àtom que presenta un major dèficit d'electrons (amb una càrrega APT de 0.914). En aquest punt del perfil energètic la supermolècula podria fàcilment evolucionar al llarg del camí de reacció

superant una barrera d'energia potencial relativament baixa que suposa un augment energètic de 0.030 eV per sobre del mínim M2 i caracteritzada també per ser un punt de sella primer ordre, amb una freqüència imaginària de -115.64 cm^{-1} . Aquesta segona barrera del perfil energètic esta associada a l'estructura etiquetada com TS2. En aquest estat de transició la molècula d' H_2O ja formada aproxima l'àtom de H capturat cap al carboni central allunyant-lo del $\text{C}_{\text{terminal}}$ i situant l'àtom de Li de manera lateral a prop del doble enllaç $\text{C}=\text{C}$ generat, a una distància de 3.345 \AA del $\text{C}_{\text{terminal}}$. La densitat electrònica del TS2 és molt similar a la del mínim M2, sent l'oxigen l'àtom que més ha variat la seva càrrega (de -0.827 a -0.748).

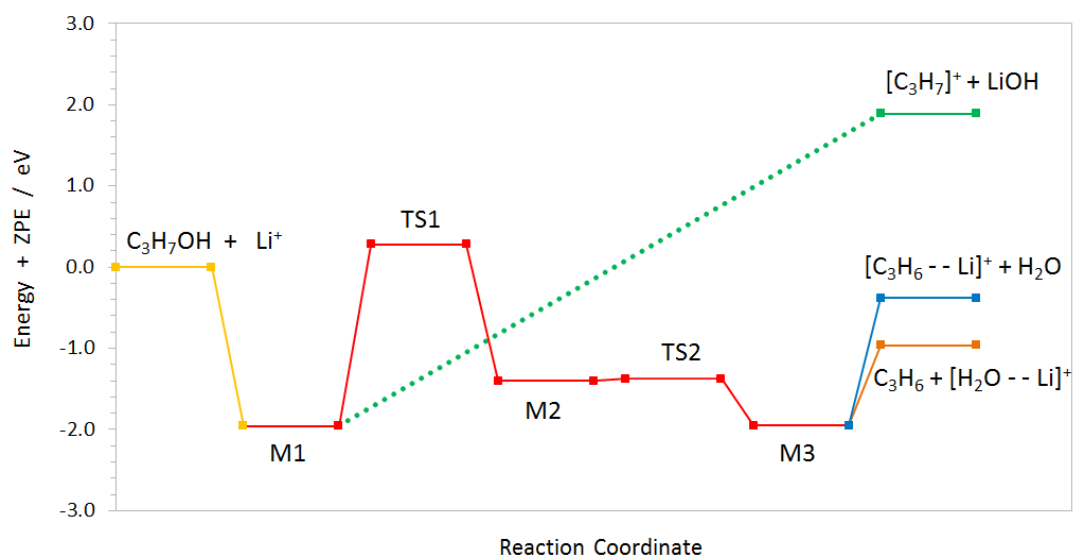


Figura 16: Perfil energètic (E electrònica + ZPE) de la reacció $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{Li}^+$, caracteritzat amb MP2-frozen core i la base 6-31g(d,p). L'energia dels reactius es pren com energia 0, a la qual hi són referides les energies de la resta de punts estacionaris.

De l'estructura TS2 l'evolució del sistema al llarg del camí de reacció marcat per la IRC ens porta a un nou pou de potencial anomenat M3, localitzat a -1.949 eV respecte als reactius i gairebé tant estable com l'adducte de col·lisió M1, i que novament correspon a l'estructura d'un adducte resultant de la interacció entre catió Li^+ i les molècules C_3H_6 i H_2O . La geometria de l'estructura de l'adducte M3, que es pot veure a la Figura 17(b), mostra al catió

Li^+ ben coordinat tant amb el centre del doble enllaç existent en el fragment C_3H_6 com a la molècula d'aigua a través de l'O. En aquest adducte doble les càrregues netes APT són 0.768 en el centre de l'ió Li, de -0.177 en el carboni terminal del doble enllaç i de -0.657 en l'àtom d'O, mentre que les càrregues associades al carboni del grup metil i al $\text{C}_{\text{central}}$ són aproximadament iguals a zero. Aquesta distribució de les càrregues atòmiques en l'estructura del mínim M3, a més de que els orbitals atòmics del Li pràcticament no participen en els orbitals moleculars ocupats de la supermolècula, expliquen l'estabilitat de l'estructura essencialment en termes d'interaccions electrostàtiques de llarg abast i de la seva naturalesa no covalent com en el cas de l'adducte M1 entre l'ió Li^+ i la molècula d'*iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Els productes dels canals (1'-Li) i (2'-Li) es poden formar de manera simple allargant les distàncies Li-O o Li- C_3H_6 , respectivament, a partir de l'estructura de l'adducte M3.

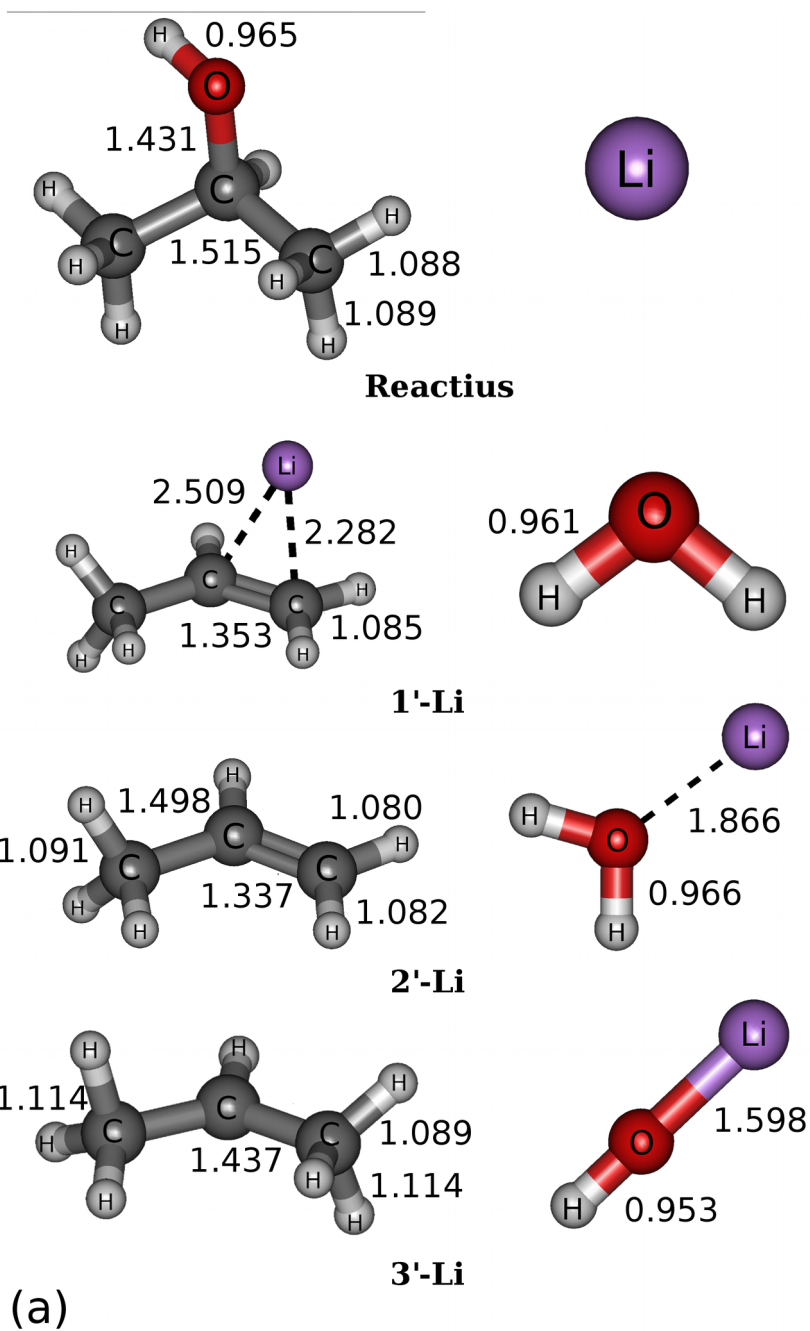
Com es mostra a la Figura 16 i la Taula Li-4, els canals asimptòtics de sortida de la col·lisió entre l'*iso*-propanol i el catió Li^+ corresponents a les deshidratacions (1'-Li) i (2'-Li) són ambdós processos exotèrmics, sent el canal (2'-Li) 0.580 eV més exotèrmic que el canal (1'-Li). A més la mateixa figura mostra que aquests dos canals asimptòtics de deshidratació estan per sota de la barrera d'energia potencial associada a l'estructura TS1, i per tant es pot esperar que els requeriments energètics per ambdós processos estiguin controlats per l'alçada de la barrera associada amb el primer estat de transició del camí de reacció, en lloc de per la seva pròpia exotermicitat. En aquest cas l'energia lliure dels dos canals serà 0.279 eV. El pou M1 pertanyent a la formació de l'adducte de col·lisió té una energia de -1.955 eV i és clarament més estable que el M2 (situat a 0.550 eV per sobre de l'adducte M1), i similar en energia al M3 que difereix del M1 en 0.006 eV. El segon estat de transició TS2, que connecta els mínims M2 i M3, és molt proper energèticament al primer (TS1), trobant-se només a 0.030 eV per sobre del mateix, i la vegada a -1.375 eV respecte els reactius. Per tant ens trobem amb una SEP on la part central és molt plana i on el primer estat de transició TS1 és el que suposa la barrera amb un major requeriment energètic en el decurs de la reacció.

A més dels processos corresponents a les deshidratacions, s'ha caracteritzat també un tercer canal etiquetat com (3'-Li), el qual, partint de la geometria

d'equilibri del mínim M1 de l'adducte ió-molècula, incrementant la distància O-C_{central} l'adducte pot descompondre's adiabàticament donant C₃H₇⁺ + LiOH. Al llarg de tot el camí de reacció, en el qual es conserva sempre la multiplicitat d'espín mantenint el seu caràcter singlet, augmentant la distància O-C_{central}, la càrrega neta global del fragment C₃H₇ es va incrementant fins a la formació de LiOH i el carbocatió C₃H₇⁺, on l'àtom que té un major dèficit de densitat electrònica és el C_{central}, amb una càrrega de 0.735. Al llarg del camí de reacció descrit per a arribar als productes C₃H₇⁺ + LiOH d'aquest canal no apareixen barreres d'energia potencial, per la qual cosa el sistema només necessita superar l'endotermicitat del procés de dissociació adiabàtica.

En el perfil energètic mostrat a la Figura 16 la línia groga contínua descriu la regió asimptòtica a partir de reactius fins a la formació de l'adducte M1, denominada canal (0'-Li), i la línia contínua vermella correspon a l'evolució de la supermolècula en la regió d'interacció intermèdia de la SEP que va d'M1 fins a M3, passant pels diferents intermedis i estats de transició. Les línies contínues blava i marró connecten l'últim mínim M3 amb les reaccions asimptòtiques de deshidratació (1'-Li) i (2'-Li), respectivament; i la línia de punts verda simbolitza el camí de reacció d'M1 fins als productes de descomposició de la reacció (3'-Li).

Amb el codi Gaussian s'han calculat les energies de vibració harmònica de punt zero per a cada punt estacionari de la SEP, les quals ja estan incloses en les energies del perfil de la Figura 16. A la Taula Li-4 es poden comparar les energies electròniques ($\Delta_r E$) i ZPE, així com les entalpies de reacció a 0 Kelvin ($\Delta_r H_0$) referides a reactius associades a cada punt estacionari de la superfície i també als tres canals de reacció proposats i caracteritzats per al sistema *iso*-C₃H₇OH + Li⁺. En tots ells l'energia de punt zero, corresponent a les vibracions de tots els enllaços del sistema, estabilitza la supermolècula, excepte per al cas del M1 on la ZPE és positiva respecte als productes i provoca que el pou vibracional no sigui tan profund com ho seria si tinguéssim en compte únicament l'energia l'electrònica. A més, la inclusió de la ZPE redueix l'energia requerida per a tots els canals reactius.



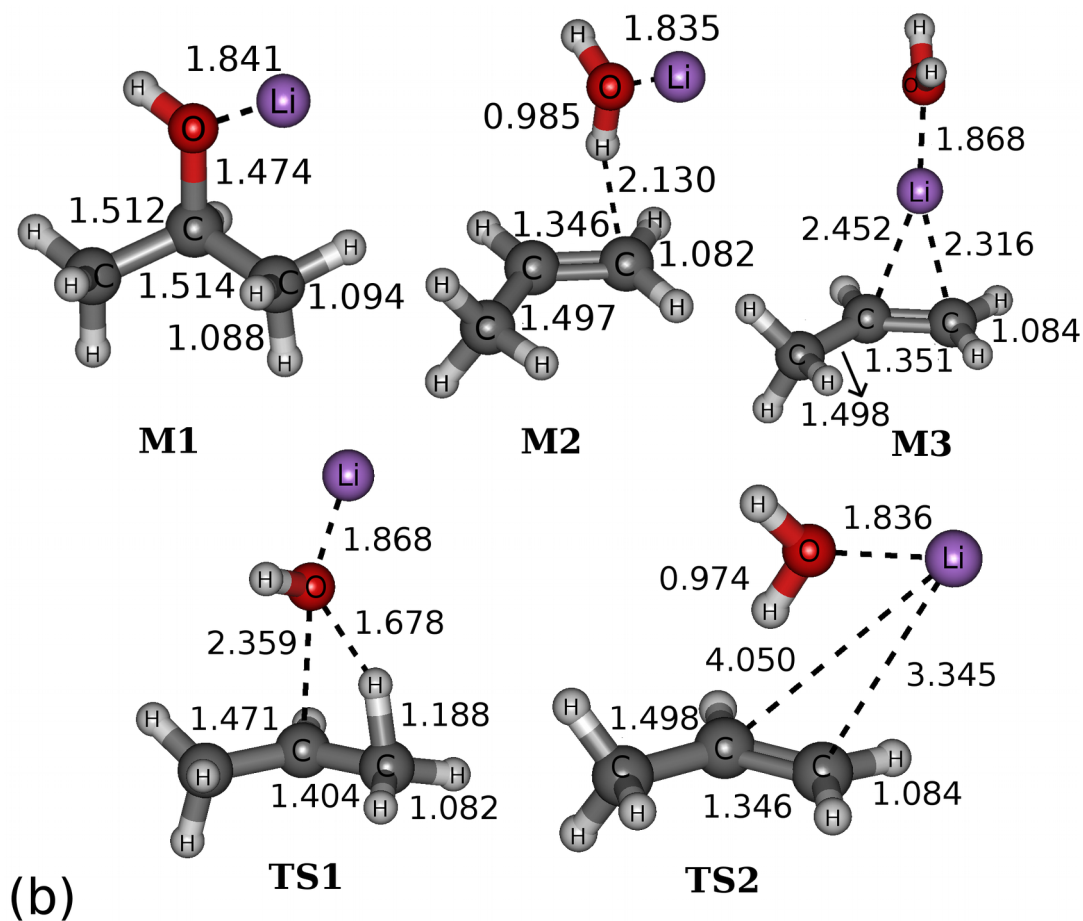


Figura 17: A la part superior, 17(a), es mostren les geometries d'equilibri optimitzades amb MP2 i la base 6-31g(d,p) del reactius i els productes dels tres canals plantejats per al sistema *iso*-propanol + Li⁺. A la part inferior, 17(b), estan detallades i caracteritzades les estructures dels punts estacionaris de la SEP que formen el perfil energètic que connecta reactius amb productes caracteritzat amb els càlculs *ab initio*.

	Reactius	M1	TS1	M2	TS2	M3	(1'-Li)	(2'-Li)	(3'-Li)
ΔE	0.0	-2.004	0.434	-1.332	-1.287	-1.871	-0.211	-0.837	2.101
ΔZPE	0.0	0.049	-0.155	-0.073	-0.088	-0.078	-0.170	-0.124	-0.209
ΔH_0	0.0	-1.955	0.279	-1.405	-1.375	-1.949	-0.381	-0.961	1.892

Taula Li-4: Valors, en eV, de l'energia electrònica (ΔE), de l'energia de punt zero (ΔZPE) i de les entalpies a 0 K (ΔH_0) calculades a nivell MP2 amb la base 6-31g(d,p) i referides a reactius, per a cadascun dels punts estacionaris de la SEP de la reacció *iso*-C₃H₇OH + Li⁺. Per als canals (1'-Li), (2'-Li) i (3'-Li) aquestes quantitats són, a més, $\Delta_r E$, $\Delta_r ZPE$ i $\Delta_r H_0$.

Comparativa i Discussió

Després de l'exposició de resultats experimentals i computacionals del primer sistema de deshidratació generada per un catió alcalí, analitzarem i compararem la informació aportada per ambdues vessants. Experimentalment han estat observats els dos canals corresponents a la deshidratació de la molècula d'*iso*-propanol induïda pel catió alcalí Li⁺, els quals van ser proposats però no observats per Allison i Ridge en la referència [12]. També ha estat possible detectar, encara que no quantificar, el canal (0'-Li) de formació d'adducte entre la molècula *iso*-C₃H₇OH i el catió Li⁺ generat per les interaccions ió-dipol, i que correspon al producte d'un un procés sense barrera energètica que hauria de seguir el model de Langevin-Giosmouis-Stevenson (LGS) [73]. Tot i no haver pogut quantificar la secció eficaç en front a l'energia del centre de masses, la mesura experimental ens dóna una informació qualitativa sobre la formació de l'adducte, la qual es troba recolzada pel resultat dels càlculs *ab initio*, que mostren un pou sense barrera en l'apropament dels dos reactius.

En quant a les seccions eficaces de les deshidratacions (1'-Li) i (2'-Li), aquestes mostren que, si existeix un llindar energètic per a aquests processos, aquest ha

de ser molt petit i molt proper a 0 eV per ambdós canals, fet que es troba en acord amb els càlculs computacionals, els quals situen l'energia d'aquests dos canals per sota de l'energia de reactius amb totes les bases comprovades. La base escollida, 6-31g(d,p), amb el mètode MP2, prediu una energia asimptòtica referida a reactius de -0.381 eV per al canal (1'-Li) i de -0.961 eV per al canal (2'-Li), ambdues incloent l'energia de punt zero. No obstant, l'estat de transició TS1 té una energia referida a reactius d'uns 0.28 eV, el que indica que els productes de reacció haurien de sortir a partir d'aquesta energia del centre de masses. En canvi, en els nostres experiments, ja detectem productes de deshidratació fins i tot a una energia de 0 eV presentant un màxim de reactivitat experimental al voltant dels 0.1-0.2 eV, fet que demostra que la formació dels productes pot tenir una entalpia de formació a energies menors de 0 eV. En aquest cas, la barrera corresponent a l'estat de transició TS1 podria haver estat sobreestimada pels càlculs *ab initio*, situant-la per sobre de l'energia de reactius i donant una energia llindar superior a la real. La reactivitat del canal (2'-Li) és bastant superior a la del canal (1'-Li), i ja que aquests dos canals comparteixen el mateix camí de reacció fins al mínim M3, la diferència en la reactivitat es pot explicar pel la diferència en la termodinàmica de l'últim pas del procés, quan de l'adducte M3 el sistema evoluciona donant $[C_3H_6-Li]^+ + H_2O$ en el cas del canal (1'-Li) o bé $C_3H_6 + [H_2O-Li]^+$ en el cas del canal (2'-Li), sent aquest últim el més exergònic i per tant el més afavorit per la termodinàmica. També es podria donar la ruta opcional trobada per a alguns sistemes anàlegs on a partir de l'estructura M2, allargant la distància $H_2O-C_{terminal}$ s'arriba als productes del canal (2'-Li) sense passar pel mínim M3 [17]. Així aquest canal pot tenir una via d'accés més curta i d'aquesta manera donar una reactivitat més elevada que el canal que porta als productes del canal (1'-Li). A més, com que el camí compartit per les dues deshidratacions també afavoreix termodinàmicament la formació de $C_3H_6 + [H_2O-Li]^+$, és esperable que la reactivitat del canal (2'-Li) sigui més elevada.

Per al canal (3'-Li) el llindar energètic experimental és d'aproximadament 1.75 eV. Aquest valor concorda bastant bé amb l'endotermicitat del canal calculada computacionalment, ja que els càlculs *ab initio* prediuen un valor de 1.892 eV per a l'energia mínima de la formació de $C_3H_7^+$ i LiOH. Donat que el mecanisme d'aquest canal no presenta barreres, és coherent que l'energia llindar

experimental per a la formació dels productes del canal (3'-Li) concordi amb l'entalpia de reacció $\Delta_r H_0$ incloent la ZPE. En aquest sistema la secció màxima és de 90 \AA^2 , donant una reactivitat per al canal (3'-Li) inferior a la dels canals (1'-Li) i (2'-Li), que es pot explicar per l'elevada estabilitat a baixes pressions del complex $[\text{Li-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$, la qual afavoreix que l'adducte tingui un temps de vida llarg i que pugui evolucionar posteriorment a la seva formació sobre la SEP donant els productes de deshidrohalogenació.

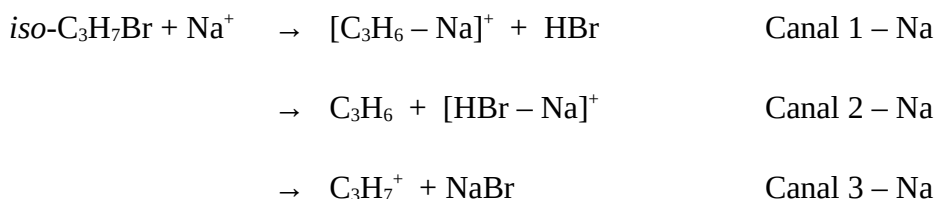
La dissociació del C_3H_7^+ en C_2H_3^+ i CH_4 ha estat caracteritzada experimentalment tot i no ser una de les reaccions presentades en aquesta tesi. Aquesta reacció ha estat estudiada en el grup amb anterioritat [22], i es troba present en quasi tots els sistemes de deshidrohalogenació i deshidratació caracteritzats fins ara pel Grup de Dinàmica de Reaccions. L'energia llindar d'aquest procés de trencament està íntimament relacionada amb l'energia de màxima reactivitat del canal (3'-Li), i se situa 3 eV, energia a partir de la qual la reactivitat augmenta fins a presentar un màxim en la detecció del C_2H_3^+ a 7.0 eV. Aquesta reacció pertany a una superfície d'energia potencial diferent a la de la resta del sistema tractat i els seus detalls es poden consultar en la referència [22]. La seva determinació experimental en les reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació dutes a terme posteriorment a la publicació del treball és només una comprovació de la reproductibilitat de la dissociació del carbocatió C_3H_7^+ en C_2H_3^+ i CH_4 .

En quant a la comparativa global podem dir que la visió computacional del sistema està en bastant bon acord amb el tractament experimental realitzat, podent així explicar raonadament el comportament del mateix en el pas de reactius a productes. Cal recalcar, però, que la barrera associada a l'estat de transició TS1 podria estar una mica sobreestimada en els càlculs *ab initio* donant així una energia per als canals (1'-Li) i (2'-Li) una mica superior a la trobada experimentalment a les mesures. En canvi, el resultat experimental per al canal (3'-Li) concorda bastant bé amb els càlculs *ab initio*, donant una diferència de només 0.15 eV.

D.2 – Reaccions del catió Sodi

D.2.1 – Sistema *iso*-bromopropà amb Na⁺

El segon catió alcalí de la sèrie estudiada a la present tesi és el catió sodi. El primer dels sistemes exposats per a aquest catió alcalí és el corresponent a la reacció entre la molècula d'*iso*-C₃H₇Br amb Na⁺ donant lloc a un procés de deshidrohalogenació, que no va ser estudiat per Allison i Ridge en 1979 [12] d'entre les diferents col·lisions amb el catió Na que es van dur a terme. No obstant el mateix sistema però amb un àtom de clor en comptes de brom sí ha estat estudiat pel grup de Dinàmica de Reaccions [16] obtenint resultats favorables tant en la detecció de l'adducte ió-molècula com en la dels diferents canals reactius. En aquesta línia podem esperar que, tot i mostrant algunes diferència, el sistema format per molècules d'*iso*-bromopropà i cations Na⁺ pugui presentar una reactivitat similar. En aquesta línia els canals de reacció que es proposen per al sistema *iso*-C₃H₇Br + Na⁺ són els següents:



Aquests tres canals haurien d'estar precedits per la formació de l'adducte, un dels intermedis reactius precursors de la resta de productes, el qual s'espera que tingui un temps de vida suficientment llarg com per a poder ser detectat, procés etiquetat com canal (0-Na):



Els diferents canals seran identificats detectant experimentalment els productes carregats que es formen en cadascun d'ells, i en el present sistema aquests seran [C₃H₆-Na]⁺ per al canal (1-Na), [HBr-Na]⁺ en el cas del canal (2-Na), C₃H₇⁺ per al (3-Na) i en últim lloc l'adducte [Na-*iso*-C₃H₇Br]⁺ (0-Na). El sodi és l'únic catió alcalí dels tractats que no té isòtops, per tant les masses que seran

seleccionades per a la detecció experimental seran 65, 103, 43 i 145 (en el cas de que l'isòtop de brom escollit sigui el ^{79}Br), per als canals 1, 2, 3 i 0 respectivament. Cal tenir en compte que la secció mesurada serà la meitat de la secció eficaç reactiva total, ja que existeix l'isòtop ^{81}Br que correspon a l'altre 50% restant del total d'àtoms de brom presents.

Degut a les interaccions ió-dipol de llarg abast, a partir de les col·lisions que es donen entre els cations i les molècules neutres sorgeix l'adducte o agregat iònic, producte del canal (0-Na), que s'estabilitza per l'atracció entre la càrrega positiva del catió Na^+ i els electrons no enllaçants de l'àtom de brom. Gràcies a la pròpia estabilitat de l'adducte i de les emissions de radiacions IR [71] [72] [20][21] que augmenten el seu temps de vida mitja, aquest es podrà detectar experimentalment en un rang d'energies properes a zero. En aquest tipus de sistemes l'adducte representa un mínim localitzat en un pou d'energia potencial en la superfície que controla el procés reactiu, sent una estructura estable i normalment detectable. En els casos en què l'energia sigui suficient i estigui distribuïda adequadament en la molècula, l'adducte podrà evolucionar per la SEP per donar els diferents productes dels canals (1-Na), (2-Na) i (3-Na), els dos primers corresponents a les dues deshidrohalogenacions i el tercer a la dissociació adiabàtica.

Resultats experimentals

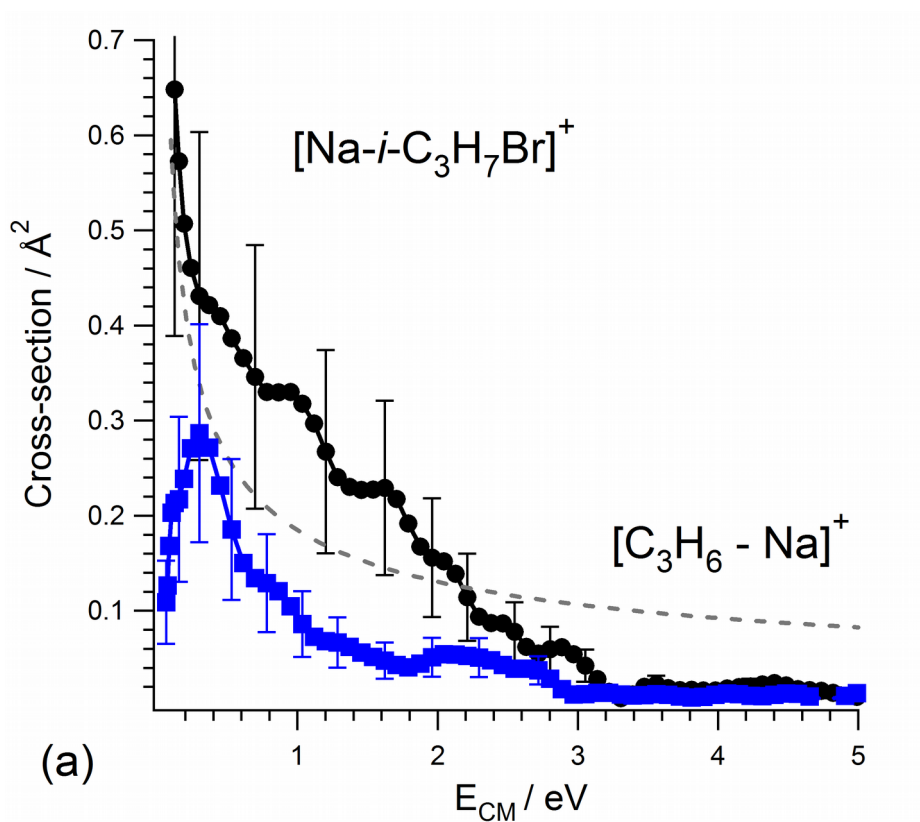
Entre els productes detectats en els sistemes estudiats per Allison i Ridge en 1979 no figuren els que es formen a la reacció de deshidrohalogenació entre *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ i Na^+ , la qual no va ser estudiada experimentalment per aquests dos autors, els quals es van limitar a tractar molècules amb Cl o alcohols. Així els resultats obtinguts al laboratori en la present reacció complementen la sèrie d'alcohols i clorurs orgànics estudiada per Allison i Ridge. El present sistema és molt semblant als estudiats a la referència [12], i a més els resultats obtinguts són anàlegs als trobats es troben a la publicació [16] del Grup de Dinàmica de Reaccions, on la molècula neutra emprada conté un àtom de Cl en lloc de Br.

Inicialment i abans de dur a terme les determinacions de la secció eficaç reactiva, es va efectuar un escaneig seguit d'una anàlisi de masses a diferents energies de col·lisió en el rang d'1 a 200 unitats de massa/càrrega (m/z) per tal de detectar les masses presents en la reacció ió-molècula $iso-C_3H_7Br + Na^+$, obtenint senyal a les masses 145, 65, 103 i 43, les quals estan associades a les espècies $[Na-iso-C_3H_7Br]^+$, $[C_3H_6-Na]^+$, $[HBr-Na]^+$ i $C_3H_7^+$, respectivament, que corresponen a l'adducte i els productes dels canals (1-Na), (2-Na) i (3-Na).

En la Figura 18(a) es mostra la dependència de la secció eficaç reactiva amb l'energia del centre de masses de la formació de l'adducte, canal (0-Na). Com es pot observar la secció eficaç de l'adducte $[Na-iso-C_3H_7Br]^+$ indica que aquest només és mesurable a baixes energies, de 0 fins a 3 eV, energia a partir de la qual l'adducte es descompon donant un senyal negligible que es difumina amb el soroll de fons. El senyal és relativament baix en comparació amb els obtinguts per altres sistemes similars, com per exemple el format per la molècula de $iso-C_3H_7Br$ i el catió Li^+ . La secció eficaç màxima es registra a 0 eV, amb un valor d'uns 0.7 \AA^2 , la qual va disminuint ràpidament en augmentar l'energia del centre de masses del sistema, fins a desaparèixer a partir dels 3 eV.

La secció eficaç que presenta l'adducte $[Na-iso-C_3H_7Br]^+$ té la forma típica de les reaccions sense barrera energètica, partint d'un valor màxim seguit d'un comportament de descens logarítmic. Les funcions d'excitació corresponents als canals (1-Na) i (2-Na) es mostren també a la Figura 18(a). El producte $[C_3H_6-Na]^+$ del canal (1-Na) té un llindar energètic al voltant dels 0 eV, i la seva secció eficaç en funció de l'energia creix dels 0 eV fins als 0.4 eV, on presenta un màxim inferior a la secció eficaç màxima de l'adducte, amb un valor de 0.3 \AA^2 . A partir d'aquest punt el senyal decreix amb un decaïment similar a la de l'adducte, lentament fins fer-se indetectable a partir de 3.0 eV. El canal (2-Na), detectat a través de la formació del complex $[HBr-Na]^+$, té valors de secció eficaç reactiva més grans que l'anterior canal de deshidrohalogenació i també superior als valors de secció eficaç mesurats per a l'adducte. El senyal mostra un petit llindar energètic per començar a detectar el producte del canal (2-Na) de 0.2 eV, a partir del qual la detecció del producte creix mostrant un augment en la reactivitat d'aquest canal fins als 2.8 eV, on es mesura la secció eficaç màxima de la formació de $[H_2O-Na]^+$ amb un valor de 1.5 \AA^2 . Després d'aquest

màxim, en augmentar l'energia dels cations Na^+ la reactivitat disminueix relativament ràpid fins que a una energia de 5.6 eV el senyal es fa indetectable.



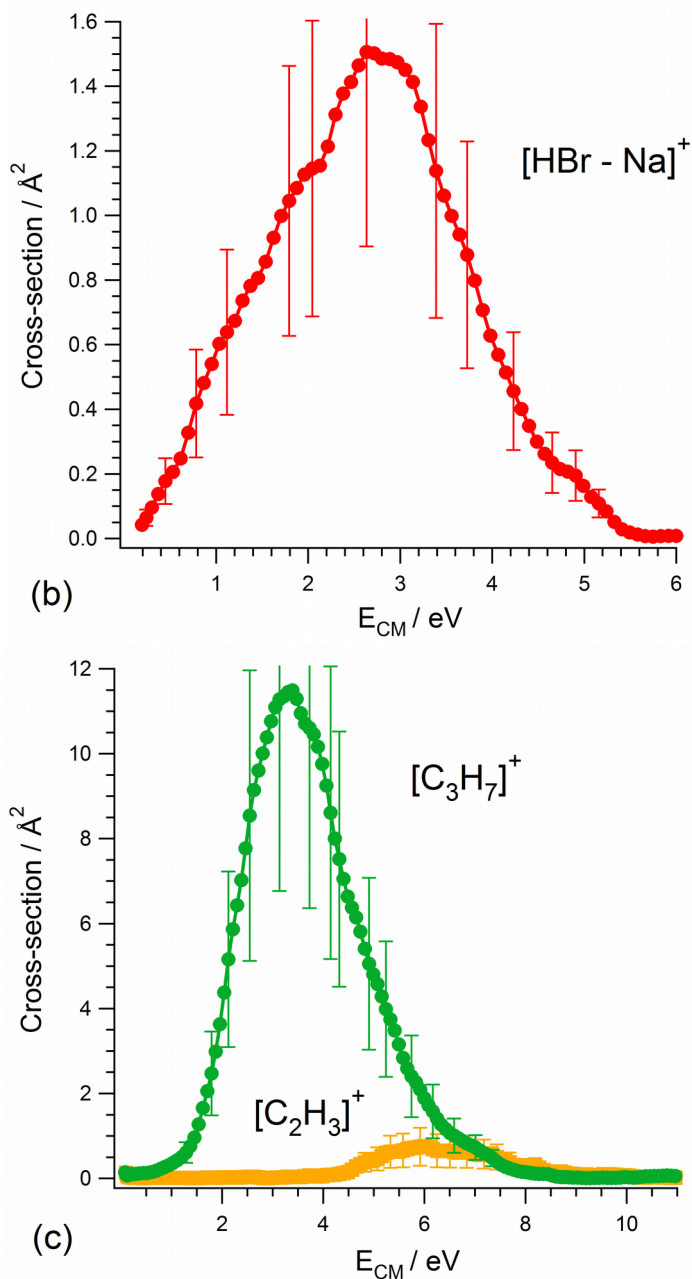


Figura 18: Secció eficaç reactiva, en Å², en front a l'energia de col·lisió en el CM, en eV, per al sistema *iso*-C₃H₇Br + Na⁺. Les seccions representades són les dels canals (0-Na) i (1-Na), corbes negra i blava, en 18(a), la del canal (2-Na), corba vermella, en 18(b) i les dels canals (3-Na) i la seva descomposició en C₂H₃⁺ i CH₄, corbes verda i taronja, en 18(b).

A continuació, en la Figura 18(b), es mostra la funció d'excitació per al canal de dissociació adiabàtica directa degut a la col·lisió del catió Na^+ sobre les molècules neutres de *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, procés que va ser observat per Allison i Ridge únicament en el cas dels metalls de transició. En canvi la presència d'aquest procés dissociatiu (3-Na) per al sistema *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{Na}^+$ queda demostrada amb el senyal de color verd del producte C_3H_7^+ en la Figura 18(b). L'energia mínima per a observar experimentalment el canal (3-Na) és d'uns 1.4 eV i l'energia on la formació de C_3H_7^+ és màxima se situa al voltant dels 3.6 eV. Amb aquest senyal queda demostrat que la formació de C_3H_7^+ serà possible sempre que el complex inicial format tingui una energia superior a 1.4 eV i que aquesta estigui localitzada principalment en l'enllaç C-Br, excitant-lo vibracionalment i aconseguint el seu trencament. A partir dels 3.6 eV el senyal del canal (3-Na) disminueix suaument, per desaparèixer a partir d'una energia del centre de masses de 8.5 eV, on el senyal ja queda amagat pel soroll de fons de l'aparell. En la mateixa Figura 18(b) podem observar la posterior fragmentació del carbocatió C_3H_7^+ en el fragment C_2H_3^+ (corba groga) i la molècula neutra CH_4 , quan aquest es troba altament excitat vibracionalment [22]. La descomposició té un requeriment energètic més elevat que qualssevol dels tres canals i només és possible quan l'energia interna del producte del canal (3-Na) és prou gran com per a trencar el fragment orgànic [74,75]. El producte iònic C_2H_3^+ que resulta d'aquesta descomposició es pot detectar en l'aparell RF-GIB a partir dels 3.6 eV, i presenta un màxim que se situa sobre 6.0 eV, per posteriorment anar decreixent progressivament fins a desaparèixer a partir de 10.0 eV, energia a partir de la qual el sistema tampoc presenta reactivitat en cap dels tres canals. Altres treballs on s'ha detectat aquesta fragmentació del la molècula C_3H_7^+ són els ja publicats a les referències [16] i [17].

En les col·lisions entre ions Na^+ i molècules neutres de *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ les funcions d'excitació per a la formació de les espècies $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}]^+$, $[\text{C}_3\text{H}_6\text{-Na}]^+$ i $[\text{HBr-Na}]^+$ són aproximadament del mateix ordre de magnitud, mentre que el senyal màxim de secció eficaç del canal (3-Na) corresponent a la molècula NaBr és més de deu cops superior al mesurat per a la formació de l'adducte.

Resultats computacionals

A continuació s'exposaran els resultats dels càlculs *ab initio* elaborats per a complementar la informació experimental mostrada en l'apartat anterior. Per coherència amb els dos sistemes anteriors, el mètode aplicat en aquest cas serà també el MP2 *frozen core*, amb la mateixa base 6-31g(d,p), i els càlculs han estat realitzats amb la Revisió E.01 del programa Gaussian 2003. Els punts estacionaris corresponents als reactius i productes de cada canal han estat caracteritzats a través d'un anàlisi exhaustiu de les freqüències a partir de la matriu Hessiana de segones derivades de l'energia per comprovar que les estructures localitzades corresponen efectivament a mínims de la superfície de potencial. La topologia de la SEP calculada permet una interpretació de les principals característiques de la dinàmica de reacció del sistema de l'*iso*-bromopropà amb cations sodi i evidencia l'important paper exercit pels diferents pous d'energia potencial en el control de la reactivitat dels diferents canals de reacció.

A la Figura 19 es mostra el perfil complet de l'evolució de l'energia electrònica per al sistema *iso*-C₃H₇Br + Na⁺, on les energies, donades en eV, inclouen l'energia de punt zero. Podem observar que el perfil del sistema *iso*-C₃H₇Br + Na⁺ també presenta tres mínims, que corresponen a tres intermedis de la reacció i que hem etiquetat de nou com M1, M2 i M3. Cada parell de mínims adjacents estan units a través d'un estat de transició, anomenats TS1 i TS2, que representen barreres energètiques entre els mínims que connecten. Els mínims i les barreres que els separen estan units al llarg del camí definit per la IRC que connecta reactius amb productes. A partir de l'apropament dels reactius el sistema evoluciona de manera adiabàtica sobre una única superfície d'energia potencial, i sense transicions a altres nivells electrònics, motiu pel qual la caracterització del perfil energètic s'ha dut a terme en la seva totalitat per a l'estat singlet fonamental. Aplicant aquestes consideracions s'han realitzat els càlculs *ab initio* del procés plantejat, i s'ha determinat el camí de reacció sobre la SEP amb el mètode i la base abans indicats amb l'objectiu d'analitzar amb major exhaustivitat els resultats de seccions eficaces experimentals obtingudes per a cada canal. Seguint aquest procediment s'han calculat les energies relatives a reactius per als productes dels tres canals de reacció que presenta el

sistema, les quals són 0.253 eV, 0.350 eV, i 1.599 eV per als canals (1-Na), (2-Na) i (3-Na) respectivament (Taula Na-1) mostrant que els tres canals són endotèrmics. Anàlogament al que hem pogut observar en el cas del liti, els dos canals corresponents a les deshidrohalogenacions requereixen menys energia que la dissociació adiabàtica que prové de l'adducte de col·lisió. En aquest cas, com ja hem dit, els tres canals són endotèrmics, sent el canal 3 molt més endotèrmic que els canals (1-Na) i (2-Na), ja que té una entalpia de reacció relativa a reactius bastant elevada, entre cinc i sis vegades més gran que la dels canals de deshidrohalogenació, els quals es troben energèticament més propers a reactius, tenint una energia molt similar entre ells.

De la mateixa manera que per als sistemes amb liti, després de calcular les energies de reacció dels diferents canals, l'estratègia per caracteritzar la superfície d'energia potencial passa per la localització dels punts estacionaris més rellevants de la superfície d'energia potencial corresponent a l'estat singlet fonamental que controla la reacció de l'*iso*-C₃H₇Br amb els ions Na⁺. Les estructures dels punts estacionaris han estat optimitzades a partir dels càlculs *ab initio*, amb el mètode i la base indicats anteriorment. A més, per a cadascuna d'aquestes estructures, s'ha realitzat una anàlisi completa de freqüències per identificar-les com a mínims o com a estats de transició i posteriorment els punts estacionaris correctament localitzats s'han unit amb la coordenada intrínseca de reacció per a caracteritzar adequadament el camí de reacció sobre la SEP que passa per tots ells. També a partir de la matriu Hessiana s'han obtingut les energies de punt zero de cada espècie per tal de complementar de manera correcta les dades energètiques de la superfície. Una representació esquemàtica al llarg de la SEP dels punts estacionaris caracteritzats per a la reacció considerada es dona en la Figura 19, on el valor de l'energia de cada punt estacionari està referit a reactius i inclou a més la ZPE, mentre els valors de les energies de cada canal estan detallats a la Taula Na-1. L'anàlisi de la matriu Hessiana d'aquestes geometries optimitzades ha confirmat que són veritables punts estacionaris tant en el cas dels pous (M) com dels estats de transició (TS). A partir d'aquesta anàlisi s'ha observat que els tres mínims de la Figura 19 presenten tots els valors propis de la matriu Hessiana positius, mentre que s'ha trobat un valor propi negatiu de -370.64 cm⁻¹ i un de -203.66 cm⁻¹ entre els valors propis de les estructures TS1 i TS2, respectivament, fet

que indica que es tracta de punts de sella de primer ordre sobre la SEP i confirma la seva naturalesa de veritables estats de transició.

Un cop més, començant per la regió asimptòtica de reactius, hem trobat que la col·lisió entre una molècula neutra d'*iso*-bromopropà i un catió de metall alcalí, Na⁺ en aquest cas, forma la supermolècula reactiva [Na-*iso*-C₃H₇Br]⁺ que condueix a la formació d'un adducte ió-molècula associat a la baixada d'energia potencial que pateix el sistema en l'aproximació dels reactius, etiquetat com M1 en la Figura 19. Aquest primer mínim M1 està situat a -1.061 eV respecte l'energia de reactius, i no presenta la necessitat de superar cap tipus de barrera energètica en la seva formació a partir de reactius. Analitzant amb detall l'estructura química optimitzada en els càlculs *ab initio* s'ha trobat que la formació de l'adducte [Na-*iso*-C₃H₇Br]⁺ en la seva geometria d'equilibri incrementa lleugerament la distància interatòmica Br-C_{central} de 1.979 Å en la molècula lliure fins a 2.033 Å en l'adducte, mentre que l'estructura i geometria de la resta de la molècula roman essencialment inalterada amb una distància Na-Br de 2.775 Å i un angle C-Br-Na de 115.10°, com es pot veure en l'estructura de l'adducte M1 en Figura 20(b). La formació d'aquest adducte modifica la distribució de la densitat electrònica de la molècula *iso*-C₃H₇Br generant canvis en les corresponents càrregues atòmiques (en termes de les càrregues atòmiques del tensor polar atòmic APT [79,80]). En l'àtom de Br la càrrega canvia de -0.309 a -0.454, mentre que en l'àtom de sodi la càrrega disminueix d'1 fins a 0.923. Així, apropant el catió Na⁺ a l'àtom de Br, la densitat electrònica en aquest àtom augmenta i simultàniament una petita fracció de la càrrega positiva de l'ió és neutralitzada. A la mateixa vegada la càrrega neta en l'àtom de C_{central} canvia des de 0.396 en la molècula lliure fins a 0.565 en l'estructura de l'adducte, fet que incrementa el caràcter polar associat a l'enllaç Br-C_{central}. Aquest efecte es pot interpretar en termes de les típiques forces d'inducció de llarg abast establertes entre el catió alcalí inicial i la molècula polar neutra, que, a més, en presència del Na⁺ és susceptible de ser polaritzada. D'aquesta manera els orbitals moleculars calculats mostren un solapament molt petit entre els orbitals atòmics i els orbitals moleculars centrats en l'àtom de Na, mostrant que la interacció ió-molècula és essencialment no covalent com també s'ha observat en altres adductes formats entre molècules neutres i ions alcalins [71,81]. Aquest intermedi M1 té un

temps de vida suficientment llarg com per a poder ser detectat experimentalment, tal i com demostren les funcions d'excitació mostrades a l'apartat anterior.

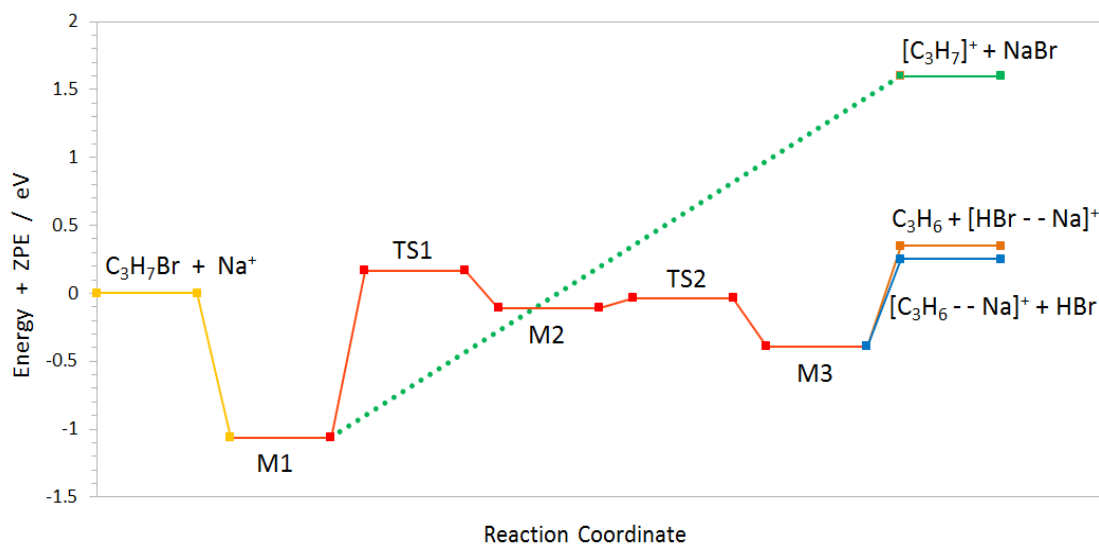
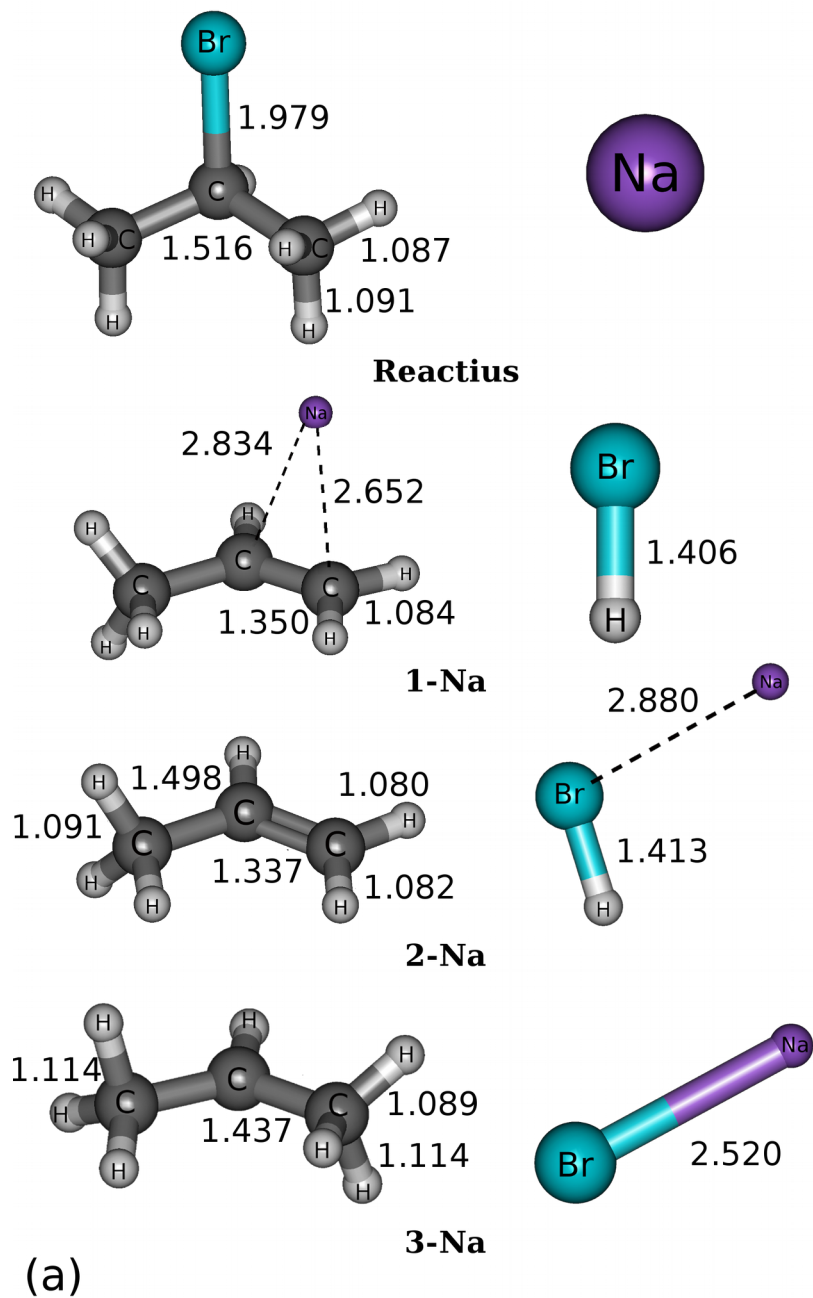


Figura 19: Perfil energètic ($E_{\text{electrònica}} + ZPE$) de la reacció $iso-C_3H_7Br + Na^+$, caracteritzat amb MP2-frozen core i la base 6-31g(d,p). L'energia dels reactius es pren com energia 0, a la qual hi són referides les energies de la resta de punts estacionaris.

En el perfil d'energia potencial ZPE al llarg del camí de reacció de reactius a productes en el sistema $iso-C_3H_7Br + Na^+$ mostrat a la Figura 19, s'observa que la formació de l'adducte representa un pou de la SEP suficientment profund com per ser un intermedi detectable experimentalment, tal i com s'ha observat en l'apartat anterior. Després d'aquesta estructura apareix un màxim que correspon a un punt de sella de primer ordre associat amb el corresponent estat de transició etiquetat com TS1. Com es mostra a la Taula Na-1, l'energia del TS1 se situa 0.166 eV per sobre de l'energia de reactius, i 1.227 eV per sobre de l'energia del pou on es localitza l'estructura M1. Mirant de prop l'evolució de la geometria per a la supermolècula $[Na-iso-C_3H_7Br]^+$ de l'M1 al TS1 al llarg de la coordenada IRC, veure Figura 20(b), podem observar que la influència de l'ió alcalí Na^+ a l'estructura resultant juga un paper important: el catió Na^+ promou l'allargament de la distància d'enllaç $Br-C_{\text{central}}$ (de 2.033 Å a

3.136 Å). A la mateixa vegada hi té lloc una rotació simultània d'un dels grups metil CH_3 que col·loca un dels seus H terminals enfocat cap a l'àtom de Br a una distància de 2.359 Å, incitant així una interacció entre l'halogen i el protó, que simultàniament es tradueix en un increment de la distància d'enllaç entre el $\text{C}_{\text{terminal}}$ i l'hidrogen corresponent (de 1.087 Å en l'M1 a 1.173 Å en el TS1). Durant tot aquest procés l'àtom de sodi redueix la distància que el separa del Br, passant de 2.775 Å a 2.622 Å. La densitat electrònica durant el pas del M1 al TS1 varia provocant canvis en la supermolècula. Per una banda la densitat electrònica sobre l'àtom de Br augmenta considerablement de manera que la seva càrrega APT varia de -0.454 a -0.894, alhora que també l'àtom de Na guanya electrons i la seva càrrega va de 0.923 a 0.891. Aquesta reorganització electrònica provoca que en altres àtoms la densitat electrònica disminueixi, de manera que la càrrega del $\text{C}_{\text{central}}$ varia de 0.565 a 0.643, i també augmenta lleugerament la càrrega positiva sobre tots els H del sistema, sobretot la corresponent a l'hidrogen que és extret del carboni lateral per part de l'àtom de Br, on la càrrega va d'un valor molt proper a 0 fins a 0.261. Des d'aquest punt estacionari l'evolució de la IRC al llarg del camí de reacció seguint la freqüència negativa que caracteritza el TS1 ens porta a un altre mínim de la superfície d'energia potencial que s'ha etiquetat com M2, i l'estructura de la seva geometria optimitzada es mostra en la Figura 20(b). Amb aquesta representació del mínim M2 es pot apreciar que les distàncies interatòmiques $\text{C}=\text{C}$, de 1.348 Å, i $\text{H}-\text{Br}$, de 1.471, indiquen que ambdós productes, C_3H_6 i HBr , ja estan essencialment formats degut a la deshidrohalogenació induïda pel catió Na^+ . Alhora, la distància $\text{Br}-\text{Na}$ augmenta fins a 2.793 Å, situant el sodi de manera lateral, baixant-lo i apropant-lo al fragment orgànic i allunyant el brom del $\text{C}_{\text{central}}$. La càrrega positiva sobre el sodi augmenta fins a 0.926 i la càrrega negativa del brom disminueix dràsticament de -0.894 a -0.482. La càrrega positiva del protó participant en la deshidrohalogenació també augmenta arribant a un valor de 0.564. Aquests canvis en la distribució de densitat electrònica a la supermolècula impliquen que la resta d'àtoms d'hidrogen guanyin electrons. En aquest punt del perfil energètic el sistema podria fàcilment evolucionar al llarg del camí de reacció superant una barrera d'energia potencial relativament baixa (0.072 eV per sobre del mínim M2) caracteritzada també per ser un punt de sella primer ordre amb una sola freqüència negativa de -203.66 cm^{-1} . En l'estat

de transició TS2 associat a aquesta segona barrera energètica el fragment HBr de la supermolècula allunya el seu àtom de H del carboni terminal apropant-lo cap al carboni central fins a 2.139 Å, mentre el catió Na^+ redueix una mica la seva distància al doble enllaç C=C generat per la reacció per facilitar la seva interacció. Les càrregues APT de l'estructura TS2 varien molt poc respecte a les d'M2, mantenint quasi inalterada la densitat electrònica del sistema. L'evolució de tot el sistema partint de l'estructura TS2 al llarg del camí de reacció ens porta a un nou pou de potencial anomenat M3, més estable que el propi M2 amb una energia de -0.392 eV per sota de l'energia de reactius, i que novament s'associa amb l'estructura d'un adducte resultant de la interacció entre el catió Na^+ i les molècules de productes C_3H_6 i HBr. La geometria de l'estructura M3 es pot observar a la Figura 20(b), i mostra que el catió Na^+ està per una banda coordinat amb el centre del doble enllaç existent en el fragment C_3H_6 i per altra banda a la molècula diatòmica HBr a través de l'àtom de Br. Les distàncies interatòmiques finals C=C i H-Br ja estan totalment assolides, i el catió Na^+ se situa quasi equidistant als dos productes de la reacció i en el mig de l'estructura. En aquest adducte les càrregues netes APT són 0.863 en el centre de l'ió Na, -0.185 en el carboni terminal del doble enllaç i -0.134 en l'àtom de Br. Mentre per al carboni del grup metil i per al C central les càrregues són aproximadament zero. En la distribució de les càrregues atòmiques en l'estructura del M3, la càrrega positiva de la supermolècula està quasi totalment localitzada sobre l'àtom de Na, i juntament amb el fet que els orbitals atòmics del Na pràcticament no participen en els orbitals moleculars ocupats de la supermolècula en la mateixa, l'estabilitat del mínim M3 s'explica essencialment en termes d'interaccions electrostàtiques de llarg abast i de la seva naturalesa no covalent com en el cas de l'adducte M1. Els productes dels canals (1-Na) i (2-Na) es poden formar de manera simple a partir de l' adducte M3 per l'allargament de les distàncies Na-Br o Na- C_3H_6 respectivament, ja que el catió Na^+ es pot quedar coordinat al doble enllaç del fragment orgànic C_3H_6 o bé a l'àtom de brom de la molècula HBr. Els dos canals de deshidrohalogenació esmentats comparteixen el mateix camí de reacció al llarg del perfil energètic fins arribar a l'intermedi M3 en el qual ja es troben totalment formats la molècula de HBr i el fragment insaturat C_3H_6 .



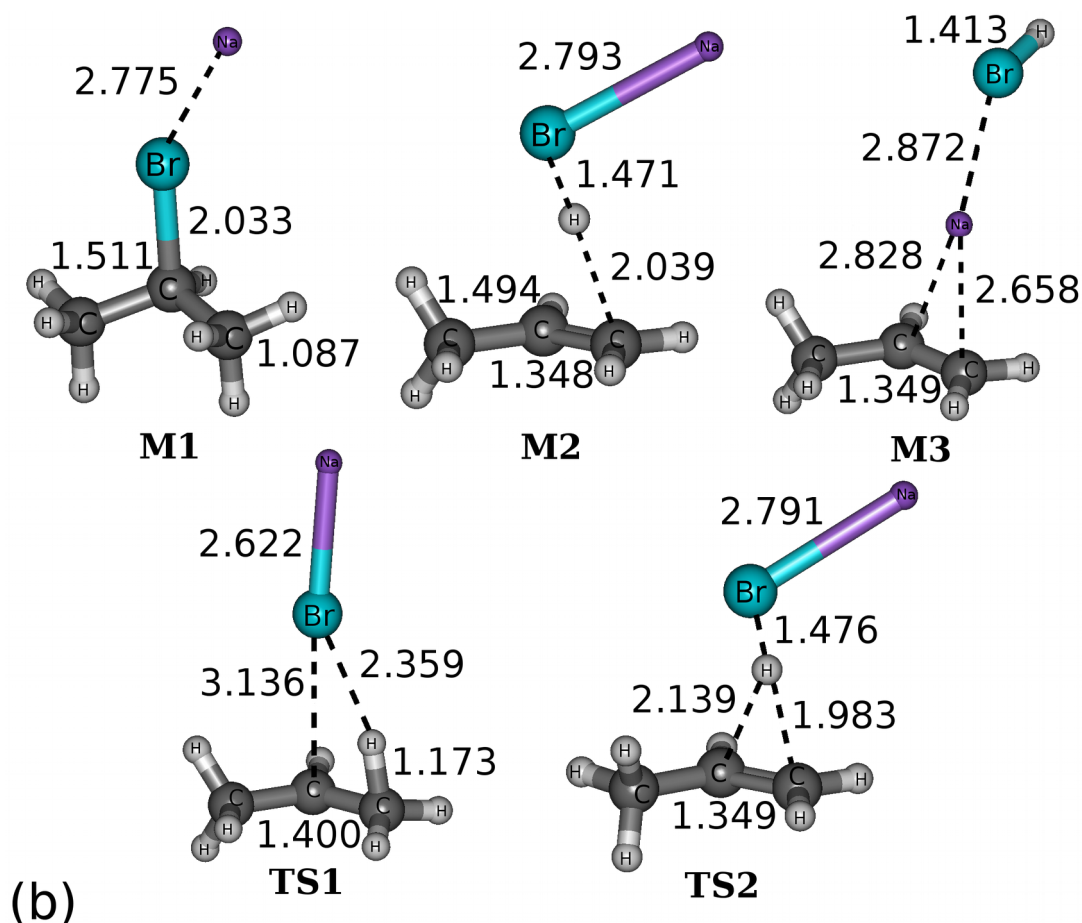


Figura 20: A la part superior, 20(a), es mostren les geometries d'equilibri optimitzades amb MP2 i la base 6-31g(d,p) del reactius i els productes dels tres canals plantejats per al sistema *iso*-bromopropà + Na^+ . A la part inferior, 20(b), estan detallades i caracteritzades les estructures dels punts estacionaris de la SEP que formen el perfil energètic que connecta reactius amb productes caracteritzat amb els càlculs *ab initio*.

Com es mostra a la Figura 19 i la Taula Na-1, els canals asimptòtics de sortida de la col·lisió entre l'*iso*-bromopropà i el catió Na^+ associats amb els processos (1-Na) i (2-Na) són ambdós endotèrmics, sent el canal (2-Na) 0.097 eV més endotèrmic que el canal (1-Na). Veient el perfil energètic d'aquest sistema mostrat a la figura i complementant-lo amb els valors de la taula, es pot comprovar que els dos canals asimptòtics corresponents a la deshidrohalogenació estan per damunt de l'energia de la barrera associada amb

l'estructura TS1, fet que indica que aquest estat de transició no augmentarà l'energia requerida per als productes dels dos canals, la qual vindrà marcada per la pròpia endotermicitat dels processos, que és 0.253 eV per al (1-Na) i 0.350 eV per al (2-Na). L'adducte de col·lisió M1 localitzat al primer mínim del perfil té una energia de -1.061 eV i és clarament més estable que els altres dos intermedis de la reacció els quals també estan situats per sota de reactius a -0.109 (M2) i -0.392 eV (M3). El segon estat de transició, TS2, que connecta aquests mínims està energèticament molt a prop del mínim M2 amb una energia de -0.037 eV per sota de reactius, denotant que aquesta zona central de la SEP és molt plana i que és el primer estat de transició el que suposa la barrera de major requeriment energètic en el decurs de la reacció.

A més dels processos de deshidrohalogenació corresponents als canals (1-Na) i (2-Na), s'ha caracteritzat també un tercer canal etiquetat com (3-Na). Partint de la geometria d'equilibri del mínim M1 corresponent a l'adducte ió-molècula, on l'àtom de Na està coordinat al brom de la molècula d'*iso*-C₃H₇Br, si incrementem la distància Br-C_{central}, l'adducte pot descompondre's de forma adiabàtica donant C₃H₇⁺ + NaBr, tenint en compte que aquest trencament requereix més energia que els altres dos processos. Al llarg de tot el camí de reacció, en el qual es conserva sempre la multiplicitat mantenint el seu caràcter singlet, si augmentem la distància Br-C_{central}, la càrrega neta global del fragment C₃H₇ es va incrementant fins a la formació del carbocatió C₃H₇⁺ i la molècula neutra de NaBr, que són els productes del canal (3-K). Al llarg del camí de reacció descrit per a arribar als productes d'aquest canal no apareixen barreres d'energia potencial, per la qual cosa el sistema només necessita superar l'endotermicitat del procés dissociatiu per assolir la formació dels productes C₃H₇⁺ i NaBr. A la Taula Na-1 es pot observar que el valor calculat de $\Delta_r H_0$ per al canal (3-Na) és de 1.599 eV, i, igual que en el cas del catió Li⁺, aquest procés dissociatiu té un llindar energètic més elevat que els altres dos canals de deshidrohalogenació. El resultat computacional dels càlculs *ab initio* està en bastant bon acord amb el valor estimat experimentalment amb l'aparell RF-GIB (1.4 eV).

Amb el codi Gaussian s'han calculat les energies de vibració harmònica de punt zero per a cada punt estacionari de la SEP, les quals ja estan incloses en les

energies del perfil de la Figura 19. A la Taula Na-1 es poden comparar les energies electròniques ($\Delta_r E$) i ZPE, així com les entalpies de reacció a 0 K ($\Delta_r H_0$) referides a reactius associades a cada punt estacionari de la superfície i també als tres canals de reacció proposats i caracteritzats per al sistema *iso*-C₃H₇Br + Na⁺. Igual que en els sistemes amb Li⁺, en tots els punts estacionaris del present sistema l'energia de punt zero corresponent a les vibracions de tots els enllaços de la supermolècula reaccionant estableixen la mateixa, excepte per a l'estructura M1 on la ZPE és positiva respecte a la ZPE del reactiu i provoca que el pou vibracional no sigui tan profund com ho seria si tinguéssim en compte únicament l'energia l'electrònica. A més d'aquest fet, la inclusió de la ZPE redueix l'energia asimptòtica requerida per a tots els canals reactius.

	Reactius	M1	TS1	M2	TS2	M3	(1-Na)	(2-Na)	(3-Na)
ΔE	0.0	-1.072	0.317	0.072	0.157	-0.202	0.474	0.567	1.752
ΔZPE	0.0	0.011	-0.151	-0.181	-0.194	-0.190	-0.221	-0.217	-0.153
ΔH_0	0.0	-1.061	0.166	-0.109	-0.037	-0.392	0.253	0.350	1.599

Taula Na-1: Valors, en eV, de l'energia electrònica (ΔE), de l'energia de punt zero (ΔZPE) i de les entalpies a 0 K (ΔH_0) calculades a nivell MP2 amb la base 6-31g(d,p) i referides a reactius, per a cadascun dels punts estacionaris de la SEP de la reacció *iso*-C₃H₇Br + Na⁺. Per als canals (1-Na), (2-Na) i (3-Na) aquestes quantitats són, a més, $\Delta_r E$, $\Delta_r ZPE$ i $\Delta_r H_0$.

Comparativa i Discussió

Després de l'exposició de resultats experimentals i computacionals del primer sistema on participa el catió Na⁺, analitzarem i compararem la informació aportada per ambdues vessants per comprendre millor la dinàmica del sistema. Experimentalment han estat observats els dos canals corresponents a la deshidrohalogenació la molècula d'*iso*-bromopropà induïda pel catió alcalí Na⁺, els quals van ser proposats per Allison i Ridge per a la mateixa molècula però amb un àtom de clor sense ser observats, tal i com descriu la referència [12]. També ha estat possible detectar i quantificar el canal (0-Na) de formació de l'adducte de col·lisió entre la molècula *iso*-C₃H₇Br i el catió Na⁺ generat per les interaccions ió-dipol entre les dues espècies, i que correspon al producte d'un

procés sense barrera energètica que segueix el model de Langevin-Giosmousis-Stevenson (LGS) [73]. Segons aquest model, i tal i com es mostra en els resultats experimentals de la Figura 23(a), la funció d'excitació de l'adducte mostra un màxim a 0 eV, sense llindar energètic, i a partir d'aquest punt la secció eficaç disminueix en front a l'energia del centre de masses donant una corba logarítmica. Aquests resultats es troben recolzats pel resultat dels càlculs *ab initio*, que mostren un pou sense barrera en l'apropament dels dos reactius.

En quant a la secció eficaç de les deshidrohalogenacions, tenim que per a la (1-Na) els resultats experimentals mostren un llindar molt proper a zero, i per al cas de la (2-Na) indiquen que el llindar energètic es situa sobre els 0.2 eV. Els càlculs *ab initio* prediuen unes energies relatives a reactius de 0.253 eV i 0.350 eV (incloent la ZPE), respectivament per als processos (1-Na) i (2-Na). Aquestes energies són qualitativament coherents amb els experiments ja que indiquen que el canal (2-Na) és el més endotèrmic dels dos, però els seus valors estan una mica per sobre dels valors mesurats amb l'aparell RF-GIB. En aquest cas l'estat de transició TS1 té una energia referida a reactius inferior a la dels canals de deshidrohalogenació, de 0.166 eV, el que indica que l'energia a partir de la qual s'observen els productes de reacció ve marcada per la seva pròpia endotermicitat. En quant a les reactivitats d'aquests canals, s'ha torbat que la del canal (2-Na) és el doble que la de l'adducte i unes cinc vegades superior a la del canal (1-Na). Aquest fet es pot explicar tenint en compte el camí alternatiu que existeix en aquest tipus de superfícies, ja observat per a altres sistemes, on a partir del mínim M2 es pot accedir als productes del canal (2-Na) per allargament de l'enllaç H-C_{terminal}, obtenint [HBr-Na]⁺ i la molècula C₃H₆ sense necessitat de passar pel mínim M3 [17]. Així aquest canal pot tenir una via d'accés més curta i d'aquesta manera donar una reactivitat més elevada que la del canal que porta als productes [C₃H₆-Na]⁺ i HBr.

Per al canal (3-Na) tenim un llindar energètic experimental d'uns 1.4 eV, que concorda bastant bé amb l'endotermicitat del canal calculada amb els càlculs *ab initio*, que prediuen un valor d'1.599 eV per a l'energia mínima de la formació de C₃H₇⁺ i NaBr. Donat que el mecanisme d'aquest canal no presenta barreres, és coherent que l'energia llindar experimental per a la formació dels productes del canal (3-Na) concordi amb la seva entalpia de reacció $\Delta_r H_0$. En

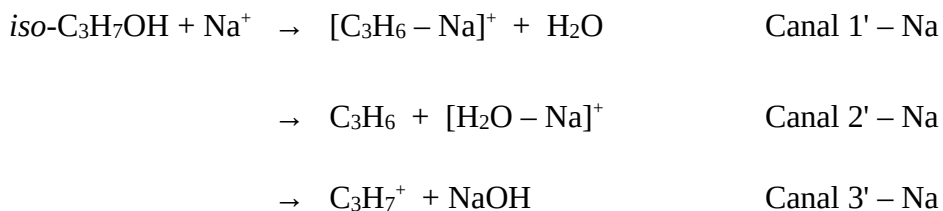
aquest procés la secció màxima és de 12 \AA^2 , donant una reactivitat per al canal (3-Na) bastant superior a la dels comentats anteriorment. Aquesta diferència en la reactivitat es pot explicar en termes d'una qüestió entròpica, ja que la major simplicitat del mecanisme del canal (3-Na), que implica un menor moviment dels centres atòmics, presenta un camí més simple des del punt de vista probabilístic que els altres dos canals. D'aquí es pot deduir que, partint d'M1, només un petit nombre de supermolècules reactives són capaces de viatjar per la superfície d'energia potencial i donar els productes de deshidrohalogenació.

La dissociació del producte C_3H_7^+ en C_2H_3^+ i CH_4 , ja publicada a la referència [22], ha estat també caracteritzada experimentalment, amb una energia llindar de 3.6 eV, justament la mateixa energia on la producció de C_3H_7^+ presenta un màxim en la corba de secció eficaç. A partir d'aquesta energia, la reactivitat de la dissociació va augmentant fins arribar a una secció màxima en la producció de C_2H_3^+ de 1.0 \AA^2 quan l'energia del centre de masses del sistema és de 6 eV. A partir d'aquest punt la reactivitat va disminuint en augmentar l'energia de col·lisió dels ions Na^+ , fins ser indetectable a partir dels 10 eV. Aquesta reacció pertany a una superfície d'energia potencial diferent a la del sistema $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{Na}^+$, i els seus detalls es poden consultar en la referència [22]. La seva determinació experimental en les reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació dutes a terme posteriorment a la publicació del treball són una comprovació de la reproductibilitat de la dissociació del C_3H_7^+ en C_2H_3^+ i CH_4 .

Globalment podem dir que la visió computacional *ab initio* del sistema format per les col·lisions d'*iso*-bromopropà amb cations Na^+ està en bastant bon acord amb els resultats experimentals obtinguts a les mesures de secció eficaç realitzades a l'aparell RF-GIB, mantenint la coherència i relació entre els tres canals exposats i amb una concordança entre les energies experimentals i calculades bastant acceptable, donant unes diferències de 0.2 eV per al canal (1-Na), 0.15 eV per al canal (2-Na) i de 0.19 eV per a la dissociació adiabàtica.

D.2.2 – Sistema *iso*-propanol amb Na⁺

El segon sistema estudiat a la present tesi per al metall alcalí Na és el format per molècules d'*iso*-propanol que reaccionen amb cations d'aquest metall alcalí. Els productes de la reacció de deshidratació que té lloc entre les molècules d'*iso*-C₃H₇OH i els cations Na⁺, no van poder ser observats pels científics Allison i Ridge en 1979 [12] d'entre les diferents col·lisions que van dur a terme entre les dues espècies. Per analogia amb altres sistemes similars, en els experiments entre l'alcohol i el catió Na⁺ s'espera la detecció de l'adducte ió-molècula i del diferents productes corresponents a les deshidratacions induïdes per l'ió i la dissociació adiabàtica. En aquesta línia els canals de reacció que es proposen per al sistema *iso*-C₃H₇OH + Na⁺ són els següents:



En principi, i com és d'esperar, aquests tres canals haurien d'estar precedits per la formació de l'adducte ió-molècula [*iso*-C₃H₇Br-Na]⁺, un dels intermedis reactius i precursor de la resta de productes de deshidratació, el qual s'espera que tingui un temps de vida suficientment llarg com per a poder ser detectat, procés etiquetat com canal (0'-Na):



Els diferents canals són identificats detectant experimentalment els productes catiónics que es formen en cadascun d'ells, que en el present sistema són l'espècie [C₃H₆-Na]⁺ per al canal (1'-Na), [H₂O-Na]⁺ en el cas del canal (2'-Na), C₃H₇⁺ per al (3'-Na) i en últim lloc l'adducte [Na-*iso*-C₃H₇OH]⁺ que correspon al canal etiquetat com (0'-Na). Ja s'ha esmentat a l'apartat anterior que el sodi és l'únic catió alcalí dels tractats que no té isòtops, per tant les masses que seran seleccionades per a la detecció experimental seran 65, 41, 43 i 83, per als canals 1, 2, 3 i 0 respectivament. En aquest sistema les seccions mesurades

correspondran directament amb les seccions totals del sistema ja que no hi ha efectes isotòpics rellevants.

A partir de les col·lisions entre els cations i les molècules neutres, i degut a les interaccions ió-dipol de llarg abast, hi té lloc la formació de l'adducte o agregat iònic, producte del canal (0'-Na), el qual s'estabilitza per l'atracció entre la càrrega positiva del catió Na^+ i els electrons no enllaçants localitzats sobre l'àtom d'oxigen de l'alcohol. Gràcies a la pròpia estabilitat de l'adducte per les interaccions electrostàtiques i també per les emissions de radiacions IR que augmenten el seu temps de vida mitja [21,20], aquest es podrà detectar experimentalment en un rang d'energies de fins a pocs electronvolts, ja que a energies més elevades de col·lisió aquest tipus d'agregats són inestables i es descomponen. Igual que en els casos precedents, l'adducte representa un mínim localitzat en un pou d'energia potencial en la superfície que controla el procés reactiu, sent una estructura estable i en moltes ocasions també detectable. En els casos en què l'energia sigui suficient i estigui distribuïda adequadament en els diferents modes normals de vibració de la supermolècula, aquesta podrà evolucionar per la SEP per donar els diferents productes dels canals (1'-Na), (2'-Na) i (3'-Na), els dos primers corresponents a les dues deshidratacions i el tercer a la dissociació adiabàtica.

Resultats experimentals

Els resultats obtinguts al laboratori amb l'aparell RF-GIB en la reacció de l'*iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{Na}^+$ aporten un avenç i complementen els resultats ja obtinguts per Allison i Ridge en la referència [12] entre els quals no consta la detecció de productes en aquest sistema reactiu. En aquest sentit, els següents resultats amplien la informació coneguda fins ara sobre el paper que juguen els cations alcalins en aquest tipus de reaccions. Com hem vist fins ara, les reaccions de deshidratació, així com també les deshidrohalogenacions induïdes per cations alcalins, poden tenir lloc quan l'energia de col·lisió supera les barreres energètiques que separen els diferents pous de la superfície d'energia potencial, per tant els resultats experimentals obtinguts ens indicaran quines espècies es

poden formar durant l'evolució de la supermolècula per la SEP.

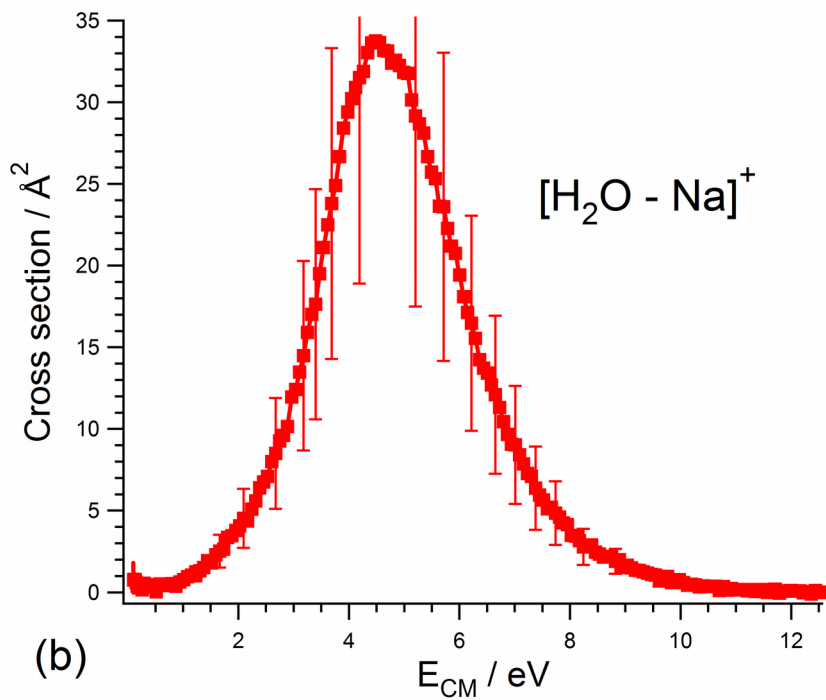
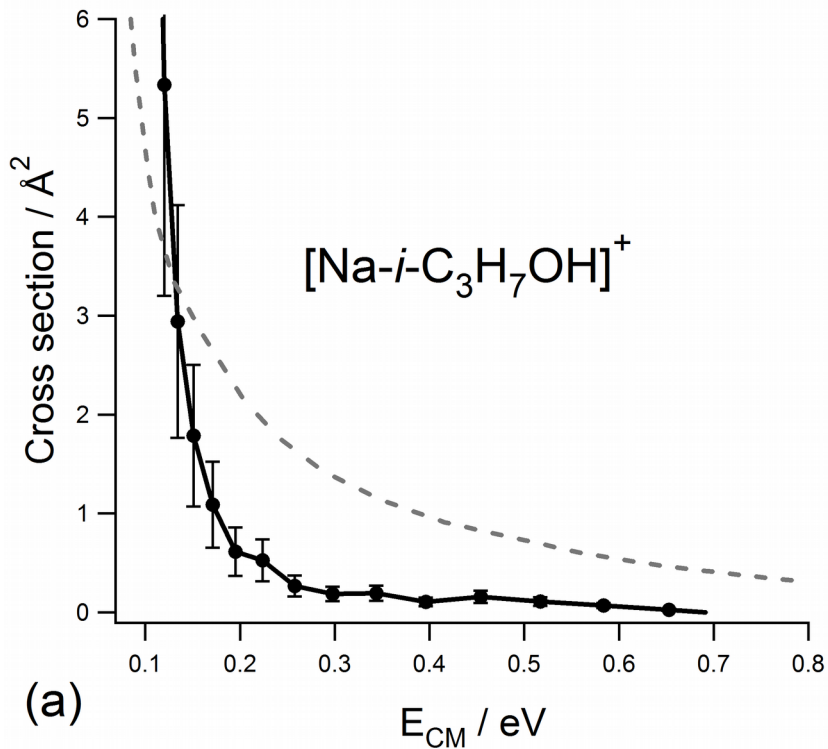
Prèviament a les determinacions de la secció eficaç reactiva, es va efectuar un escaneig amb el corresponent anàlisi de masses a diferents energies de col·lisió en el rang de 1–200 unitats de massa/càrrega (m/z) per tal de detectar les masses presents en la present reacció ió-molècula, obtenint senyal a les masses 81, 65, 41 i 43, les quals estan associades a les espècies $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$, $[\text{C}_3\text{H}_6\text{-Na}]^+$, $[\text{H}_2\text{O-Na}]^+$ i C_3H_7^+ , respectivament, corresponents a l'adducte i els productes dels canals (1'-Na), (2'-Na) i (3'-Na).

En la Figura 21(a) es mostra la dependència de la secció eficaç reactiva amb l'energia del centre de masses de la formació de l'adducte (canal 0'-Na). Com es pot observar la secció eficaç de l'adducte $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$ només és mesurable a energies molt baixes, des de 0 fins a 0.7 eV, energia a partir de la qual el possible senyal és negligible en comparació amb el soroll de fons. El senyal és intens en les energies molt properes a zero, donant una secció eficaç màxima de 6 \AA^2 , però en augmentar l'energia de col·lisió dels cations Na^+ la funció d'excitació decreix molt ràpidament, fins fer-se imperceptible a partir dels 0.7 eV. La secció eficaç de l'adducte té la forma típica de les reaccions sense barrera energètica, partint d'un valor màxim que decreix logarítmicament en augmentar l'energia. A la Figura 21(a) es pot comparar la secció eficaç de l'espècie $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$ amb el model logarítmic de Langevin-Giosmouis-Stevenson de la referència [73] (línia puntejada), observant que les dues corbes tenen una forma molt similar.

En aquest sistema $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{Na}^+$ el senyal de secció eficaç del canal de deshidratació (1'-Na) que es detecta a partir de l'adducte $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_6]^+$ no ha estat mostrat per no ser quantificable en termes de funció d'excitació degut a la baixa intensitat del senyal, però si que va ser detectat en l'escaneig de masses inicial a baixes energies properes a 1 eV. La secció eficaç del canal (2'-Na), mesurat a través de la formació del complex $[\text{H}_2\text{O-Na}]^+$, es pot observar a la Figura 21(b), on es mostra que aquesta té un llindar de 1.3-1.4 eV, extrapolant la part baixa de la corba. A partir d'aquesta energia la secció eficaç del producte $[\text{H}_2\text{O-Na}]^+$ és quantificable arribant a valors de secció eficaç més grans que les corresponents a l'adducte, i amb un màxim de 35 \AA^2 a una energia de 4.5 eV. A

partir d'aquesta energia el senyal del canal (2'-Na) decreix en augmentar l'energia cinètica dels ions fins deixant d'ésser detectable a partir dels 10.5 eV. A la Figura 21(c) es pot observar la funció d'excitació per a la formació de l'espècie $C_3H_7^+$, producte del canal (3'-Na) obtinguda per a la descomposició adiabàtica de l'adducte de reacció $[Na-iso-C_3H_7OH]^+$. El senyal puja clarament a partir dels 2 eV assolint un valor de secció eficaç màxima de 280 \AA^2 a una energia de 4 eV. A partir del màxim la disminució del senyal és relativament suau i bastant simètrica en comparació amb la pujada del senyal. L'espècie $C_3H_7^+$ és detectable fins a tot a 8 eV, energia a partir de la qual es fa indetectable i s'amaga entre el soroll de fons. La funció d'excitació del carbocatió $C_3H_7^+$ és entre nou i deu vegades superior a la del canal (2'-Na), i més de vint vegades més gran que la secció eficaç de l'adducte.

D'altra banda, quan el contingut d'energia interna del $C_3H_7^+$ produït en la reacció (3'-Na) és prou gran aquest podria descompondre's [74, 75], a través de diverses reaccions endotèrmiques com ja hem observat en els anteriors sistemes estudiats amb Li i Na. El producte iònic $C_2H_3^+$ que resulta d'aquesta descomposició del fragment $C_3H_7^+$ quan aquest es troba altament excitat vibracionalment va ser observat experimentalment per l'aparell RF-GIB en les mesures realitzades en el present sistema. La dependència de la secció eficaç amb l'energia del centre de masses de la descomposició del producte del canal (3'-Na) es mostra en la corba groga de la Figura 21(c). Es pot observar que la formació de l'espècie $C_2H_3^+$ té lloc a partir d'energies de col·lisió de 4 eV, amb un màxim de reactivitat a 6.5 eV que es detecta per una secció eficaç màxima de 50 \AA^2 . El senyal és mesurable fins als 9.5 eV, energia a partir de la qual el sistema $iso-C_3H_7OH + Na^+$ no mostra cap reactivitat.



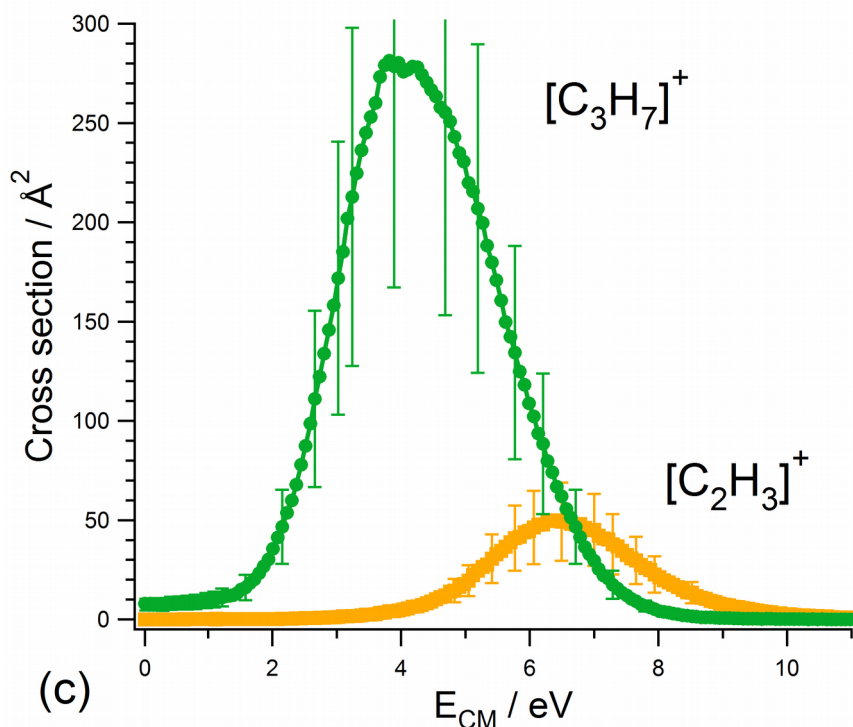


Figura 21: Secció eficaç reactiva, en Å², en front a l'energia de col·lisió en el CM, en eV, per al sistema *iso*-C₃H₇OH + Li⁺. Les seccions representades són les del canal (0'-Na), corba negra en 21(a), la del canal (2'-Na), corba vermella, en 21(b), i la del canal (3'-Na) i la seva descomposició en C₂H₃⁺ i CH₄, corbes verda i taronja, en 21(c).

Resultats computacionals

En aquest apartat mostrarem els resultats computacionals dels càlculs *ab initio* per a les col·lisions ió-molècula del sistema format per molècules d'*iso*-propanol i cations Na⁺. L'optimització de les geometries dels reactius, productes i intermedis del singlet fonamental del procés s'ha efectuat amb un nivell de teoria de MP2 emprant la base 6-31g(d,p), assolint resultats similars als obtinguts per als sistemes precedents. La topologia de la superfície d'energia potencial calculada permet una interpretació de les principals característiques de la dinàmica de reacció del sistema *iso*-C₃H₇OH + Na⁺ i, en

particular, evidencia l'important paper exercit pels pous d'energia potencial i els diferents estats de transició en el control de la reactivitat dels diferents canals de reacció.

A la Figura 22 es mostra el perfil esquemàtic de l'evolució de l'energia electrònica (incloent energies de punt zero) per al present sistema, el qual presenta tres mínims separats per dos estats de transició al llarg del camí definit per la IRC que connecta reactius amb productes. Les energies relatives a productes són de -0.037 eV, -0.491 eV i 3.400 eV per als canals (1'-Na), (2'-Na) i (3'-Na) respectivament. Anàlogament al que hem pogut observar per al cas del liti, els dos canals corresponents a les deshidratacions requereixen menys energia que la dissociació adiabàtica que correspon al tercer canal. En el sistema *iso*-C₃H₇OH + Na⁺ els canals (1'-Na) i (2'-Na) que condueixen a la deshidratació del reactiu orgànic són exotèrmics, sent el segon més exotèrmic que el primer, mentre que el canal (3'-Na) és molt endotèrmic, i presenta una entalpia de reacció relativa a reactius bastant elevada degut al trencament de l'enllaç O-C_{central}.

A partir d'aquestes energies de reacció per als tres canals proposats, prosseguirem per caracteritzar la superfície d'energia potencial, localitzant sobre la mateixa els diferents punts estacionaris, les estructures dels quals han estat optimitzades a partir dels càlculs *ab initio*, amb el mètode i la base indicats anteriorment. L'anàlisi detallada de la matriu Hessiana d'aquestes geometries optimitzades ha confirmat que són veritables punts estacionaris tant en el cas dels pous (M) com dels estats de transició (TS). A partir d'aquest anàlisi s'ha observat que els tres mínims presenten tots els valors propis de la matriu Hessiana positius, indicant que són veritables mínims de la superfície, mentre que s'ha trobat un valor propi negatiu entre els valors propis de les estructures TS1 i TS2, sent aquests de -1322.18 cm⁻¹ i de -62.19 cm⁻¹, per a cada estat de transició respectivament. Aquest fet indica que es tracta de punts de sella de primer ordre sobre la SEP i confirma la seva naturalesa com a veritables estats de transició. A la Figura 22 es mostra una representació esquemàtica al llarg de la SEP dels punts estacionaris corresponents a la reacció considerada, on el valor de l'energia de cada punt estacionari està referit a reactius i s'inclou a més la ZPE de cadascun d'ells. Els valors de les

energies de cada punt estacionari de la SEP, així com la de reactius i productes estan detallats a la Taula Na-2.

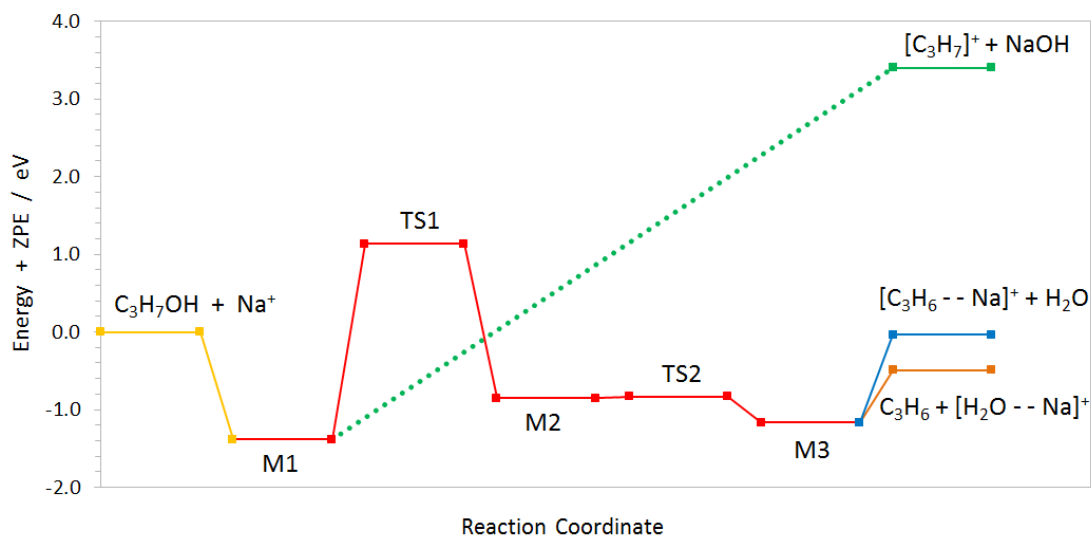


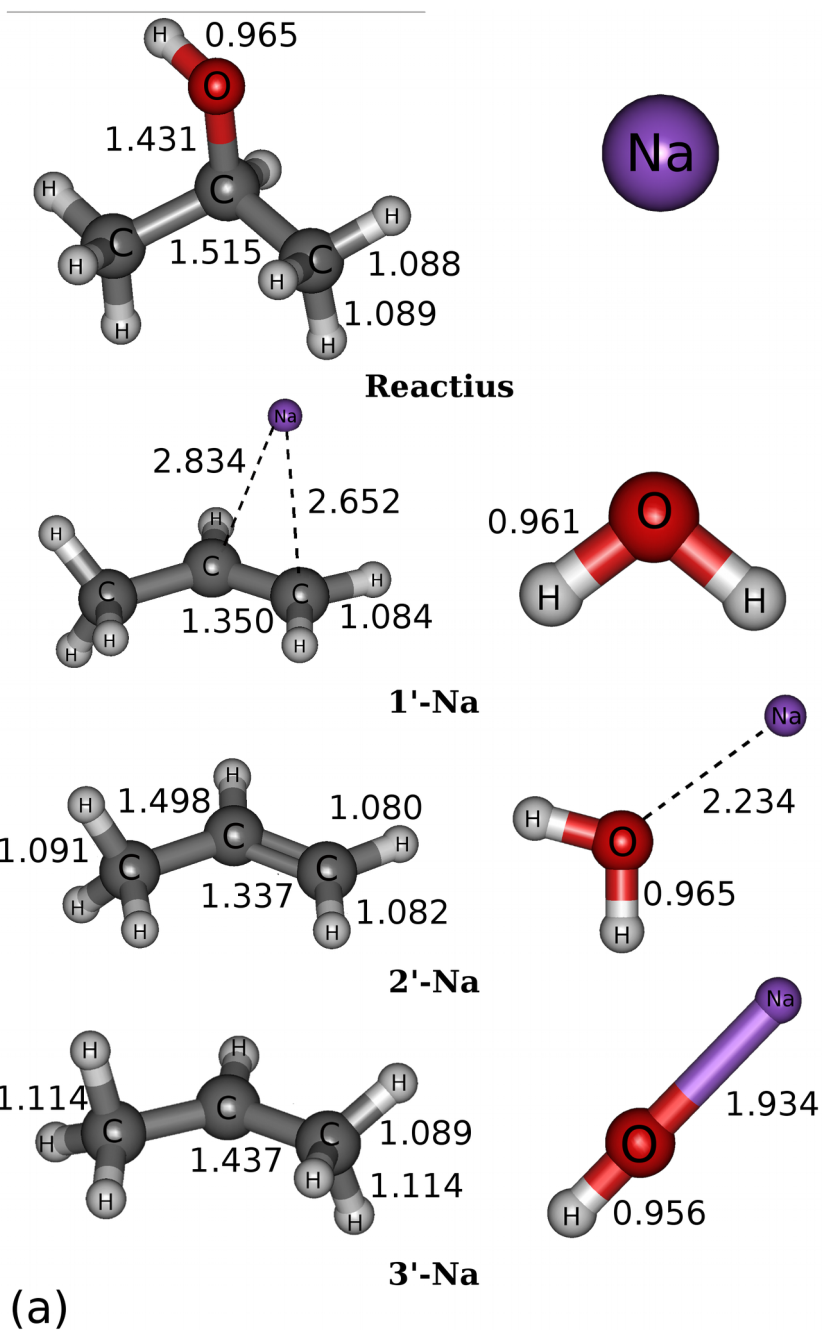
Figura 22: Perfil energètic (E electrònica + ZPE) de la reacció $iso\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{Na}^+$, caracteritzat amb MP2-frozen core i la base 6-31g(d,p). L'energia dels reactius es pren com energia 0, a la qual hi són referides les energies de la resta de punts estacionaris.

En el perfil energètic mostrat a la Figura 22 la línia groga contínua descriu la regió asimptòtica a partir de reactius fins a la formació de l'adducte M1, denominada canal ($0'$ -Na), i la línia contínua vermella correspon a l'evolució de la supermolècula en la regió d'interacció intermèdia de la SEP que va d'M1 a M3, passant pels diferents intermedis i estats de transició. Les línies contínues blava i marró connecten l'últim mínim M3 amb les reaccions asimptòtiques de deshidratació ($1'$ -Na) i ($2'$ -Na), respectivament; i la línia de punts verda simbolitza el camí de reacció d'M1 als productes de descomposició de la reacció ($3'$ -Na).

Des de la regió asimptòtica de reactius la supermolècula reactiva $[\text{Na-}iso\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$ condueix a la formació d'un adducte ió-molècula associat al primer pou de la superfície d'energia potencial corresponent a una baixada d'energia que el sistema pateix en l'aproximació dels reactius, etiquetada com M1 (veure

Figura 23), sense la necessitat de superar cap tipus de barrera energètica ja que es tracta a un adducte ió-molècula neutra. Analitzant amb detall les estructures químiques optimitzades en els càlculs *ab initio* s'ha trobat que la formació de l'adducte $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$ en la seva geometria d'equilibri incrementa lleugerament la distància interatòmica $\text{O-C}_{\text{central}}$ des de 1.431 Å en el reactiu inicial fins a 1.465 Å, mentre que l'estructura i geometria de la resta de la molècula roman essencialment inalterada amb una distància Na-O de 2.216 Å i un angle C-O-Na de 122.31° , com es pot veure en la geometria del M1 en la Figura 23(b). La formació d'aquest adducte modifica la distribució de la densitat electrònica de la molècula *iso-C*₃H₇OH i les corresponents càrregues atòmiques (en termes de les càrregues atòmiques del tensor polar atòmic APT [79,80]). En el cas de l'àtom de O la càrrega canvia des de -0.608 a -0.736, mentre que en l'àtom de sodi la càrrega disminueix de 1 a 0.933. Així, aproximant el catió Na^+ a l'àtom de O de l'alcohol, la densitat electrònica en aquest àtom augmenta i simultàniament una petita fracció de la càrrega positiva de l'ió és neutralitzada. A la mateixa vegada la càrrega neta en l'àtom de $\text{C}_{\text{central}}$ canvia des de 0.538 en la molècula lliure fins a 0.530 en l'estructura de l'adducte, fet que juntament amb l'augment de densitat electrònica sobre l'oxigen es tradueix en un increment del caràcter polar associat a l'enllaç $\text{O-C}_{\text{central}}$. Aquest efecte es pot interpretar en termes de les típiques forces d'inducció de llarg abast establertes entre l'ió inicial i la molècula polar neutra, que, a més, en presència del catió Na^+ és susceptible de ser polaritzada. Els orbitals moleculars calculats per a l'adducte $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$ mostren un solapament molt petit amb els orbitals atòmics centrats en l'àtom de Na, fet que es troba en acord amb una interacció ió-molècula essencialment no covalent que també s'ha observat en altres adductes formats entre molècules neutres i ions alcalins [71,81].

En el perfil de la ZPE al llarg del camí de reacció de reactius a productes en el sistema *iso-C*₃H₇OH + Na^+ , mostrat a la Figura 22, després de la formació de l'adducte apareix un màxim que correspon a un punt de sella de primer ordre associat amb el corresponent estat de transició etiquetat com TS1. Com és donat a la Taula Na-2, l'energia del TS1 es situa 1.135 eV per sobre de l'energia de reactius, i 2.519 eV per sobre de l'energia del pou M1. La freqüència negativa que el caracteritza té un valor de -322.17 cm^{-1} .



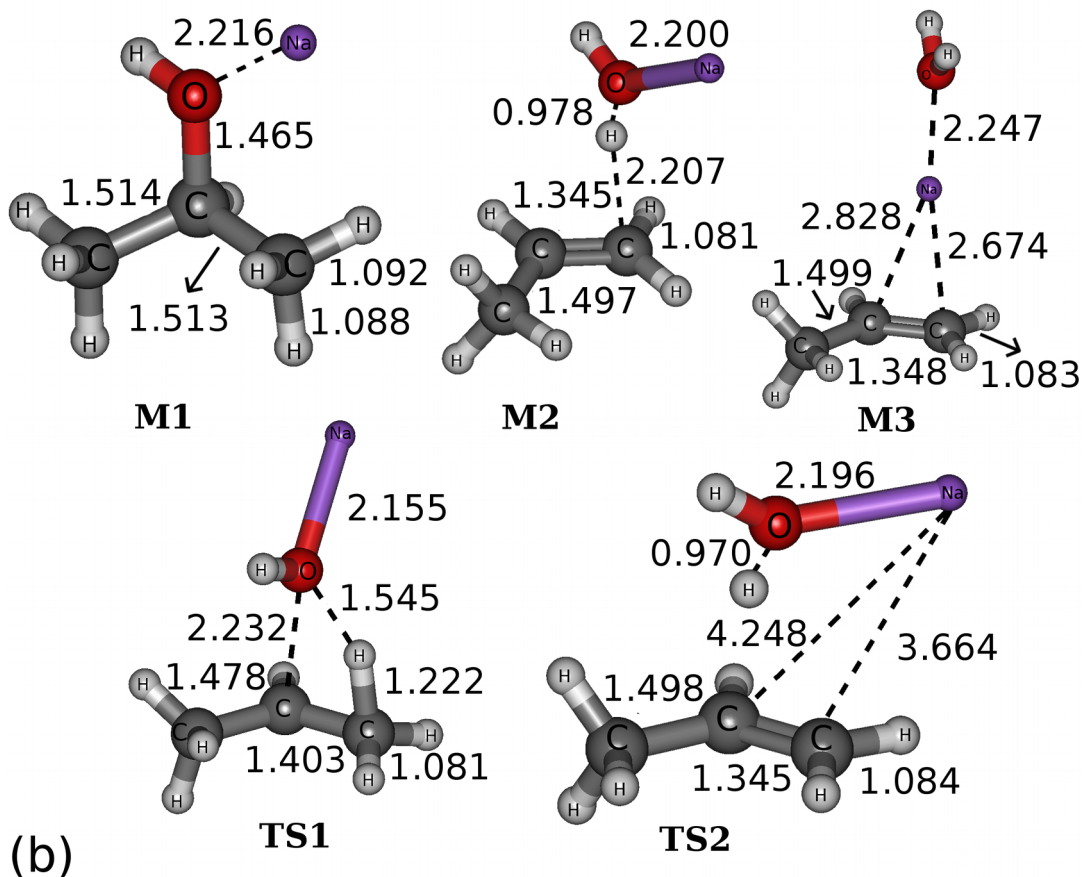


Figura 23: A la part superior, 23(a), es mostren les geometries d'equilibri optimitzades amb MP2 i la base 6-31g(d,p) del reactius i els productes dels tres canals plantejats per al sistema *iso*-propanol + Na⁺. A la part inferior, 23(b), estan detallades i caracteritzades les estructures dels punts estacionaris de la SEP que formen el perfil energètic que connecta reactius amb productes caracteritzat amb els càlculs *ab initio*.

Mirant de prop l'evolució de la geometria per a la supermolècula [Na-*iso*-C₃H₇Br]⁺ des de l'estructura M1 fins a l'estat de transició TS1 al llarg de la coordenada IRC (Figura 22), podem observar que la influència del catió Na⁺ és molt clara: es produeix l'allargament de la distància de l'enllaç O-C_{central} que passa de valer 1.465 Å a l'adducte a un valor de 2.232 Å a l'estat de transició TS1. Simultàniament es produeix la rotació d'un dels grups metil CH₃ que situa

un dels H terminals enfocat cap a l'àtom d'oxigen, a una distància de 1.545 Å, de manera que es dona una interacció entre l'àtom electronegatiu d'oxigen i l'àtom d'hidrogen que s'hi ha apropiat. Aquest fet es tradueix en un increment de la distància d'enllaç entre el C_{terminal} i l'hidrogen corresponent (de 1.092 Å a 1.222 Å). Durant aquest procés l'àtom de sodi redueix la seva distància amb l'O, passant de 2.216 Å a 2.155 Å. La densitat de càrrega també pateix certs canvis en la transició del mínim M1 a l'estat de transició TS1, augmentant la càrrega positiva sobre el C_{central} de 0.530 a 0.792, mentre que la densitat electrònica sobre l'oxigen augmenta i la càrrega puja fins a -1.050. La densitat electrònica sobre l'hidrogen que s'apropa a l'O també disminueix, així com la del Na, mentre que en l'hidrogen del grup hidroxil inicial la quantitat d'electrons augmenta, però la densitat electrònica en la resta de centres atòmics de la supermolècula roman quasi constant. L'evolució de la IRC al llarg del camí de reacció seguint la freqüència negativa que caracteritza a l'estructura TS1 ens porta a un altre mínim de la superfície d'energia potencial associat a l'estructura M2, que es mostra a la Figura 23(b). En aquesta representació es pot apreciar que ambdós productes C₃H₆ i H₂O ja estan essencialment formats degut a la deshidratació induïda pel catió Na⁺. Aquest intermedi està a -0.851 eV respecte als reactius, representant un mínim estable sobre la SEP. A l'M2 l'àtom de Na baixa lateralment cap al doble enllaç i es situa a 2.200 Å de l'àtom d'O, mentre l'hidrogen de la deshidratació s'allunya del C_{terminal} fins a col·locar-se a una distància de 2.207 Å. Les distàncies C=C i O-H de 1.497 Å i 0.978 Å, respectivament, indiquen que els dos productes de la deshidratació ja es troben pràcticament formats. Les càrregues netes APT sobre els diferents centres atòmics de la supermolècula varien en el pas de TS1 a M2. La càrrega negativa sobre l'oxigen disminueix fins a -0.763, i la càrrega positiva del Na augmenta lleugerament de 0.907 a 0.947. La densitat electrònica sobre els H que conformen la molècula d'aigua disminueix i les seves càrregues varien fins a 0.445 i 0.321, a la vegada que la densitat electrònica sobre el C_{central} disminueix dràsticament donant una càrrega neta propera a zero. En aquest punt del perfil energètic la supermolècula podria fàcilment evolucionar al llarg del camí de reacció superant una barrera d'energia potencial relativament baixa (localitzat a 0.051 eV per sobre del mínim M2) caracteritzada també per ser un punt de sella primer ordre amb una freqüència negativa de -62.19 cm⁻¹. En l'estat de transició TS2 associat a aquesta segona barrera energètica el fragment H₂O de la

supermolècula apropa un dels seus àtoms d'H cap al carboni central, de manera que simultàniament l'àtom de Na disminueix la seva distància al doble enllaç C=C generat per la reacció, col·locant-se a 4.248 Å del C_{central} i a 3.664 Å del C_{terminal}. A més, la distància C=C disminueix fins a 1.345 Å, definint encara més la formació de la molècula C₃H₆⁺. Durant aquests moviments atòmics la densitat electrònica gairebé no varia, respecte a la corresponent per al M2, degut en part a la similitud entre les dues estructures. Aquesta part de la SEP és molt plana, les geometries d'equilibri M2 i TS2 estan molt properes en energia i el pas a través del TS2 comporta la superació d'una barrera assequible per al sistema. L'evolució de tot el sistema al llarg del camí de reacció ens porta de TS2 a un nou pou de potencial anomenat M3, el qual es situa a -1.164 eV respecte als reactius sent més estable que el propi M2. El mínim M3 novament s'associa amb l'estructura d'un adducte resultant de la interacció entre catió Na⁺ i les molècules de productes C₃H₆ i H₂O. La geometria de l'estructura de l'adducte M3, que es pot observar a la Figura 23(b), mostra que l'àtom de Na està per una banda coordinat amb el centre del doble enllaç format en el fragment C₃H₆ i per altra banda a la molècula neutra d'aigua a través de l'àtom d'O. En l'estructura M3 el catió Na⁺ se situa clarament entre les dues parts més electronegatives i amb més densitat electrònica del complex (el doble enllaç C=C i els electrons no enllaçants sobre l'àtom d'oxigen). En aquest adducte les càrregues netes APT són 0.864 en el centre de l'ió Na, -0.174 en el carboni terminal del doble enllaç i -0.640 en l'àtom de O. Mentre per al carboni del grup metil i per al C_{central} les càrregues són aproximadament zero. Aquesta distribució de les càrregues atòmiques en l'estructura M3, expliquen la seva estabilitat essencialment en termes d'interaccions electrostàtiques de llarg abast i de la seva naturalesa no covalent com en el cas de l'adducte M1 entre l'ió Na⁺ i la molècula d'*iso*-C₃H₇OH, a més com que els orbitals atòmics de l'àtom de Na pràcticament no participen en els orbitals moleculars ocupats de la supermolècula, es dedueix que aquesta geometria correspon de nou a un adducte. De l'estructura de l'adducte M3 els productes dels canals (1'-Na) i (2'-Na) es poden formar de manera simple per l'allargament de les distàncies Na-O o Na-C₃H₆ respectivament.

Com es mostra a la Figura 22 i la Taula Na-2, els canals asimptòtics de sortida de la col·lisió entre l'*iso*-propanol i el catió Na⁺ associats amb els processos (1'-

Na) i (2'-Na) són ambdós exotèrmics, sent el canal (2'-Na) 0.454 eV més exotèrmic que el canal (1'-Na). No obstant la mateixa figura mostra que els dos canals asimptòtics corresponents a la deshidratació de l'alcohol estan per sota de la barrera d'energia potencial que corresponent al pas per l'estructura TS1, 1.135 eV, i per tant es pot esperar que els requeriments energètics per ambdós processos estiguin controlats per l'alçada de la barrera associada amb el primer estat de transició trobat al camí de reacció, en lloc de per la seva pròpia exotermicitat. En aquest cas l'energia llindar dels dos primers canals seran els 1.135 eV corresponents a l'estat de transició TS1. L'estructura M1, situada al primer pou del perfil, i pertanyent a la formació de l'adducte de col·lisió, té una energia de -1.384 eV i és més estable que els altres dos intermedis de la reacció els quals estan situats -0.851 eV i -1.164 eV per sota de reactius en el cas d'M2 i d'M3, respectivament. El segon estat de transició, TS2, que connecta aquests mínims està energèticament molt a prop del mínim M2 amb una energia de -0.830 eV respecte a reactius, de manera que la zona central de la SEP és molt plana, sent el primer estat de transició TS1 el que suposa la barrera de major requeriment energètic en el decurs de la reacció.

A més dels processos de deshidratació corresponents als canals (1'-Na) i (2'-Na) d'aquesta reacció, s'ha caracteritzat també un tercer canal etiquetat (3'-Na). Partint de la geometria d'equilibri del mínim M1 corresponent a l'adducte ió-molècula, on l'ió Na^+ està coordinat a l'àtom d'oxigen de la molècula d'*iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, incrementant la distància $\text{O}-\text{C}_{\text{central}}$ l'adducte pot descompondre's adiabàticament donant $\text{C}_3\text{H}_7^+ + \text{NaOH}$. Durant l'evolució per aquest camí de reacció, en el qual es conserva sempre la multiplicitat d'espín mantenint el sistema en el seu estat singlet fonamental, en augmentar la distància $\text{O}-\text{C}_{\text{central}}$ la càrrega neta global del fragment C_3H_7 es va incrementant fins a la formació del carbocatió C_3H_7^+ i la molècula neutra de NaOH, que és el producte detectat experimentalment per al canal (3'-Na). Al llarg del camí de reacció descrit per arribar als productes d'aquest canal no apareixen barreres d'energia potencial, per la qual cosa el sistema només necessita superar l'endotermicitat del procés dissociatiu. A la Taula Na-2 es pot observar que el valor calculat de $\Delta_r H_0$ per a la reacció (3'-Na) en el cas de la reacció *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{Na}^+$, 3.400 eV, està 1.4 eV per sobre del llindar energètic estimat experimentalment per a aquest canal, 2.0 eV.

Amb el codi Gaussian s'han calculat les energies de vibració harmònica de punt zero per a cada punt estacionari de la SEP. A la Taula Na-2 es poden comparar les energies electròniques ($\Delta_r E$) i ZPE, així com les entalpies de reacció a 0 K ($\Delta_r H_0$) referides a reactius associades a cada punt estacionari de la superfície i també als tres canals de reacció proposats per al sistema *iso*-C₃H₇OH + Na⁺. En tots ells l'energia de punt zero corresponent a les vibracions de tots els enllaços del sistema estabilitza la supermolècula, excepte per a l'M1 on la ZPE respecte als reactius és positiva i provoca que el pou vibracional no sigui tan profund com ho seria si tinguéssim en compte únicament l'energia electrònica. La inclusió de l'energia de punt zero (ZPE) redueix per tant l'energia requerida per a tots els canals de reacció.

	Reactius	M1	TS1	M2	TS2	M3	(1'-Na)	(2'-Na)	(3'-Na)
ΔE	0.0	-1.415	1.323	-0.755	-0.722	-1.048	0.147	-0.347	3.659
ΔZPE	0.0	0.031	-0.187	-0.095	-0.107	-0.117	-0.184	-0.144	-0.258
ΔH_0	0.0	-1.384	1.135	-0.851	-0.830	-1.164	-0.037	-0.491	3.400

Taula Na-2: Valors, en eV, de l'energia electrònica (ΔE), de l'energia de punt zero (ΔZPE) i de les entalpies a 0 K (ΔH_0) calculades a nivell MP2 amb la base 6-31g(d,p) i referides a reactius, per a cadascun dels punts estacionaris de la SEP de la reacció *iso*-C₃H₇OH + Na⁺. Per als canals (1-Li), (2-Li) i (3-Li) aquestes quantitats són, a més, $\Delta_r E$, $\Delta_r ZPE$ i $\Delta_r H_0$.

Comparativa i Discussió

Un cop exposats els resultats experimentals i computacionals del sistema de deshidratació generada per cations potassi, analitzarem i compararem la informació aportada per ambdues vessants. Experimentalment han estat observats els dos canals corresponents a la deshidratació de la molècula d'*iso*-propanol induïda pel catió alcalí Na⁺, els quals van ser proposats però no observats per Allison i Ridge en la referència [12]. També ha estat possible detectar i quantificar el canal (0'-Na) de formació de l'adducte entre la molècula *iso*-C₃H₇OH i el catió Na⁺. L'adducte és generat per interaccions ió-dipol que controlen la seva formació en un procés sense barrera energètica que

hauria de seguir el model de Langevin-Giosmouis-Stevenson (LGS) [73]. La dependència de la secció eficaç en front a l'energia del centre de masses ha estat quantificada per a l'adducte i mostra una secció màxima de 6 \AA^2 a 0 eV, la qual és molt superior a la de l'*iso*-bromopropà amb el mateix catió. Les mesures experimentals ens donen informació sobre la reactivitat en la formació de l'adducte, la qual es troba recolzada pel resultat dels càlculs *ab initio*, que mostren un pou sense barrera en l'apropament dels dos reactius.

En quant a la secció eficaç de la deshidratació (2'-Na), aquesta mostra que existeix un llindar energètic per a aquest procés que requereix uns 1.3 eV d'energia per sobre dels reactius per poder observar la producció del producte $[\text{H}_2\text{O-Na}]^+$. Els càlculs computacionals *ab initio*, amb la base escollida, 6-31g(d,p), i el mètode MP2, prediu una energia asimptòtica referida a reactius de -0.491 eV incloent l'energia de punt zero. Però per altra banda l'estat de transició TS1 es situa a 1.135 eV per sobre de reactius, de manera que aquesta serà l'energia mínima requerida per a obtenir els productes del canal (2'-Na). Per tant hi ha una bona concordança entre els resultats experimentals i computacionals.

La reactivitat del canal (2'-Na) està relacionada amb la secció eficaç màxima del mateix, de 35 \AA^2 , és unes sis vegades superior a la de l'adducte, que presenta una secció eficaç màxima de 6 \AA^2 , la qual a la vegada és més elevada que la de l'adducte format per *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ i el mateix catió Na^+ . El producte del canal (1'-Na) també ha estat detectat amb l'aparell de RF-GIB a energies similars a les del canal (2'-Na), sense possibilitat de poder determinar la funció d'excitació degut a la baixa intensitat del senyal enregistrat. Igual que en altres sistemes similars es podria donar el camí opcional en el qual a partir de l'M2, i allargant la distància $\text{H}_2\text{O-C}_{\text{terminal}}$, s'arriba als productes del canal (2'-Na) sense passar pel mínim M3 [17]. Així el canal de formació de $[\text{H}_2\text{O-Na}]^+$ pot tenir una via d'accés més curta i d'aquesta manera donar una reactivitat més elevada que el canal que porta als productes del canal (1'-Na), tal i com indiquen els resultats experimentals.

Experimentalment, per al canal (3'-Na) tenim un llindar energètic d'aproximadament 2.0 eV que es troba 1.4 eV per sota de l'endotermicitat del

canal calculada computacionalment en els càlculs *ab initio* per a la formació dels productes $C_3H_7^+$ i NaOH. Donat que el mecanisme d'aquest canal no presenta barreres, caldria esperar que l'energia llindar experimental del canal (3'-Li) concordés amb l'entalpia de reacció $\Delta_r H_0$ incloent també la ZPE, no obstant, com s'ha observat els resultats dels càlculs *ab initio* sobreestimen l'endotermicitat del procés. Per a aquest canal la secció màxima és de 280 \AA^2 , donant una reactivitat del canal (3'-Na) molt superior a la dels canals (1'-Na) i (2'-Na), deguda a la gran simplicitat del procés.

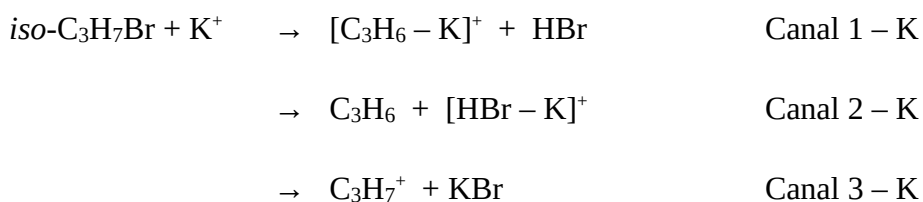
La dissociació del $C_3H_7^+$ en $C_2H_3^+$ i CH_4 està caracteritzada experimentalment, encara que aquesta no és una de les reaccions objecte d'estudi d'aquesta tesi. La reacció ja ha estat estudiada en el Grup de Dinàmica de Reaccions amb anterioritat [22], i es troba present en quasi tots els sistemes de deshidrohalogenació i deshidratació caracteritzats fins ara. L'energia llindar d'aquest procés dissociatiu relacionada de màxima reactivitat del canal (3'-Na), i es situa a 4.0 eV, energia a partir de la qual la reactivitat augmenta fins a presentar un màxim en la detecció del $C_2H_3^+$ a 6.5 eV. Aquesta reacció pertany a una superfície d'energia potencial diferent a la de la resta del sistema tractat i els seus detalls es poden consultar en la referència [22]. La seva determinació experimental en les reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació dutes a terme posteriorment a la publicació del treball són una comprovació de la reproductibilitat de la dissociació del $C_3H_7^+$ en $C_2H_3^+$ i CH_4 .

En quant a la comparativa global podem dir que el tractament computacional mostra una bona concordança amb els resultats de les mesures experimentals, tant en el procés de formació de l'adducte com en la comparativa dels canals de deshidratació (1'-Na) i (2'-Na). En el cas de la dissociació adiabàtica (3'-Na), l'endotermicitat del canal podria estar sobreestimada pels càlculs *ab initio*, donant així una energia llindar per aquest canal superior a la trobada experimentalment. La coherència global entre les dues vessants és bona, mantenint la relació entre els diferents canals del sistema.

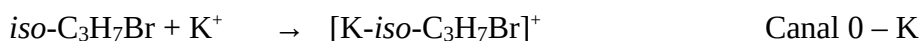
D.3 – Reaccions del catió Potassi

D.3.1 – Sistema *iso*-bromopropà amb K⁺

El tercer catió tractat en la sèrie d'alcalins és el potassi. Aquest catió no va ser estudiat en les reaccions de deshidratació ni de deshidrohalogenació que van portar a terme Allison i Ridge, exposades en la referència [12], on els experiments amb metalls alcalins es limiten a Li⁺ i Na⁺. No obstant, podem predir que el K⁺ pot tenir una reactivitat similar als casos dels cations de liti i sodi, sent també un metall alcalí, però considerant i tenint en compte les seves diferències en quant a estructura electrònica i volum s'esperen certes divergències, sobretot respecte al liti. El primer sistema estudiat per a aquest catió implica de nou molècules neutres d'*iso*-bromopropà (*iso*-C₃H₇Br), que reaccionant amb cations de K⁺, s'espera que donin lloc als següents processos ió-molècula:



Els canals (1-K) i (2-K) condueixen ambdós a la formació de HBr i la molècula insaturada C₃H₆, diferenciant-se en què l'ió potassi s'adhereix o bé a l'hidrocarbur del canal (1-K) o bé a la molècula diatòmica en el canal (2-K). El canal (3-K) correspon a la possible descomposició deguda a una dissociació adiabàtica de l'adducte format a la col·lisió ió-molècula, que hauria d'aparèixer a energies superiors a les dels altres dos canals. Per poder arribar als productes d'aquests tres canals és necessari que tingui lloc prèviament la formació de l'adducte o agregat iònic:



Les espècies catióniques que segons aquests canals de reacció seran detectades experimentalment són: $[C_3H_6-K]^+$ per al canal (1-K), $[Hbr-K]^+$ per al canal (2-K) i $C_3H_7^+$ per al canal (3-K). El potassi té varis isòtops, però el més abundant és el que té una massa de 39 (93.3 %), que és el que utilitzem en els nostres experiments. Convé tenir en compte que el Br presenta dos isòtops de masses, en unitats atòmiques, iguals a 79 i 81 amb abundàncies molt semblants, mentre la resta d'àtoms que formen part del sistema no tenen isòtops amb abundàncies rellevants. En el cas de tenir en compte el ^{79}Br , les masses de les espècies que en principi seran detectades en el laboratori són: 81, 119, 43 i 161 per als canals 1, 2, 3 i 0, respectivament.

Igual que en els anteriors sistemes, en el cas del potassi els processos ió-molècula estan controlats per interaccions ió-dipol de llarg abast, **[11-13,70]**. El primer pas de la reacció és la formació de l'adducte que, degut a la posterior reordenació energètica en els diferents modes normals de vibració, evoluciona pels diferents canals reactius que es detecten experimentalment a través de les espècies catióniques generades. En principi, les interaccions electrostàtiques entre el Br i el K haurien d'estabilitzar suficientment el sistema com per a formar l'adducte de col·lisió, el qual podria ser detectat entre els diferents productes de reacció, igual que ens els casos del Li^+ i Na^+ , i d'aquesta manera quedaria demostrada la seva existència com un intermedi estable de la reacció. Un cop assolida la geometria de l'adducte, que representa un pou d'energia potencial en la SEP, aquest pot seguir diversos camins i passar pels intermedis i estats de transició que connecten reactius amb productes. L'energètica dels diferents estats de transició pels quals ha de passar la supermolècula marcarà el requeriment energètic de cada canal. En el cas del K la dissociació adiabàtica, canal (3-K), també es tinguda en compte tant en els resultats experimentals com teòrics. En aquest canal el producte sorgeix directament després de la formació de l'adducte, quan l'energia interna d'aquest és suficientment elevada com per a excitar vibracionalment l'enllaç $Br-C_{central}$ provocant el seu trencament i la dissociació del reactiu inicial en el fragment $C_3H_7^+$ i la molècula KBr.

Resultats experimentals

Tal i com hem dit, entre el experiments portats a terme per Allison i Ridge en 1979 [12] no hi consten les reaccions de deshidrohalogenació (1-K) i (2-K) induïdes per cations K^+ . En aquest sentit, els resultats obtinguts al laboratori per a la reacció de *iso*- $C_3H_7Br + K^+$ amplien el rang de cations alcalins que indueixen aquest tipus de reaccions. Com hem vist fins ara les reaccions de deshidrohalogenació induïdes per cations alcalins poden tenir lloc quan l'energia de col·lisió supera les barreres energètiques que separen els diferents pous de la superfície.

Abans de dur a terme les determinacions de la secció eficaç reactiva, es va efectuar un escaneig amb el corresponent anàlisi de masses a diferents energies de col·lisió en el rang d'1 a 200 unitats de massa/càrrega (m/z) per tal de detectar les masses presents en la present reacció ió-molècula, obtenint senyal a les masses 161, 81, 119 i 43, les quals estan associades a les espècies $[K\text{-}iso\text{-}C_3H_7Br]^+$, $[C_3H_6\text{-}K]^+$, $[HBr\text{-}K]^+$ i $C_3H_7^+$, respectivament, corresponents a l'adducte i als productes dels canals (1-K), (2-K) i (3-K).

En la Figura 24(a) es mostra la dependència de la secció eficaç reactiva amb l'energia del centre de masses de la formació de l'adducte, canal (0-K). Com es pot observar, la secció eficaç de l'adducte $[K\text{-}iso\text{-}C_3H_7Br]^+$ només és mesurable a baixes energies, de 0 fins a 3 eV, energia a partir de la qual el possible senyal és negligible en comparació amb el soroll de fons. El senyal és relativament baix en comparació amb els obtinguts per a altres sistemes similars, donant una secció eficaç reactiva màxima d'uns 0.010 \AA^2 a 0 eV, la qual va disminuint ràpidament en augmentar l'energia cinètica dels ions que col·lideixen fins a fer-se imperceptible a partir de 3 eV. La secció eficaç de l'adducte té la forma típica de les reaccions sense barrera energètica, partint d'un valor màxim a partir del qual decreix logarítmicament en augmentar l'energia. A la Figura 24(a), juntament amb la corresponent formació de l'adducte $[K\text{-}iso\text{-}C_3H_7Br]^+$, també es mostra a la funció d'excitació per a la reacció (2-K), que condueix a la formació de $[HBr\text{-}K]^+$ a partir de col·lisions en el rang de 0.10 – 6.00 eV d'energia del CM. L'energia mínima per començar a detectar el producte del canal (2-K) és de 0.8 eV. A partir d'aquesta energia la secció eficaç és

quantificable, i arriba a un màxim de 0.011 \AA^2 a una energia de 2.5 eV, a partir de la qual decreix en augmentar l'energia de col·lisió fins als 5 eV, on el senyal per al producte $[\text{HBr-K}]^+$ comença a desaparèixer. En aquest sistema $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{K}^+$ el senyal de secció eficaç per al complex $[\text{C}_3\text{H}_6\text{-K}]^+$ no ha estat quantificada. Tot i haver-se detectat l'espècie en l'escaneig de masses inicial, la intensitat del senyal tan baixa que hem obtingut no ha permès quantificar la funció d'excitació per al producte del canal (1-K).

A la Figura 24(b) es pot observar la funció d'excitació per a la formació de l'espècie C_3H_7^+ , producte del canal (3-K) obtingut de la descomposició adiabàtica de l'adducte de reacció $[\text{K-iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}]^+$. El senyal puja clarament a partir dels 2 eV assolint un valor de secció eficaç màxima de $0.42\text{-}0.43 \text{ \AA}^2$ a 3.5 eV. A partir d'aquest màxim la formació del producte C_3H_7^+ disminueix d'una forma relativament suau i àmplia, arribant a ser detectat fins i tot a 9.0 eV. A energies superiors a aquesta el senyal es fa imperceptible i el sistema no presenta reactivitat.

La funció d'excitació per a la formació de l'espècie $[\text{K-iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}]^+$ és aproximadament dos ordres de magnitud més petita que la mesurada per a la formació de l'adducte en les col·lisions entre ions K^+ i molècules d' $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ [17], mentre que per al producte $[\text{HBr-K}]^+$ del canal (2-K) no es pot establir una comparació ja que la secció no va ser quantificada en el cas del Cl [17]. La secció eficaç mesurada per a la canal (3-K) és un ordre de magnitud superior a la mesurada per als altres dos canals. D'altra banda, quan el contingut d'energia interna del C_3H_7^+ produït en la reacció (3-K) és prou gran aquest i aquest es troba altament excitat vibracionalment, podria descompondre's [74,75], a través de diverses reaccions endotèrmiques com ja hem observat en els anteriors sistemes presentats amb Li i Na.

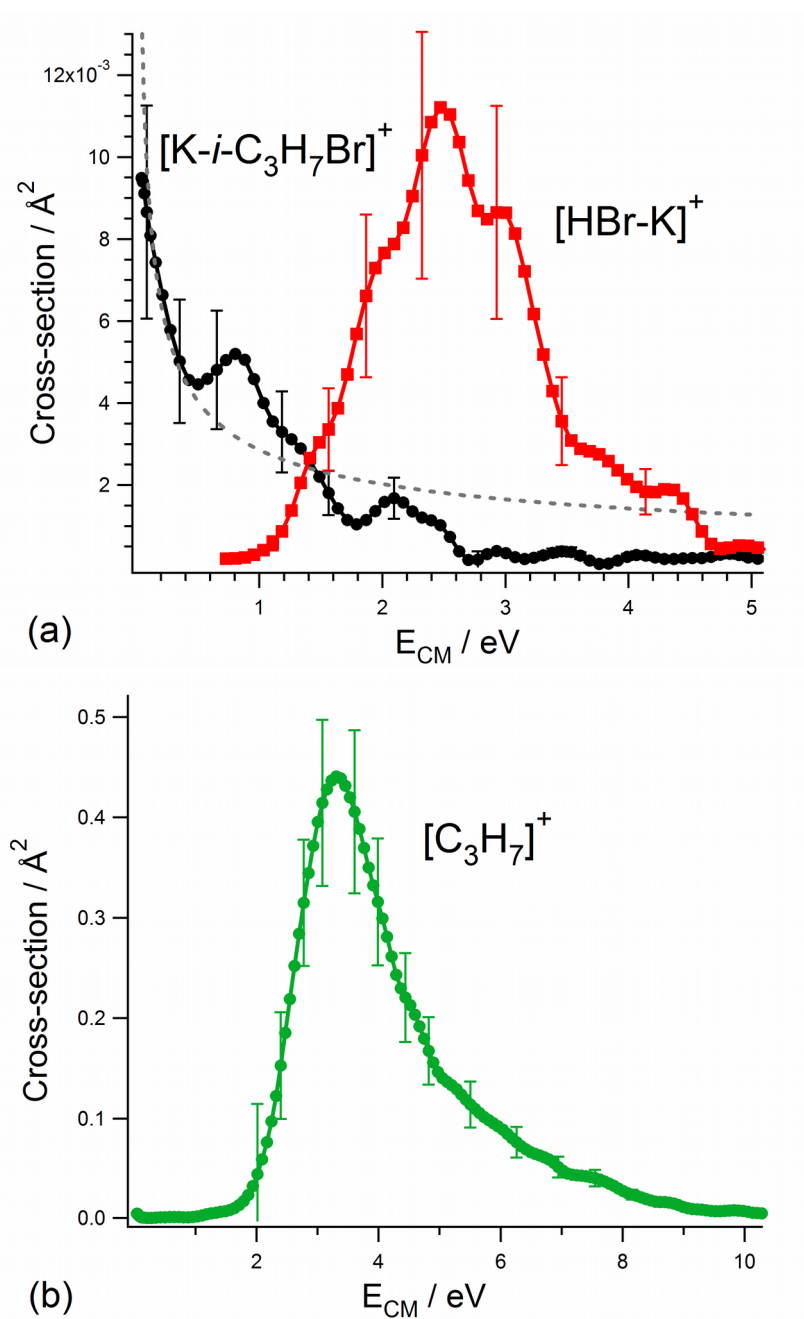


Figura 24: Secció eficaç reactiva, en \AA^2 , en front a l'energia de col·lisió en el CM, en eV, per al sistema $iso\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{K}^+$. Les seccions representades són les dels canals (0-K) i (2-K), corbes negra i vermella, en 24(a), i la del canal (3-K), corba verda, en 24(b).

No obstant, com mostra la Figura 24, el possible producte iònic $C_2H_3^+$ que resulta d'aquesta descomposició del fragment $C_3H_7^+$ no es va observar experimentalment per al cas de la present reacció amb ions de potassi. En canvi, la presència de la molècula $C_2H_3^+$ ha estat detectada en altres estudis realitzats amb cations K^+ on aquests col·lisionen contra molècules d'*iso*-cloropropà (*iso*- C_3H_7Cl) [17], generant el carbocatió $C_3H_7^+$ que posteriorment es dissocia, però aquests processos no s'han observat en el present sistema amb cations K^+ .

Resultats computacionals

Seguint les passes donades per als sistemes de Li i Na, s'han efectuat càlculs *ab initio* del sistema ió-molècula format per *iso*-bromopropà i ions potassi. L'optimització de les geometries dels reactius, productes i intermedis del singlet fonamental del procés *iso*- $C_3H_7Br + K^+$ s'ha realitzat novament a nivell MP2 i amb la base 6-31g(d,p), assolint resultats similars als obtinguts per als sistemes precedents. La topologia de la superfície d'energia potencial calculada permet una interpretació de les principals característiques de la dinàmica de reacció del sistema *iso*- $C_3H_7Br + K^+$ i, en particular, evidencia l'important paper exercit pels pous d'energia potencial en el control de la reactivitat dels diferents canals de reacció.

A la Figura 25 es mostra el perfil esquemàtic de l'evolució de l'energia electrònica (incloent energies de punt zero) per al present sistema, el qual també presenta, igual que en els casos de Li^+ i Na^+ , tres mínims i dos estats de transició al llarg del camí definit per la IRC que connecta reactius amb productes. Les energies relatives a productes són de 0.535 eV, 0.579 eV, i 2.466 eV per als canals (1-K), (2-K) i (3-K) respectivament. Anàlogament al que hem pogut observar fins ara en el cas del liti i el sodi, els dos canals corresponents a les deshidrohalogenacions requereixen menys energia que la dissociació adiabàtica que prové de l'intermedi M1. En aquest cas els tres canals són endotèrmics, sent el canal (3-K) molt més endotèrmic que els canals (1-K) i (2-K) ja que té una entalpia de reacció relativa bastant elevada, al voltant de cinc

vegades més gran que la dels canals de deshidrohalogenació, els quals tenen pràcticament la mateixa energia i es troben energèticament més propers a reactius.

Després de calcular les energies de reacció dels diferents canals, l'estratègia per caracteritzar la superfície d'energia potencial passa per la localització dels diferents punts estacionaris, les estructures dels quals han estat optimitzades a partir dels càlculs *ab initio*, amb el mètode i la base indicats anteriorment. L'anàlisi detallada de la matriu Hessiana d'aquestes geometries optimitzades ha confirmat que són veritables punts estacionaris tant en el cas dels pous (M) com dels estats de transició (TS). A partir d'aquest anàlisi s'ha observat que els tres mínims presenten tots els valors propis de la matriu Hessiana positius, mentre que s'ha trobat un valor propi negatiu de -485.57 cm^{-1} i de -29.98 cm^{-1} entre els valors propis del TS1 i TS2, respectivament, fet que indica que es tracta de punts de sella de primer ordre sobre la SEP i confirma la seva naturalesa com a veritables estats de transició. Una representació esquemàtica al llarg de la SEP dels punts estacionaris corresponents a la reacció considerada es dona en la Figura 25, on el valor de l'energia de cada punt estacionari està referit a reactius i s'inclou, a més, la ZPE de cadascun d'ells. Els valors de les energies estan detallats a la Taula K-1.

Començant per la regió asimptòtica de reactius la supermolècula reactiva [K-*iso*-C₃H₇Br]⁺ condueix a la formació d'un adducte ió-molècula associat a la baixada d'energia potencial que pateix el sistema en l'aproximació dels reactius, etiquetada com M1, veure Figura 26(b), sense la necessitat de superar cap tipus de barrera energètica. Analitzant amb detall les estructures químiques optimitzades en els càlculs *ab initio* s'ha trobat que la formació de l'adducte [K-*iso*-C₃H₇Br]⁺ en la seva geometria d'equilibri incrementa lleugerament la distància interatòmica Br-C_{central} des de 1.979 Å fins a 2.021 Å, mentre que l'estructura i geometria de la resta de la molècula roman essencialment inalterada amb una distància K-Br de 3.186 Å i un angle C-Br-K de 123.5°, com es mostra a la Figura 26(b). La formació d'aquest adducte modifica la distribució de la densitat electrònica de la molècula d'*iso*-C₃H₇Br i les corresponents càrregues atòmiques (en termes de les càrregues atòmiques del tensor polar atòmic APT [79,80]). En el cas de l'àtom de Br la càrrega canvia

des de -0.309 a -0.465 , mentre que en l'ió potassi la càrrega disminueix d'1 a 0.972. Així, apropant el catió K^+ a l'àtom de Br, la densitat electrònica en aquest àtom augmenta i simultàniament una petita fracció de la càrrega positiva de l'ió és neutralitzada. A la mateixa vegada la càrrega neta en l'àtom de C_{central} canvia de 0.395 en la molècula lliure a 0.538 en l'estructura de l'adducte, incrementant en conseqüència el caràcter polar associat a l'enllaç $Br-C_{\text{central}}$. Aquest efecte es pot interpretar en termes de les típiques forces d'interacció a llarg abast entre l'ió K^+ i la molècula polar neutra que, en presència del catió, és susceptible de ser polaritzada. D'aquesta manera els orbitals moleculars calculats mostren un solapament molt petit entre els orbitals atòmics i els orbitals moleculars centrats en l'àtom de K, fet que es troba en acord amb una interacció ió-molècula essencialment no covalent que també s'ha observat en altres adductes formats entre molècules neutres i ions alcalins [81,71].

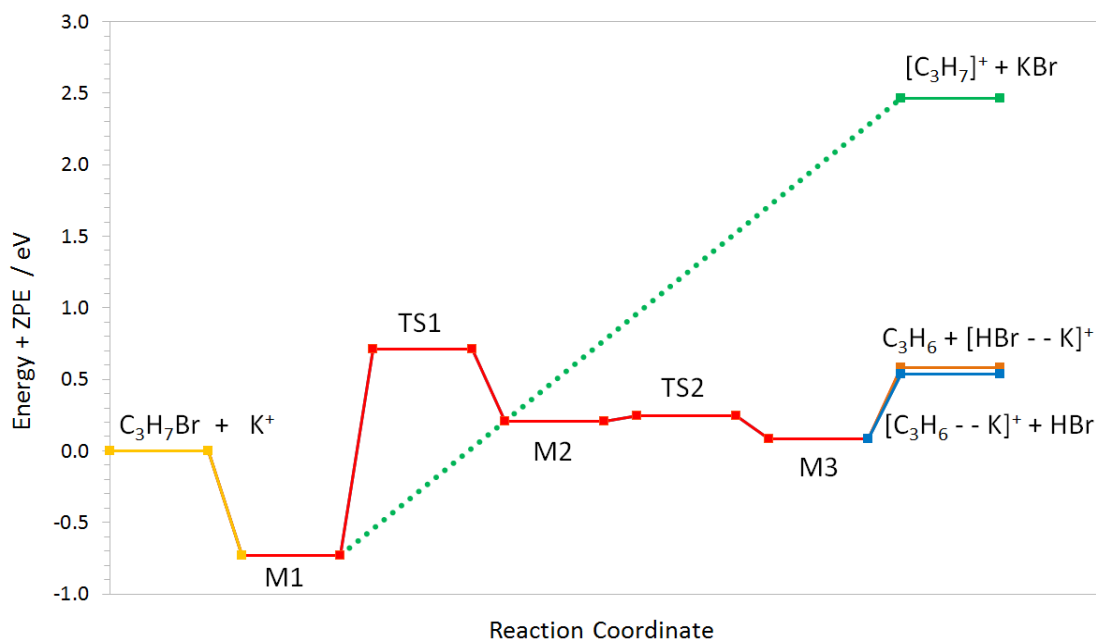


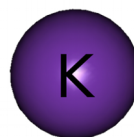
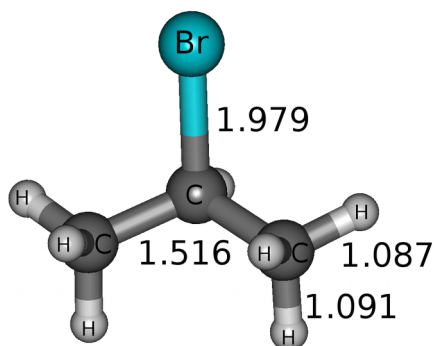
Figura 25: Perfil energètic (E electrònica + ZPE) de la reacció $iso-C_3H_7Br + K^+$, caracteritzat amb MP2-frozen core i la base 6-31g(d,p). L'energia dels reactius es pren com energia 0, a la qual hi són referides les energies de la resta de punts estacionaris del perfil energètic.

En el perfil d'energia potencial de la ZPE al llarg del camí de reacció des de reactius fins a productes en el sistema *iso*-C₃H₇Br + K⁺ mostrat a la Figura 25, després de la formació de l'adducte apareix un màxim que correspon a un punt de sella de primer ordre associat amb el corresponent estat de transició etiquetat com TS1. Com es pot veure a la Taula K-1, l'energia del TS1 se situa 0.709 eV per sobre de l'energia de reactius, i 1.440 eV per sobre de l'energia del mínim M1. Analitzant l'evolució de la geometria de la supermolècula [K-*iso*-C₃H₇Br]⁺ en el pas d'M1 a TS1 al llarg de la coordenada IRC, veure Figura 26(b), podem observar la rellevant influència del catió K⁺ a l'estructura resultant: aquest promou l'allargament de la distància de l'enllaç Br-C_{central} (de 2.021 Å a 3.057 Å) amb una rotació simultània d'un dels grups metil CH₃ que col·loca un dels seus H terminals enfocat cap a l'àtom de Br a una distància de 2.309 Å, incitant així la mútua interacció, que simultàniament es tradueix en un increment de la distància d'enllaç entre el C_{terminal} i l'hidrogen corresponent (de 1.087 Å a 1.178 Å). Durant aquest procés l'àtom de potassi redueix la seva distància amb el Br, passant de 3.186 Å a 2.993 Å.

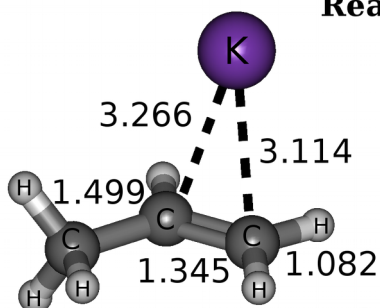
L'evolució, començant per l'estructura TS1, de la IRC al llarg del camí de reacció seguint la freqüència negativa que caracteritza a l'estat de transició de partida TS1, ens porta a un altre mínim de la superfície d'energia potencial associat amb l'estructura M2 mostrada en la Figura 26(b), on es pot apreciar que, a l'estructura M2, ambdós productes C₃H₆ i HBr, ja estan essencialment formats degut a la deshidrohalogenació induïda pel catió K⁺, les estructures dels quals es poden comparar en la Figura 26(a). En aquest punt del perfil energètic la supermolècula podria fàcilment evolucionar al llarg del camí de reacció superant una barrera d'energia potencial relativament baixa (0.043 eV per sobre del mínim M2) caracteritzada també per ser un punt de sella primer ordre. En l'estat de transició TS2 associat a aquesta segona barrera energètica el fragment HBr de la supermolècula apropa el seu àtom d'H cap al carboni central fins a 2.322 Å, de manera que simultàniament l'àtom de K s'acosta al doble enllaç C=C generat per la reacció. Des de l'estructura TS2 l'evolució de tot el sistema al llarg del camí de reacció ens porta a un nou pou de potencial anomenat M3, més estable que el propi M2, i que novament s'associa amb l'estructura d'un adducte resultant de la interacció entre catió K⁺ i les molècules de productes C₃H₆ i HBr. La geometria de l'adducte M3, que es pot veure a la

Figura 26(b), mostra l'àtom de K coordinat tant amb el centre del doble enllaç existent en el fragment C_3H_6 com amb l'àtom de brom de la molècula diatòmica HBr. En aquest adducte les càrregues netes APT són 0.911 en el centre de l'ió K, -0.174 en el $C_{terminal}$ del doble enllaç i -0.162 en l'àtom de Br. Mentre per al carboni del grup metil i per al C central les càrregues són aproximadament zero. Aquesta distribució de les càrregues atòmiques en l'estructura M3, a més del fet que els orbitals atòmics de l'àtom de K pràcticament no hi participin en els orbitals moleculars ocupats de la supermolècula, expliquen l'estabilitat de l'estructura essencialment en termes d'interaccions electrostàtiques de llarg abast i de la seva naturalesa no covalent com en el cas de l'adducte M1 entre l'ió K^+ i la molècula d'*iso*- C_3H_7Br . Des de l'estructura de l'adducte M3 els productes dels canals (1-K) i (2-K) es poden formar de manera simple per l'allargament de les distàncies K-Br o K- C_3H_6 respectivament.

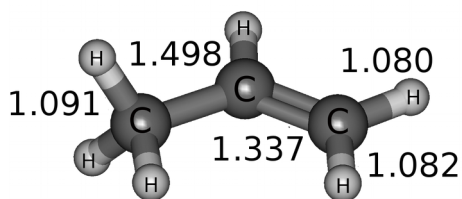
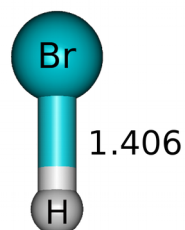
Com es mostra a la Figura 25 i la Taula K-1, els canals asimptòtics de sortida de la col·lisió entre l'*iso*-bromopropà i el catió K^+ associats amb els processos (1-K) i (2-K) són ambdós endotèrmics, sent el canal (2-K) 0.039 eV més endotèrmic que el canal (1-K). No obstant això, la mateixa figura mostra que els dos canals asimptòtics corresponents a la deshidrohalogenació estan per sota de la barrera d'energia potencial que suposa el TS1, i per tant es pot esperar que els requeriments energètics per ambdós processos estiguin controlats per l'alçada de la barrera associada amb el primer estat de transició del camí de reacció, en lloc de per la seva pròpia endotermicitat. En aquest cas l'energia llindar dels dos canals serà 0.709 eV. L'adducte de col·lisió M1 corresponents al primer pou del perfil energètic té una energia de -0.731 eV respecte a reactius i és clarament més estable que els altres dos intermedis de la reacció M2 i M3 els quals estan situats 0.205 eV i 0.083 eV per sobre de reactius, respectivament. El segon estat de transició, TS2, que connecta aquests mínims està energèticament molt a prop d'M2 (el segon mínim), amb una energia de 0.248 eV per sobre de reactius, fent palès que la zona central de la SEP és molt plana i que el major requeriment energètic en el decurs de la reacció ve marcat per l'energia del primer estat de transició.



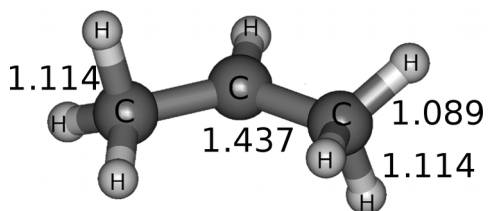
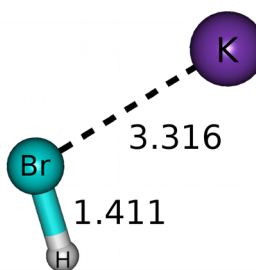
Reactius



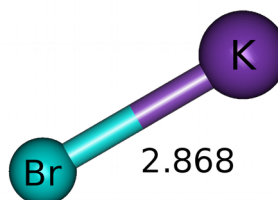
1-K



2-K



3-K



(a)

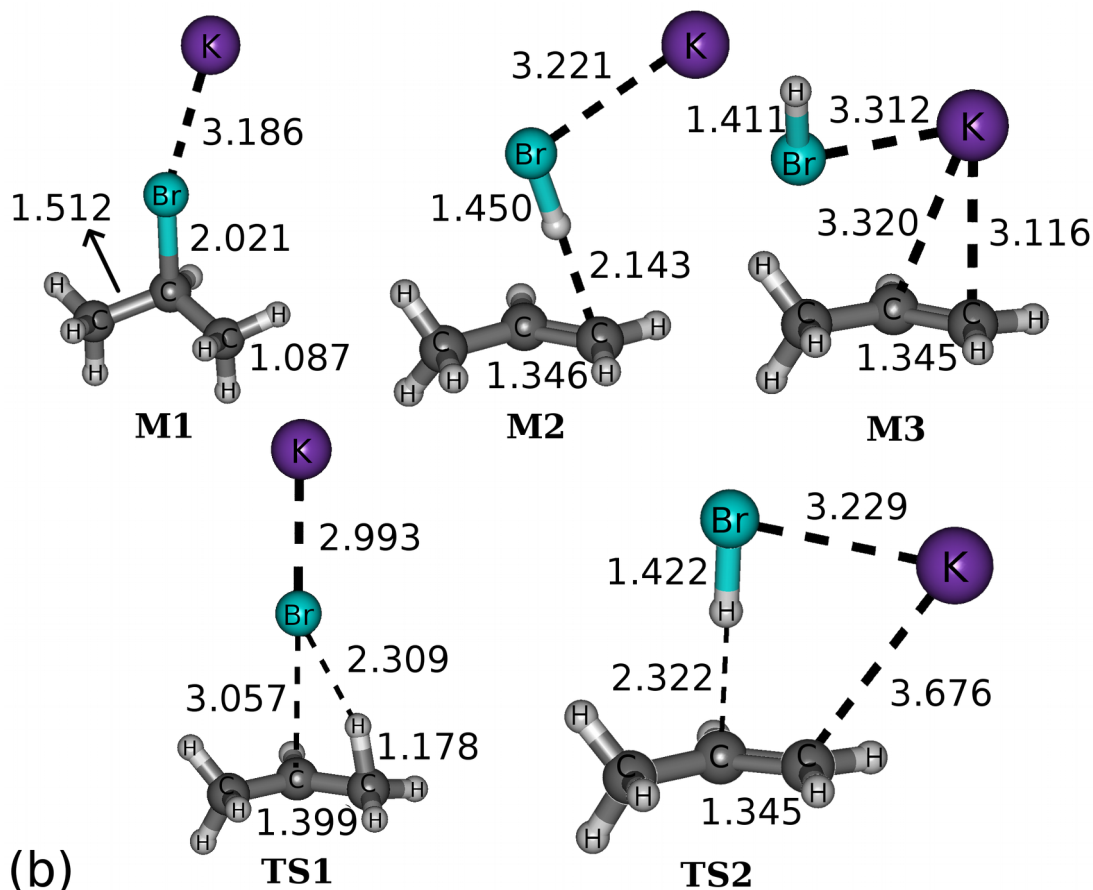


Figura 26: A la part superior, 26(a), es mostren les geometries d'equilibri optimitzades amb MP2 i la base 6-31g(d,p) del reactius i els productes dels tres canals plantejats per al sistema $iso\text{-}bromopropà + K^+$. A la part inferior, 26(b), estan detallades i caracteritzades les estructures dels punts estacionaris de la SEP que formen el perfil energètic que connecta reactius amb productes caracteritzat amb els càlculs *ab initio*.

A més dels processos corresponents als canals (1-K) i (2-K) d'aquesta reacció, s'ha caracteritzat també un tercer canal etiquetat com (3-K). Partint de la geometria d'equilibri del mínim M1 corresponent a l'adducte ió-molècula, on l'àtom de K està coordinat a l'àtom de Br de la molècula d' $iso\text{-}C_3H_7Br$, si incrementem la distància $Br-C_{central}$, l'adducte pot descompondre's

adiabàticament donant $C_3H_7^+ + KBr$. Al llarg de tot el camí de reacció, en el qual es conserva la multiplicitat d'espín mantenint sempre el seu caràcter singlet, augmentant la distància $Br-C_{central}$, la càrrega neta global del fragment C_3H_7 es va incrementant fins a la formació del carbocatió $C_3H_7^+$ i la molècula neutra de KBr , que són els productes del canal (3-K). Al llarg del camí de reacció del canal (3-K) no apareixen barreres d'energia potencial, per la qual cosa el sistema només necessita superar l'endotermicitat del procés dissociatiu. A la Taula K-1 es pot observar que el valor calculat de $\Delta_r H_0$ per a la reacció (3-K) en el sistema $iso-C_3H_7Br + K^+$ està en bastant bon acord amb el valor estimat experimentalment, 2.25 eV [76,82].

En el perfil energètic mostrat a la Figura 25 la línia groga contínua descriu la regió asimptòtica a partir de reactius fins a la formació de l'adducte M1, denominat canal (0-K), i la línia contínua vermella correspon a l'evolució de la supermolècula en la regió d'interacció intermèdia de la SEP que va d'M1 a M3, passant pels diferents intermedis i estats de transició. Les línies contínues blava i marró connecten l'últim mínim M3 amb les reaccions asimptòtiques de deshidrohalogenació (1-K) i (2-K), respectivament; i la línia de punts verda simbolitza el camí de reacció d'M1 als productes de descomposició de la reacció (3-K).

Amb el codi Gaussian s'han calculat les energies de vibració harmònica de punt zero per a cada punt estacionari de la SEP. A la Taula K-1 es poden comparar les energies electròniques ($\Delta_r E$) i ZPE, així com les entalpies de reacció a 0 K ($\Delta_r H_0$) referides a reactius associades a cada punt estacionari de la superfície i també als tres canals de reacció proposats per al sistema $iso-C_3H_7Br + K^+$. En tots ells, l'energia de punt zero corresponent a les vibracions de tots els enllaços del sistema estabilitza la supermolècula, excepte per a l'adducte M1 on la ZPE és positiva i provoca que el pou vibracional no sigui tan profund com ho seria si es tingués en compte únicament l'energia electrònica. D'aquesta manera queda demostrat que la inclusió de l'energia de punt zero (ZPE) redueix clarament el requisit energètic per a totes les reaccions implicades en aquest sistema.

	Reactius	M1	TS1	M2	TS2	M3	(1-K)	(2-K)	(3-K)
ΔE	0.0	-0.738	0.865	0.388	0.436	0.275	0.764	0.803	2.624
ΔZPE	0.0	0.007	-0.156	-0.183	-0.188	-0.192	-0.229	-0.224	-0.158
ΔH_0	0.0	-0.731	0.709	0.205	0.248	0.083	0.535	0.579	2.466

Taula K-1: Valors, en eV, de l'energia electrònica (ΔE), de l'energia de punt zero (ΔZPE) i de les entalpies a 0 K (ΔH_0) calculades a nivell MP2 amb la base 6-31g(d,p) i referides a reactius, per a cadascun dels punts estacionaris de la SEP del la reacció *iso*-C₃H₇Br + K⁺.

En els casos dels canals (1-K), (2-K) i (3-K) aquestes quantitats són, a més,

$$\Delta_r E, \Delta_r ZPE \text{ i } \Delta_r H_0.$$

Comparativa i Discussió

Després de l'exposició dels resultats experimentals i computacionals del sistema de deshidrohalogenació generada per cations K⁺, analitzarem i compararem la informació aportada per ambdues vessants per arribar a una comprensió més complerta de la reactivitat del sistema. Experimentalment ha estat observat un dels dos canals corresponents a la deshidratació de la molècula d'*iso*-propanol induïda pel catió alcalí K⁺, el canal (2-K) que es detecta a través del complex [H₂O-K]⁺. Aquests processos induïts amb el catió potassi no van ser estudiats per Allison i Ridge en la referència [12], raó per la qual els resultats experimentals mesurats amb l'aparell RF-GIB aporten una valuosa informació. També ha estat possible detectar i quantificar el canal (0-K) de formació de l'adducte entre la molècula *iso*-C₃H₇Br i el catió K⁺. L'adducte és generat per interaccions ió-dipol que controlen la seva formació en un procés sense barrera energètica que hauria de seguir el model de Langevin-Giosmouis-Stevenson (LGS) [73]. La dependència de la secció eficaç en front a l'energia del centre de masses ha estat quantificada per a l'adducte i mostra una secció màxima d'aproximadament 0.01 Å² a 0 eV, valor un i dos ordres de magnitud inferior al mesurat quan l'*iso*-bromopropà col·lideix amb els cations Li⁺ i Na⁺ respectivament. Les mesures experimentals ens donen informació sobre la reactivitat en la formació de l'adducte, la qual es

troba recolzada pel resultat dels càlculs *ab initio*, que mostren un pou sense barrera en l'apropament dels dos reactius.

En quant a la secció eficaç del procés de deshidrohalogenació (2-K), s'observa que existeix un llindar energètic d'uns 0.8 eV per poder observar la formació del producte $[\text{HBr-K}]^+$. Els càlculs computacionals *ab initio*, amb la base escollida, 6-31g(d,p), i el mètode MP2, prediu una energia asimptòtica per aquest canal referida a reactius de -0.579 eV incloent l'energia de punt zero. Però per altra banda l'estat de transició TS1 se situa a 0.709 eV per sobre de reactius, de manera que serà aquesta l'energia mínima requerida per a obtenir els productes d'aquest canal. Per tant hi ha una bona concordança entre els resultats computacionals i els experimentals, els quals detecten el complex $[\text{HBr-K}]^+$ a partir dels 0.8 eV. La reactivitat d'aquest canal està relacionada amb la secció eficaç màxima detectada amb l'aparell per al mateix, que arriba a 0.011 \AA^2 sent clarament inferior a la secció eficaç per al mateix complex amb Li^+ i Na^+ els quals presenten unes seccions eficaces de 14.0 \AA^2 i 1.5 \AA^2 , respectivament. El producte del canal de deshidrohalogenació (1-K) també ha estat detectat amb l'aparell de RF-GIB a energies similars a les del canal (2-K), sense possibilitat de poder determinar la funció d'excitació degut a la baixa intensitat del senyal enregistrat. Igual que en altres sistemes similars es podria donar el camí alternatiu en el qual a partir de l'adducte M2, i allargant la distància $\text{HBr-C}_{\text{terminal}}$, s'arriba als productes del canal (2-K) sense passar pel mínim M3, com es pot observar a la referència [17] per al cas del sistema *isocloropropà* + K^+ . Així la formació de $[\text{HBr-K}]^+$ pot tenir una via d'accés més curta i d'aquesta manera donar una reactivitat més elevada que el canal que porta als productes del canal (2-K), tal i com indiquen els resultats experimentals.

Experimentalment, per al canal (3-K) s'observa un llindar energètic d'aproximadament 2.0 eV que es troba 0.47 eV per sota del valor de l'endotermicitat obtinguda computacionalment per a la formació dels productes C_3H_7^+ i NaOH . El mecanisme d'aquest canal no presenta barreres, i per aquest motiu l'energia llindar experimental del canal (3-K) concorda amb l'entalpia de reacció $\Delta_r H_0$ incloent també la ZPE, no obstant això, tal i com s'ha observat, els càlculs *ab initio* sobreestimen l'endotermicitat del procés en 0.466 eV. Per a

aquest canal la secció màxima és de 0.43 \AA^2 , donant una reactivitat del canal (3-K) bastant superior a la dels canals (1-K) i (2-K), deguda en part a la simplicitat del procés.

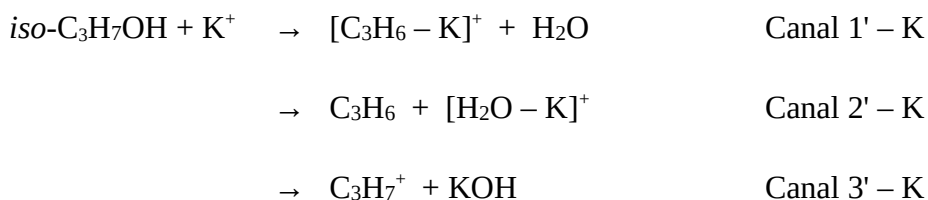
En aquest sistema la dissociació del C_3H_7^+ en C_2H_3^+ i CH_4 no ha estat caracteritzada experimentalment, la qual cosa podria ser deguda a que l'excitació vibracional del fragment C_3H_7^+ no és suficient com per a provocar la ruptura d'un enllaç. A més, la intensitat del producte C_2H_3^+ és sempre menor a la del producte C_3H_7^+ , i donada la baixa reactivitat del propi canal (3-K), és possible que no es pugui detectar la seva dissociació fins i tot en cas de que aquesta es dugui a terme.

En línies generals els resultats dels càlculs *ab initio* mostren un bon acord amb les mesures experimentals, fet que permet interpretar raonadament l'evolució dels reactius cap a productes. L'adducte presenta una corba de descens logarítmic que concorda amb el model de LGS, i l'energia a partir de la qual es detecta experimentalment el producte del canal (2-K) concorda amb la barrera TS1 caracteritzada computacionalment. En el cas de la dissociació adiabàtica (3-K), l'endotermicitat del canal podria estar lleugerament sobreestimada pels càlculs computacionals donant així una energia llindar per aquest canal una mica superior a la trobada experimentalment. La coherència global entre les dues vessants és bona, mantenint la relació entre els diferents canals del sistema *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{K}^+$, però presentant una reactivitat més baixa que la que es podria esperar per a aquesta reacció de deshidrohalogenació.

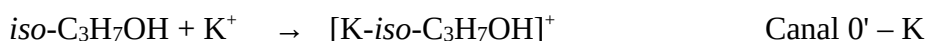
D.3.2 – Sistema *iso*-propanol amb K^+

L'últim dels sistemes amb els quals s'ha treballat en aquesta primera part de la tesi ha estat el format per molècules d'*iso*-propanol i cations K^+ , el qual no figura dintre dels estudis portats a terme per Allison i Ridge. La reactivitat del sistema s'espera que sigui similar o anàloga a la dels casos de Li^+ o Na^+ , tot tenint en compte que s'observaran lleugeres diferències degudes a la diferent estructura interna del catió K^+ en comparació amb els altres dos cations

alcalins. Per aquest motiu els canals reactius que s'esperen per a aquest sistema i que plantegem com els més probables són els següents:



Del anteriors canals, els etiquetats com (1'-K) i (2'-K) són els corresponents a les dues deshidratacions, donant com a productes la molècula d'H₂O i una molècula de propè neutra, C₃H₆, la qual presenta una insaturació deguda a l'abstracció d'aigua de la molècula inicial. Ambdós canals es diferencien en què el catió potassi pot quedar coordinat bé al doble enllaç de l'hidrocarbur en el cas del canal (1'-K) o bé a la molècula d'aigua en el cas del segon canal (2'-K). El canal (3'-K) és la descomposició de l'adducte de col·lisió deguda a una dissociació adiabàtica promoguda per l'impacte del K⁺ en el reactiu orgànic i, en cas d'existir, hauria d'aparèixer a energies superiors a les dels altres dos canals. Prèviament a la formació dels productes d'aquests tres canals és convenient que tingui lloc la formació de l'adducte o agregat iònic per unió no covalent entre la molècula d'*iso*-C₃H₇OH i el catió K⁺:



Seguint aquests canals de reacció proposats, les espècies catióniques que seran detectades experimentalment són: l'adducte [C₃H₆ - K]⁺ per al canal (1'-K), l'adducte [H₂O - K]⁺ per al canal (2'-K) i el carbocatió C₃H₇⁺ per al canal (3'-K). Com ja hem esmentat en l'anterior sistema, l'isòtop més abundant del potassi és el de massa 39, amb una abundància natural del 93.3 %, i és aquest el que utilitzem en els nostres experiments, tenint en compte que la seva reactivitat representarà el 93.3% de la reactivitat total. Per tant, les masses de les espècies que esperem detectar experimentalment en el laboratori són: 81, 57, 43 i 99 per als canals 1', 2', 3' i 0', respectivament.

El primer pas de la reacció ió-molècula en el sistema *iso*-C₃H₇OH + K⁺ és la

formació de l'adducte estabilitzat per interaccions ió-dipol de llarg abast, [11], [13] i [70] el qual, degut a una reorganització de l'energia interna en els diferents modes normals de vibració, evoluciona posteriorment per algun dels diferents canals reactius que, com veurem a continuació, s'han detectat experimentalment. Les diferents espècies catióniques generades per cada procés ens indicaran per quina via reactiva ha evolucionat el sistema. En principi, les interaccions electrostàtiques entre l'àtom d'oxigen i K haurien d'estabilitzar el sistema igual que en la resta dels sistemes exposats anteriorment, permetent la formació de l'adducte de col·lisió, que també podria ser detectat per l'aparell de mesura tot i ser un intermedi de la reacció. L'adducte, que representa un mínim de la superfície d'energia potencial, evolucionaria sobre la mateixa seguint la coordenada de reacció associada a diversos camins, el que donaria com a resultat els diferents productes proposats per a cada canal. El pas de reactius a productes en el cas dels canals (1'-K) i (2'-K) implica la successió de diferents geometries intermèdies i la superació de diverses barreres d'energia en forma d'estats de transició que poden canviar l'energètica dels canals de reacció si aquests sobrepassen la termodinàmica d'algun dels processos. La dissociació adiabàtica, canal (3'-K), també es considera tant en els resultats experimentals com teòrics, tenint en compte que en aquest canal el producte sorgeix directament després de la formació de l'adducte, quan l'energia interna d'aquest és suficientment elevada com per excitar vibracionalment l'enllaç C-OH provocant el seu trencament i la dissociació del reactiu inicial en el fragment $C_3H_7^+$ i la molècula KOH.

Resultats experimentals

Els processos de deshidratació (1'-K) i (2'-K) induïts per cations K^+ no consten entre el experiments portats a terme per Allison i Ridge en 1979 [12], en els quals només es van estudiar deshidratacions amb els cations Li^+ i Na^+ . En l'escaneig de masses a diferents energies efectuat en primer lloc per detectar les masses del productes presents, es van caracteritzar les masses amb 99, 81, 57 i 43 unitats de massa/càrrega per a les col·lisions entre l'*iso*- C_3H_7OH i els cations K^+ . Aquestes masses estan associades a les espècies $[K\text{-}i\text{so-}C_3H_7OH]^+$,

$[\text{C}_3\text{H}_6\text{-K}]^+$, $[\text{H}_2\text{O-K}]^+$, i C_3H_7^+ , que són els productes dels canals (0'-K), (1'-K), (2'-K) i (3'-K) respectivament. D'altra banda, els possibles productes iònics C_2H_3^+ (detectat en els sistemes anteriors amb Li i Na) i C_3H_5^+ (present en les col·lisions *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} + \text{K}^+$) que resulten de la descomposició del fragment C_3H_7^+ altament excitat, no han estat observats en el sistema *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{K}^+$. Per tant, la reactivitat esperada en els processos de deshidratació d'aquest sistema és bastant baixa.

Els resultats experimentals obtinguts per a les col·lisions reactives del sistema d'*iso*-propanol amb cations K^+ es mostren a la Figura 27, en un rang d'energies del centre de masses entre 0.10 i 8.00 eV. En la Figura 27(a) es mostra la dependència energètica de la secció eficaç per a la formació de l'adducte $[\text{K-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$, mentre que a la Figura 27(b) es mostra la funció d'excitació per a la reacció donada del canal (3'-K). En la figura es pot apreciar que els valors de la secció eficaç reactiva per a la formació de l'adducte són del mateix ordre de magnitud que els valors trobats per a la secció eficaç de l'espècie anàloga en el sistema *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} + \text{K}^+$, i aproximadament dos ordres de magnitud més grans que els del sistema prèviament exposat on les col·lisions es donaven entre molècules d'*iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ i cations del mateix metall alcalí. Tenint en compte la funció d'excitació per a la formació de l'adducte ió-molècula $[\text{K-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$, el senyal màxim quantificat per a la secció eficaç del mateix és de 1.75 \AA^2 , a l'energia de 0.0-0.10 eV. A partir d'aquest valor el sistema mostra una disminució de la secció eficaç reactiva quan l'energia de col·lisió augmenta, amb un decaïment logarítmic del senyal, i a més no presenta cap llindar d'energia mínima, tal i com s'espera per a adductes ió-molècula controlats per potencials d'interacció no covalents de llarg abast. L'estabilitat mostrada pel mateix és bastant alta ja que el senyal és detectable fins a 5.50 eV, una energia relativament elevada per a la detecció d'agregats ió-molècula. A partir d'aquest adducte, situat en una vall d'entrada de la SEP i contingut en un pou de potencial que estabilitza el complex, es poden esperar diferents canals de sortida de productes, com els indicats per a les reaccions (1'-K), (2'-K) i (3'-K), sabent que cadascun d'ells ha de satisfer els seus propis requisits d'energia.

El senyal de secció eficaç reactiva del producte $[\text{C}_3\text{H}_6\text{-K}]^+$ no ha pogut ser mesurat en el sistema de *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ i K^+ ; raó per la qual es dedueix que el

sistema no presenta una reactivitat significativa. Encara que el producte $[C_3H_6-K]^+$ sí ha estat detectat en els espectres de masses de l'escaneig inicial, degut a que la seva intensitat és massa baixa com per fer possible reunir una funció d'excitació per aquest canal podem concloure que el canal (1'-K) existeix i ha estat detectat però no es pot quantificar la seva reactivitat. Pel que fa a la deshidratació del canal (2'-K) d'aquest mateix sistema, que condueix a l'espècie $[H_2O-K]^+$ observada en l'anàlisi d'exploració de masses, la baixa intensitat de la mesura en relació al senyal del soroll de fons ha impedit també la recopilació d'una funció d'excitació fiable per al producte corresponent, tot demostrant que el canal reactiu està present però que la seva reactivitat és molt baixa. Per tant, es pot afirmar l'existència dels canals (1'-K) i (2'-K) per a les reaccions de deshidratació induïdes per cations K^+ , però amb una reactivitat molt baixa en ambdós casos i amb una secció eficaç no quantificable.

A la Figura 27(b) es mostra la dependència de la secció eficaç amb l'energia de col·lisió del CM del canal (3'-K) per al sistema $iso-C_3H_7OH + K^+$. El producte associat a aquest canal reactiu és el fragment orgànic $C_3H_7^+$, obtingut per la descomposició adiabàtica de l'adducte de col·lisió $[K-iso-C_3H_7OH]^+$. El senyal puja clarament a partir dels 2.25-2.50 eV assolint un valor de secció eficaç màxima de 0.028 \AA^2 a una energia de 3.5 eV. A partir del punt màxim el senyal decau suau i àmpliament indicant la seva desaparició, mostrant una cua de senyal que arriba fins als 8.0 eV, energia a partir de la qual l'espècie $C_3H_7^+$ ja no és detectable. La secció eficaç mesurada per a aquest tercer canal és dos ordres de magnitud inferior a la mesurada pel canal (0'-K) del mateix sistema.

D'altra banda la descomposició del fragment $C_3H_7^+$, produït a la reacció (3'-K), quan aquest es troba altament excitat vibracionalment pot resultar en el producte iònic $C_2H_3^+$ [74,75] present en les col·lisions entre $iso-C_3H_7Cl$ i cations K^+ [16,17], així com per als casos anteriors amb Li i Na. Però aquest procés no s'ha observat experimentalment per al cas del K^+ en les reaccions dutes a terme en aquesta tesi, ni en les col·lisions amb iso -bromopropà ni en el present sistema amb iso -propanol.

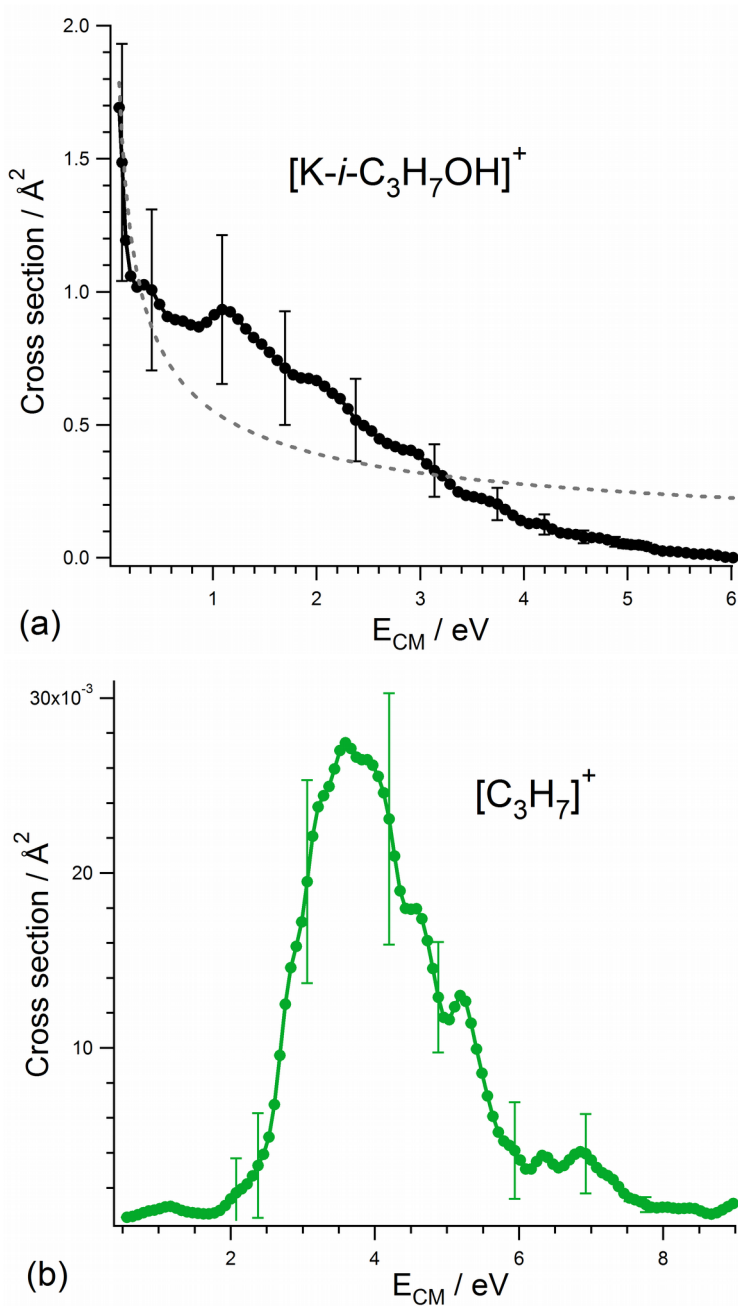


Figura 27: Secció eficaç reactiva, en Å², en front a l'energia de col·lisió en el CM, en eV, per al sistema *iso*-C₃H₇OH + K⁺. Les seccions representades són la del canal (0'-K), corba negra, en 27(a), i la del canal (3'-K), corba verda, en 27(b).

Resultats computacionals

Amb l'objectiu de complementar els resultats experimentals prèviament exposats, s'han efectuat càlculs *ab initio* per a les col·lisions ió-molècula del sistema format per *iso*-propanol i cations potassi. Per a l'optimització de les geometries de reactius, productes i intermedis del sistema, s'ha tingut en compte que aquest roman en el seu estat singlet fonamental durant el transcurs del tots els processos observats experimentalment. El perfil energètic que caracteritza el camí de reacció del procés *iso*-C₃H₇OH + K⁺ s'ha caracteritzat, igual que en la resta de sistemes exposats, a nivell MP2 i fent servir la base 6-31g(d,p). Els resultats assolits són similars als obtinguts per als sistemes precedents, proporcionant la topologia de la superfície d'energia potencial calculada que evidencia l'important paper exercit pels pous d'energia potencial i els diferents estats de transició en el control de la reactivitat dels diferents canals de reacció. Gràcies a la informació aportada pels càlculs d'estructura electrònica podem efectuar una correcta interpretació de les principals característiques de la dinàmica de reacció del sistema *iso*-C₃H₇OH + K⁺.

A la Figura 28 es mostra el perfil esquemàtic de l'evolució de l'energia electrònica (incloent les energies de punt zero) per al sistema mencionat. En la figura podem observar que el perfil energètic presenta de nou tres mínims i dos estats de transició al llarg del camí definit per la IRC que connecta reactius amb productes. A la Taula K-2 s'especifiquen les energies referides a reactius per a cada canal, incloent l'energia de punt zero. Per als canals (1'-K), (2'-K) i (3'-K) les energies relatives a productes són de 0.246 eV, -0.161 eV, i 4.442 eV, respectivament. Novament, els dos canals corresponents a les deshidratacions requereixen menys energia que la dissociació adiabàtica que té lloc des de l'intermedi M1, fet que s'ha repetit en tots els sistemes presentats. En el cas del canal (2'-K), aquest presenta una energia negativa respecte a l'energia dels reactius, indicant que el procés reactiu és exotèrmic, mentre que els altres dos canals tenen energies superiors a reactius i són endotèrmics, sent el canal (3'-K) molt més endotèrmic ja que té una entalpia de reacció relativa al voltant de vint vegades més elevada que la del canal (1'-K). Tot i la termodinàmica de cadascun dels processos cal indicar que en el cas dels processos dels canals (1'-K) i (2'-K) l'energia mínima per obtenir productes està controlada per la barrera

associada amb l'estat de transició TS1, i no pas per la pròpia termodinàmica dels canals, així ambdós presenten una energia llindar de 1.759 eV, que és l'energia referida a reactius corresponent a l'estat de transició.

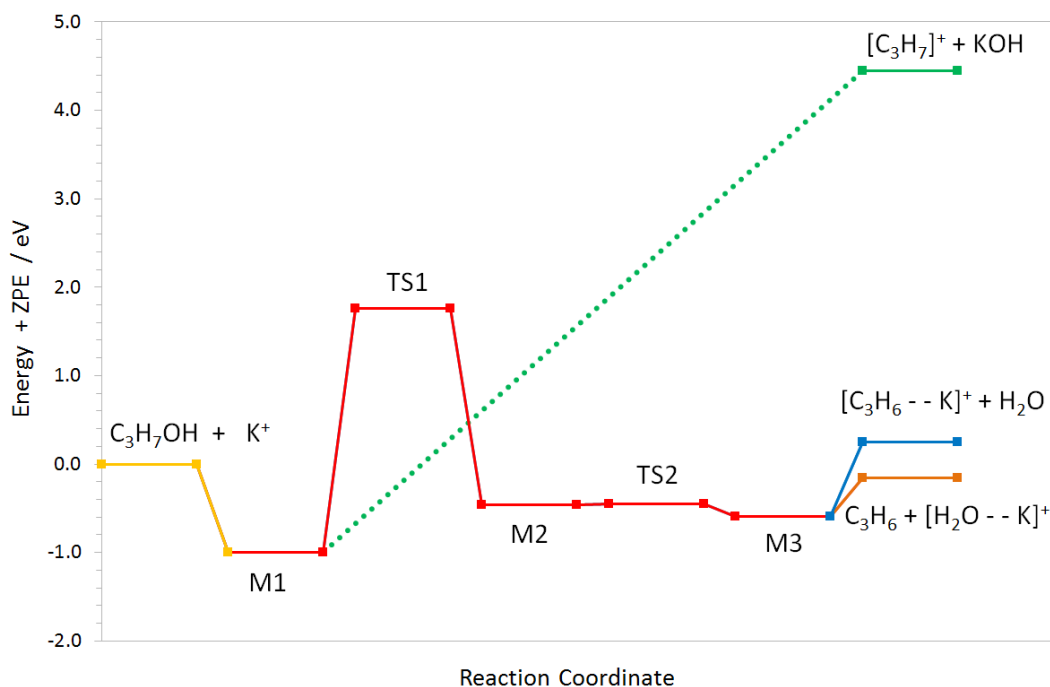


Figura 28: Perfil energètic (E electrònica + ZPE) de la reacció $iso\text{-}C_3H_7OH + K^+$, caracteritzat amb MP2-frozen core i la base 6-31g(d,p). L'energia dels reactius es pren com energia 0, a la qual hi són referides les energies de la resta de punts estacionaris.

Un cop determinades les energies de reacció dels diferents canals, l'anàlisi computacional per caracteritzar la superfície d'energia potencial del sistema prossegueix amb la localització sobre la mateixa dels diferents punts estacionaris. Les estructures i geometries d'equilibri dels punts estacionaris més rellevants de la SEP han estat optimitzades amb càlculs *ab initio*, amb el mètode i la base ja indicats. Per confirmar la seva naturalesa com a veritables punts estacionaris s'ha efectuat una anàlisi detallada de la matriu Hessiana de segones derivades de l'energia d'aquestes geometries, les quals han corroborat que tant els mínims (M) com dels estats de transició (TS) són punts

estacionaris de la superfície de potencial. En aquesta anàlisi s'ha observat que els tres mínims presenten tots els valors propis de la matriu Hessiana positius, mentre que les estructures del TS1 i TS2 presenten un valor propi negatiu de -1714.53 cm^{-1} i de -42.76 cm^{-1} , respectivament, entre els valors propis de la matriu Hessiana, fet que confirma que són punts de sella de primer ordre sobre la SEP i indica que són veritables estats de transició. A la Figura 28 es mostra la representació esquemàtica de l'energia potencial al llarg de la IRC, passant pels punts estacionaris localitzats sobre la SEP, i corresponents als tres canals de la reacció considerada, on el zero d'energies està situat a l'energia dels reactius de partida.

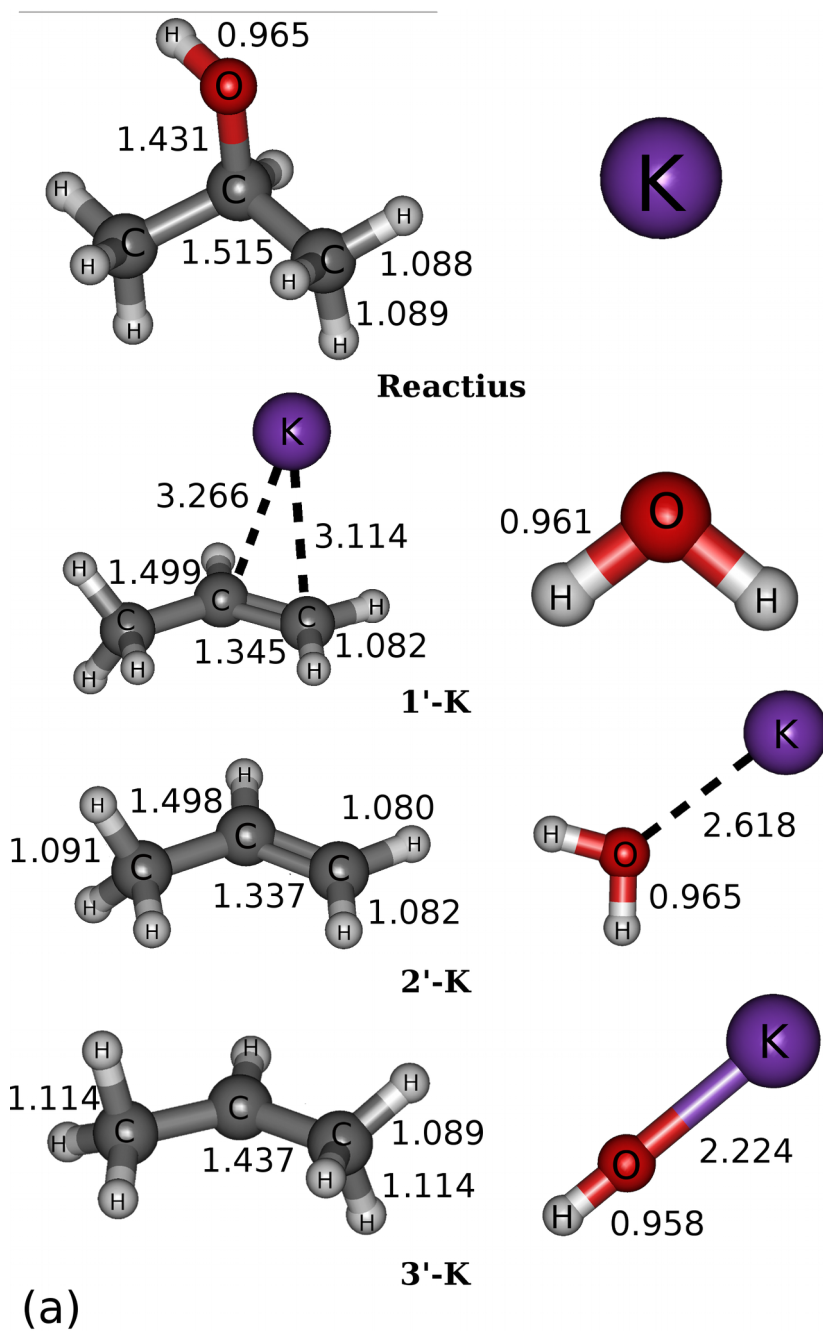
Partint de la regió asimptòtica de reactius, els resultats són similars als obtinguts per al sistema amb brom, ja que la supermolècula $[\text{K-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$, creada a la col·lisió entre els reactius, condueix a la formació d'un adducte ió-molècula associat a la disminució d'energia potencial que presenta el sistema quan els reactius s'aproximen, anomenat M1, el qual es pot visualitzar a la Figura 29(b), i és el producte del canal (0'-K) detectat experimentalment. La formació d'aquest adducte no presenta cap tipus de barrera energètica. Analitzant amb detall les estructures químiques optimitzades en els càlculs *ab initio* s'ha trobat que, a l'adducte M1, la geometria del fragment corresponent a la molècula d'*iso*-C₃H₇OH coordinada amb l'ió K⁺ està únicament una mica distorsionada respecte a la molècula neutra del reactiu orgànic. De fet, la formació de l'adducte $[\text{K-iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}]^+$ indueix una sèrie de canvis geomètrics realment petits, de manera que la distància de l'OH a l'àtom central de C canvia des de 1.431 Å a 1.458 Å, mentre que la distància O-H roman pràcticament igual ja que passa de 0.965 Å a 0.967 Å. La distància K-O és de 2.593 Å, més curta que la distància K-Br en l'adducte $[\text{K-iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}]^+$, com és esperat ja que la mida de l'àtom de Br és més gran que la de l'oxigen. En aquest adducte de potassi l'ió és localitzat en sentit contrari a l'hidrogen del grup -OH, minimitzant les repulsions coulòmbiques entre les seves càrregues positives (0.965 i 0.278 per al potassi i l'àtom d'hidrogen respectivament). La coordinació del K al grup -OH porta a un lleu increment en el caràcter àcid d'aquest àtom d'hidrogen, la càrrega neta del qual puja de 0.239 en el *iso*-C₃H₇OH lliure a 0.278 en l'adducte, i la càrrega neta de l'oxigen s'incrementa des de -0.609 fins a -0.724, fent que augmenti també el caràcter polar de

l'enllaç C-OH a l'adducte. L'anàlisi de la contribució atòmica als orbitals moleculars de l'adducte mostra que, com en el cas del $[K\text{-}i\text{-}C_3H_7Br]^+$, els orbitals de l'àtom de K en l'adducte no se solapen significativament amb els de la molècula d'*iso*- C_3H_7OH , mostrant que en ambdós adductes les interaccions ió-molècula són majoritàriament no covalents.

A més de l'estructura de l'adducte, la Figura 29(b) mostra la geometria de les estructures associades amb els diferents punts estacionaris localitzats en la SEP dels present sistema, que corresponen a tots els mínims i estats de transició al llarg del camí de reacció definit amb la IRC. Com es pot observar en la Figura 29(b), l'adducte posiciona l'ió potassi pràcticament en el pla H-O-C per sobre de l'àtom de C del grup metil CH_3 adjacent. En aquesta disposició la càrrega neta positiva del catió K^+ interactua atraient-se amb la càrrega neta negativa situada sobre l'oxigen, mentre que les interaccions electrostàtiques amb el grup CH_3 són negligibles ja que tant l'àtom de C com els H tenen aproximadament una càrrega neta nul·la. De l'estructura M1 i evolucionant al llarg del IRC cap a l'estat de transició TS1, el grup CH_3 que proporcionarà l'àtom d'H implicat en el procés de deshidratació, efectua una rotació al voltant de l'eix C-C de dit enllaç i simultàniament les distàncies O- C_{central} i H- C_{terminal} s'incrementen fins a 2.135 Å i 1.262 Å, respectivament, mentre que la distància O-H roman pràcticament invariable. En aquesta geometria de l'estat de transició TS1 la distància de l'oxigen al hidrogen que serà extret de la molècula orgànica és de 1.448 Å, l'àtom de potassi s'apropa a l'oxigen uns 0.05 Å respecte a la seva separació a l'M1 i l'enllaç $CH_3\text{-}C_{\text{central}}$ decreix de 1.514 Å a 1.404 Å. En la Figura 29(b), tot i que la distància O-H està encara molt allargada, es pot intuir una incipient molècula d' H_2O en procés de formació. La posterior evolució al llarg del camí de reacció IRC de la supermolècula reactiva condueix a un segon pou sobre la superfície d'energia potencial etiquetat com M2, l'estructura i geometria del qual es mostra també a la Figura 29(b), on s'observa ja clarament la formació de la molècula d'aigua atrapada entre l'ió K^+ i el fragment orgànic $CH_3\text{-}CH=CH_2$ també generat pel moviment atòmic del sistema. A la figura es pot observar també que el nou enllaç O-H que porta a la molècula d' H_2O està orientat cap al doble enllaç format, de manera que la distància entre l'H extret a la deshidratació i el C_{terminal} del doble enllaç (que és el carboni on estava unit anteriorment) és de 2.265 Å. La càrrega positiva sobre aquest H (0.409),

interactua de manera atractiva amb la càrrega neta del C terminal del doble enllaç (-0.156); el carboni central té una petita càrrega positiva (0.034), mentre que la càrrega sobre l'oxigen és clarament negativa (-0.728) de manera que s'atrau amb la càrrega neta del potassi, que és propera a 1 (0.974), justificant l'estabilitat relativa d'aquesta estructura. L'evolució de la supermolècula reactiva des del mínim M2 al llarg de la coordenada intrínseca de reacció es pot associar amb la reorientació del pla H₂O-K mantenint constant la distància O-K (2.565 Å en el TS2) mentre el K tendeix a apropar-se al carboni terminal del C=C (amb càrregues netes de 0.967 i -0.161, respectivament). Aquesta estructura condueix a un segon estat de transició TS2, la geometria del qual és donada també a la Figura 29(b), on els productes H₂O i C₃H₆ ja estan formats i la freqüència imaginària associada indica que el K efectua un moviment d'apropament lateral cap al doble enllaç C=C per atracció mútua de les càrregues.

Des d'aquest estat de transició la supermolècula pot evolucionar fàcilment al llarg de la IRC donant un intermedi amb una re-ordenació atòmica més estable, etiquetat com M3, on l'àtom de potassi té una càrrega neta de 0.922 i roman coordinat entre la molècula d'H₂O (que té l'oxigen orientat cap al K) i la molècula insaturada C₃H₆. En aquest adducte les distàncies entre el potassi i cadascun dels carbonis tant terminal com central que participen en el doble enllaç, difereixen només en 0.092 Å, amb el K⁺ localitzat a prop del centre del núvol electrònic associat a l'enllaç π entre els dos àtoms de C del fragment CH₃-CH=CH₂ ja totalment format en l'adducte M3. L'estructura d'aquest últim intermedi, on el potassi està doblement coordinat amb l'H₂O i el C=C de la molècula orgànica, simplement incrementant la distància entre el K i l'oxigen o la distància entre el K i el doble enllaç, es poden generar els productes dels canals (1'-K) o (2'-K) respectivament, sense l'aparició de cap barrera energètica a banda de la pròpia endotermicitat de cada procés.



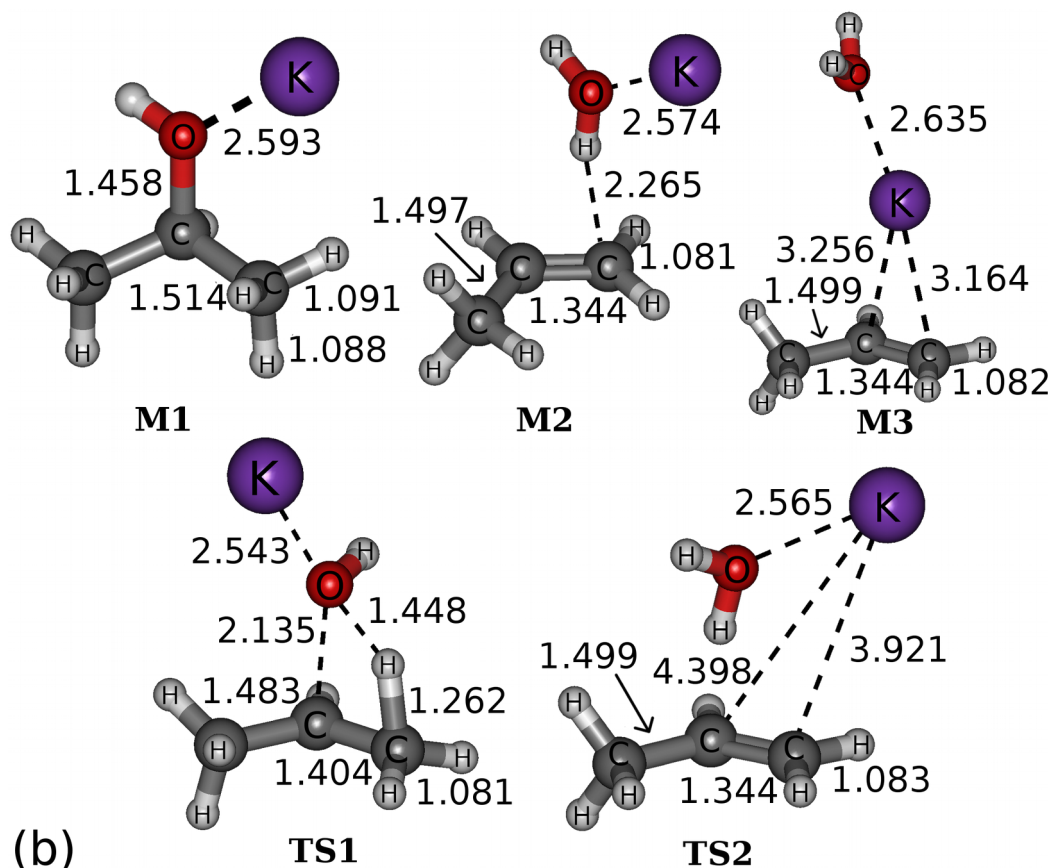


Figura 29 : A la part superior, 29(a), es mostren les geometries d'equilibri optimitzades amb MP2 i la base 6-31g(d,p) del reactius i els productes dels tres canals plantejats per al sistema *iso*-propanol + K^+ . A la part inferior, 29(b), estan detallades i caracteritzades les estructures dels punts estacionaris de la SEP que formen el perfil energètic que connecta reactius amb productes caracteritzat amb els càlculs *ab initio*.

Com es mostra a la Figura 28 i la Taula K-2, els canals asimptòtics de sortida de la col·lisió entre l'*iso*-propanol i el catió K^+ associats amb el procés (1'-K) és endotèrmic mentre que el canal (2'-K) és lleugerament exotèrmic, situant el canal (2'-K) 0.407 eV per sota del canal (1'-K). No obstant la mateixa figura mostra que els dos canals asimptòtics corresponents a la deshidratació de l'alcohol estan per sota de la barrera d'energia potencial que suposa el TS1, 1.759 eV, i per tant es pot esperar que els requeriments energètics per ambdós

processos estiguin controlats per l'alçada de la barrera associada amb el primer estat de transició del camí de reacció, en lloc de per la seva pròpia exotermicitat. En aquest cas l'energia llindar dels dos primers canals serà de 1.759 eV corresponents l'estat de transició TS1. El pou M1, associat a la formació de l'adducte de col·lisió, té una energia de -0.994 eV i és més estable que els altres dos intermedis de la reacció M2 i M3, situats per sota de reactius a -0.463 eV i -0.590 eV, respectivament. El segon estat de transició, TS2, que connecta aquests dos mínims es troba energèticament molt a prop del mínim M2 amb una energia de -0.450 eV respecte a reactius, de manera que la zona central de la SEP és molt plana, sent el primer estat de transició TS1 el que marca el requeriment energètic màxim durant el decurs de la reacció.

A més dels processos corresponents als canals de deshidratació d'aquesta reacció, s'ha caracteritzat també un tercer canal etiquetat com (3'-K), ja exposat en l'esquema inicial i que correspon a la dissociació adiabàtica de l'adducte ió-molècula. Partint de la geometria d'equilibri del mínim M1 corresponent a aquest adducte, on l'àtom de K està coordinat a l'àtom d'oxigen en la molècula d'*iso*-C₃H₇OH, si incrementem la distància O-C_{central}, l'adducte pot descompondre's adiabàticament donant les molècules C₃H₇⁺ i KOH. Al llarg de tot el camí de reacció, en el qual es conserva sempre la multiplicitat d'espín mantenint el seu caràcter singlet, augmentant la distància O-C_{central}, la càrrega neta global del fragment C₃H₇ es va incrementant fins a la formació del carbocatió C₃H₇⁺ i la molècula de KOH, que són els productes del canal (3'-K). Al llarg del camí de reacció descrit per a arribar als productes del canal (3'-K) no apareixen barreres d'energia potencial, per la qual cosa el sistema només necessita superar l'endotermicitat del procés dissociatiu. A la Taula K-2 es pot observar que el valor calculat de $\Delta_r H_0$ per al canal (3'-K) de la reacció *iso*-C₃H₇OH + K⁺, 4.442 eV, difereix del valor trobat experimentalment, 3.54 eV [76,82].

En el perfil energètic mostrat a la Figura 28 la línia contínua de color groc descriu la regió asimptòtica a partir de reactius que porta a la formació de l'adducte M1, denominada canal (0'-K), i la línia contínua vermella descriu l'evolució de la supermolècula sobre la SEP en la regió d'interacció que va d'M1 a M3, i que passa pels diferents intermedis i estats de transició descrits

anteriorment. Les línies contínues blava i marró connecten l'últim mínim M3 amb els canals asimptòtics de deshidratació (1'-K) i (2'-K), respectivament; i la línia de punts verda simbolitza el camí de reacció d'M1 fins als productes de descomposició de la reacció (3'-K).

S'han calculat amb el codi Gaussian les energies de punt zero associades a la vibració harmònica de cada punt estacionari localitzat sobre la SEP. A la Taula K-2 es poden comparar les energies electròniques ($\Delta_r E$) i les ZPE, així com les entalpies de reacció a 0 K ($\Delta_r H_0$) referides a reactius, corresponents a cada punt estacionari de la superfície i també als tres canals de reacció del sistema *iso*-C₃H₇OH + K⁺. Igual que en el cas del brom en tots ells l'energia de punt zero, deguda a la vibració de tots els enllaços, estabilitza la supermolècula, excepte per a l'M1 on la ZPE és positiva respecte a la dels reactius i provoca que el pou vibracional no sigui tan profund com ho seria si tinguéssim en compte únicament l'energia electrònica. Per tant la inclusió de l'energia de punt zero redueix clarament el requisit energètic per als tres canals de reacció.

	Reactius	M1	TS1	M2	TS2	M3	(1'-K)	(2'-K)	(3'-K)
ΔE	0.0	-1.022	1.958	-0.360	-0.336	-0.458	0.438	-0.011	4.702
ΔZPE	0.0	0.028	-0.199	-0.103	-0.114	-0.132	-0.192	-0.150	-0.260
ΔH_0	0.0	-0.994	1.759	-0.463	-0.450	-0.590	0.246	-0.161	4.442

Taula K-2: Valors, en eV, de l'energia electrònica (ΔE), de l'energia de punt zero (ΔZPE) i de les entalpies a 0 K (ΔH_0) calculades a nivell MP2 amb la base 6-31g(d,p) i referides a reactius, per a cadascun dels punts estacionaris de la SEP de la reacció *iso*-C₃H₇OH + K⁺. Per als canals (1'-K), (2'-K) i (3'-K) aquestes quantitats són, a més, $\Delta_r E$, $\Delta_r ZPE$ i $\Delta_r H_0$.

Comparativa i Discussió

Un cop exposats els resultats experimentals i computacionals del sistema de deshidratació *iso*-propanol + K⁺, analitzarem i compararem la informació aportada per ambdues vessants per arribar a una comprensió més completa de

la reactivitat del sistema. Experimentalment han estat observats els dos canals de deshidratació, però amb una intensitat tan baixa que no ha estat possible quantificar la secció eficaç de la formació dels productes $[C_3H_6-K]^+$ i $[H_2O-K]^+$. La detecció demostra l'existència d'ambdós de manera experimental, presentant una reactivitat molt baixa en els dos casos. Aquests processos induïts amb el catió potassi no van ser estudiats per Allison i Ridge en la referència [12], raó per la qual els resultats experimentals mesurats amb l'aparell RF-GIB per al sistema $iso-C_3H_7OH + K^+$ aporten una valuosa informació en les reaccions ió-molècula induïdes per cations alcalins.

Entre els canals detectats i quantificats en el present sistema, en primer lloc tenim la determinació de la secció eficaç de formació de l'adducte corresponent al canal (0'-K) entre la molècula $iso-C_3H_7Br$ i el catió K^+ . L'adducte és generat per interaccions ió-dipol que controlen la seva formació en un procés sense barrera energètica que hauria de seguir el model de Langevin-Giosmouis-Stevenson (LGS) [73]. La dependència de la secció eficaç en front a l'energia del centre de masses ha estat quantificada per a l'adducte i mostra una secció màxima d'aproximadament 1.75 \AA^2 a 0 eV, la qual és menor a la de l'adducte $[Na-iso-C_3H_7OH]^+$ i dos ordres de magnitud superior a la de l'adducte corresponent a la unió del catió K^+ amb la molècula d' iso -bromopropà. Les mesures experimentals ens donen informació sobre la reactivitat en la formació de l'adducte, la qual es troba recolzada pel resultat dels càlculs *ab initio*, que mostren un pou sense barrera en l'apropament dels dos reactius.

Experimentalment, per al canal (3'-K) s'observa un llinar energètic d'aproximadament 2.5 eV que es troba 1.9 eV per sota de l'endotermicitat obtinguda en els càlculs *ab initio* per a la formació dels productes $C_3H_7^+$ i KOH. El mecanisme d'aquest canal no presenta barreres, i per aquest motiu l'energia llinar experimental del canal (3'-K) concorda amb l'entalpia de reacció $\Delta_r H_0$ incloent també la ZPE. No obstant, com s'ha observat en els resultats computacionals, aquests sobreestimen l'endotermicitat del procés en quasi 2.0 eV. Per a aquest canal la secció màxima és de 0.028 \AA^2 , donant una reactivitat del canal (3'-K) bastant inferior a la de l'adducte $[K-iso-C_3H_7OH]^+$, conclouent que l'energia interna del mateix no es reparteix fàcilment entre els modes normals de l'adducte, o bé que l'excitació vibracional no es localitza

principalment en l'enllaç O-C_{central} per a dissociar-lo.

En aquest sistema la dissociació del C₃H₇⁺ en C₂H₃⁺ i CH₄ no ha estat caracteritzada experimentalment, el qual podria ser degut a que el fragment C₃H₇⁺ no s'exciti vibracionalment de manera suficient com per a arribar a trencar-se després de la seva formació. A més la intensitat del producte C₂H₃⁺ està sempre per sota de la del producte C₃H₇⁺, i donada la molt baixa reactivitat del propi canal (3'-K), la detecció de la formació de C₂H₃⁺ deguda a la seva dissociació no ha estat possible.

En línies generals els resultats experimentals mostren una reactivitat bastant baixa del sistema *iso*-C₃H₇OH + K⁺, atès que les dues deshidratacions són observades però no quantificables i que les seccions eficaces de l'adducte i del canal (3'-K), sí mesurades, són relativament petites. En quant a l'energètica, en el cas de l'adducte [K-*iso*-C₃H₇OH]⁺ existeix bon acord amb els resultats computacionals obtinguts en els càlculs *ab initio*, el qual presenta una corba de descens logarítmic que concorda amb el model de LGS. En el cas de la dissociació adiabàtica (3'-K), l'endotermicitat del canal podria estar sobreestimada pels càlculs computacionals donant així una energia lliandar per aquest canal (4.442 eV) superior a la trobada experimentalment (2.50 eV).

Globalment podem dir que els resultats dels càlculs *ab initio* estan en força acord amb les mesures experimentals realitzades per al sistema *iso*-propanol + K⁺ en l'aparell RF-GIB. Qualitativament la coherència per aquest sistema entre les dues vessants és bona, ja que es manté la relació energètica entre els diferents canals tot i que quantitativament els resultats computacionals no s'acaben d'ajustar amb les mesures de secció eficaç per a la dissociació adiabàtica (3'-K), però en canvi la secció eficaç de l'adducte presenta una corba de descens logarítmic que concorda amb el model de LGS. El sistema presenta una reactivitat més baixa de la que caldria esperar per a aquesta reacció de deshidratació.

D.4 – Anàlisi Comparativa

Un cop exposats els resultats tant experimentals com teòrics de cadascun dels sistemes de deshidrohalogenació i deshidratació induïdes per cations alcalins, podem afirmar que aquests mostren qualitativament característiques comunes i analogies al llarg dels seus perfils energètics IRC. A continuació prosseguirem amb una anàlisi dels resultats obtinguts i una comparativa general de tots els sistemes estudiats.

D.4.1 – Reactivitat

Els resultats dels càlculs computacionals mostren una energètica bastant d'acord amb les determinacions experimentals dels diferents canals de cada sistema, exceptuant alguns casos on alguna barrera o algun canal reactiu està una mica sobreestimat pels càlculs *ab initio*. La tendència general en els sis sistemes és la de detectar la formació de l'adducte a energies molt properes als 0.0 eV, amb una secció eficaç que presenta un màxim i posteriorment un descens logarítmic en augmentar l'energia de col·lisió dels ions. Els canals (1-M) i (2-M) es detecten a energies baixes en el rang entre 0.1 i 1.8 eV, aproximadament, tenint en ocasions el mateix llindar energètic que imposa la barrera energètica corresponent a l'estat de transició TS1, la qual queda en alguns casos per sobre de la termodinàmica d'aquests dos canals. El producte del canal (3-M) surt sempre a energies a partir dels 0.7 eV i superiors, mostrant sempre una energia llindar més elevada que la dels dos primers canals.

La intensitat del senyal enregistrat amb l'aparell de RF-GIB per a cada espècie detectable es relaciona directament amb el valor màxim de la secció eficaç de cada canal reactiu de cadascun dels sistemes. D'aquesta manera podem determinar que en general en el cas dels alcohols la reactivitat és més elevada que per a les molècules que contenen brom, tendència que únicament no és observada en el cas del canal (3-M) per al K, que presenta una menor reactivitat quan col·lideix amb l'alcohol que no pas quan ho fa amb les molècules que contenen brom. Excepte per al cas de l'*iso*-bromopropà + Li⁺,

tant en els haloalcans com en els alcohols, la secció eficaç del canal (2-M) és sempre superior a la del canal (1-M), mentre les seccions eficaces dels adductes presenten valors diferents d'uns sistemes a altres però la tendència que predomina és que aquesta sigui menor a la del canal (2-M) però superior a la del (1-M). Per a cada sistema, la funció d'excitació dels canals de dissociació adiabàtica, (3-M) o (3'-M), és bastant superior a la de la resta de processos excepte en els dos sistemes on intervé el catió Li^{a} .

En quant als diferents cations alcalins, les seccions eficaces decreixen quan augmenta el volum de l'ió (excepte en un cas), per tant la reactivitat tendeix a disminuir amb la seqüència $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$. D'aquesta manera tenim que la major reactivitat la presenta el catió Li^+ , que sent el més petit en volum dels tres cations alcalins és també el més polaritzant, i per tant genera una polarització de l'enllaç $\text{Br-C}_{\text{central}}$ i $\text{O-C}_{\text{central}}$ més gran, podent així allargar-lo i fer-lo més làbil.

D.4.2 – Superfícies d'Energia Potencial

En quant a les SEPs caracteritzades, es pot observar que totes elles presenten tres mínims estables al llarg del camí de reacció definit per la IRC, els quals estan units per dos estats de transició. El primer mínim del perfil energètic, M1, és el corresponent a l'adducte, i és sempre el més estable dels tres pous de potencial. El segon mínim, M2, és el de major energia i en ell ja es poden

-
- a Cal recordar que per als productes mesurats que contenen un àtom de Br, el senyal d'intensitat obtingut correspon només a un dels dos isòtops, per tant la secció eficaç total en aquests casos serà el doble de la mostrada a les figures corresponents a aquestes corbes. No obstant això, les úniques espècies mesurades que es troben en aquesta situació són els adductes (0-M) i els productes formats al canal (2-M). Tot i tenir en compte aquestes consideracions, l'ordre de magnitud dels senyals gairebé no canvia, i les reactivitats relatives entre els diferents canals d'un mateix sistema o dels diferents sistemes Br-OH no varien en relació d'uns amb altres.

començar a visualitzar els productes dels processos de deshidratació i deshidrohalogenació. I per últim, el M3, sempre se situa entre el M1 i el M2 en quant a estabilitat. Per tant l'ordre d'energia dels pous de les SEPs seria el següent: $M1 < M3 < M2$. Per als alcohols, els M2 i M3 són més propers en energia al M1 que per als casos dels halurs d'alquil. Els adductes resultants de la col·lisió entre els cations i els alcohols, així com els altres dos mínims de la SEP, són sempre energèticament més estables que els seus anàlegs en els sistemes amb presència de brom. En quant als diferents cations alcalins, en passar de $Li \rightarrow Na \rightarrow K$ s'observa que els pous de la superfície d'energia potencial es fan menys estables quedant més propers a l'energia de reactius.

Els estats de transició TS1 i TS2, se situen entre els pous M1 i M2, i M2 i M3, respectivament. Excepte en el cas del sistema *iso*-C₃H₇Br + Li⁺, per a un mateix sistema l'estat de transició TS1 és sempre més elevat en energia que el corresponent TS2. En el cas dels alcohols, la barrera energètica que connecta M1 i M2 (estat de transició TS1) és molt més elevada que en el cas dels bromurs, mentre que els TS2 dels bromurs estan associats amb barreres més elevades que no pas les corresponents als sistemes que contenen el grup hidroxil. La zona de la SEP corresponent l'estructura TS1 presenta sempre un augment d'energia potencial major que el que implica el pas per TS2, el qual es troba en una zona molt plana de la superfície, sobretot per als sistemes que contenen alcohols, en què aquesta zona és sempre més plana que en els sistemes que contenen brom. De manera que per als bromurs la superfície presenta una topologia més homogènia al llarg de la IRC que no pas per al alcohols, en els quals la barrera del primer estat de transició sobresurt de la resta del perfil energètic. Si comparem els diferents cations alcalins, tenim que en passar de $Li \rightarrow Na \rightarrow K$ l'energia requerida per superar els estats de transició TS1 i TS2 augmenta amb el volum del catió.

Els canals (1-M) i (2-M), tant per al casos amb brom com per als alcohols, són més propers a l'energia de reactius (definida com a zero d'energies), que no pas els canal (3-M). Per a l'*iso*-bromopropà la seqüència dels canals en quant a l'energia és (1-M) < (2-M) < (3-M), mentre que per a l'*iso*-propanol els canals segueixen la sèrie (2-M) < (1-M) < (3-M). De manera que el canal corresponent a la dissociació adiabàtica de l'adducte de col·lisió, el canal (3-

M), és sempre el que requereix una major energia del CM per a poder ser observat, indicant que el trencament de l'adducte sempre té lloc de forma endotèrmica, i només quan l'energia interna d'aquest és suficient com per a excitar vibracionalment l'enllaç Br-C_{central} o O-C_{central} induint així el seu trencament. Tant per al brom com per als alcohols els canals (1-M) i (2-M) s'apropen entre ells en quant a energia en passar de Li → Na → K, però per a aquesta mateixa seqüència de cations el canal (3-M) es va distanciant dels altres dos, fent-se cada vegada més endotèrmic en augmentar el volum de l'ió.

Tant en els bromurs com en els alcohols els canals (1-M) i (2-M) comparteixen el mateix camí de reacció al llarg del perfil definit per la IRC sobre la SEP, fins arribar a l'intermedi M3, a partir del qual es formen els dos productes de deshidrohalogenació (HBr i C₃H₆) o de deshidratació (H₂O i C₃H₆), i el catió es queda coordinat al doble enllaç format donant els productes del canal (1-M) o bé a l'àtom de brom o oxigen per formar els productes del canal (2-M). En quant als diferents cations metàl·lics, l'energia mínima requerida per a cadascun dels canals reactius augmenta en incrementar la mida del catió que col·lideix amb la molècula orgànica neutra, Li → Na → K.

D.4.3 – Geometries

S'han mostrat per a cadascun dels casos estudiats les diferents geometries que adopten els sistemes al llarg de la seva evolució sobre el perfil de la SEP caracteritzat per la IRC. Per als sis sistemes, les estructures optimitzades dels diferents punts estacionaris més rellevants de la superfície presenten múltiples analogies presentant un patró comú.

En tots els casos la formació de l'adducte, que és el precursor de la resta de productes, provoca un allargament de l'enllaç Br-C_{central} o O-C_{central}, mentre la resta del cos orgànic es manté quasi invariable respecte a la molècula orgànica neutra. A partir del mínim M1 corresponent a l'adducte, si la re-ordenació energètica en els diferents modes normals de vibració de la supermolècula és idònia, i aquest conté suficient energia interna, aquest pot superar la barrera

que suposa l'estat de transició TS1, en el qual el catió s'apropa al centre electronegatiu (Br o O) provocant un major allargament de l'enllaç indicat de manera que l'àtom de Br o O comença a interactuar amb un dels H terminals adjacents, que degut als moviments atòmics se situa a prop de l'àtom electronegatiu i comença així el procés de deshidrohalogenació o deshidratació.

El pas del TS1 al M2 implica la captació total del H per part del Br o l'O, fet que es tradueix simultàniament en un escurçament de la distància $C_{\text{central}}-C_{\text{terminal}}$ a la vegada que comencen a prendre forma els dos productes de la reacció de deshidrohalogenació o deshidratació i també el doble enllaç del fragment orgànic. Per tant des del TS1 s'arriba fàcilment al M2 degut a un moviment de l'àtom d'hidrogen. A l'M2 els productes C_3H_6 i HBr o H_2O ja estan essencialment formats. La resta del mecanisme es caracteritza pel moviment del catió apropant-se cap al doble enllaç, desplaçament que implica la superació de la barrera TS2 abans d'arribar al mínim M3, on el catió alcalí està coordinat al doble enllaç i a la vegada a l'àtom de Br o O a través dels seus electrons no enllaçants. Aquest mínim constitueix un segon adducte estable en el camí de reacció i està coordinat als dos productes de la reacció a la vegada per enllaços febles no covalents originats per interaccions ió-dipol. En el mínim M3 la molècula producte del procés de deshidrohalogenació (HBr) o de deshidratació (H_2O) se separa totalment del seu origen orgànic, al qual es manté unida a través del catió alcalí que, coordinant-se als dos fragments formats alhora, genera una en una estructura de "sandwich". La disposició atòmica descrita correspon a un adducte doblement coordinat on l'ió fa de pont entre les dues molècules, estructura que es repeteix en la geometria de l'estructura M3 per a tots els sistemes, excepte en al cas de l'*iso*-bromopropà + K^+ on, possiblement pel gran volum dels àtoms de K i Br, la molècula HBr es col·loca de manera angular acostant el Br al C del grup metil.

El moviment atòmic al llarg de la SEP mostra la influència dels cations alcalins en la captació de l'H per part del brom o l'oxigen. La interacció ió-dipol entre el catió i la molècula neutra fa possible l'allargament de l'enllaç entre l'àtom electronegatiu i el C_{central} , incitant així l'apropament del Br o l'O cap a un dels hidrògens terminals. Tot i que el catió queda coordinat a un o altre producte de la reacció de deshidrohalogenació o deshidratació, podem afirmar que aquest

actua com a catalitzador d'aquests processos ja que no forma enllaços covalents amb cap dels fragments originats.

La re-ordenació energètica en els diferents modes normals de vibració també juga un paper important, ja que aquesta és necessària per a trencar o allargar suficientment l'enllaç $\text{Br-C}_{\text{central}}$ o $\text{O-C}_{\text{central}}$ per tal de poder prosseguir el decurs de la reacció. Les vibracions moleculars permeten el moviment atòmic de la supermolècula segons si l'energia queda localitzada en uns enllaços o en altres. En el cas del tercer canal, el (3-M), sabem que aquest també sorgeix de l'excitació vibracional de l'enllaç $\text{Br-C}_{\text{central}}$ o $\text{O-C}_{\text{central}}$, però en aquest cas a més el catió ha de formar un enllaç covalent amb l'àtom electronegatiu sense la possibilitat que aquest arrenqui un protó. Aquest canal sorgeix a partir del trencament adiabàtic de l'adducte corresponent a l'M1 i donant com a productes el carbocatió C_3H_7^+ i la molècula diatòmica MBr o MOH.

E – VISIÓ DINÀMICA DE LES REACCIONS:

La dinàmica es la part de la mecànica que s'ocupa de l'estudi del moviment dels cossos sotmesos a l'acció de forces, les quals, en un sistema de partícules, són fonamentalment de dos tipus: les forces de contacte i les forces a distància. Les forces de contacte són les que es donen a conseqüència de la interacció entre dos cossos per un contacte directe, és a dir actuen a través de xocs o pressions a les seves superfícies (com en el cas de la força normal). Les forces a distància, com la força gravitatòria o la força coulòmbica entre dues càrregues, són degudes a la interacció entre les partícules i diferents tipus de camps (gravitatori, elèctric, etc...), i es produeixen quan els cossos, separats per una certa distància del cos originari del camp, pateixen l'efecte d'aquest sobre sí mateixos (com per exemple en el cas del pes). La dinàmica és la part de la Mecànica que estudia les relacions entre les causes que originen els moviments (les forces) i les característiques i propietats dels moviments generats per elles en les partícules d'un sistema. Les Lleis de Newton constitueixen els tres principis bàsics que expliquen els moviments dels cossos segons la mecànica clàssica, i van ser formulades per primer cop per Newton en 1687, tot i que la

primera d'elles ja va ser enunciada anteriorment per Galileu.

En el camp de la química les dinàmiques o càlculs de trajectòries prediuen el que passarà durant la col·lisió de dues partícules i en la posterior evolució després del xoc, de manera que aporten informació de gran utilitat per a un coneixement més complet del comportament de les reaccions químiques mitjançant un estudi de dinàmica de les reaccions elementals involucrades en el procés global. Malgrat que la mecànica quàntica (QM) és l'eina més apropiada per la descripció dels sistemes a nivell atòmic o molecular, aquests estudis es tornen inassolibles per un nombre massa alt de graus de llibertat en el sistema reactiu. En front d'aquesta limitació s'utilitza la dinàmica molecular (DM) per dur a terme estudis d'aquesta mena, i entre les diverses aplicacions existents [83,84], la dinàmica molecular enfocada a reaccions químiques (dinàmica de reacció) és la utilitzada en aquesta tesi.

Per exemple, per connectar els resultats macroscòpics de la $k(T)$ amb la descripció microscòpica a nivell molecular s'ha d'entrar en el camp de la dinàmica de les reaccions químiques, la qual permet seguir el curs de cada col·lisió de manera individual. De la informació que s'obté de les dinàmiques es podria calcular qualssevol propietat cinètica, com la pròpia $k(T)$, no obstant el nombre de col·lisions que s'haurien de considerar per obtenir un valor precís d'aquesta o altres magnituds del sistema augmenta exponencialment amb el nombre de nuclis presents a la col·lisió, fent que aquesta estratègia es torni tediosa per reaccions de més de 4 o 5 àtoms. Tot i així la visió microscòpica que ens aporten les trajectòries dinàmiques fa possible moltes vegades una comprensió molt més completa del mecanisme de la reacció.

La dinàmica d'una reacció està íntimament relacionada amb la superfície d'energia potencial en la qual la reacció té lloc, estudiant les interaccions entre les partícules que conformen les diferents substàncies que intervenen en la mateixa i realitzant un estudi de la matèria en el procés de canvi químic i de les causes de dits processos [86]. Les interaccions entre àtoms, molècules i ions són la causa explicativa de molts fenòmens estudiats per aquesta branca de la química, com les transicions de fase, la geometria durant les col·lisions entre partícules i a l'estat de transició, o els possibles mecanismes de reacció.

Estudiant i coneixent el comportament de les partícules durant les reaccions químiques es pot definir un camí de reacció o trajectòria per a cada col·lisió, ja que la dinàmica explica com s'apropen i interaccionen les partícules implicades en una reacció química.

E.1 – Dinàmiques “on the fly”

Un dels passos més delicats i complicats durant el càlcul de trajectòries és l'obtenció de les forces incidents sobre cadascun dels àtoms i poder determinar les seves acceleracions. En l'àmbit de les reaccions químiques les forces interatòmiques estan regides pel gradient de l'energia potencial, el qual ens indica la direcció de la força incident sobre cada partícula. Actualment podem dir que hi ha grans dues metodologies desenvolupades per a calcular les forces necessàries per realitzar la dinàmica molecular [87].

La primera consisteix en obtenir la superfície d'energia potencial (SEP) del sistema de forma analítica [88,89] en funció de les posicions espacials atòmiques i tenir la informació completa de la topologia de l'energia potencial que regeix el procés. No obstant, la SEP resulta difícil d'obtenir per sistemes de més de tres àtoms sense imposar una reducció del nombre de graus de llibertat, i davant d'aquesta limitació existeix l'opció d'utilitzar camps de forces que parametritzen els enllaços químics en funcions matemàtiques a partir de l'experiment i de càlculs de mecànica quàntica, i malgrat que no mostren el rigor d'una SEP analítica acostumen a ser una bona aproximació per a sistemes bioquímics i biològics [90,91]. En els darrers anys l'increment dels recursos computacionals ha permès calcular sistemes amb una gran dimensionalitat [92-94] o més recentment la dimensionalitat completa per a reaccions de quatre àtoms [95-97].

La segona és el procediment més directe, però també més costós, que podem emprar per a descriure un sistema reactiu, i és la realització de càlculs d'estructura electrònica “on the fly” [98-100], també coneguts com mètodes de dinàmica directa o “direct dynamics” [101], en els que cada vegada que

l'algoritme necessita l'energia, el gradient o la hessiana, aquests es calculen a partir de mètodes d'estructura electrònica o de mecànica molecular. L'avantatge d'aquesta aproximació és l'aplicació directa dels càlculs d'estructura electrònica a problemes dinàmics sense passes intermèdies, però quan es necessita precisió química es requereixen càlculs *ab initio* de molt alt nivell i per tant el cost computacional és molt elevat i impracticable en el detall que es voldria. Tal com el nom indica s'obté l'energia potencial del sistema “sobre la marxa” a mesura que avança la pròpia trajectòria, i sense que aquesta estigui recolzada sobre una SEP prèviament calculada. A cada pas de la dinàmica es calcula l'energia potencial del sistema i el gradient, en funció de les posicions atòmiques. Malgrat que és més adient disposar de la SEP analítica degut a que abasteix tota la informació de la topologia, els recursos computacionals actuals donen la possibilitat de dur a terme càlculs de trajectòries quasiclàssiques [102] sense la necessitat de disposar amb totalitat de la superfície d'energia potencial.

La metodologia de la dinàmica directa o “*on the fly*” es basa en la resolució de les equacions clàssiques del moviment proposades per Newton [103], les quals es mostren a les equacions 2.78 i 2.79,

$$V_{i+1}(q) = V_i(q) + G_i^T \Delta q + \frac{1}{2} \Delta q^T H_i \Delta q \quad (2.78)$$

$$m \ddot{q} = -G_i - H_i \Delta q \quad (2.79)$$

on V és l'energia potencial, G el seu gradient i H és la hessiana. L'aportació de la química quàntica en aquestes trajectòries és el càlcul de l'energia potencial obtingut mitjançant càlculs *ab initio* a cada pas. Així, la trajectòria de la col·lisió es determina “*on the fly*” a mesura que es calcula l'energia electrònica del sistema per a cada pas d'integració.

Dintre de l'apartat teòric-computacional d'aquesta tesi s'han dut a terme algunes dinàmiques “*on the fly*” amb el programa Venus-NwChem, combinació del de trajectòries clàssiques “Venus” i del de química quàntica “NwChem”, amb el qual la SEP i els gradients es van calculant a cada punt de la trajectòria

segons la química quàntica i aplicant les lleis clàssiques de Newton s'obtenen les posicions de cada àtom per al següent punt. Aquest procediment es repeteix successivament fins a finalitzar cadascuna de les trajectòries. A les dinàmiques realitzades segons aquest procediment no s'ha aplicat el mètode MP2 en quant als càlculs que efectua "NwChem" per obtenir l'energia del sistema, ja que això impediria poder dur-les a terme en un període accessible de temps. Per tal de minimitzar el temps de càlcul de l'energia d'interacció del sistema, en lloc de l'MP2 s'ha emprat el mètode de la Teoria del Funcional de la Densitat (*Density Functional Theory* o DFT), que, incloent l'energia de correlació i donant resultats comparables i adequats per a les energies, és molt més barat computacionalment. Per a fer servir aquest mètode hi ha un gran ventall de funcionals que presenten variacions i peculiaritats de manera que uns s'ajustaran millor que altres al sistema a tractar. En les dinàmiques efectuades en aquest tesi s'ha fet servir concretament el funcional B3LYP i la base 6-311g(d,p) que són, entre el conjunt de funcionals i bases provades, els que donen uns resultats més semblants als obtinguts amb MP2 emprat per als càlculs d'estructura electrònica. Al següent apartat s'exposen les idees principals del mètode DFT i les principals particularitats del funcional B3LYP.

Teoria del Funcional de la Densitat

La teoria del funcional de la densitat és un procediment variacional alternatiu a l'equació d'Schrödinger per sistemes electrònics on el funcional de l'energia electrònica es minimitza respecte a la densitat electrònica [104]. La diferència fonamental en front als mètodes tradicionals com el Hartree-Fock i altres mètodes post-HF és que mentre que aquests es basen en la funció d'ona multieletrònica, el DFT reformula el procediment per obtenir les diferents propietats dels sistema a partir del funcional de la densitat electrònica.

L'avantatge que presenta el DFT resideix en que el funcional de la densitat electrònica és una magnitud molt més simple que la funció d'ona: per realitzar un càlcul HF són necessàries 3 variables per a cada electró, que per a un sistema amb N electrons fan un total de $3N$ variables, mentre que el DFT

només necessita 3 variables per a descriure el corresponent funcional de densitat electrònica. Aquestes característiques fan del DFT un mètode de càlcul més simple i menys costós computacionalment que els basats en la funció d'ona. L'inconvenient ve donat pel fet que la forma exacta del funcional que relaciona la densitat amb l'energia del sistema no és coneguda excepte en els casos més simples. Així, a la pràctica es parametriza el sistema segons les seves característiques fent servir funcionals adients per a cada tipus de sistema. Dependent del sistema, s'utilitza un funcional o altre en funció de l'experiència prèvia.

Kohn i Sham [105] van desenvolupar les bases matemàtiques d'aquest mètode, que s'exposen a continuació. En la DFT es defineix la densitat electrònica [104], ρ , com:

$$\rho(r_1) = N \int \Psi^*(x_1, x_2 \dots x_N) \Psi(x_1, x_2 \dots x_N) ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.80)$$

on $\rho(r_1)$ representa la probabilitat de trobar un electró en un volum dr . Degut a que la densitat electrònica només depèn de 3 coordenades espacials, l'objectiu final és obtenir l'energia electrònica del sistema definint-la com a funcional d'aquesta magnitud:

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.81)$$

De forma similar a la factorització del Hamiltonià en energia cinètica, potencial, possibles pertorbacions, etc..., en l'expressió de l'equació 2.81 el funcional $E[\rho(r)]$ també es pot separar en diferents termes de la següent manera:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.82)$$

on $T[\rho]$, $V_{Ne}[\rho]$ i $V_{ee}[\rho]$, són els termes corresponents a l'energia cinètica dels electrons, el potencial nucli-electró i el potencial electró-electró, respectivament. La major part de l'energia cinètica $T[\rho]$ es pot calcular de la següent manera:

$$T[\rho] = \sum_i^N \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (2.83)$$

que és la mateixa expressió que l'emprada per calcular l'energia cinètica dels electrons d'un sistema amb el mètode Hartree-Fock, tal i com s'indica a l'equació 2.17. El segon terme, el potencial nucli-electró $V_{Ne}[\rho]$, es pot definir a partir de la integral:

$$V_{Ne}[\rho] = \int \rho(r) V_{Ne} dr \quad (2.84)$$

que també podem expressar de la forma:

$$V_{Ne}[\rho] = \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{R_{1A}} |\chi_i|^2 dr_1 \quad (2.85)$$

on N és el nombre d'electrons i M el nombre de nuclis del sistema. Per últim, tenim que el potencial degut a la interacció entre els electrons del sistema, $V_{ee}[\rho]$, es pot separar en dues parts independents per simplificar la seva obtenció, tal i com es mostra a la següent equació:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.86)$$

sent el terme $J[\rho]$ el funcional corresponent a l'energia de Coulomb clàssica i el terme $E_{XC}[\rho]$ el funcional de l'energia de bescanvi i correlació electrònica, que reuneix totes les contribucions que manquen per assolir l'energia exacta. El funcional $J[\rho]$ de l'energia de Coulomb es pot calcular amb la corresponent equació 2.87:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_1(r_1)\rho_2(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.87)$$

que també pot prendre la següent forma:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\chi_i|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j|^2 dr_1 dr_2 \quad (2.88)$$

on χ_i són els orbitals que volem calcular. Amb tot aquest procediment, igual que en el mètode Hartree-Fock, es busquen els orbitals χ_i que minimitzen l'energia electrònica de l'estat fonamental, i que compleixin la condició $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$. Finalment, l'energia és minimitzada per la forma del funcional $E[\rho]$, que a la vegada depèn dels orbitals optimitzats χ_i . L'inconvenient en la formulació d'aquest mètode resideix en que la forma explícita dels funcionals $T[\rho]$ i $E_{xc}[\rho]$ és desconeguda [106]. Per poder solucionar aquest problema per a l'energia cinètica dels electrons del sistema es pren com a aproximació vàlida la calculada pel mètode de Hartree-Fock, i s'inclou en $E_{xc}[\rho]$ la part de l'energia cinètica que no podem calcular amb aquestes expressions. Per tant l'únic que queda per fer és definir explícitament el funcional de bescanvi i correlació electrònica $E_{xc}[\rho]$. Aquest pas sol ser problemàtic ja que aquest funcional de correlació-bescanvi requereix ser aproximat i/o modelat mitjançant diferents estratègies i diverses tècniques que fan possible obtenir-ne aproximacions [107], i l'exactitud del mètode queda determinada per l'exactitud amb la que es calcula $E_{xc}[\rho]$.

Per construir la part del funcional corresponent a l'energia de bescanvi electrònic i la correlació s'han desenvolupat dues aproximacions en les quals es basen gran part dels funcionals emprats en càlculs de tipus DFT: la *Local Density Approximation* (LDA) i la *Generalized Gradient Approximation* (GGA). El LDA és un funcional en el qual es basen la majoria de funcionals més complexes. Aquest model no descriu correctament l'energia de bescanvi i correlació per a àtoms i molècules i per aquest motiu és necessari obtenir un altre funcional capaç de descriure més adequadament aquests sistemes. En aquesta línia es va desenvolupar el GGA que afegeix el gradient de la densitat electrònica, $\nabla\rho(r)$, a la correlació i al bescanvi, per tal de millorar l'aportació del LDA per sistemes atòmics i/o moleculars. Aquests dos funcionals es fan servir com a precursors de funcionals híbrids, que són aquells que inclouen una mescla de l'energia d'intercanvi Hartree-Fock amb l'energia de correlació intercanvi DFT.

Funcional B3LYP

Tot i que existeixen un gran nombre de funcionals, el funcional B3LYP és un dels més populars i emprats en l'àmbit del DFT, el qual es construeix con a combinació lineal dels dos funcionals mencionats anteriorment, el LDA i el GGA, també coneguts i utilitzats en l'àmbit de la química teòrica i computacional. El funcional B3LYP queda expressat de la següent manera:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_c(E_c^{HF} - E_c^{LDA}) \quad (2.89)$$

on E_X^{HF} és el funcional de bescanvi exacte de Hartree-Fock:

$$E_X^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_1) r_{12}^{-1} \psi_i(r_2) \psi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.90)$$

i els coeficients a_0 , a_x i a_c són tres paràmetres [108] que s'ajusten segons els valors de les energies d'atomització, potencials d'ionització afinitats protòniques i energies atòmiques, prenent valors de 0.20, 0.72 i 0.81, respectivament. Aquest funcional és clarament el més utilitzat degut a que presenta resultats acceptables per una gran quantitat de sistemes.

A la present tesi, s'ha comprovat que aquest funcional és el que presenta un millor ajust al perfil d'energia electrònica obtingut via MP2 per als sistemes tractats. A la Figura 30 es mostra la comparació entre el perfil energètic calculat amb el mètode MP2 i la base 6-31g(d,p) i el mateix perfil calculat amb el nivell de teoria B3LYP i diferents tipus de bases per al canal (1-K) del sistema reactiu de l'iso-bromopropà amb cations K^+ .

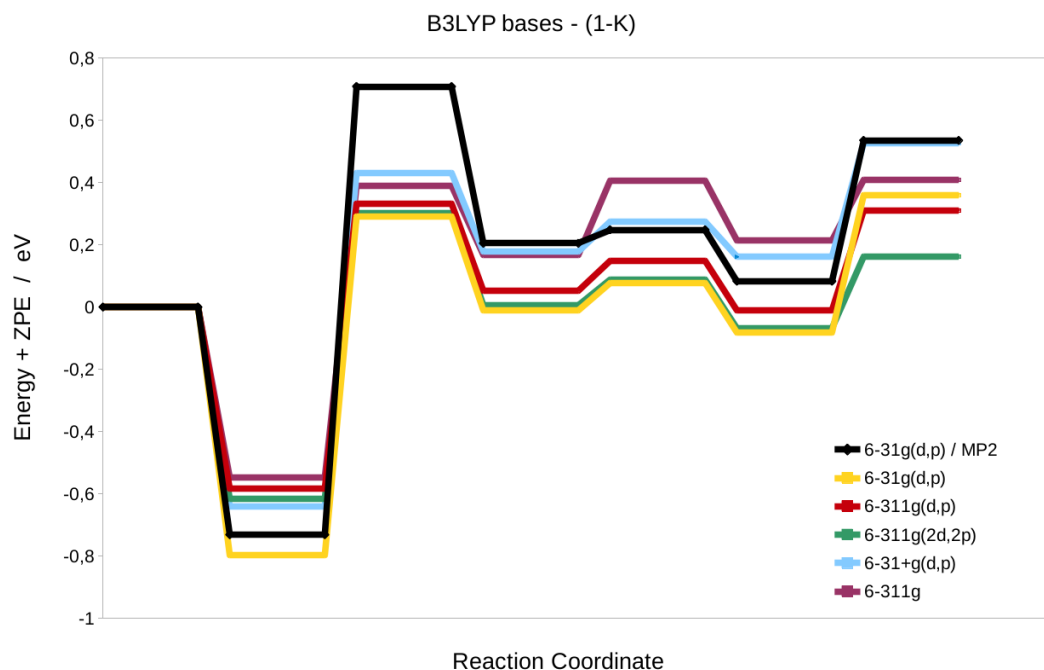


Figura 30: Comparació del perfil energètic obtingut per al canal (1-K) del sistema $iso-C_3H_7Br + K^+$ amb el mètode MP2 i la base 6-31g(d,p), en color negre, amb els perfils obtinguts per al mateix procés amb el funcional B3LYP i diferents bases de prova.

En l'anterior perfil s'observa que el funcional B3LYP s'ajusta d'una manera acceptablement bona al perfil calculat amb el mètode MP2 per al canal de reacció (1-K). Les bases proposades presenten un comportament similar a la zona central de la SEP, que és la que pot presentar més problemes a l'hora de l'optimització de les geometries per ser una zona notablement plana, mentre que totes elles donen una energia per al TS1 sensiblement inferior a la calculada amb el mètode MP2. Per a les dinàmiques amb B3LYP la base 6-311g queda totalment descartada per sobreestimar el segon estat de transició i desajustant la topologia del perfil generat respecte al presentat amb MP2. De la resta de bases les que presenten un ajust més acurat són la 6-31g(d,p) i la 6-311g(d,p), sent la segona la que finalment s'ha escollit per realitzar les dinàmiques *on the fly*.

Programari: Venus/NwChem

En les dinàmiques directes dutes a terme es calcula, segons la mecànica quàntica i a nivell DFT, l'energia electrònica amb el programa NwChem en la geometria que té el sistema a cada punt i es determina el punt següent amb el programa Venus. El procediment emprat per determinar la trajectòria de cada col·lisió es pot dividir en una seqüència de cinc passos fonamentals:

1. Donar posicions inicials i moments inicials (a $t=0$) per a cada àtom i escollir un increment de temps (*timestep*) Δt suficientment curt.
2. Obtenir les forces incidents (a través del gradient de l'energia potencial) i les acceleracions per a cada àtom en aquest punt.
3. Desplaçar els àtoms mitjançant les equacions clàssiques de Newton i el *timestep* escollit al primer pas.
4. Avançar el temps total: $t_{n+1} = t_n + \Delta t$.
5. Tornar al pas 2 i repetir la seqüència fins que la trajectòria es consideri finalitzada.

El software utilitzat per realitzar aquest procediment és el Venus/NWChem 80 desenvolupat pel grup del Professor W. L. Hase. Aquest programa és una combinació del paquet Venus original 81 (el qual resol les equacions clàssiques del moviment) i el paquet de química quàntica NWChem 82 (que obté l'energia potencial del sistema mitjançant el càlcul de l'energia electrònica fent ús de la mecànica quàntica). El programa Venus original necessita conèixer la funció analítica de la superfície d'energia potencial, però quan no es disposa d'aquesta superfície el software de Venus pot ser enllaçat al NWChem i aquest és l'encarregat de proporcionar l'energia potencial, el gradient i la Hessiana necessària per dur a terme la simulació de la dinàmica a partir d'un càlcul de tipus *ab initio*. A la Figura 31 es pot observar l'algoritme utilitzat pel programa Venus/NWChem durant el càlcul de les trajectòries.

El paquet Venus inicialitza la trajectòria assignant posicions i moments per a cada àtom abans de començar la dinàmica (q_0 i p_0), tenint en compte els paràmetres d'entrada en l'input del programa. Tot seguit el paquet NWChem s'encarrega de calcular l'energia potencial electrònica V_0 , el gradient G_0 i la Hessiana H_0 , per la geometria inicial del sistema mitjançant la mecànica quàntica. A continuació es resolen numèricament amb el programa Venus les equacions clàssiques del moviment [109] amb un interval de temps suficientment petit com per a que l'energia total del sistema i el moment angular es conservin obtenint una nova configuració de posicions i moments (q_1 i p_1). En aquest punt es tornen a calcular l'energia potencial V_1 , el gradient G_1 i la Hessiana H_1 del sistema per aquest *step* del procediment. En les dades inicials introduïdes al programa s'estableix el criteri que considera finalitzada la trajectòria i permet classificar-la en un dels possibles canals. Fent ús del paràmetre R_{max} , que és la distància mínima necessària entre els dos fragments formats per a que la trajectòria finalitzi, el programa sap quan finalitza la trajectòria. Superada aquesta distància crítica, es classifica el canal de la trajectòria en funció dels productes obtinguts. Mentre no es superi el valor R_{max} , es continua amb la trajectòria, assignant a V_0 , G_0 , i H_0 els valors de V_1 , G_1 , i H_1 respectivament, i es tornen a resoldre les equacions del moviment amb el Venus, repetint la seqüència de passos fins que la trajectòria es consideri completada.

L'objectiu de les dinàmiques és, per una banda observar els mecanismes de reacció, i per altra calcular tantes col·lisions com siguin possibles tenint en compte el cost computacional dels càlculs que es requereixen per a efectuar cada pas de la simulació, i sempre canviant les condicions inicials per a cada trajectòria amb l'objectiu d'obtenir seccions eficaces i probabilitats de reacció que puguin ser comparades amb els resultats experimentals.

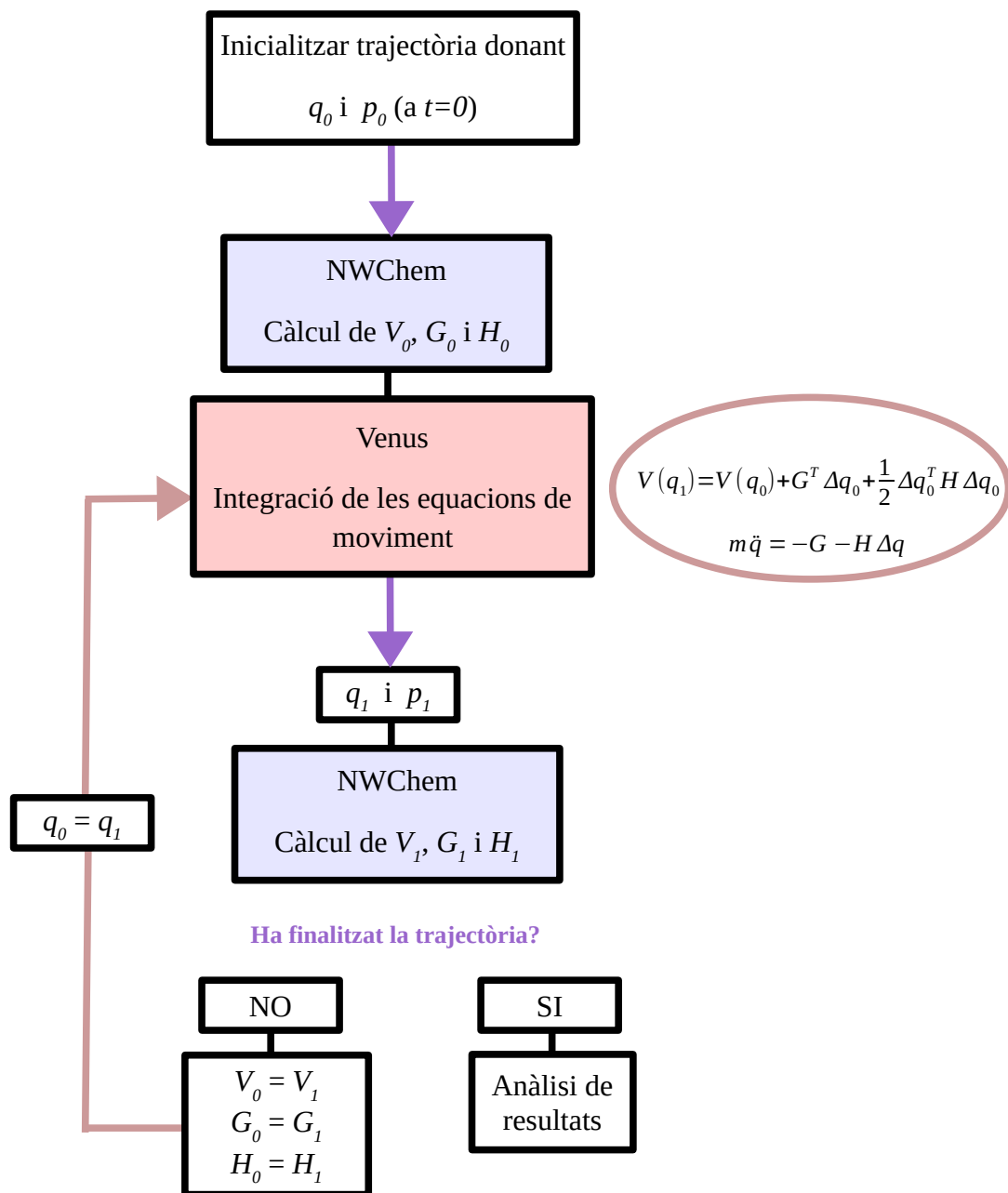


Figura 31: Esquema de l'algorisme que segueix el programa Venus/NWChem durant el càlcul de les dinàmiques.

E.2 – Dinàmiques del Sistema *Iso*-bromopropà + K⁺

Actualment les dinàmiques descrites en els anteriors apartats continuen en el seu procés de càlcul per a quasi tots els sistemes estudiats i exposats a la tesi. Degut a que el nombre de trajectòries de les que es disposa en aquest moment no és suficientment elevat no s'efectuaran càlculs de probabilitats de reacció amb les dinàmiques que ja tenim computades, però es podran extreure certes dades d'aquelles ja finalitzades, les quals també complementaran la informació aportada per la vessant experimental i teòric-estructural.

Les trajectòries efectuades requereixen d'un temps de càlcul que generalment dura entre una i dues setmanes per finalitzar totalment i que pot variar degut als càlculs requerits en cada cas i al nombre de *steps* realitzats. En alguns casos la trajectòria ha trigat fins a tres setmanes en completar-se. El *timestep* introduït a l'input de Venus és de $0.05 * 10^{-14}$ seg (que equival a 0.5 fs), i tenint en compte que el nombre de *steps* de les dinàmiques sol estar entre 1200 i 2800, tenim que el temps real de les trajectòries varia entre 700 i 2000 fs (sent 1 fs = 10^{-15} seg), depenent del nombre d'instantànies que traiem durant la dinàmica (nombre de passos o *steps*).

Aquestes simulacions s'han efectuat principalment a energies de col·lisió baixes, que és on hem detectat els productes experimentalment, amb valors de 0.7 eV, 1 eV i 1.5 eV per a l'energia cinètica del sistema en el centre de masses^a, i a una temperatura de 303.0 K que correspon a la temperatura a la zona de reacció i que determinarà la distribució d'equilibri dels estats rotacionals i de vibració de la molècula poliatòmica. El paràmetre d'impacte b_{max} emprat ha estat de 4.0 Å. El paràmetre d'impacte b_{max} emprat ha estat de 4.0 angstroms.

a L'energia que introduïm a l'input de Venus, per exemple 1 eV, el programa l'assigna al centre de masses del sistema, i a partir d'aquí li dona l'energia corresponent a l'ió i a la molècula. Però com que la diferència de massa entre els dos reactius és tan gran, quasi tota l'energia del CM es localitza sobre l'ió, de manera que es pot considerar que la molècula objectiu d'*iso*-C₃H₇Br roman quieta en relació al moviment del catió incident.

Resultats Computacionals

D'entre les dinàmiques completades i d'aquelles que han estat analitzades, figuren majoritàriament les realitzades per al sistema *iso*-bromopropà + K^+ , en les que s'ha observat que tot i no haver obtingut encara cap trajectòria reactiva per als canals de deshidrohalogenació (1-K) i (2-K) ni per a la dissociació adiabàtica del reactiu (3-K) per a aquest sistema, en algunes de les trajectòries s'ha detectat la formació de l'adducte ió-molècula, corresponent al canal (0-K), generat per efecte de les forces d'interacció principalment del tipus ió-dipol de llarg abast. A la Figura 32 es mostren algunes instantànies d'una de les trajectòries on s'ha detectat la formació de l'adducte, la qual mostra com en l'apropament dels dos reactius aquests interaccionen i, degut a les forces ió-dipol, el catió Na^+ és atret per l'extrem més electronegatiu de la molècula on es situa l'àtom de Br, tot formant transitòriament un adducte i donant a entendre una forta interacció entre l'ió i la molècula polar. L'adducte o agregat iònic format roman estable durant un cert temps i passats aquests instants l'adducte es descompon donant de nou els reactius de partida i el catió K^+ s'allunya de la molècula orgànica que continua essent neutra.

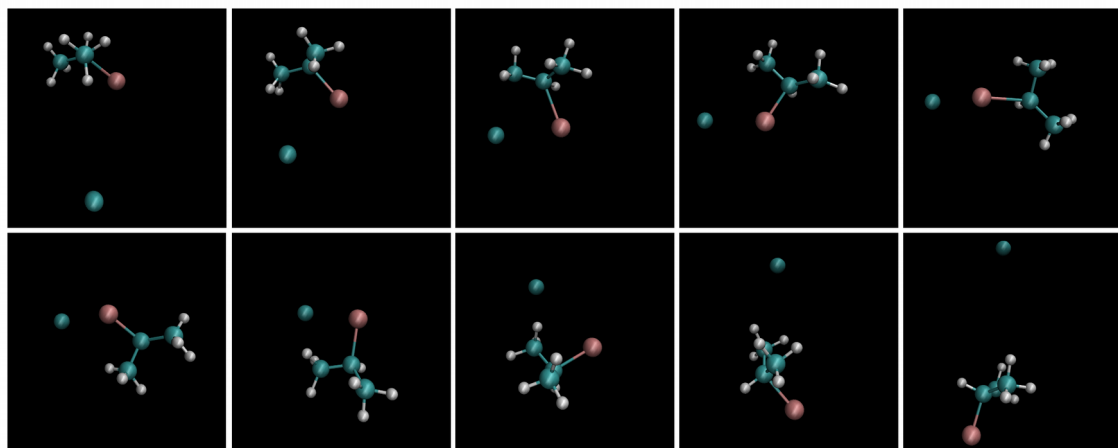


Figura 32: Alguns instants de la pel·lícula que correspon a una trajectòria de formació d'adducte en el sistema *iso*- $C_3H_7Br + K^+$ a una energia de col·lisió de 1 eV, realitzada amb el programa Venus/NWChem.

Les trajectòries computades no reactives es corresponen amb xocs inelàstics directes sense formar l'adducte transitori i que podrien induir canvis en l'energia interna de la molècula de reactiu, excitant-lo vibracionalment o rotacionalment, però aquests efectes no s'han estudiat a la present tesi. Existeix també la possibilitat de que aquesta transmissió d'energia es doni en els casos on, com el que mostra la Figura 32, es forma l'adducte que viu durant un cert interval de temps i que passat aquest dissocia donant de nou l'ió i la molècula neutra.

També en aquest tipus de col·lisions la molècula neutra d'*iso*-C₃H₇Br o *iso*-C₃H₇OH pot haver absorbit una part de l'energia cinètica inicial del catió i pot quedar vibracionalment o racionalment excitada, malgrat que per aquestes trajectòries, tractades estadísticament amb un nombre prou gran d'elles, molt possiblement tendeixin a presentar una distribució tèrmica de les energies internes.

E.3 – Paràmetres d'impacte

Quan el nombre de trajectòries es suficientment elevat es pot realitzar un tractament estadístic amb el propòsit de calcular valors d'algunes magnituds de dinàmica química amb l'objectiu de comparar les dades experimentals amb les obtingudes per dinàmiques directes. Per poder relacionar l'estadística amb les magnituds físiques del sistema es defineix la secció eficaç reactiva [102] [110] en funció de l'energia de col·lisió amb la següent expressió:

$$\sigma(E) = \pi b_{max}^2 P_r \quad (2.91)$$

on $\sigma(E)$ és la secció eficaç experimental en funció de l'energia, b_{max} és el paràmetre d'impacte màxim (separació entre els nuclis que col·lideixen, a partir de la qual ja no hi ha reacció), i P_r és la probabilitat de reacció, que es pot definir com:

$$P_r = \lim_{N_T \rightarrow \infty} \frac{N_r}{N_T} \quad (2.92)$$

sent N_r el nombre de trajectòries reactives per a una reacció o canal determinat, i N_T el nombre total de les trajectòries simulades. Donat que el nombre total de trajectòries realitzades no podrà ser mai igual a infinit, a partir d'un nombre suficientment elevat de dinàmiques computades l'equació e.2 quedarà aproximada de la següent manera:

$$P_r \approx \frac{N_r}{N_T} \quad (2.93)$$

Aquestes equacions estan basades en el model d'esferes rígides, en el qual els àtoms i les molècules es consideren esferes perfectes sense estructura. En el nostre cas, on el nombre total de trajectòries simulades no és prou elevat, no es pot realitzar una estimació apropiada per a la probabilitat de reacció de cada canal. No obstant això, partint d'un valor concret de la secció eficaç mesurada experimentalment es pot fer una exploració sobre el comportament del sistema donades diferents situacions tenint en compte l'equació 2.91.

Per una banda podem suposar un comportament “ideal” del sistema, amb una probabilitat de reacció del 100%, on P_r valdria 1, i així estimar el valor mínim que tindrà b_{max} per a cada canal de les reaccions estudiades en cas que es compleixi aquesta suposició. D'altra banda, també podem suposar un sistema amb una P_r baixa, per exemple 0.1, i en el qual b_{max} serà molt més gran que en el cas anterior. D'aquesta manera podrem comparar posteriorment, amb el valor estimat de les probabilitats de reacció calculades a les dinàmiques, en quin grau cada canal s'ajusta més a una situació o l'altra.

A la Taula E.3 es mostra aquest estudi realitzat amb diferents valors de la probabilitat de reacció per al sistema *iso*-bromopropà + Li⁺, on els valors de $\sigma(E)$ s'han pres dels màxims de les mesures experimentals de secció eficaç de cada canal, el qual es situa a 1 eV per als canals (0-Li), (1-Li) i (2-Li), i a 3 eV per al canal (3-Li).

	(0-Li)	(1-Li)	(2-Li)	(3-Li)
Pr	1 eV, $\sigma = 6.5$	1 eV, $\sigma = 100.0$	1 eV, $\sigma = 8.0$	3 eV, $\sigma = 3.0$
0.1	4.549	17.841	5.046	3.090
0.2	3.216	12.616	3.568	2.185
0.3	2.626	10.301	2.913	1.784
0.4	2.274	8.921	2.523	1.545
0.5	2.034	7.979	2.257	1.382
0.6	1.857	7.284	2.060	1.261
0.7	1.719	6.743	1.907	1.168
0.8	1.608	6.308	1.784	1.092
0.9	1.516	5.947	1.682	1.030
1.0	1.438	5.642	1.596	0.977

Taula E.3: Valors de b_{max} , en Å, calculats amb l'equació 2.91 per a cada canal de la reacció $C_3H_7Br + Li^+$, a una energia donada (la del màxim de la corba de secció eficaç) i per a diferents valors de la probabilitat de reacció.

Donat un valor de sigma, amb la simulació dinàmica i l'obtenció de la P_r , es pot estudiar si bé aquest valor de reactivitat és degut al pes de b_{max} o al pes de la P_r . En el cas que b_{max} sigui elevat i P_r petita, tindrem una reacció on les molècules reaccionen fins i tot quan els seus centres estan lluny i sense una orientació específica, però ho fan en un percentatge baix de les col·lisions. Mentre que en els casos en què b_{max} sigui petit i P_r elevada, tindrem un sistema on l'orientació relativa de les partícules que col·lideixen pren una major importància, ja que només reaccionaran si aquestes estan correctament orientades l'una a l'altra, reaccionant doncs amb una probabilitat elevada.

Tot i no poder extreure encara valors concrets del paràmetre b_{max} , podem obtenir per a cada canal el rang de valors on aquesta magnitud estarà situada, tot tenint en compte que el valor calculat per a una $P_r = 1$ és un valor idealitzat al què el sistema mai arribarà, ja que la probabilitat d'aquest tipus de reaccions sol ser més aviat baixa [24].

Capítol III

Agregats iònics i creixement molecular

La mare del coneixement és la ciència; l'opinió genera ignorància.

- Hipocrates , segles V-IV a.C.

A – CONTEXTUALITZACIÓ:

Dintre de l'àmbit de les reaccions ió-molècula tractades en aquesta tesi, existeix un tipus de reaccions en les que l'ió no és atòmic sinó que es tracta d'una molècula carregada. Concretament en els casos que es presentaran en el present capítol, la càrrega positiva que contenen les molècules que actuaran com a ions s'origina gràcies a una protonació prèvia de la mateixa que els conferirà el caràcter catiònic esperat. Aquestes molècules carregades positivament poden interaccionar amb altres molècules neutres presents en el medi, donant lloc a reaccions ió-molècula d'on s'obtidran diferents productes i agregats iònics. Per una banda, com és esperat, es formaran els adductes corresponents entre els cations moleculars i les molècules neutres, fenomen ja observat en altres sistemes que involucren reactius similars [111], mentre que per altra banda en alguns dels sistemes sorgiran noves vies de reacció de gran interès que involucren la formació de nous enllaços covalents.

Un dels casos estudiats presenta una reactivitat on els moviments simultanis d'electrons entre diferents centres atòmics seran la força impulsora dels processos, els quals es coneixen com *reaccions pericícliques* i condueixen a un creixement molecular gràcies a la formació de nous enllaços.

La part experimental de l'estudi dels sistemes que es presentaran a continuació es va dur a terme durant una estada de tres mesos al Laboratori de Física Atòmica i Molecular de la Universitat de Trento, a Itàlia, amb la gran ajuda de la professora Daniela Ascenzi i la supervisió de Paolo Tosi. Entre els diversos estudis científics que duen a terme [112,113], un dels projectes en els quals participa activament el seu grup de Física Experimental de la Universitat de Trento és l'estudi de la reactivitat química de l'atmosfera de Tità [114], un dels satèl·lits més interessants del sistema Solar i el més gran dels que orbiten Saturn. L'atenció sobre Tità es concentra tant en els seus orígens com en la seva evolució, i com a punt rellevant en l'observació destaca la seva gran similitud amb la nostra Terra en la seva fase primitiva. En aquesta estada els estudis es van focalitzar en la reactivitat de certs compostos orgànics detectats a l'atmosfera de Tità, tot conduint l'estudi cap al camp del creixement molecular i prebiòtic a l'atmosfera d'aquest satèl·lit. La recerca en aquest àmbit es va realitzar a nivell experimental i posteriorment a nivell computacional determinant els punts més importants de la SEP de cadascun dels sistemes.

Entre les molècules comunes a la Terra com età, metà, aigua, nitrogen o diòxid de carboni, també s'han detectat a l'atmosfera de Tità alguns nitrils de fórmula molecular simple i que poden ser bons precursors biològics portant a la formació de molècules orgàniques més grans en el medi interestel·lar (*Interstellar Medium*, ISM). L'objectiu és trobar un mecanisme que sigui termodinàmicament possible i a la vegada accessible per al sistema que pugui explicar la formació d'aquestes molècules en el ISM i combinar-ho amb amb evidències experimentals que donin rellevància a l'estudi.

A.1 – Astroquímica

L'astroquímica és la ciència que s'ocupa de l'estudi de la composició química dels astres i el material difús trobat a l'espai interestel·lar, normalment concentrat en grans núvols moleculars. És la ciència que estudia totes les composicions químiques i estructures químiques de l'espai llunyà, incloent planetes, satèl·lits i atmosferes. L'astroquímica representa un camp d'unió entre dues disciplines que es complementen entre sí: l'astrofísica i la química. Gràcies a aquesta ciència sabem per exemple que la molècula més abundant en l'Univers és l'hidrogen (H_2), el qual no presenta moment dipolar elèctric i per tant no és fàcilment detectable. En el seu lloc és molt més fàcil estudiar el material difús format per molècules com el CO, que sí presenta moment dipolar. Els astroquímics han aconseguit identificar centenars de tipus de molècules [115], algunes tan complexes com aminoàcids [116] o ful·lerens, aportant així gran quantitat d'informació sobre la química interplanetària. La recerca moderna en astroquímica inclou també l'estudi de la formació i la interacció d'aquestes molècules complexes en medis poc densos, podent tenir implicacions en la comprensió de l'origen de la vida a la Terra.

Aquesta ciència es solapa fortament amb l'astrofísica, que descriu les reaccions nuclears que ocorren en els estels i altres cossos celestes enriquint el medi interestel·lar d'elements pesats. L'anàlisi detallada de l'espectre d'emissió o d'absorció dels estels, planetes i de la resta de cossos existents en el ISM permet identificar la seva composició química, la seva temperatura superficial o fins i tot l'acceleració de la gravetat en la superfície dels estels. Cada element químic posseeix un espectre d'emissió característic que pot ser identificat i predit basant-se en la mecànica quàntica i la física estadística, i això és així ja que els processos d'emissió de llum estan quantitzats, permetent a aquestes disciplines científiques calcular els diferents nivells d'energia (o estats quàntics) en els que es pot trobar un element i les seves transicions associades a l'emissió de llum en longituds d'ona específiques. L'astrofísica, per tant, estudia gran part de les reaccions es fase gas que tenen lloc a l'univers, tant en els planetes i els estels com en altres cossos celestes, així com els processos que ocorren en el medi interestel·lar. Com que un gran nombre de planetes i satèl·lits estan formats, al menys parcialment, per matèria no condensada, les

reaccions en fase gas prenen una gran rellevància en l'estudi i la recerca del món que ens envolta.

Per tant l'astroquímica i l'astrofísica nodreixen una altra ciència molt important que és la química atmosfèrica, en la que s'estudien els processos químics que tenen lloc en l'atmosfera de diferents planetes i satèl·lits del Sistema Solar [117,118]. Les diferents atmosferes es caracteritzen per l'enorme dilució de les substàncies contingudes en elles i per la influència de les radiacions presents, que normalment arriben de l'exterior incidint sobre les molècules de dites substàncies. Gran part de la química del nostre planeta, així com la d'estels i satèl·lits del Sistema Solar, succeeix a la seva atmosfera, ja que dins d'ella hi ha una àmplia varietat de productes químics. Sovint aquests productes es combinen entre sí a través de reaccions químiques en fase gas, generant nous diversos productes químics en una sèrie de processos més o menys complexos estudiats per la *Química Atmosfèrica*.

El denominador comú de les diferents atmosferes del Sistema Solar és la radiació ultravioleta provinent sobretot del Sol, però també d'altres estels i cossos lluminosos, la qual indueix processos d'ionització en els àtoms i les molècules presents, convertint-los en anions o cations, o fins i tot en radicals, i generant zones riques en ions anomenades *ionosferes* [119,120,121]. Estem davant, per tant, de reaccions que impliquen ions en fase gas els quals, absents de solvatació per neutralitzar i aïllar la seva càrrega elèctrica, són molt poc estables en aquestes condicions. En 1970 es van desenvolupar alguns sistemes en els que mitjançant camps magnètics s'estabilitzaven els ions per a poder ser estudiats. Cal tenir en compte, però, la dificultat a l'hora de caracteritzar espectroscòpicament aquests cations o anions generats, els quals són molt abundants a la part superior de l'atmosfera d'alguns planetes o satèl·lits [122], però són difícils d'aïllar en el laboratori. No tots els punts són negatius per a la química atmosfèrica ja que, per altra banda, existeixen moltes espècies inestables en dissolució però que en canvi en fase gas sí existeixen i es pot treballar amb elles al laboratori. Per aquest motiu la química atmosfèrica juga un paper important en combinació amb l'astrofísica en l'estudi de l'evolució del medi interestel·lar i els diferents planetes, satèl·lits i estels del nostre Univers.

Un dels temes importants abordats per l'astroquímica és l'estudi de la química orgànica prebiòtica per a comprendre l'origen de la vida a la Terra i la seva evolució. Depenent de les condicions físico-químiques de cadascun dels ambients, les molècules podran estar en fase gas o podran estar condensades en la superfície de grans de pols interestel·lar, cometes, asteroides, etc... Aquestes molècules tindran unes certes característiques pròpies que possibilitaran la seva identificació i fins i tot la seva quantificació, permetent conèixer la distribució de les diferents espècies prebiòtiques en el medi estudiat. Per exemple, en els discs protoplanetaris en els quals els planetes es troben en estats inicials de la seva formació, es poden detectar substàncies que ens indiquen com podrà ser l'evolució posterior d'aquell planeta. A partir del processament de molècules simples com N_2 , H_2O , CO , NH_3 , es formen molècules orgàniques prebiòtiques com ara l'aminoàcid glicina ($C_2H_5NO_2$) [116] o la base nitrogenada adenina ($C_5H_5N_5$) que són de gran interès biològic.

D'aquí neix la branca de la química prebiòtica, que estudia l'evolució de la matèria prèvia a l'aparició de la vida i tracta de com a partir d'àtoms d'uns pocs elements es pot arribar a la formació de petites molècules i posteriorment a compostos més grans i complexes, per descobrir com va succeir l'aparició de la vida a partir de molècules inorgàniques (síntesi abiòtica). El bioquímic rus Alexander Oparin i el bioquímic i genetista anglès John B.S. Haldane, per separat i en diferents anys (1924 Oparin i 1928 Haldane), van formular la *teoria de la generació abiòtica* [123,124], que explica l'origen i l'evolució que la vida, la qual, partint dels seus components essencials, es va formar en les condicions que existien en la història primitiva de la Terra a partir de la matèria orgànica simple dissolta en un medi aquàtic.

L'acció dels diferents tipus d'energia va provocar que, a partir de la matèria de l'atmosfera se sintetitzessin abiòticament en el medi aquàtic (per processos físico-químics) molècules senzilles o monòmers de compostos orgànics (com aminoàcids, monosacàrids, àcids grassos i bases nitrogenades), la concentració de les quals es va acumular en els mars existents formant el brou originari de la vida. En aquest model la hipòtesi d'Oparin i Haldane parla d'un cultiu o brou primitiu on mitjançant diverses reaccions i processos químics van sorgir les molècules que coneixem avui dia. Oparin afirmà que en els seus inicis, la Terra

era una massa incandescent que es va refredar amb lentitud durant uns 3500 milions d'anys. En aquest procés de refredament es va anar formant la part sòlida de la Terra amb un gran contingut en volcans que van expulsar des de l'interior del planeta durant milions d'anys materials sobre la seva superfície. Juntament amb aquestes substàncies, es van alliberar a l'atmosfera primitiva gasos provinents de l'interior de la Terra. L'atmosfera inicial mancava de O₂, CO₂ i N₂, però contenia abundant quantitat d'H₂, CH₄ i NH₃ (gasos nocius per a qualsevol organisme que viu actualment al planeta), i també contenia vapor d'H₂O. Les radiacions d'elevada energia procedents del Sol van incidir sobre aquesta mescla gasosa donant lloc a la formació de molècules orgàniques, que posteriorment van anar evolucionant. El vapor d'aigua va ascendir fins a les parts més fredes de l'atmosfera i va condensar en aigua líquida, precipitant-se en forma de pluja, que en caure sobre les roques i la superfície calentes es va tornar a evaporar, repetint el cicle durant molt de temps. Les pluges van arrossegar en el seu recorregut compostos orgànics presents a la superfície terrestre que es van depositar junt amb l'aigua a les parts més baixes de la topologia del terreny irregular que caracteritza la Terra. I d'aquesta manera es van formar els oceans primitius que van ser molt importants en l'origen de la vida perquè van conformar un veritable brou nutritiu primigeni que serviria d'aliment als primers éssers vius que hi van aparèixer. Així sorgeix la rama de la química prebiòtica [125,126] encaminada a aconseguir unes condicions experimentals que reproduïssin aquelles en les que es va poder iniciar la vida, i esbrinar els compostos químics que podrien sintetitzar-se en dites condicions per conduir a l'origen de la vida.

L'experiment clau va ser el que van dur a terme Milley i Urey en 1953 [127, 128,129], dos científics que van comprovar experimentalment les teories d'Oparin. Van partir de la base de que l'atmosfera primitiva no deuria de ser oxidant, com la que coneixem actualment, sinó més aviat hauria de ser una atmosfera reductora, tal i com havia proposat Oparin en les seves hipòtesis. Van simular unes condicions prebiòtiques i van trobar que en aquestes condicions es van originar biomolècules així com altres molècules orgàniques amb elevada reactivitat i capacitat de polimeritzar (HCN, formaldehid, aminonitrils... etc...). Milley i Urey van col·locar en un recipient de vidre una mescla d'aigua, amoníac, metà i hidrogen i la van sotmetre a descàrregues

elèctriques d'elevat voltatge i a radiacions ultravioletes al mateix temps que van fer circular vapor d'aigua per la mescla de gasos. Després d'un temps van observar en l'aigua dipositada la formació d'aminoàcids i sucres senzills demostrant d'aquesta manera la formació de matèria orgànica a partir de matèria inorgànica.

D'aquesta manera es pensa que la vida va poder sorgir a partir d'un brou primitiu on estaven les matèries primes que constituïen els monòmers, que a la seva vegada donarien lloc a diferents biopolímers. Aquests últims, després d'aïllar-se del medi i trobar mecanismes de reproducció donarien origen a les primeres cèl·lules vives. Encara queden latents moltes qüestions, com la de què va ser primer en la història evolutiva: l'ADN o les proteïnes? Avui dia sabem que la síntesi de l'ADN requereix de proteïnes però la síntesi de proteïnes a la seva vegada també requereix del patró de l'ADN com a motlle. El descobriment dels ARN auto-catalítics o ribozimes (gràcies als quals va ser guardonat amb el premi Nobel de química els científics T. Cech y S. Altman en 1989) va obrir la hipòtesi de que les primeres biomolècules transportadores d'informació que van sorgir en l'evolució foren aquest tipus d'ARN, que a més podria haver estat el precursor d'altres tipus d'ARN i catalitzar la síntesi de les primeres proteïnes. En altre ordre de successos també s'ha de tenir en compte la importància que la matèria mineral va tenir com a suport dels agregats moleculars que van donar origen a les primeres cèl·lules vives.

Un dels objectius en l'estudi del medi interestel·lar i els cossos presents en l'Univers és precisament trobar un ambient similar al descrit anteriorment en la Terra primitiva. El punt de mira de la recerca i observació de l'astroquímica és conèixer i comprendre l'evolució de sistemes planetaris que ens puguin donar informació sobre com va sorgir la vida a la Terra.

A.2 – El món de Tità

En els estudis d'astrofísica i astroquímica que pretenen comprendre el comportament químic de l'Univers pren especial rellevància l'estudi de la Via

Làctia i en concret del Sistema Solar, en el qual existeixen nombrosos cossos de gran interès químic i biològic com diferents planetes, cometes i satèl·lits. D'entre aquests cossos objectes d'estudi un dels més interessants per les característiques que presenta és el satèl·lit Tità, el més gran dels que orbiten el planeta Saturn [130]. Aquest planeta gasós és el sisè més apropat al Sol, el segon en volum i massa després de Júpiter i l'únic que presenta anells al seu voltant que siguin visibles des de la Terra (Figura 40), que van ser observats per primer cop per Galileu en 1610 i posteriorment per Christiaan Huygens amb millors medis d'observació en 1659.



Figura 40: Visió interna dels anells de Saturn, formats de material rocós i gel que circumda aquest planeta, el gruix màxim dels quals arriba només a uns pocs metres.
Imatge de cienciatec.com.

Situat fora dels seus anells, Tità és l'únic satèl·lit del Sistema Solar que té una atmosfera gruixuda, estable i consistent, i el segon cos després de la Terra on s'ha evidenciat la presència de material líquid estable sobre la seva superfície

[131,132]. Per aquestes i altres característiques alguns científics creuen que podria contenir els ingredients originaris per a la vida tal i com la coneixem avui dia. A la Figura 41 es pot observar el sistema planetari de Saturn, amb algunes de les seves llunes més conegudes i on Tità es pot distingir pel seu característic color ataronjat a la cantonada dreta superior de la figura.



Figura 41: Recreació del sistema de Saturn en un fotomuntatge d'imatges preses per les sondes Voyager en la seva trobada amb Saturn, en Novembre de 1980. Aquesta visió mostra Dione al front, Saturn elevat darrera, Mimes, Tetis desapareixent en la distància a la dreta, Encèlad i Rea fora dels anells de Saturn a l'esquerra, i Tità en la seva òrbita a distància a la part superior.

Tità té més de 5000 km de diàmetre i està compost principalment de gel i material rocós. La seva atmosfera densa i opaca impedia la comprensió de la

superfície del satèl·lit fins a l'arribada de la missió Cassini-Huygens en 2004, que va desxifrar molts interrogants sobre Tità, incloent el descobriment de llacs d'hidrocarburs líquids en les regions polars. Tità és el món a major distància del Sol del qual s'han pres fotografies del seu exterior, en les quals es pot observar que aquest satèl·lit té una superfície geològicament jove; presenta nombroses muntanyes, que més aviat són turons per la seva alçada d'uns pocs centenars de metres, i també hi existeixen crio-volcans que llencen a la superfície aigua mesclada amb amoníac. Tot i això la topologia és suau i amb pocs cràters d'impacte, i els seus paisatges són els que més s'assemblen als de la Terra en tot el Sistema Solar.

La missió Cassini-Huygens és un projecte comú entre la NASA, l'Agència Espacial Europea (ESA) i l'Agència Espacial Italiana (ASI). És una missió no tripulada orientada a l'estudi el planeta Saturn i les seves llunes, entre les quals pren especial rellevància el satèl·lit Tità [133]. La nau espacial consisteix en dos elements principals: la nau Cassini que, entre altres, porta a bord l'espectrògraf VIMS, l'espectròmetre d'infraroig CIRS, l'espectròmetre de masses d'ions i molècules neutres INMS, i la sonda Huygens, dissenyada especialment per poder penetrar a l'atmosfera de Tità i aterrar-hi sobre ella (Figura 42). El seu llançament cap a l'espai va tenir lloc el 15 d'Octubre de 1997 i va entrar en l'òrbita al voltant de Saturn l'1 de Juliol de 2004 després d'un viatge interplanetari sobrevolant les òrbites de la Terra, Venus i Júpiter. La previsió de la missió era que la nau Cassini sobrevolés l'òrbita de Saturn i les seves llunes durant quatre anys, i que la sonda Huygens penetrés a l'atmosfera de Tità per aterrar a la seva superfície amb l'objectiu d'estudiar les seves característiques i la seva composició.

El 25 de Desembre de 2004 Huygens es va separar de la nau per arribar a Tità el 14 de Gener de 2005 [134,135], penetrant a la seva atmosfera i descendant fins aterrar satisfactòriament a la seva superfície, des d'on la sonda va començar a enviar dades de Tità cap a la Terra. En el seu camí de descens les càmeres van prendre centenars d'imatges que van mostrar per primer cop el paisatge d'aquesta lluna, i després va aterrar a la superfície per observar el que la Cassini no podia detectar des de l'espai. Aquest va ser el primer aterratge mai assolit en el Sistema Solar exterior, gràcies al qual avui dia s'han realitzar molts

importants descobriments sobre el satèl·lit Tità. Entre alguns d'aquests descobriments podem destacar l'existència de llacs de metà i altres hidrocarburs [136] líquids, compostos orgànics que són gasos a la Terra però líquids a Tità en un medi ambient increïblement fred (-180° C). Aquestes masses líquides a la superfície del satèl·lit eren desconegudes fins a l'arribada de la sonda Huygens, no s'havien observat degut a l'elevada opacitat i densitat de l'atmosfera que rodeja la lluna saturniana Tità.

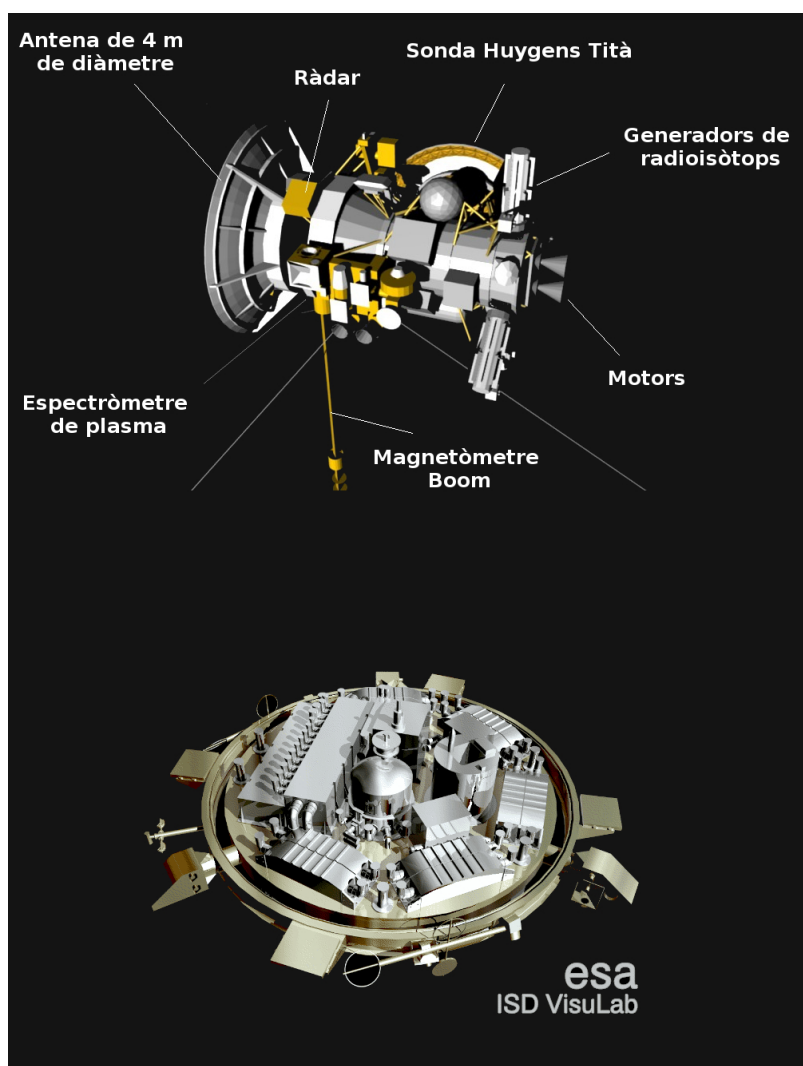


Figura 42: Esquema de la nau Cassini i la sonda Huygens.

L'arribada d'Huygens

La sonda Huygens va mostrar un paisatge desèrtic amb baixes colines i explanades ondulades, i es va disposar a l'anàlisi de la composició del sòl de Tità, on s'hi van trobar moltes pedres i roques arrodonides i suaus, com les que trobem en el llit d'un riu. Les roques s'arrodoneixen quan són arrossegades i roden per una corrent, per que es va pensar que Huygens havia arribat al llit d'un antic riu. El terreny on va aterrar la Huygens (Figura 43) era relativament tou i va detectar signes de líquid en la superfície de la lluna. Però a la temperatura de -180°C no podia ser aigua, per tant si no era aigua, quin altre líquid podia ser? Mentre la sonda Huygens es quedava explorant el terreny la nau Cassini es desplaçava cap al pol nord del satèl·lit. El seu radar va traspasar l'atmosfera nebulosa per mostrar unes taques fosques que indicaven quelcom sorprenent: eren llacs, com els que es poden observar a la Figura 44. El líquid continuava present en la superfície de Tità, però quin líquid pot suportar aquestes temperatures tan baixes? L'espectròmetre de la Cassini va captar un espectacular sistema de núvols enormes que englobaven quasi tot el pol nord. La nau s'endinsà als núvols i va descobrir que estaven compostos per metà, CH_4 . Per tant sembla que la superfície de Tità ha estat modelada no per aigua sinó per metà líquid, que és un gas en les temperatures de la Terra però un líquid a les temperatures de Tità. Els llacs detectats tenen diferents mides (des d'1 km d'ample fins a 100 km^2), i probablement el contingut de metà i altres hidrocarburs líquids d'aquesta lluna, en forma de mars i llacs, sigui centenars de vegades superior al de totes les reserves de petroli i gas natural de la Terra. L'aigua de Tità està solidificada, i les condicions de superfície no permeten la vida tal i com nosaltres la coneixem, però potser sí un altre tipus de vida.

Gràcies a la missió espacial Cassini-Huygens avui dia podem conèixer multitud de característiques físiques i químiques de Tità. Recentment, el 2 d'Octubre de 2013, va ser anunciat que l'espectròmetre CIRS de Cassini va detectar propilè en la part baixa de l'atmosfera del satèl·lit, que és la primera detecció definitiva d'aquesta substància en qualsevol part del sistema Solar sense tenir en compte la Terra. L'estructura interna de Tità és una gran incògnita, ja que la baixa densitat que posseeix ($1,9 \text{ g/cm}^3$) indica que el satèl·lit està format globalment,

meitat i meitat, per aigua en forma de gel i material rocós. Inicialment es pensava que posseïa un nucli rocós rodejat per diverses capes de gel similar a Granímedes, la major lluna de Júpiter. Però diverses investigacions més recents realitzades amb l'ajuda de Huygens suggereixen que aquest nucli no existeix i que l'interior de Tità consta d'una mescla de gel i roca no diferenciada, excepte en els 500 km més exteriors on no hi ha materials rocósos. També es creu que existeix un oceà subterrani d'aigua i amoníac dissolt en ell a una profunditat de 100 km sota la superfície, i potser també un d'hidrocarburs.



Figura 43: Representació de la sonda Huygens aterrant a la superfície de Tità, on es va trobar un paisatge similar al que podem trobar a la Terra.

Així a la seva superfície el material que conforma les estructures rocoses és primordialment gel d'aigua, que a la temperatura de -180°C té la duresa d'una roca. Sobre aquestes roques de gel hi romanen els hidrocarburs en estat líquid, fonamentalment età i metà, conformant els llacs i mars trobats a Tità.

És possible que el seu interior encara pugui estar calent, contenint aquest «magma» compost d'aigua i amoníac entre gel Ih^{a} contingut a l'escorça i a capes més profundes generades per l'elevada pressió. La presència d'amoníac permet que l'aigua romangui líquida fins i tot a temperatures tan baixes com -97°C , degut a una barreja eutèctica amb aquesta. Allà el metà pot estar en estat gasós, líquid o sòlid, semblant al cas de l'aigua en la Terra, on és aquesta substància la que es pot trobar en els tres estats. En canvi, el metà en la Terra només pot existir en forma de gas, com per exemple entre els gasos que conformen la nostra atmosfera o a casa en la flama d'un fogó. En la freda atmosfera de Tità, es formen núvols des dels quals cau una pluja de metà capaç de formar rius, que corren cap als llacs i mars situats als pols del satèl·lit. En el seus paisatges hi ha molts canvis ocasionats principalment pel cicle del metà, similar al cicle de l'aigua en la Terra, i tenint en compte que la temperatura superficial de Tità està al voltant dels -180°C no és possible trobar-hi aigua en estat líquid sobre la seva superfície, tot i que els llacs de metà i età en podrien contenir traces d'aquesta substància. La superfície formada per roques d'aigua congelada fa que el fons d'alguns rius estigui cobert per còdols de gel, rodons i transparents. Alguns dels llacs descoberts inicialment es van assecar, ja que en alguns indrets es poden veure valls secs que, de tant en tant, es tornen a omplir gràcies a les pluges torrencials.

En la regió de l'equador s'alineen franges paral·leles de dunes de sorra llargues i fosques que recobreixen la superfície congelada amb la seva «sorra», el

a El **gel Ih** és la forma cristal·lina hexagonal de gel ordinari, o aigua congelada. Pràcticament tot el gel present en la biosfera és el gel Ih, amb l'única excepció d'una petita quantitat de gel Ic que és ocasionalment trobat a l'atmosfera superior. El gel Ih exhibeix moltes propietats peculiars que són rellevants per a l'existència de la vida i la regulació del clima mundial.

material de les quals consta de flocs granulats que s'uneixen en l'atmosfera i després cauen, compostos d'un nucli central de gel d'aigua rodejat per matèria orgànica. La «sorra» formada per aquests grans que tenen la mida dels de cafè és una mica més granulosa, però menys densa que la terrestre o la marciana.

Un oasi de metà

El clima, incloent vent [137] i pluja, crea a Tità característiques superficials similars a les de la Terra, com ara dunes, rius, llacs, mars (de metà i età líquids) i deltes; i està dominat per patrons climàtics estacionals com succeeix a la Terra. Amb els seus líquids superficials i subterranis, els científics creuen que el cicle del metà de Tità és una analogia del cicle de l'aigua de la Terra, encara que a una temperatura molt més baixa. Les primeres dades de la missió Cassini-Huygens evidenciaven la formació de llacs i mars en els pols del satèl·lit: excepte un llac gran i un parell més petits que van ser identificats al pol sud de Tità, curiosament gairebé tots els llacs de Tità van aparèixer a prop del pol nord de la lluna (Figura 44). Però més endavant les imatges enviades per la sonda van mostrar per primer cop regions fosques que semblaven llacunes d'hidrocarburs localitzades també al voltant de l'equador. Fins aquell moment es creia que en l'equador de Tità només hi havia extenses dunes, però en 2005 la sonda europea Huygens va aterrar a prop de l'equador i va capturar imatges del que semblaven zones on «l'aigua de pluja» hi circulava lliurement sobre la superfície del terreny. A més, els seus sensors van detectar transferència de calor i evaporació de metà al sòl del satèl·lit. Més tard, les imatges de Cassini van recollir proves de la presència de tempestes en aquesta regió suposadament seca, que van tornar a omplir els rius i llacs.

Per tant hi ha temporades humides, i temporades en què els canyons i llacs estan secs perquè el metà, igual que l'aigua a la Terra, s'infiltra sota el terra de Tità deixant sobre la superfície restes de matèria orgànica. En qualssevol cas, els investigadors experts en el tema creuen que els llacs descoberts recentment a l'equador no poden ser explicats per la pluja, doncs els models mostren que tals masses de líquid no podrien ser estables en les zones tropicals del satèl·lit

només gràcies a les precipitacions, ja que qualssevol líquid que romanguí a les superfícies tropicals s'evapora ràpidament i és transportat als pols. Per aquest motiu els llacs dels pols són fàcils d'explicar però no ho són, en canvi, els llacs dels tròpics. Mentre no estigui clar com justificar la presència de llacs tropicals en la superfície de Tità, una de les possibilitats més acceptada és la de que aquests provenen d'un magatzem subterrani de metà que pot inundar la superfície i humidificar el terra creant un oasi de metà a Tità.

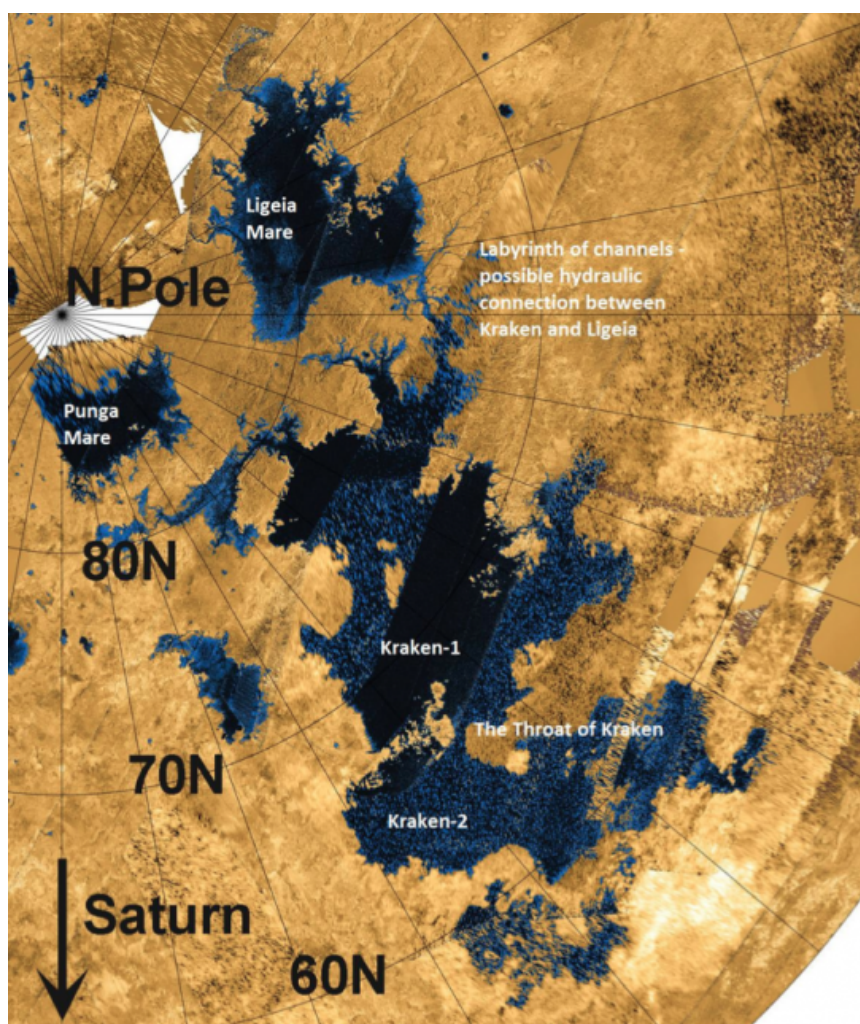


Figura 44: Captura dels mars de metà a l'hemisferi nord de Tità (taques fosques de la imatge), presa per Cassini mentre orbitava el satèl·lit (imatge de la NASA-JPL).

A més, el CH_4 a les capes altes de l'atmosfera és destruït constantment per la llum ultravioleta que arriba del Sol, i com que al llarg dels anys d'evolució encara no s'ha extingit del tot es pensa que deu existir una font interna a Tità per a mantenir invariable el nivell del mateix a l'atmosfera. Aquest fet juntament amb l'aparició de cossos líquids estables en latituds baixes assenyala l'existència d'una font subterrània activa d'aquesta substància que nodreixi el satèl·lit, i que podria ser l'origen buscat durant tant de temps dels hidrocarburs líquids de Tità.

L'atmosfera de Tità

Tità és l'única lluna coneguda amb una atmosfera densa. La primera persona que va suggerir que Tità podia tenir atmosfera va ser l'astrònom català Josep Comas i Solà en 1907, per l'efecte d'enfosquiment a la seva vora. La hipòtesi va ser confirmada per Gerard P. Kuiper en 1944 a partir dels espectres presos des de telescopis en avions a grans altituds. Més tard la sonda Voyager 1 va demostrar en 1981 que, de fet, l'atmosfera de Tità és més densa que la de la Terra, amb una pressió en la superfície d'una vegada i mitja la del nostre planeta i amb una capa nuvolosa opaca formada per aerosols d'hidrocarburs que oculta els trets geològics de la superfície de Tità. En el satèl·lit la pressió parcial del metà és de l'ordre dels 100 mil·libars. Aquesta densa atmosfera és la responsable de que la il·luminació a la superfície de Tità sigui molt menor a la que hi ha en la superfície terrestre.

La nau Voyager 1 ja va poder observar que Tità tenia una espessa atmosfera de color taronja que està composta, igual que la de la Terra, principalment per nitrogen (N_2), i també hi va detectar aigua i restes de compostos orgànics (com C_2H_6 i CO_2). Amb aquestes dades podem deduir que l'atmosfera de Tità és bastant similar a l'existent en la Terra primitiva. Segons les dades disponibles actualment, gràcies a les mesures realitzades per la Cassini, s'estima que podria estar composta de nitrogen molecular en un 94%, i entre un 1% i un 6% per metà i altres compostos d'hidrocarburs simples i complexos que demostren la química orgànica existent al planeta (età, diacetilè, cianoacetilè, propà,

monòxid de carboni i cianur d'hidrogen entre altres). Aquesta atmosfera és l'única rica en N_2 en el Sistema Solar, a part de la del nostre propi planeta. Alguns dels senyals enregistrats per l'INMS incorporat a Cassini a les capes altes de l'atmosfera de Tità, es van atribuir a hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) [138,139], un tipus de compostos orgànics complexos formats per cadenes de benzè, que absorbeixen fotons molt energètics de la llum ultravioleta provinent del Sol, i ràpidament redistribueixen l'energia per la seva estructura interna per tornar-la a emetre després a l'infraroig proper, contribuint així en l'aspecte ataronjat de l'atmosfera del satèl·lit.

A part dels PAHs, la nau Cassini va detectar altres compostos a l'atmosfera de Tità, descobrint que aquesta conté diminutes partícules suspeses, algunes conegudes fa ja 25 anys i altres que no s'havien identificades encara, i que són un còctel de molècules orgàniques i material per a la vida. Aquest tipus de compostos també van estar presents a la Terra fa més de 4000 milions d'anys i són les responsables de l'origen de la vida. Si els científics descobreixen com es formen aquestes molècules a Tità podran comprendre com es va desenvolupar la vida a la Terra fa milions d'anys. Per apropar-se a aquestes respostes s'han dut a terme al laboratori algunes reproduccions de la composició i els fenòmens que ocorren a l'atmosfera de Tità. El resultat d'aquests experiments han demostrat que en poques hores les molècules simples de N_2 i CH_4 es poden convertir en molècules complexes anomenades *tholins*. Aquestes *tholins* de laboratori^a són còpies quasi exactes de les que s'han trobat a l'atmosfera de Tità, i també contribueixen al color taronja

a Els *tholins* (o *tolines*) són substàncies químiques complexes, riques en nitrogen. Es formen en el laboratori al bombardejar molècules orgàniques simples, com metà i età, amb radiació ultravioleta o electrons en una atmosfera rica en nitrogen. Es formen de manera natural en l'atmosfera superior de Tità, on es donen les condicions d'una atmosfera amb presència abundant de metà i nitrogen, i on formen aerosols que després cauen a la superfície. També són molt comuns als planetoides i objectes congelats localitzats en les regions externes del Sistema Solar. El terme *tolina* va ser encunyat en 1979 per l'astrònom i astrofísic Carl Sagan per a descriure molècules orgàniques primitives.

observat de la seva atmosfera.

Tità no té un camp magnètic considerable però la seva òrbita, que arriba fins a l'exterior de la magnetosfera de Saturn, exposa directament el satèl·lit al vent solar. Es creu en la teoria que això pot ionitzar i elevar algunes molècules a les capes altes de l'atmosfera promovent processos que fan possible que Tità contingui molècules prebiòtiques. D'acord amb aquesta, l'aigua líquida que apareix a Tità després, per exemple, de l'impacte d'un meteorit contra la superfície congelada, o pel seu criovolcanisme, pot romandre en aquest estat durant centenars o milers d'anys, temps més que suficient per a que les *tolines* presents a l'atmosfera s'hidrolitzin en contacte amb l'aigua i donin lloc a molècules orgàniques encara més complexes.

A.3 – Química prebiòtica: creixement molecular

La química prebiòtica es pot definir com tot el conjunt de reaccions químiques i processos de transformació que ha de patir la matèria abans de poder formar molècules biològiques amb les quals sigui possible la vida. Aquest camí, que parteix de la formació dels elements en les reaccions de fusió nuclear que tenen lloc en els estels, arriba fins a les reaccions metabòliques que tenen lloc en el nostre propi organisme.

L'abiogènesi és el procés natural a través del qual va poder sorgir la vida a partir de la no existència de la mateixa, és a dir, de matèria inert com simples compostos orgànics i inorgànics. És un tema que ha generat en la comunitat científica un camp d'estudi especialitzat l'objectiu del qual és dilucidar com i quan va sorgir la vida a la Terra. Amb l'objectiu de reconstruir els esdeveniments que van donar lloc a l'origen de la vida s'apliquen diversos punts de vista basats estudis tant de camp, observant processos geoquímics o astroquímics, com de laboratori, reproduint les condicions que es pensa que van succeir en l'entorn natural primitiu del planeta. En la tasca de determinar aquestes condicions es van prendre dades geològiques de l'edat obscura de la Terra a partir de l'anàlisi radiomètric de roques antigues, meteorits, asteroides i

materials considerats originaris, així com la observació astronòmica de processos de formació estel·lar.

Les primeres teories de l'origen de la vida a la Terra van sorgir ja fa uns segles, però en l'època més moderna van ser Oparin i Haldane els que van fer una passa endavant amb la seva teoria del «brou primitiu» que indica que degut als factors que es van donar a la Terra en aquell moment, les molècules inorgàniques simples com l'aigua, el metà, o l'amoníac, es van recombinar donant lloc a molècules orgàniques com aminoàcids o glucosa. Els compostos inorgànics es van transformar en orgànics gràcies a l'aport d'energia. Les substàncies complexes es van agrupar en petites gotes anomenades coacervats que es van acumular en els mars primitius fins a donar lloc a molècules capaces de reproduir-se i evolucionar cap a éssers vius que van transformar les grans quantitats de diòxid de carboni en oxigen.

Seguint aquest model tan interessant i revolucionari es va realitzar l'experiment de Miller i Urey [127,128,129], que representa l'inici de l'abiogènesi experimental, i fou la primera comprovació de que es poden formar espontàniament molècules orgàniques a partir de substàncies inorgàniques simples, en les condicions ambientals adequades. Aquest experiment va ser dut a terme per primer cop el 1952 per Stanley Miller i Harold Clayton Urey en la Universitat de Chicago i va ser clau per recolzar la teoria del brou primitiu de l'origen de la vida. Les condicions experimentals sota les que es va realitzar els assajos recordaven aquelles que es pensava que havien existit en el sistema oceà-atmosfera després que la Terra completés la seva creació a partir de la nebulosa solar primordial. La mescla de gasos era altament reductora (metà, amoníac i hidrogen) i aigua, a la que se li van aplicar descàrregues elèctriques per a simular les fonts d'energia presents en l'atmosfera a partir de rajos i descàrregues atmosfèriques. Les reaccions tenien lloc en un aparell amb varis depòsits esterilitzats de vidre comunicats mitjançant conductes també esterilitzats. Un d'ells, en forma de baló esfèric, estava ple fins la meitat amb aigua a la que se li aplicava calor per a produir evaporació. El vapor era conduït a una altra càmera esfèrica de vidre amb la mescla de gasos a una pressió màxima de 1.5 bars, en la qual un parell d'elèctrodes de tungstè generaven arc voltaics de curta durada i elevada freqüència amb un voltatge de

60.000 V. Els productes d'aquesta càmera es condensaven i es reintroduïen en el baló d'evaporació. Després de dues setmanes d'operació es van trobar que entre un 10-15% del carboni havia format compostos orgànics, un 2% d'ells aminoàcids en forma de mescla racèmica, sent el més abundant la glicina^a, amb fórmula molecular $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. També es va enregistrar la presència d'alguns sucres. Stanley Miller va continuar tota la seva vida amb aquests experiments, aconseguint èxit en els més variats supòsits de la composició de l'atmosfera primitiva de la Terra, fins i tot en els que actualment es pensa que van existir. En 2007, una revisió dels materials originals de l'experiment segellats preservats va comprovar la presència de més de vint aminoàcids diferents que Urey i Miller no van poder detectar.

Aquestes transformacions descrites van tenir lloc en el brou primitiu gràcies a multitud de processos físico-químics com ionitzacions de les substàncies presents per efectes de la radiació UV o de descàrregues elèctriques que van aportar l'energia requerida per als diferents processos. A més, entre els cations i anions generats, aquestes radiacions i descàrregues van poder generar espècies radicals, les quals són altament reactives. Les espècies radicals i birradicals, així com la presència de diferents grups funcionals en les petites molècules trobades tant a Tità com en altres cossos del sistema Solar, obren la porta de nombrosos processos, com per exemple les reaccions pericíclics o les addicions tipus Diels Alder. Aquestes reaccions estan implicades en la formació de molècules orgàniques complexes, com la síntesi de la vitamina B12 estudiada per R.B Woodward a principis dels anys 60, i formen part també de

-
- a La NASA ha confirmat la presència de compostos orgànics complexes a l'espai, fora de la Terra. Per exemple la sonda Stardust, que va volar en 2004 molt a prop de la cua del cometa Wild2, posseïa una seva malla preparada per a la captura de diferents molècules, i va detectar glicina, una substància indispensable en l'origen de la vida a la Terra. Els científics van iniciar les investigacions i van trobar que, sense cap dubte, es tractava de la vital substància ja mencionada. Aquest descobriment, juntament amb l'experiment de Milley y Urey, recolzen la teoria de que alguns ingredients de la vida es va poder formar en els estadis inicials de la Terra, o en altres planetes o satèl·lits amb un ambient similar.

l'estudi prebiòtic de l'Univers. Les reaccions pericíclics comporten un moviment dels electrons presents als reactius entre diferents centres atòmics de forma simultània, de manera que la reorganització electrònica sigui contínua i concertada^a. Les espècies implicades solen tenir enllaços π o sistemes conjugats susceptibles de ser trencats per la interacció soferta durant l'apropament dels dos grups actius.

A.4 – La química dels nitrils

Una de les motivacions per a l'estudi de l'atmosfera de Tità, és que aquest és un món extraordinàriament abundant en petits compostos orgànics, sobretot metà. Aquest gas és destruït constantment per la llum ultravioleta originant C_2H_2 i H_2 , el qual hauria d'estar distribuït equitativament a través de les diferents capes de l'atmosfera. Per altra banda, la complexa fotoquímica de l'atmosfera superior del satèl·lit també converteix l'età present en etilè (C_2H_4) i acetilè (C_2H_2), desprenent de nou H_2 . En canvi, a la superfície de Tità s'ha detectat una deficiència d'etilè que, juntament amb la desaparició d'hidrogen també detectada en baixar cap a la superfície del satèl·lit, suggereix que allà estan tenint lloc complexos processos químics que podrien consumir aquests tipus de molècules, com podrien ser alguns processos prebiòtics o biològics.

Per tant, els dos principals components de l'atmosfera de Tità, N_2 i CH_4 , estan implicats en constants reaccions d'ionització i dissociació fotoquímica que promouen diverses reaccions en fase gas [132] amb la presència de cations, anions i espècies radicals. Com a resultat d'aquests processos químics trobem diferents productes presents a l'atmosfera de Tità, en particular molècules que contenen un grup nitril i alguns hidrocarburs ja mencionats com: HCN , CNH , HC_3N , CH_3CN , $CHCCNH^+$ i C_2H_2 o C_2H_4 [141,142,143,144]. També l'etilè i

a El terme **concertat** especifica que només existeix un únic estat de transició sense intermedis. Per mantenir una reorganització electrònica contínua les reaccions pericíclics transcorren a través d'un estat de transició cíclic.

l'acetilè, combinats amb el nitrogen atmosfèric, poden formar els blocs bàsics per a l'aparició d'aminoàcids. La irradiació solar amb llum V-UV de longituds d'ona no més grans a 100 nm en la part superior de l'atmosfera de Tità, és la responsable de la dissociació i ionització de les molècules de nitrogen i del gas metà, formant aquesta mescla d'hidrocarburs i produint una boira ataronjada i espessa. Tot aquest conjunt de fenòmens obre una interessant línia d'estudi basada en la química del nitrogen. La motivació d'aquesta segona part de la tesi ha estat el descobriment de petits compostos que contenen un grup nitril en l'atmosfera de Tità [145,146], com l'àcid cianhídric (HCN), l'acetonitril (CH₃CN) o alguns dels seus derivats. En aquest medi ionitzant, aquests i altres compostos es van trobar tant en la seva forma protonada com en la seva forma neutra. En particular, un ió amb fórmula molecular C₄H₅NH⁺ es va detectar en la ionosfera de Tità durant la missió Cassini-Huygens [138] i la seva reactivitat en la vessant ió-molècula serà l'objecte d'estudi de les pàgines que segueixen.

La fórmula molecular C₄H₅N és compartida per els següents cinc isòmers constitucionals: el (E) i (Z)-2-butenenitril, el 3-butenenitril, el pirrol, el 2-ciano-1-propè i el cianur de ciclopropà [138], que en anglès prenen els noms de *crotonitrile*, *allylcyanoide*, *pyrrole*, *methacrylonitrile* i *cyclopropyl cyanide*, respectivament. La reacció que es planteja, i que ha estat tractada, tant des del punt de vista teòric com experimental, és aquella en la que cadascun d'aquests isòmers de fórmula molecular C₄H₅N reacciona amb la seva corresponent forma protonada C₄H₅NH⁺. En principi és esperable que l'adducte es formi en tots els casos tenint en compte, però, que la reactivitat en el cas del *pyrrole* es pot veure reduïda per la seva aromaticitat. A més, també és possible poder trobar alguns productes que no corresponguin a la massa de l'adducte ió-molècula, de forma que podrien ser proves d'una major reactivitat d'aquests sistemes i per tant poder contribuir en un futur en consolidar mecanismes prebiòtics per algunes de les espècies presents en Tità. Partint d'aquest punt la reacció inicial de formació d'adducte que formulem per a cadascun dels sistemes seria la següent:



on “iso” és l'abreviatura de cada isòmer, *croto*, *allyl*, *pyrr*, *metha* o *cyclo*,

segons el sistema tractat a cada cas.

Seguint el fil conductor de la química prebiòtica present a la Terra primitiva tal i com van exposar Oparin i Haldane, i Miller i Urey, un dels focus d'estudi més interessants és l'atmosfera de Tità, on es troben aquests cinc isòmers, i s'ha plantejat la possibilitat de l'evolució d'aquests petits nitrils amb la formació de molècules orgàniques més grans [147,148]. La presència de diferents grups funcionals atraients d'electrons poden donar lloc a interaccions amb altres grups funcionals fins i tot intramolecularment [149] donant lloc a reaccions de diversos tipus. En el cas dels nitrils, que contenen un triple enllaç entre un àtom de C i un de N és possible que es donin reaccions de tipus Diels Alder o reaccions pericíclics que impliquen el moviment simultani de diferents electrons.

Entre els diferents processos que poden tenir lloc per portar a aquest creixement molecular prebiòtic, en aquesta tesi s'ha donat especial rellevància a la formació d'espècies birradicals en el sistema format per molècules neutres i protonades de *cyclopropile cyanide* basant-nos en l'elevada tensió d'anell que pateix el cicle de tres carbonis.

B – FONAMENT EXPERIMENTAL:

L'objectiu de l'estudi experimental és fer reaccionar cadascun dels isòmers protonats d'aquestes espècies amb les seves respectives parelles neutres en fase gas, generant un impacte catió-molècula neutra on els cations són molècules carregades positivament en comptes d'àtoms, i estudiant la seva reactivitat.

A la Figura 45 es mostren els cinc isòmers constitucionals que comparteixen la fórmula molecular C_4H_5N presents a l'atmosfera de Tità [138], entre els quals hi podem distingir tres grups de compostos segons les seves característiques. Per una banda el *crotonitrile* i l'*allylcyanide* consten d'una cadena alifàtica de tres carbonis, amb un grup ciano en el carboni terminal i una insaturació en el primer carboni en el cas de l'*allylcyanide* o en el segon carboni per al cas del

crotonitrile. El segon grup seria el format únicament per la molècula de *pyrrole*, la qual és cíclica, contenint l'àtom de N a l'interior de l'anell i a més és l'única aromàtica dintre d'aquesta sèrie d'isòmers. El tercer grup seria el format per les molècules de *methacrylonitrile* i *cyclopropyl cyanide*, les quals tot i semblar molt diferents a primer cop d'ull mostren certes similituds: ambdues tenen un carboni central que està unit a la resta de carbonis, i l'única diferència en les seves estructures és la posició d'un dels hidrògens.

El compost $C_4H_5NH^+$ ha estat assignat com la forma protonada en l'àtom de nitrogen dels nitrils de fórmula molecular C_4H_5N mostrats a la Figura 45, que corresponen als cinc isòmers enunciats en l'apartat anterior. Els experiments on es duen a terme les reaccions plantejades per generar l'espècie (*A-iso*), que en principi hauria de ser un adducte ió-molècula, s'han realitzat en el Laboratori de Física Atòmica i Molecular de la Universitat de Trento on, a partir de les espècies neutres en dissolució, s'han generat els compostos protonats $C_4H_5NH^+$ dels cinc isòmers mencionats amb una font d'ionització química que treballa a pressió atmosfèrica i que proporciona les molècules protonades en fase no condensada.

Aquesta font es troba connectada a un aparell de Triple Quadrupol amb un analitzador de masses al final que detecta i enregistra els ions que hi arriben. L'interior de l'aparell és la cambra de reacció on, prèviament i en fase gas, s'han introduït les espècies neutres a una pressió molt baixa. De la reacció ió-molècula de cada compost s'obtiniran espectres de masses en funció de l'energia de col·lisió que aportaran informació sobre la seva reactivitat.

En aquest cas, les mesures realitzades no podran ser transformades a senyals de secció eficaç, degut a que les condicions experimentals no permeten realitzar els experiments a unes pressions tant baixes com ho permet l'aparell de RF-GIB. No obstant, les pressions són suficientment baixes com per a poder ser una bona estimació de la reactivitat generada per cada sistema, obtenint pics d'intensitat per als productes generats en cada cas, que són qualitativament proporcionals a la secció eficaç reactiva.

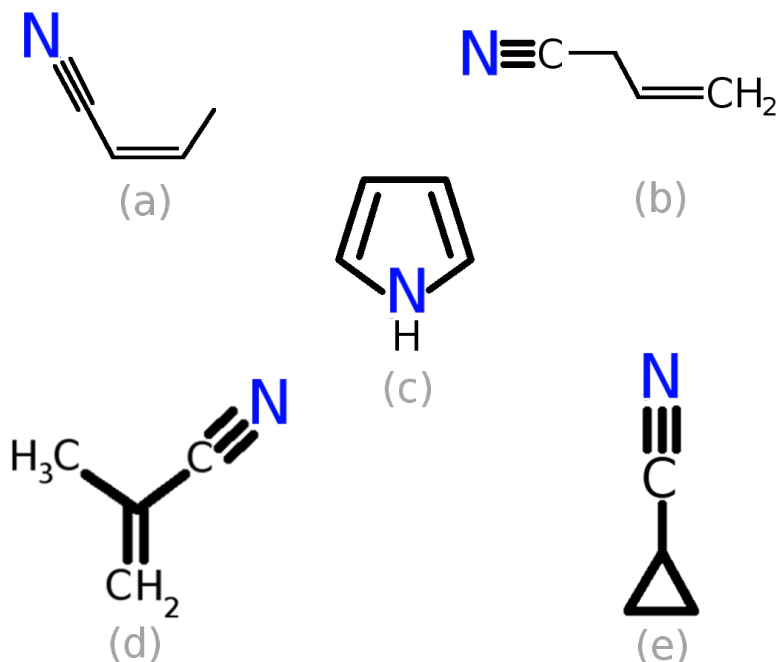


Figura 45: Estructura dels cinc isòmers amb fórmula molecular C_4H_5N detectats a l'atmosfera de Tità: (a) *crotonitrile*, (b) *allyl cyanide*, (c) *pyrrole*, (d) *methacrylonitrile*, (e) *cyclopropyl cyanide*. En el cas del *crotonitrile* en les determinacions experimentals es treballarà amb una mescla dels isòmers *cis* i *trans*.

B.1 – Diagrama i descripció de l'aparell de Triple Quadrupol

La recerca dels sistemes ió-molècula plantejats es realitza utilitzant un conjunt d'espectròmetres de massa col·locats en tàndem conformant un sol aparell, tècnica que es combina amb diferents tipus de fonts generadores d'ions que s'utilitzen per controlar la producció dels ions moleculars requerits per a les reaccions.

En el Laboratori de Física Atòmica i Molecular de la Universitat de Trento s'ha emprat un Espectròmetre de Masses de Triple Quadrupol (QqQ) per caracteritzar els productes formats en les reaccions estudiades. En la Figura 46

es mostra un diagrama esquemàtic de l'aparell, on s'observa que un QqQ és un conjunt d'espectròmetres de massa col·locats en tàndem que consisteix en dos espectròmetres de masses quadrupolars col·locats en sèrie, amb un quadrupol inserit entre els dos que no funciona com a selector de masses sinó que només hi té aplicada una radiofreqüència per actuar com a cambra de reacció per a les col·lisions entre els ions generats a la font i les molècules neutres de gas introduïdes a l'aparell. El primer quadrupol, Q1, es fa servir com a filtre de masses dels ions primaris ja que podem seleccionar la massa desitjada del reactiu catiónic generat a la font entre molts altres ions moleculars. Per tant, els ions precursors del experiments són seleccionats en el Q1 i després viatgen a través del segon quadrupol (Q2), que és la cambra de col·lisió degut a la presència del gas neutre amb el que volem fer impactar els cations generats a la font. Els adductes i altres productes resultants passen a través del quadrupol Q3, l'analitzador de masses, on són caracteritzats per un escaneig de masses. L'últim component important de l'aparell és la bomba de buit, que manté els tres quadrupols sota condicions de buit molt elevat (normalment usant un bombeig diferencial^a entre la font d'ions i el detector).

Una font d'ions de tipus APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) és la que ha estat utilitzada per generar el feix primari dels cations moleculars necessaris per dur a terme la reacció. A la Figura 47 podem veure un dibuix esquemàtic d'aquest tipus de font d'ions. Aquest mètode de ionització, típicament emprat en espectroscòpia de masses, utilitza reaccions ió-molècula en fase gas a pressió atmosfèrica per a generar els ions desitjats [150], aplicant descàrregues a través d'un elèctrode en forma d'agulla en un esprai format per gotes de dissolvent i el solut d'interès, per produir els ions primaris desitjats de la nostra reacció [151]. A la tècnica APCI el dissolvent actua com el gas reactiu d'ionització química per ionitzar la mostra i és majoritàriament emprada amb

a El **bombeig diferencial** és una tècnica on hi ha diferents etapes d'un sistema de buit entre les quals cal mantenir una gran diferència de pressió. Això podria ocórrer per exemple entre un detector que opera a unes condicions de buit ultra elevat (com un espectròmetre de masses) i la resta de la màquina que no necessita aquestes condicions (com la font d'ions APCI).

compostos polars amb un pes molecular moderat, donant generalment ions mono-carregats.

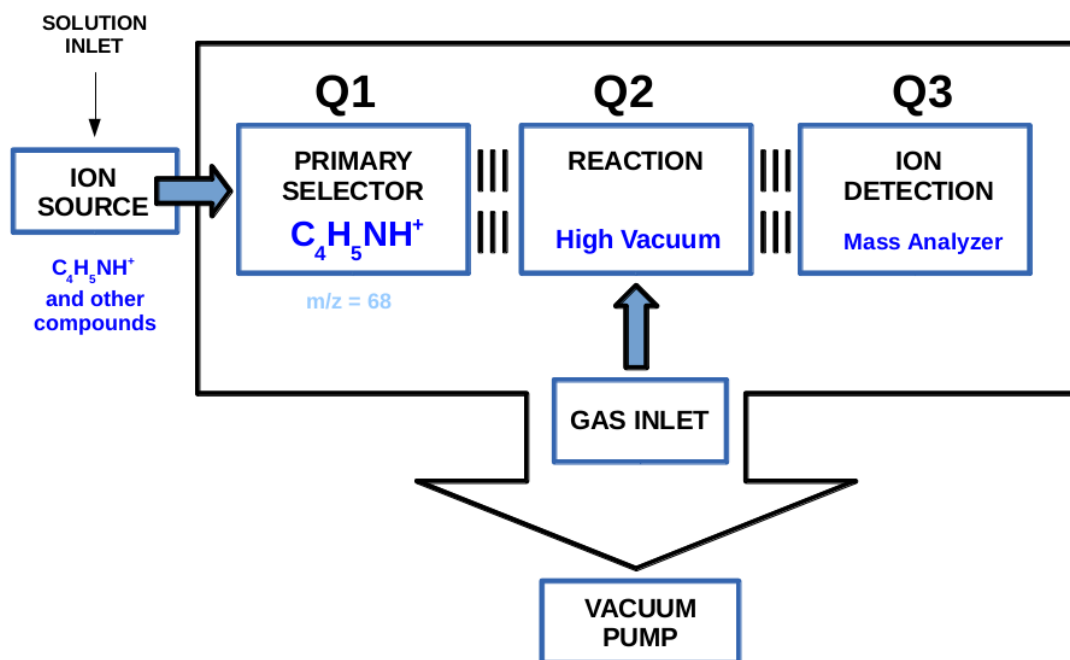


Figura 46: Diagrama esquemàtic de l'aparell de Triple Quadrupol emprat per a les determinacions experimentals

Per utilitzar la font APCI és necessari preparar una dissolució amb el reactiu que es vol ionitzar (en el nostre cas seria l'isòmer corresponent) en un dissolvent adequat, i en el nostre cas hem emprat metanol. L'anàlit en dissolució, és introduït directament, des d'una sonda i a una velocitat de flux d'entre 0.2 i 2ml/min, en un nebulitzador pneumàtic que a la vegada escalfa la mostra. Un cop al nebulitzador, l'anàlit en solució és convertit en una fina boira a través de l'ús d'un feix de nitrogen d'alta velocitat, i les gotetes formades són desplaçats pel flux de gas a través d'un tub de quars escalfat que actua com a cambra de desolvatació/vaporització [152]. La fase mòbil (metanol) i l'anàlit (un dels isòmers que volem estudiar) són llavors vaporitzats en el flux de gas

per una transferència de calor a les gotetes de polvorització dins de la cambra de desolvatació, la temperatura de la qual és controlada pel dispositiu de la font. Després la solució abandona el tub com una barreja de fase mòbil, anàlit i gas calent (120°C) [152], i són subseqüentment portades al llarg d'un elèctrode de descàrrega (agulla de descàrrega) on, per efecte corona, es produeix la ionització de l'aire circumdant al conductor degut als elevats nivells de tensió.

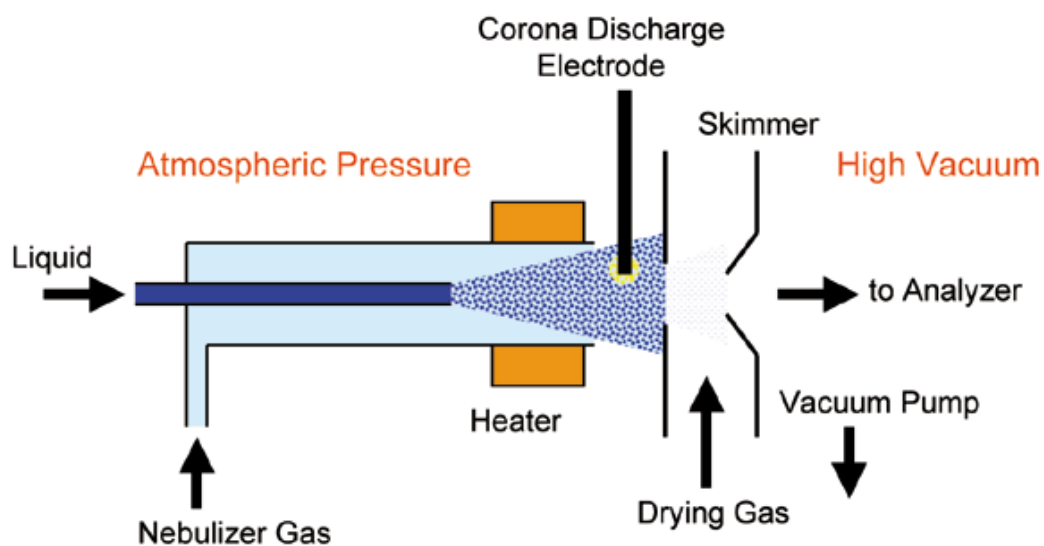


Figura 47: Diagrama esquemàtic de la font d'ions APCI on es mostren els seus components més importants

Els ions primaris són creats a prop de l'agulla de descàrrega per la pèrdua d'electrons, i a continuació, els ions produïts passen a través de la càmera de la font d'ions i entren a la regió d'interfície, on els ions necessaris per a la reacció són seleccionats pel primer quadrupol del QqQ. La relació massa càrrega seleccionada és $m/q = 68$, que correspon als ions $C_4H_5NH^+$ que, d'entre tots els ions creats a la font, són els que ens interessen per a dur a terme el procés. Un cop que aquests arriben al segon quadrupol, on prèviament hem introduït

l'espècie neutra corresponent (C_4H_5N), els ions reaccionen amb molècules objectiu formant clústers i generant altres productes de reacció que seran detectats pel tercer quadrupol (l'espectròmetre de masses) situat a l'extrem final de l'aparell d'anàlisi.

Hi ha dues formes per les quals la ionització pot dur a terme: generant ions positius o negatius. En el mode positiu, les afinitats pels protons relatives de cada ió reactiu i les molècules d'anàlit en fase gas permeten les transferències de protons cap a l'anàlit o la creació d'adductes per produir les espècies iòniques esperades [152]. En el mode negatiu, però, els ions són produïts per abstraccions de protons o també formació d'adductes.

Els processos d'ionització en l'APCI són equivalents als processos que tenen lloc en la CI (*Chemical Ionization*) però en el nostre cas tots ells tenen lloc a pressió atmosfèrica. En el mode d'ionització positiva, tant la transferència de protó com l'adducció al gas reactiu poden tenir lloc per produir els ions de cadascuna de les espècies, depenent de l'afinitat pels protons dels ions reactius i de les molècules de l'anàlit en fase gas. Els electrons necessaris per a la ionització primària no són produïts pel filament calent, ja que un filament calent no pot ser utilitzat sota condicions de pressió atmosfèric. En lloc d'això la ionització s'ha de dur a terme utilitzant o bé la corona de descàrrega (com és el nostre cas) o emissors de partícules β , que són dues fonts d'electrons capaces de manejar la presència de gasos corrosius o oxidants [152].

En molts casos, la fase mòbil evaporada actua com a gas ionitzant, i els ions reactius són formats gràcies a l'efecte de la corona de descàrrega en la mescla nebulitzada del dissolvent i el gas. Generalment, els ions primaris formats per la corona de descàrrega són ions com ara un àtom de nitrogen carregat positivament o un oxigen radical que després poden formar ions de gas reactiu secundaris a través de col·lisions amb molècules de dissolvent vaporitzat [153] formant ions de dissolvent que reaccionen amb molècules d'anàlit formant clústers. La ionització de l'anàlit és molt eficient si aquest té lloc a pressió atmosfèrica, el que significa que té una freqüència de col·lisió elevada. Addicionalment, l'APCI redueix considerablement la descomposició tèrmica de l'anàlit ja que tant la desolvatació com la vaporització de les gotes en els estadis

inicials de la ionització són ràpides [152]. Aquesta combinació de factors sol resultar normalment en la producció d'ions d'espècies moleculars amb menor nombre de fragmentacions que alguns altres mètodes d'ionització, fent d'aquest un mètode d'ionització suau [152].

L'aparell de Triple Quadrupol QqQ emprat està connectat a tres bombes que generen buit al seu interior i que permeten mantenir la pressió en valor relativament molt baixos. La pressió mesurada és la pressió dins de l'aparell però fora del quadrupol que actua com a cambra de reacció, i sabem que la pressió a l'interior de la cel·la reactiva és entre 10 i 100 vegades més gran que la pressió mesurada. Un sistema de lents electrostàtiques és usat generalment per enfocar i focalitzar els ions produïts en la font i els productes iònics de la reacció, guiant-los a través de l'aparell cap al detector, on són recollits i comptabilitzats. Si tracem el recompte del detector en funció de la relació m/z , generarem un espectre de masses de la mostra que ens proporcionarà informació sobre les quantitats relatives de cada m/z existents dins de la mostra. Tenim una font de ions on han estat generats els isòmers protonats i altres compostos, per ionització amb una agulla de descàrregues. Amb el primer quadrupol seleccionem els ions amb $m/q = 68$ (que és la relació massa/càrrega dels ions $C_4H_5NH^+$), i aquests reaccionen amb les molècules neutres en el segon quadrupol, formant productes de reacció que volen al llarg del tercer quadrupol per a ser analitzats gràcies a la detecció de les seves masses.

B.2 – Obtenció i tractament de dades experimentals

En els experiments anteriorment descrits, la pressió mesurada fora del segon quadrupol té valors de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6} mbar, fet que indica que dintre de la cambra de reacció la pressió és de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} mbar. Aquests valors de pressió no són suficientment baixos com per poder assegurar estar realitzant les reaccions en condicions de col·lisió única, de manera que les intensitats enregistrades en la mesura podrien estar una mica alterades per efectes de segones col·lisions amb les molècules presents. No obstant, tot i no poder

extreure valors de secció eficaç, les mesures ens donen una gran aproximació i una idea qualitativa de les intensitats relatives dels productes de cada reacció.

C – ESTUDI COMPUTACIONAL:

Una comprensió completa de les dades experimentals i de la reactivitat dels nostres sistemes requereix un coneixement detallat i profund de la topologia i el comportament de la superfície d'energia potencial que modela el procés dut a terme al laboratori. Així, les dades experimentals obtingudes de la manera explicada a l'anterior apartat **B** són complementades amb un estudi teòric-computacional del cadascun dels sistemes tractats basats en càlculs *ab-initio* d'estructura electrònica amb l'objectiu de trobar els perfils energètics o camins de reacció, que expliquin els processos detectats. En ocasions la vessant computacional pot aportar informació que al laboratori és difícil obtenir o bé directament és impossible d'aconseguir.

Donades les característiques dels reactius emprats aquí, podem considerar inicialment que aquests tenen una configuració de capa tancada tant en el cas dels reactius neutres (C_4H_5N) com protonats ($C_4H_5NH^+$). A més, degut a que no hi ha fonts energètiques d'excitació s'espera que les reaccions tinguin lloc en una sola superfície d'energia potencial sent per tant processos adiabàtics. Donades aquestes consideracions, s'ha estudiat la SEP corresponent al singlet de l'estat fonamental de les supermolècules o adductes de col·lisió formats a les reaccions entre els isòmers neutres de la Figura 45 i les seves respectives formes protonades. Per tant, els càlculs *ab initio* de l'estructura electrònica dels reactius s'han realitzat amb el mètode Hartree-Fock (HF), i una correcció posterior per a l'energia de correlació amb el mètode de Pertorbacions de Møller-Plesset de segon ordre (MP2), descrit en l'apartat C.2 del segon capítol, i caracteritzant així aquests punts estacionaris de la Superfície d'Energia Potencial (SEP). La base emprada, igual que ens els sistemes exposats a la primera part, ha estat la base de Pople 6-31g(d,p) incloent funcions de polarització *p* per a cada àtom d'hidrogen i funcions de polarització *d* per a cada àtom pesat. Per a tots els sistemes s'ha optimitzat la geometria de

l'adducte generat en la reacció (*A-iso*), de fórmula molecular $[C_8H_{10}N_2H]^+$, també amb el mètode i la base enunciats. Tots els càlculs s'han realitzat emprant el paquet per a càlculs d'estructura electrònica GAMESS, amb la versió d'1 de Maig de 2013 [154].

A més, en el cas del *cyclopropyl cyanide* s'ha realitzat un estudi més ampli de la SEP, comprovant el paper d'algunes espècies birradicals que poden tenir certa implicació i importància en els processos on estigui implicat aquest reactiu i que donen lloc a reaccions pericíclics, formant nous productes de la reacció diferents al propi adducte. En aquest cas, els càlculs *ab initio* per a les optimitzacions de reactius i productes de capa tancada s'ha fet amb MP2 i la base 6-31g(d,p), mentre que per a les estructures dels estats de transició que impliquen configuracions de capes obertes els càlculs s'han realitzat amb la variant no restringida del mètode Hartree-Fock (en anglès UHF, *Unrestricted Hartree-Fock*) per posteriorment realitzar un càlcul d'estructura electrònica de tipus multiconfiguracional (MCSCF) amb el mètode CASSCF per localitzar i caracteritzar els estats de transició que impliquen aquestes estructures birradicals. Tot i que el mètode CASSCF és un mètode multiconfiguracional que ens permet treballar amb sistemes de capa oberta i sense la contaminació d'espín que sorgeix en l'UHF, la seva limitació roman en què, degut a no ser un mètode pertorbatiu, només inclou una part de la correlació electrònica, l'anomenada correlació estàtica o forta, desestimant la correlació dinàmica que sí es tinguda en compte en altres mètodes pertorbatius més exactes com és per exemple l'MP2. Per corregir aquesta mancança s'han realitzat, a més, uns càlculs puntuals multirreferencials de tipus MRMP en els punts estacionaris optimitzats amb CASSCF, els quals sí inclouen correlació dinàmica [155] i ens proporcionen energies comparables amb les obtingudes pel mètode MP2 en els mínims de capa tancada. Per connectar els diferents punts estacionaris de la SEP i definir una coordenada de reacció s'ha utilitzat el procediment de la coordenada intrínseca de reacció, IRC descrit a l'apartat C.2 del capítol II, que permet demostrar quins mínims i estats de transició estan connectats i pertanyen al mateix camí de reacció. Totes aquestes metodologies seran explicades a l'apartat C.1 del present capítol.

C.1 – Metodologia del càlculs *ab initio*

A l'apartat C.2 del segon capítol es troben descrites algunes de les metodologies *ab initio* emprades en el càlculs computacionals d'aquesta segona part de la tesi. A continuació es descriuen altres mètodes també emprats per a realitzar els càlculs d'estructura electrònica, en concret en els casos on existeix presència de radicals i configuracions de capa oberta.

Teoria «Unrestricted» de Hartree-Fock

La Teoria de Hartree-Fock no Restringida, o en anglès *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF), és la més utilitzada en els casos on s'ha de treballar amb sistemes que presenten electrons desaparellats, el que es tradueix en orbitals moleculars únicament ocupats per un electró en comptes de dos. A més, en sistemes de capes obertes, això es tradueix en un nombre d'electrons amb espín α diferent al nombre d'electrons amb espín β .

Mentre en el *Restricted Hartree-Fock* (RHF) s'empra un sol orbital molecular dos cops (una vegada multiplicat per la funció d'espín α i una altra per la funció d'espín β), l'UHF fa servir orbitals moleculars diferents per als electrons α i β : diferents orbitals per a diferents espins. Els orbitals α i β tenen, doncs, diferent part espacial i diferent part d'espín, sent orbitals diferents, i són tractats de manera individual en la construcció dels orbitals moleculars.

Aquesta descripció dels orbitals condueix a les dues matrius de densitat reduïda següents:

$$\mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_b^{N_{\alpha}} C_{b\lambda}^{\alpha} * C_{b\sigma}^{\alpha} \quad (3.1a)$$

$$\mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\beta} = \sum_b^{N_{\beta}} C_{b\lambda}^{\beta} * C_{b\sigma}^{\beta} \quad (3.1a)$$

i la matriu de densitat electrònica total:

$$\mathbf{P}^T = \mathbf{P}^\sigma + \mathbf{P}^\beta \quad (3.2)$$

que són necessàries per construir els operador de Fock per als orbitals α i β :

$$\mathbf{F}^\alpha(r_1) = \hat{h}(r_1) + \hat{J}^\alpha(r_1) + \hat{J}^\beta(r_1) - \hat{K}^\alpha(r_1) \quad (3.3a)$$

$$\mathbf{F}^\beta(r_1) = \hat{h}(r_1) + \hat{J}^\beta(r_1) + \hat{J}^\alpha(r_1) - \hat{K}^\beta(r_1) \quad (3.3b)$$

El desenvolupament matemàtic resultant d'aquest mètode és el següent parell d'equacions de Roothan acoblades, conegudes amb el nom d'*Equacions de Pople-Nesbet-Berthier*:

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\varepsilon}^\alpha \quad (3.4a)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \boldsymbol{\varepsilon}^\beta \quad (3.4b)$$

on \mathbf{F}^α i \mathbf{F}^β són les matrius de Fock per als orbitals α i β , \mathbf{C}^α i \mathbf{C}^β són les matrius dels coeficients per als orbitals α i β , \mathbf{S} és la matriu de solapaments de les funcions de base i $\boldsymbol{\varepsilon}^\alpha$ i $\boldsymbol{\varepsilon}^\beta$ són les matrius diagonals de les energies orbitàliques per als orbitals α i β .

Aquest parell d'equacions estan acoblades degut a que els elements de la matriu de Fock d'un espín conté coeficients d'ambdós espins ja que cada orbital ha de ser optimitzat per al camp mitjà de tots els altres electrons, siguin α o β . El resultat final és un conjunt d'orbitals moleculars amb les seves energies per als electrons amb espín α , i un altre conjunt d'orbitals moleculars amb les seves corresponents energies per als electrons amb espín β .

L'UHF, tot i permetre un tractament molt més ampli que el HF de capes tancades, presenta la contrarietat de que té sempre contaminació d'espín d'estats amb espín superior degut a que és un mètode monoconfiguracional que només

té en compte un sol determinant de Slater per a construir la funció d'ona Ψ . L'inconvenient rau en què un sol determinant de Slater d'orbitals diferents amb diferents espins no és una funció pròpia satisfactòria de l'operador d'espín total \widehat{S}^2 , i l'estat fonamental està contaminat per estats excitats de diferent multiplicitat. L'estat fonamental per a un sistema amb dos electrons desaparellats és un singlet, on el valor esperat de \widehat{S}^2 , deuria ser $\langle S^2 \rangle = m(m+1) = 0(0+1) = 1$, i a la pràctica podem obtenir valors esperats de \widehat{S}^2 majors que 1 si l'estat singlet està contaminat per un estat triplet.

Per tant, amb UHF, per a una configuració de capa oberta que tingui un nombre concret d'electrons desaparellats, existeixen diferents multiplicitats possibles (singlet-triplet-quintuplet o doblet-quartet-sextet), de manera que sempre obtindrem un resultat de la Ψ amb contribució de múltiples estats. Per solucionar aquest problema van sorgir els mètodes multiconfiguracionals MCSCF, que construeixen la funció d'ona emprant més d'un determinant de Slater o més d'una configuració, però mantenint una sola i única multiplicitat per al sistema. Un dels mètodes multiconfiguracionals MCSCF més utilitzats és el CASSCF que trobem descrit al següent apartat.

Però la utilitat de l'UHF no acaba aquí. El CASSCF fa servir un procediment en el qual es crea un «espai actiu» que està format pels orbitals que contribueixen en la construcció de les diferents configuracions. Per definir correctament aquest espai actiu hem de conèixer prèviament la geometria i els orbitals moleculars del sistema, per escollir adequadament quins d'ells inclourem en l'espai actiu que defineixi millor el procés estudiat. És aquí on l'UHF ens pot ser de gran utilitat a l'hora d'estudiar els orbitals moleculars de partida i definir apropiadament l'espai actiu. Fent servir la representació dels orbitals naturals (*Pulay's UHF Natural Orbitals*, o UHFNOS) [156,157] podem muntar el sistema CASSCF [158] a partir del qual realitzarem les posteriors optimitzacions.

Mètodes Multiconfiguracionals. CASSCF

El mètode MCSCF o *Multi-Configurational Self-Consistent Field*, és un mètode emprat en química quàntica per generar correcta i adequadament estats de referència per a molècules en els casos on el Hartree-Fock i el DFT no són adequats, com estats fonamentals quasi-degenerats amb estats excitats molt propers o en situacions de trencament i formació d'enllaços. El MCSCF fa servir una combinació lineal de funcions de configuració d'estats (CSF) o determinants de Slater per aproximar la funció d'ona electrònica exacta d'un àtom o molècula. En un càlcul d'aquest tipus el conjunt de coeficients dels CSFs, els determinants, i els de les funcions de base en els orbitals moleculars es van variant per obtenir la funció d'ona electrònica total amb la menor energia possible. Aquest mètode es pot considerar una combinació entre el mètode d'Interacció de Configuracions (CI), on els orbitals moleculars no varien però si ho fa l'expansió de la funció d'ona total, i el Hartree-Fock, on hi ha només un determinant però els orbitals moleculars sí varien durant l'optimització.

Un enfocament MCSCF particularment important és el mètode denominat *Complete Active Space - Self Consistent Field* (CASSCF) [159,160,161], en el qual la combinació lineal dels CSFs inclou totes les configuracions que sorgeixen d'un nombre particular d'electrons movent-se en un nombre particular d'orbitals^a. Per exemple es podria definir un CASSCF (11,8) per a la molècula d'NO, on els 11 electrons de valència es distribueixen entre totes les configuracions que es poden construir a partir de 8 orbitals moleculars

La descripció CASSCF consisteix en un càlcul variacional complet d'alguns electrons en alguns orbitals en el camp mitjà de la resta d'electrons en la resta d'orbitals. Rigorosament, es defineix l'espai actiu com l'espai generat per n electrons i m orbitals, restringit per simetria i per multiplicitat d'espín. En aquest tractament existeixen tres tipus d'orbitals: els orbitals inactius, els

a El mètode també es coneix com espai de reacció complet optimitzat (FORSCMMSCF).

orbitals actius i els orbitals virtuals. Els primers es consideren sempre doblement ocupats, mentre que els virtuals estaran sempre buits. La clau està en escollir apropiadament els orbitals actius, amb els quals es construirà el corresponent espai actiu, que és un espai de determinants que descriu i inclou el nombre d'electrons i orbitals que participen amb una major importància en el fenomen d'interès (per exemple, els electrons i orbitals del núvol pi en un estudi d'aromaticitat), i l'ocupació mitjana dels quals serà fraccionària entre 0 i 2. Dintre de l'espai actiu diferenciem els orbitals ocupats i els no ocupats, sent ambdós els orbitals per on es mouran els electrons de l'espai actiu.

En el procediment CASSCF la funció d'ona Ψ s'expressa com a combinació lineal de CSFs tal i com descriu l'equació 3.5:

$$\Psi^{(n)} = \sum_a C_a^{(n)} |\Psi_a\rangle \quad (3.5)$$

on Ψ_a són les CSFs o determinants de Slater descrits com:

$$|\Psi_a\rangle = |\chi_1^a \chi_2^a \dots \chi_a^a \chi_b^a \dots \chi_{N-1}^a \chi_N^a\rangle \quad (3.6)$$

Aquestes funcions Ψ_a de configuració d'estat tindran un pes diferent en la funció d'ona total $\Psi^{(n)}$, però totes correspondran a un singlet per a que aquesta sigui funció pròpia de l'operador \widehat{S}^2 amb una sola multiplicitat, de manera que l'espín es manté constant. Durant el procediment, tant els coeficients C_a de l'equació 3.5 com els orbitals ortonormals χ_i que conformen cada determinant de Slater són optimitzats.

Segons la teoria LCAO els orbitals moleculars χ_i s'expressen com a combinació lineal d'orbitals atòmics:

$$\chi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} |\Phi_{\mu}\rangle \quad (3.7)$$

sent $\{\Phi_{\mu}\}$ el conjunt d'orbitals atòmics que conformen la base i $C_{\mu i}$ els coeficients de l'expansió. El criteri per escollir els millors orbitals moleculars

és la minimització de l'energia total del sistema, considerant que aquesta està subjecta a les restriccions d'ortonormalitat dels orbitals χ_i , i que $\sum_a (C_a)^2 = 1$, i així es determinen els òptims coeficients C_a de l'expansió i la forma òptima dels orbitals χ_i (optimitzant el conjunt de $C_{\mu i}$, sent $i = a$).

Per aquest motiu les equacions MCSCF són més complexes que les obtingudes per a les solucions SCF del model Hartree-Fock, i per tant és un mètode computacionalment més car. La solució de les equacions de Fock se solen resoldre de manera iterativa, utilitzant un procediment de minimització de Newton-Raphson, on l'energia s'expandeix en sèrie de Taylor respecte als paràmetres variacionals, i les equacions es resolen iterativament.

Cada iteració del MCSCF consisteix en les passes següents:

1. Transformació de les integrals en la base dels orbitals atòmics a la base d'orbitals moleculars.
2. Generació de la matriu del Hamiltonià i optimització dels coeficients C_a (diagonalització de \hat{H}).
3. Generació de les matrius de densitat de primer i segon ordre.
4. Millora dels orbitals moleculars (formació del gradient i del hessià dels orbitals i resolució de les equacions de Newton-Raphson).

La formulació MCSCF permet obtenir solucions tant de l'estat fonamental com d'estats excitats. El procediment es realitza incloent el nombre adequat de configuracions electròniques, amb el propòsit de descriure bé un estat electrònic que és inherentment multiconfiguracional (com un singlet de capa oberta, per exemple) o la dissociació homolítica d'un enllaç. El nombre sorgeix perquè usualment les configuracions electròniques a incloure es seleccionen mitjançant una anàlisi d'enllaç-valència de les distribucions electròniques.

Generalment hi ha dues maneres d'expandir la funció d'ona total Ψ :

- Expandir-la en termes de les CSFs (la forma més comú de fer-ho és aplicant el mètode GUGA, *Graphical Unitary Group Approach*, desenvolupat

per Moshinsky el 1968 [162] i millorat més tard per Isaiah Shavitt [163,164])

- Expandir-la directament en termes dels determinants (generalment és un mètode més ràpid, però no és tan robust i generalment es prefereix treballar amb GUGA)

El mètode CASSCF és variacional i no pertorbatiu, i per tant només inclou una fracció de l'energia de correlació electrònica, que sol denominar-se estàtica o forta, però no inclou la resta de correlació a la qual se la denomina dinàmica. L'avantatge del CASSCF en front al SCF simple és que la descripció de la funció d'ona de referència ha millorat en incloure més d'una configuració electrònica, el que és clau en un gran nombre de casos, com situacions degenerades en energia, dissociacions, estats excitats, o capes obertes. En qualsevol cas cap dels dos mètodes han de ser considerats quantitius a l'hora de calcular diferències d'energia. Emprant la funció d'ona calculada com a referència, ja sigui amb HF o CASSCF, un altre mètode que inclogui la major part de la correlació electrònica, no considerada encara, s'haurà d'aplicar per obtenir valors d'energia quantitius. Alguns d'aquests mètodes que inclouen la correlació dinàmica, són el d'Interacció de Configuracions (CI), Coupled-Cluster (CC), o Teoria de Pertorbacions (PT).

El principal inconvenient dels càlculs multiconfiguracionals és que l'elecció de l'espai actiu té una importància crucial, i depèn tant de la molècula sobre la qual s'està treballant com del fenomen que s'estigui estudiant. Si se sap escollir la descripció correcta per als orbitals, molts dels aspectes químics i físics importants d'un sistema donat estaran representats per funció d'ona que consisteix en uns pocs termes.

A la present tesi s'ha aplicat un càlcul MCSCF de tipus CASSCF per construir la funció d'ona multiconfiguracional, amb un nombre total de 39 orbitals, sent 33 els doblement ocupats i 6 els de l'espai actiu (3 doblement ocupats i 3 de valència). Com que el nombre d'electrons implicats en el procés han estat 6, el es tracta d'un càlcul CAS(6,6) en el qual l'expansió de la funció d'ona total es realitza amb el mètode GUGA [162,163,164].

Càlcul Multirreferencial

En la química quàntica, un càlcul multirreferencial consisteix en una expansió de la interacció de configuracions dels estats propis del hamiltonià molecular electrònic en un conjunt de determinants de Slater, que corresponen no només a les excitacions de la configuració electrònica de l'estat fonamental, sinó també a la d'alguns estats excitats.

Els determinants de Slater des dels quals es realitzen les excitacions s'anomenen determinants de referència. Els determinants dels estats excitats són llavors escollits ja sigui d'acord amb alguna pertorbació teòrica o, simplement, truncant excitacions d'aquestes referències per simples, dobles, triples... excitacions que s'anomenen MRCIS, MRCISD...etc. Per a l'estat fonamental, la utilització de més d'una configuració de referència (com en el cas del CASSCF) significa una millor correlació i així una energia més baixa.

En el nostre cas el càlcul multirreferencial s'ha realitzat posteriorment al tractament CAS(6,6), de tipus pertorbatiu (MRMP) escollint l'opció de Gamess MPLEVL=2, per triar un nivell de la teoria de pertorbacions Moller-Plesset igual a 2, que és la que cal emprar per obtenir la correlació dinàmica a nivell MP2 [165,166].

La *keyword* MRMP ens permet especificar quin programa de teoria de pertorbacions multirreferencial de segon ordre és executat, que no s'ha de confondre mai amb un càlcul del tipus CASPT2 ja que correspon a un conjunt d'equacions diferent. Quan la funció d'ona de referència és CASSCF, l'energia de la pertorbació s'anomena MRMP quan és aplicada a un sol estat, i MCQDPT quan és aplicada a més d'un estat. En el nostre cas el mètode escollit ha estat el MCQDPT el qual pot realitzar, a més, càlculs MRPT d'espín-òrbita i trobar el pes del l'estat MCQDPT d'ordre zero.

D – RESULTATS:

Excepte en el cas de *pyrrole*, que degut a la seva aromaticitat no ha presentat cap tipus de reactivitat, tots els isòmers protonats reaccionen amb les seves formes neutres que donen la formació dels corresponents adductes detectats a una relació massa/càrrega (m/q) de 135. Els adductes són agregats iònics entre la molècula catiònica protonada i el respectiu isòmer neutre que s'uneixen a través d'un enllaç de pont d'hidrogen situat entre els àtoms de N dels grups cianur de les dues molècules. Després de la formació de l'adducte, hi ha moltes possibilitats d'evolució de cada sistema en funció de les seves característiques i geometria; en alguns casos, a part de la senyal de detecció de l'adducte, hi ha altres senyals pertanyents a productes de reacció amb un pes molecular diferent de 135 i que per tant s'atribueixen a espècies diferents al propi adducte ió-molècula, i en altres casos l'únic senyal mesurat ha estat el que es correspon a l'agregat format per interacció de l'ió amb la molècula neutra. Per tant aquests resultats experimentals, recolzats per estudis teòrics i computacionals, poden contribuir a explicar l'existència d'altres molècules que contenen àtoms de N presents a l'atmosfera de Tità, així com obrir noves vies reactives per les quals petites molècules orgàniques podrien donar lloc a un creixement molecular interessant des del punt de vista prebiòtic.

El resultat es divideix en dos blocs: el primer tracta de la formació dels adductes ió-molècula per a cadascun dels sistemes plantejats, i el segon bloc es centra en estudiar més àmpliament des del punt de vista computacional el sistema del *cyclopropyle cyanide*, amb resultats molt interessants que inclouen la participació d'espècies birradicals en una reacció pericíclica.

D.1 – Agregats iònics

A les reaccions ió-molècula plantejades, on l'ió emprat és un catió molecular, s'esperen trobar els adductes resultants de la unió entre aquest i la corresponent molècula neutra degut a la interacció entre la part deficitària en electrons del catió i la part més electronegativa de la molècula, que en aquests casos serà

l'àtom de N degut al seu parell d'electrons no enllaçants. Aquest comportament ja s'ha observat en altres sistemes similars descrits a la literatura com [111] en els quals s'ha detectat la formació d'un dímer on les dues molècules s'uneixen a través del protó. L'estabilització de l'agregat format gràcies a les interaccions ió-dipol de llarg abast ens permetran observar la formació d'aquest adducte i la seva possible posterior evolució.

Les masses dels reactius implicats són de 67 a.m.u. per als isòmers neutres C_4H_5N , mentre que per als protonats serà de 68 a.m.u. Els reactius protonats $C_4H_5NH^+$ que viatgen a través dels diferents quadrupols de l'aparell experimental conformen el feix d'ions primari i seran detectats juntament amb els productes de la reacció a mesura que el feix arribi al detector, amb una relació m/z de 68 ja que es tracta de monocacions. Amb aquestes dades, la massa dels adductes formats per la unió dels dos reactius haurà de tenir una massa, en a.m.u., i una relació m/z de 135.

Abans de l'enregistrament dels espectres de masses per a cada sistema, es va fer un escombrat de masses a diferents energies i amb diferents paràmetres d'ajust en els col·limadors per tal d'amplificar el senyal el més possible, en els quals es va observar que no es produïen productes per sobre de 135 m/z , mentre que en alguns dels sistemes a més del senyal a 135 es van detectar altres senyals no esperats que indiquen una major reactivitat per als sistemes.

Resultats Experimentals

A continuació es presenten els resultats dels següents cinc sistemes anàlegs:



etiquetats com (A-croto), (A-allyl), (A-pyrr), (A-metha), (A-cyclo).

Els resultats experimentals dels espectres de masses enregistrats de la manera exposada a l'apartat **B** d'aquest capítol, per als cinc sistemes corresponents a la

formació dels cinc adductes de fórmula molecular $[C_8H_{10}N_2H]^+$, es mostren a la Figura 48, on els senyals enregistrats corresponen a la detecció dels productes de les reaccions (*A-croto*), (*A-allyl*), (*A-metha*) i (*A-cyclo*) a una energia del CM de 2eV.

Com es pot observar a la Figura 48, per a les reaccions (*A-croto*) i (*A-allyl*) es va trobar la detecció de l'adducte de col·lisió $[C_8H_{10}N_2H]^+$ en ambdós casos, el qual té una massa de 135 a.m.u., sent clarament format amb una major proporció respecte al senyal d'intensitat d'ions primaris per al cas de l'*allylcyanide*. A més d'aquest senyal es van detectar dos senyals d'intensitat relativament elevada i no menyspreables a les masses 99 i 108 sent la primera més intensa per al cas del *crotonitrile* mentre que la segona ho és per al sistema reactiu de l'*allylcyanide*. Aquestes dues senyals corroboren que l'adducte resultant de la col·lisió ió-molècula té una reactivitat posterior a la seva formació donant, com a mínim, dos productes de reacció més que haurien de ser estudiats amb més detall per a una correcta interpretació de les reaccions. A més, cal recordar que per al reactiu *crotonitrile* es treballa amb una mescla racèmica de les espècies CIS i TRANS al 50%.

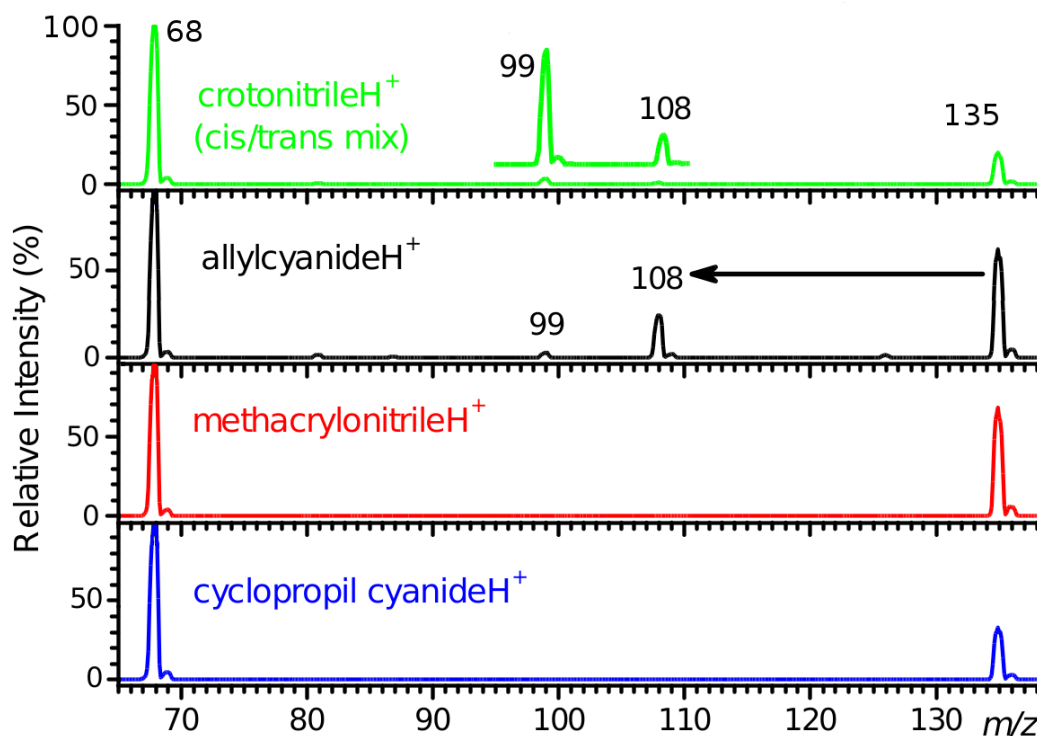


Figura 48: Intensitats relatives al catió primari $C_4H_5NH^+$ dels productes detectats en cadascuna de les reaccions on aquest reacciona amb el seu corresponent neutre C_4H_5N , per a l'isòmer.

En els sistemes (*A-metha*) i (*A-cyclo*) trobem que l'únic senyal que apareix a l'espectre de masses és la que pertany a la relació m/z 135 de l'adducte, indicant que en aquests dos casos la reactivitat mesurable per l'aparell experimental es limita a un únic producte. En la reacció on es troben presents les molècules de *methacrylonitrile* aquest senyal és més intens que per al cas del *cyclopropil cyanide* amb una relació aproximada de 2:1.

En tots els senyals enregistrats mostrats a la Figura 48 s'observa un petit senyal satèl·lit que surt a la dreta de cadascun dels senyals més intensos, però amb una intensitat molt inferior als mateixos. Aquest senyal correspon a la proporció de productes que contenen un C amb massa 13, provinent del reactiu neutre

injectat a la cambra de reacció prèviament. Els reactius protonats generats a la font d'ions APCI també poden contenir un àtom de ^{13}C però degut a que són seleccionats abans d'arribar a la cambra de reacció per el primer quadrupol selector d'ions amb una massa de 68, restringim el pas de cations que continguin un àtom de ^{13}C . El que ocorre es que quan els dos reactius entren en contacte, a més de formar un adducte poden donar lloc a una transferència de protó d'un a l'altre, donant així el petit senyal a 69 m/z .

En correspondència amb aquest procés, si es troba un reactiu neutre de massa 68 (degut a la presència de ^{13}C) amb un de massa 68, estant aquest últim protonat, poden formar un adducte ió-molècula de massa 136 en una proporció isotòpica respecte a l'adducte de massa 135, com també s'observa en les mesures experimentals.

En el cas de la reacció (*A-pyrr*) del *pyrrole* no es mostra l'espectre de masses ja que el sistema va resultar no reactiu i no es va formar cap producte per a la reacció proposada, tot i haver detectat prèviament al quadrupol analitzador de masses un senyal a 68 m/z indicant la correcta protonació del reactiu en la font generadora d'ions. Per altra banda, tampoc es va observar el corresponent senyal a 69, indicatiu de les molècules que tenen un ^{13}C , de manera que tampoc té lloc en aquest cas la transferència de protó entre les molècules protonades provinents de la font d'ions i les molècules neutres presents a la cambra de reacció.

Resultats Computacionals

La caracterització dels adductes de col·lisió s'ha realitzat mitjançant càlculs *ab initio* a nivell MP2 [165,166,167] (apartat C.2), mètode àmpliament utilitzat per a realitzar càlculs en sistemes similars, i la base emprada ha estat la 6-31g(d,p). S'ha assumit que el sistema roman en el seu estat singlet fonamental al llarg del procés i s'han optimitzat les geometries dels reactius i dels productes de les reaccions (*A-iso*) detectades experimentalment, fent un anàlisi complet de freqüències a partir dels valors de la matriu Hessiana per assegurar

que les estructures localitzades són veritables mínims sobre la SEP i per obtenir, a més, les energies de punt zero (ZPE) de cada adducte optimitzat mitjançant l'aproximació harmònica emprada en la versió de Maig de 2013 del programa Gamess [154].

A continuació es mostren els resultats de les optimitzacions de les geometries d'equilibri dels dos reactius implicats a la reacció (*A-cyclo*). Les geometries s'han optimitzat amb un càlcul *ab initio* i, després d'una anàlisi de la matriu de segones derivades de l'energia potencial, on tots els valors propis de la mateixa són positius, podem afirmar que es tracta de dos mínims sobre la SEP. A la part superior de la Figura 49 es pot observar la geometria optimitzada per a l'espècie neutra del *cyclopropile cyanide*, on s'especifiquen les distàncies més representatives de la mateixa. A la part inferior de la figura es troba la geometria d'equilibri trobada per a l'espècie protonada.

Existeixen petites diferències entre la molècula neutra i la protonada. En el *cyclopropile cyanide* protonat, els enllaços C3-C2 i C3-C1 s'han allargat mentre que l'enllaç C1-C2 està una mica més escurçat que en la molècula neutra. A més d'aquests canvis, les distàncies C-H també han crescut lleugerament quan s'afegeix el protó a la molècula.

Les diferències més significatives són els canvis en les distàncies C3-CN i C≡N, que són més curtes en la molècula protonada, mentre que els angles del cicle de 3 carbonis gairebé no varien de l'espècie neutra a la protonada. En ambdós casos l'angle *c* és el més petit de tots, mentre que els angles *a* i *b* són gairebé iguals, com es pot comprovar a la Taula 3.1. I en quant a les energies obtingudes amb els càlculs *ab initio*, podem dir que tant si es té en compte la ZPE com si no, la molècula més estable és la neutra.

En una reacció entre una molècula neutra i un ió, com és el nostre cas, la primera cosa que succeeix és la reacció sense barrera de la formació d'un adducte entre les dues molècules, a causa de les forces electrostàtiques que existeixen en l'acostament de les dues espècies.

Els adductes són conglomerats o agregats moleculars estabilitzats per forces electrostàtiques i controlats per potencials d'interacció de llarg abast, sense cap tipus de barrera energètica en el seu procés de formació, tal i com es descriu a la bibliografia [65,71,76].

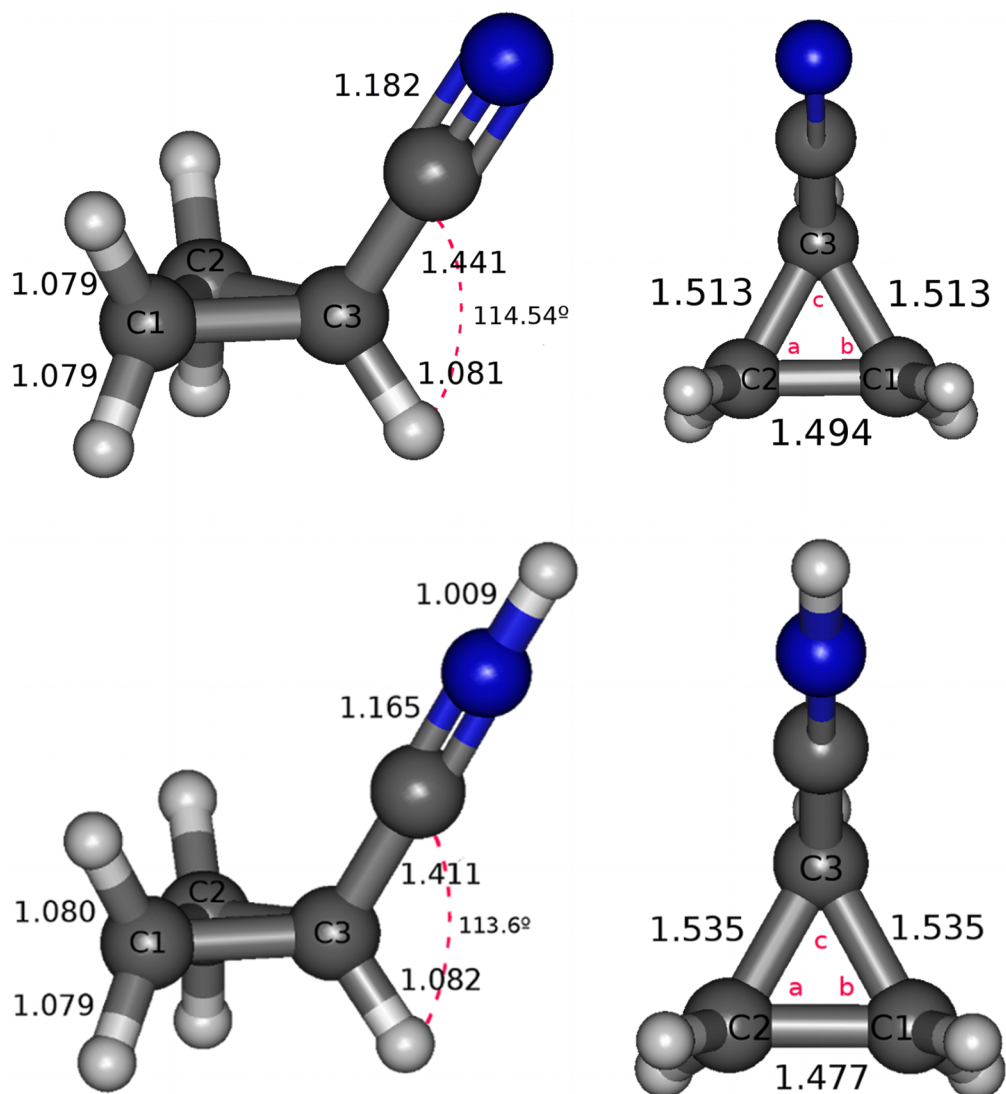


Figura 49: Geometries d'equilibri optimitzades amb MP2 i la base 6-31g(d,p) per a les espècies neutra i protonada de l'isòmer *cyclopropile cyanide*.

Angle	C ₄ H ₅ N	C ₄ H ₅ NH ⁺		C ₄ H ₅ N	C ₄ H ₅ NH ⁺
a	60.41	61.26	Energy	-209.501	-209.129
b	60.42	61.25	ZPE	0.082	0.098
c	59.17	57.49	Total E	-209.418	-209.031

Taula 3.1: Valors, en graus, dels angles *a*, *b* i *c* de la molècula de *cyclopropyl cyanide* neutra i protonada. Valors d'energies electròniques i de punt zero, en hartrees obtingudes amb el mètode MP2 i la base 6-31g(d,p).

L'estructura optimitzada de l'adducte ió-molècula resultant de la unió d'aquests dos reactius es mostra a la Figura 50, on podem veure com l'àtom d'H provinent de l'espècie protonada fa de pont entre les dues molècules orgàniques, interaccionant a la vegada amb el parell d'electrons no enllaçant present en cadascun dels àtoms de N de l'adducte ió-molècula. A la Taula QQ s'indiquen els valors d'alguns angles d'enllaç que complementen la informació aportada per la figura.

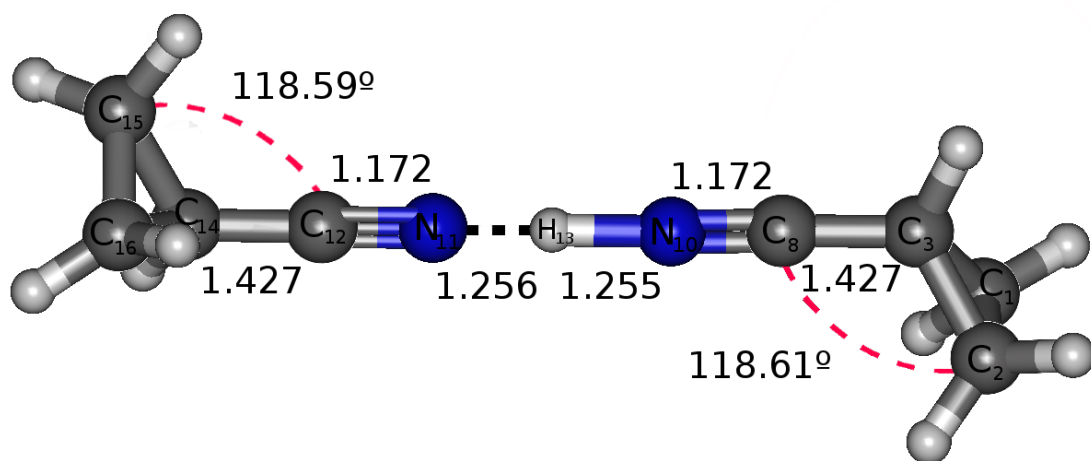


Figura 50: Geometria d'equilibri optimitzades amb MP2 i la base 6-31g(d,p) per a l'adducte ió-molècula formats entre es espècies neutra i protonada de l'isòmer *cyclopropyle cyanide*, en la reacció (A-cyclo). Estan especificades, en Å, les distàncies més rellevants de l'estructura.

Adducte (C₄H₅N)₂H⁺					
<i>Angle</i>	<i>Valor</i>	<i>Angle</i>	<i>Valor</i>	<i>Angle</i>	<i>Valor</i>
C3-C2-C1	60.84	C14-C15-C16	60.84	C14-C12-N11	179.20
C3-C1-C2	60.84	C14-C16-C15	60.84	N11-H13-N10	179.79
C1-C3-C2	58.33	C15-C14-C16	58.33	N10-C8-C3	179.23

Taula 3.2: Valors, en graus, d'alguns angles en la geometria d'equilibri de l'adducte [C₈H₁₀N₂H]⁺ format a la reacció (A-cyclo), optimitzada a nivell MP2 i labase 6-31g(d,p).

La formació de l'adducto estabilitza molt el sistema, ja que la càrrega positiva queda repartida entre els dos àtoms de N. Aquesta interacció entre els grups ciano dona una geometria lineal en la zona de l'enllaç d'hidrogen (Figura 57). S'espera que l'adducte amb aquesta geometria es formi en un percentatge bastant superior a la resta. La formació de l'adducte correspon a un procés exotèrmic, comportament consistent amb el fet que la formació d'adductes és un tipus de procés que té lloc sense cap requeriment energètic.

Comparativa i Discussió

En línies generals, s'observa que els càlculs computacionals estan en bon acord amb les mesures experimentals, complementant la visió aportada per aquestes. Com és esperable, la molècula neutra de *cyclopropile cyanide* pateix certs canvis estructurals amb la inclusió del protó, principalment en la distància C-N del triple enllaç. En la formació de l'adducte els dos grups ciano mantenen els electrons no enllaçants presents sobre l'àtom de N orientats cap a l'àtom d'H que actua com a pont, mantenint així estable la unió de les dues molècules en l'estructura de l'adducte. Un estudi més ampli de la SEP del sistema tractat pot aportar la informació necessària per conèixer millor la reactivitat del sistema.

D.2 – Creixement Molecular

A partir dels resultats experimentals mostrats anteriorment a l'apartat **D.1**, i sabent que existeixen i que es poden donar multitud de mecanismes intramoleculars [149] que permetin fer evolucionar l'adducte formant noves espècies de gran interès tant biològic com astroquímic, s'ha realitzat un estudi exhaustiu de la SEP d'alguns dels sistemes exposats per conèixer i analitzar aquests processos de creixement molecular. La formació de nous enllaços covalents a partir de la supermolècula generada per la interacció ió-molècula és interessant des d'un punt de vista prebiòtic, ja que els reactius de partida són molècules orgàniques que contenen àtoms de N en els seus respectius grups nitril. Aquests nous enllaços formats podrien portar a un mecanisme de creixement molecular donant molècules amb estructures iguals o molt similars als nucleòtids, aminoàcids o altres molècules de gran interès biològic.

En la recerca de noves vies de creixement molecular que forma part d'aquesta tesi l'estudi es limita només a l'apartat computacional, per al sistema format per molècules de *cyclopropile cyanide* neutres i protonades que interaccionen formant l'adducte de la reacció (*A-cyclo*), per al qual s'ha plantejat un camí de reacció d'evolució posterior a l'adducte resultant.

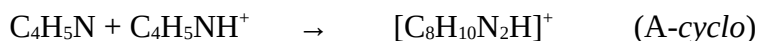
Un cop optimitzat i caracteritzat l'adducte ió-molècula per a la reacció (*A-cyclo*), el següent pas és l'exploració de les zones més rellevants de la SEP que ens puguin aportar informació sobre la reactivitat del sistema en el seu estat singlet fonamental. Com és conegut, la molècula de ciclopropà i els seus derivats tendeixen a patir una obertura del cicle de tres carbonis degut a l'elevada tensió d'anell que suporten els seus angles d'enllaç. El seu feble solapament orbital s'explica en termes dels angles d'enllaç extrems que han de prendre per tancar el cicle. Per estudiar satisfactòriament aquest efecte s'ha utilitzat la metodologia UHF amb el programa Gamess [154] i la base 6-31g(d,p).

Per caracteritzar les diferents estructures i estats de transició en els quals es troben implicades configuracions birradicals del *cyclopropyl cyanide* hem aplicat la metodologia CASSCF [168,169] la qual és molt més adequada per a

estudiar aquest tipus de sistemes amb electrons desaparellats i estructures amb radicals que no pas el mètodes MP2 o UHF. La descripció CASSCF d'aquestes estructures radicals és capaç, amb una tria adequada de l'espai actiu, de descriure l'estat fonamental de les formes obertes sense cap preconcepció pel que fa a la orientació dels electrons desaparellats. Però la major debilitat dels procediments multiconfiguracionals és la dificultat implicada en el tractament de la correlació dinàmica, però per resoldre aquest problema, un cop les geometries dels punts estacionaris són optimitzades amb CASSCF, es duu a terme un càlcul puntual multirreferencial (segons la metodologia indicada a l'apartat C.1 d'aquest capítol) per incloure la correcció de la correlació dinàmica. Per triar correctament els orbitals de l'espai actiu que hem d'incloure en el tractament CASSCF, hem utilitzat el procediment dels orbitals naturals UHF de Pulay (UHFNOS). La base emprada en tots aquests càlculs *ab initio* ha estat la 6-31g(d,p).

Resultats Computacionals

La reacció que té lloc en l'aparell experimental per al sistema format per molècules de *cyclopropile cyanide* protonades i neutrals és:



on els adductes $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{H}]^+$ s'han format per una interacció ió-dipol entre els dos reactius, i per a la qual s'ha dut a terme un enfocament computacional en el seu estat electrònic singlet fonamental.

S'assumeix que l'evolució del sistema després de la formació de l'adducte $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{H}]^+$ és adiabàtica, és a dir, que té lloc sobre una única superfície d'energia potencial. A més, l'estat electrònic d'aquest ha de ser en principi l'estat fonamental degut a les baixes energies de les col·lisions. Tenint en compte aquestes consideracions a través de càlculs *ab initio* del singlet fonamental del procés s'ha determinat el camí de reacció sobre la SEP per complementar i interpretar els resultats experimentals.

En primer lloc s'ha estudiat a nivell UHF i amb la base 6-31g(d,p) l'apertura del cicle de tres carbonis per a les molècules individuals de *cyclopropile cyanide* neutres i protonades, per tal de conèixer el comportament del sistema més enllà de la formació de l'adducte.

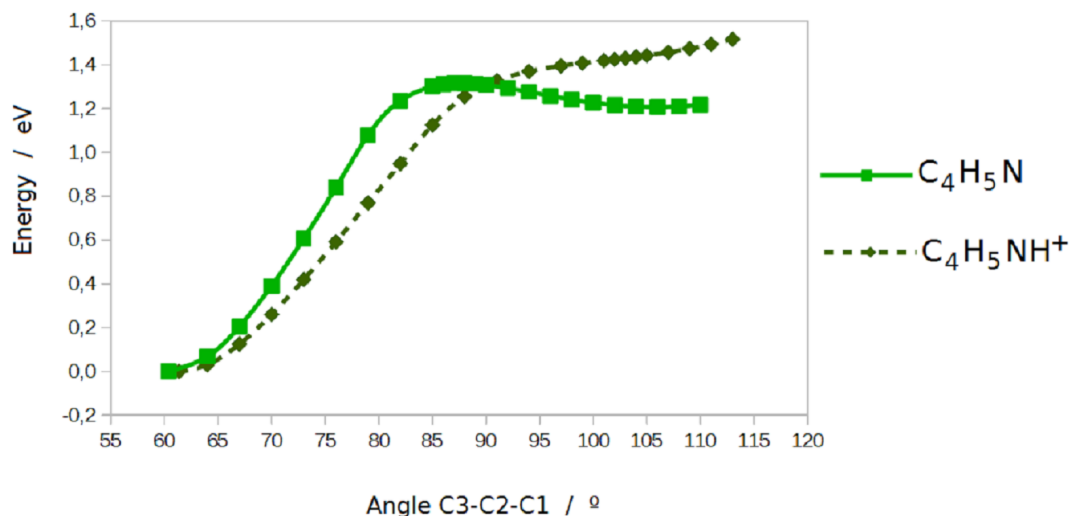


Figura 51: Dependència de l'energia electrònica en front a l'augment del'angle C3-C2-C1 per a les molècules de cyclopropile cyanide neutre (línia contínua) i protonat (línia discontinua)

En primer lloc, partint des de la geometria d'equilibri optimitzada amb el mètode MP2 i la base 6-31g(d,p), s'ha seguit una coordenada de reacció en la que l'angle d'obertura C3-C2-C1 del *cyclopropile cyanide* neutre es va augmentant. Aquesta coordenada, corresponent al trencament homolític de l'enllaç C1-C3, s'ha explorat amb el procediment UHF i la mateixa base 6-31g(d,p), congelant el valor de l'angle en cada punt de la coordenada i optimitzant la resta de variables amb un càlcul *ab initio*. El resultat ha estat un perfil energètic que presenta un màxim d'energia potencial entre dos mínims que corresponen a l'estructura de la molècula tancada i l'oberta, ambdues en l'estat singlet fonamental. El trencament homolític de l'enllaç implica la presència d'una forma birradical, amb un leectró desaparellat sobre cadascun

dels carbonis implicats en l'enllaç trencat. En segon lloc s'ha repetit el procediment anàleg per a la molècula de *cyclopropile cyanide* protonada, en el qual no s'ha trobat un perfil amb un màxim i dos mínims, sinó que l'energia ha anat augmentant de manera contínua sense l'estabilització de cap estructura amb la molècula oberta. A la Figura 51, es poden observar els dos perfils de la variació de l'energia electrònica en front a l'augment de l'angle C3-C2-C1 descrits, en la qual s'observa el diferent comportament per al cas de la molècula neutra i la protonada.

Per a una comprensió més extensa del procés d'apertura de les dues molècules, s'ha fet un estudi i una anàlisi dels orbitals naturals UHF en la frontera HOMO-LUMO de les espècies C_4H_5N i $C_4H_5NH^+$ en la seva geometria oberta. A la Figura 52 es poden observar aquests orbitals naturals, sent els de la Figura 52(a) els corresponents a la molècula neutra i els de la Figura 52(b) els corresponents a la molècula protonada. Per a les dues molècules, els orbitals naturals número 17 i 18 són els dos últims orbitals ocupats, mentre que els 19 i 20 són els dos primers virtuals. Amb el diagrama de la Figura 52 es pot analitzar la diferent forma dels orbitals naturals implicats en la ruptura homolítica de l'enllaç C1-C3 en ambdues espècies. En el cas de la molècula neutra, es pot deduir la clara implicació dels àtoms de C i N pertanyents al grup ciano, que poden participar en algunes de les formes ressonants que deslocalitzen els electrons no enllaçants de la molècula neutra oberta. En canvi, per a la molècula protonada no es distingeix aquest comportament de manera tan definida. Les ocupacions d'aquests orbitals es poden consultar a la Taula 3.3 detallada a continuació.

n.º orbital	C_4H_5N	$C_4H_5NH^+$
17	1.955	2.000
18	1.129	2.000
19	0.871	0.000
20	0..448	0.000

Taula 3.3: Ocupació dels orbitals naturals número 17, 18, 19i 20 de les estructures obertes de les espècies C_4H_5N i $C_4H_5N^+$.

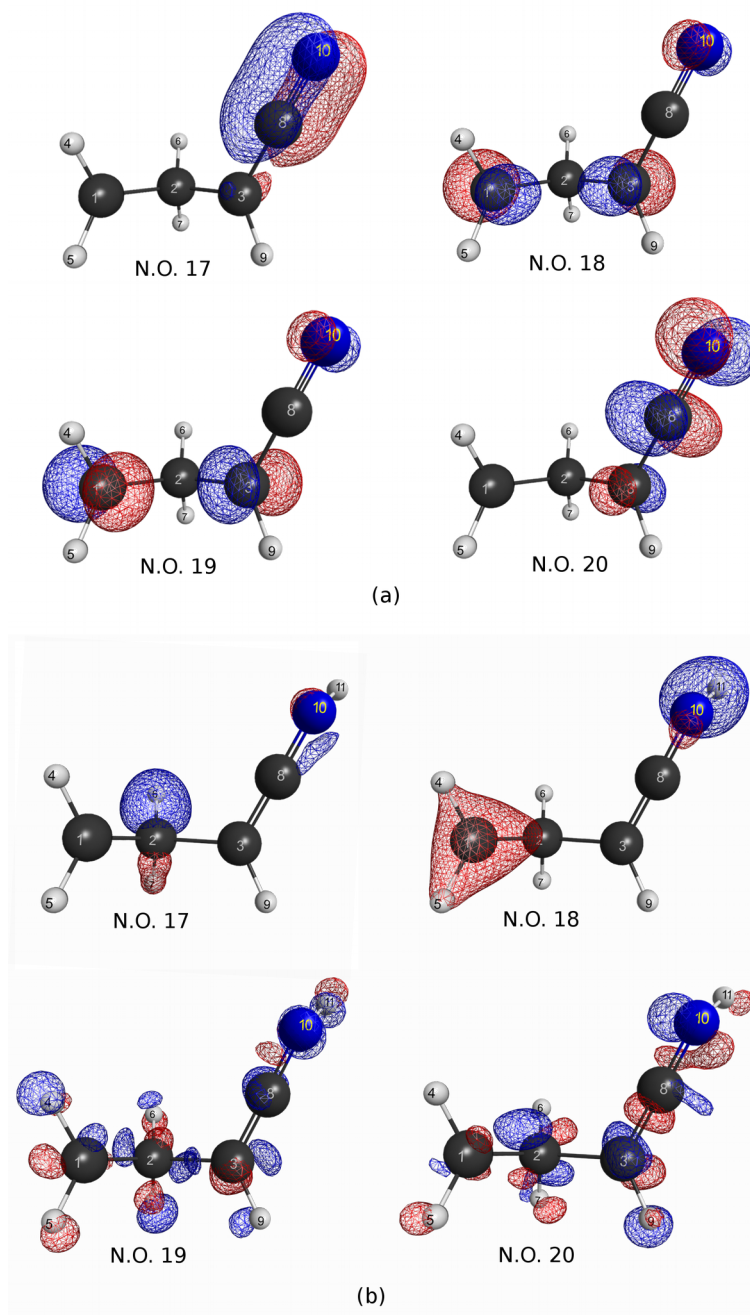


Figura 52: Diagrama dels orbitals naturals de les molècules de *cyclopropile cyanide* neutre, Figura 52(a), i protonat, Figura 52(b).

Analitzant les formes ressonants que estableixen el electrons desaparellats deslocalitzant-los per la molècula, observem que aquelles que poden participar amb una major pes són les que deslocalitzen un dels electrons en l'àtom de N del grup ciano. En el cas de la molècula neutra, la deslocalització sobre aquest àtom té lloc tal i com es mostra a la Figura 53(a), on es pot observar que l'electró desaparellat passa al N degut a una nou doble enllaç C-C. Mentre que per a la molècula protonada, Figura 53(b), aquesta deslocalització implica que l'àtom de N, a més de no complir l'octet suporti una càrrega positiva, fet que provoca que aquesta forma ressonant sigui poc rellevant en la deslocalització de l'electró per la molècula.

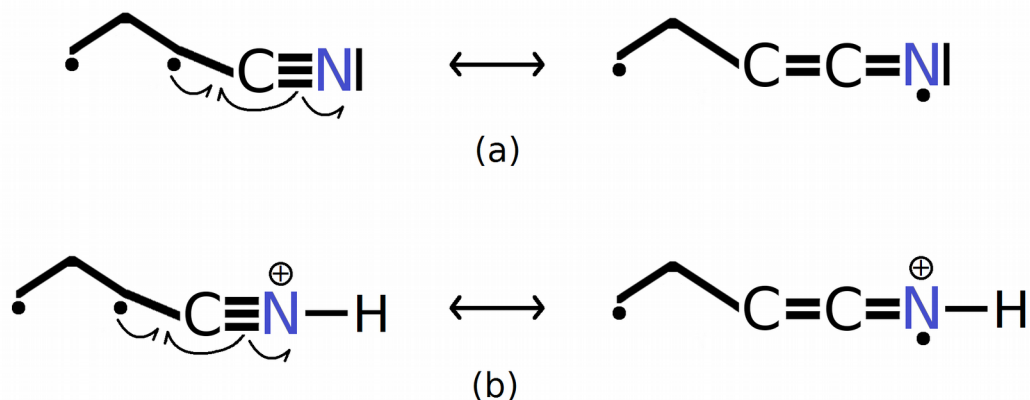


Figura 53: Formes ressonants de l'espècie neutra en XX2(a) i l'espècie protonada en XX2(b), on participa activament el grup ciano en la deslocalització d'un dels electrons no enllaçants del birradical.

A partir d'aquests resultats podem deduir que una fracció de les molècules del reactiu *cyclopropile cyanide* podrà estar present en la forma de birradical, per estabilització del mateix amb formes ressonants que deslocalitzen l'electró sobre l'àtom de N. També existeix la possibilitat de que aquesta obertura es dugui a terme en un dels cicles de 3 carbonis presents en l'adducte on, com que l'H es posiciona en el centre de l'estructura fent de pont entre els dos N, la

interacció N-H és feble i la càrrega positiva queda repartida entre els dos N i l'atom d'H.

Un cop analitzats els resultats computacionals obtinguts per a aquests processos d'obertura d'anell s'ha plantejat un mecanisme en el qual un dels cicles presents a l'adducte de col·lisió s'obre formant una espècie birradical molt reactiva que pot apropar els seus electrons desaparellats a altres zones actives de la supramolecular, com un dels grups funcionals cianur, i donant lloc a un procés intramolecular. Processos similars de plegament per interacció intramolecular s'han observat a la bibliografia, com per exemple els plantejats a la referència [149]. A la Figura 54 es mostra el mecanisme plantejat per a la reacció intramolecular en l'adducte $[C_8H_{10}N_2H]^+$ format a la reacció (*A-cyclo*).

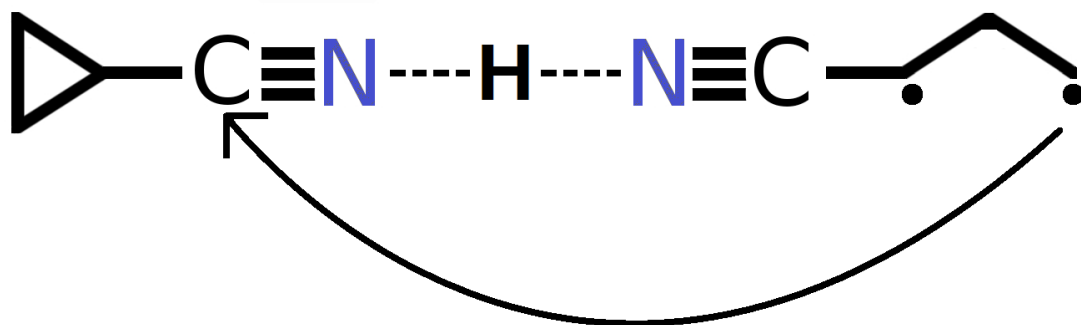


Figura 54: Mecanisme intramolecular on els electrons desaparellats del birradical format per l'apertura de l'anell de 3 carbonis interaccionen amb el grupfuncional -CN.

L'apropament del birradical al grup nitril implica un plegament de la molècula, orientant els dos electrons desaparellats cap als centres atòmics del C i del N, tal i com es mostra a la següent Figura 55:

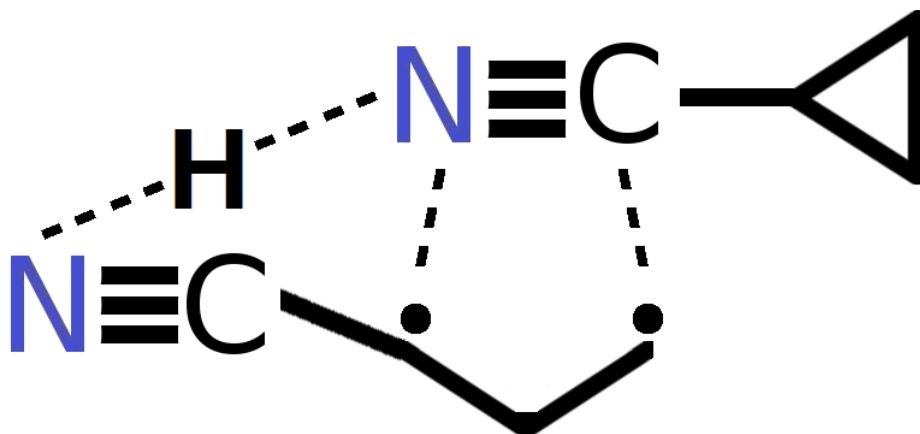


Figura 55: Estat de transició cíclic plantejat per a la reacció intramolecular, implicat l'atac del birradical sobre el grup nitril.

Aquest apropament de les dues zones reactives requereix un plegament total de la supermolècula que, en acostar els dos electrons desaparellats del birradical als àtoms de C i N units per un triple enllaç, inicien la mútua interacció. L'estructura plantejada a la Figura 55 pot correspondre a un estat de transició cíclic, el qual promou un moviment simultani d'electrons en diverses direccions que involucra varis centres, donant lloc al trencament i simultània formació d'alguns enllaços covalents dintre del propi adducte de col·lisió en una reacció pericíclica. Seguint aquesta hipòtesi, per a una correcta descripció de la geometria del TS en aquesta situació, cal efectuar un estudi dels orbitals naturals (*Pulay's UHF Natural Orbitals*) emprant el mètode UHF, els quals ens donaran una idea molt apropiada i orientadora de l'espai actiu que cal emprar per a realitzar l'optimització CASSCF de l'estat de transició.

A la Figura 56 es mostren els orbitals naturals UHF emprats per construir l'espai actiu que creiem que descriu millor el procés pericíclic plantejat. El criteri emprat per escollir quins d'aquests orbitals naturals formaran part de l'espai actiu del CAS és que aquests presentin una ocupació entre 1.98 i 0.02. Aquells que tinguin una ocupació superior a 1.98 formaran el bloc d'orbitals

doblement ocupats, inactius en el procediment CAS, mentre que aquells amb una ocupació inferior a 0.02 es consideraran orbitals no ocupats virtuals, i tampoc intervindran en el càlcul multiconfiguracional. En el nostre estat de transició, els orbitals naturals UHF han mostrat un total de 33 orbitals amb ocupacions superiors a 1.98 i 6 orbitals amb ocupacions entre 1.98 i 0.02, donant un total de 39 orbitals per al sistema a tractar. Entre els 6 orbitals que conformaran l'espai actiu, diferenciem els ocupats i els no ocupats. A la Taula 3.4 es poden veure les ocupacions dels orbitals naturals UHF escollits per a l'espai actiu (orbitals del 34 al 39), on aquells amb ocupació superior a 1 són els ocupats mentre que la resta, amb ocupacions inferiors, són els no ocupats.

n.º orbital	ocupació	n.º orbital	ocupació
34	1.962	37	0.787
35	1.943	38	0.057
36	1.213	39	0.038

Taula 3.4: Ocupació dels orbitals naturals que formaran l'espai actiu del CAS(6,6)

Un cop definit l'espai actiu del CAS(6,6) s'efectua el càlcul de l'optimització de l'estat de transició, amb la base 6-31g(d,p), obtenint un resultat satisfactori en la caracterització de l'estat de transició. L'anàlisi de la matriu Hessiana indica la presència d'un sol valor propi negatiu de -479.05 cm^{-1} , corresponent a la freqüència imaginària que caracteritza el TS i implicant principalment l'*stretching* C1-C12. A la figura Figura 57 es mostra la geometria de la supermolècula en la que simultàniament es trenquen i es formen enllaços covalents, corresponent a un estat de transició cíclic sobre la Superfície d'Energia Potencial.

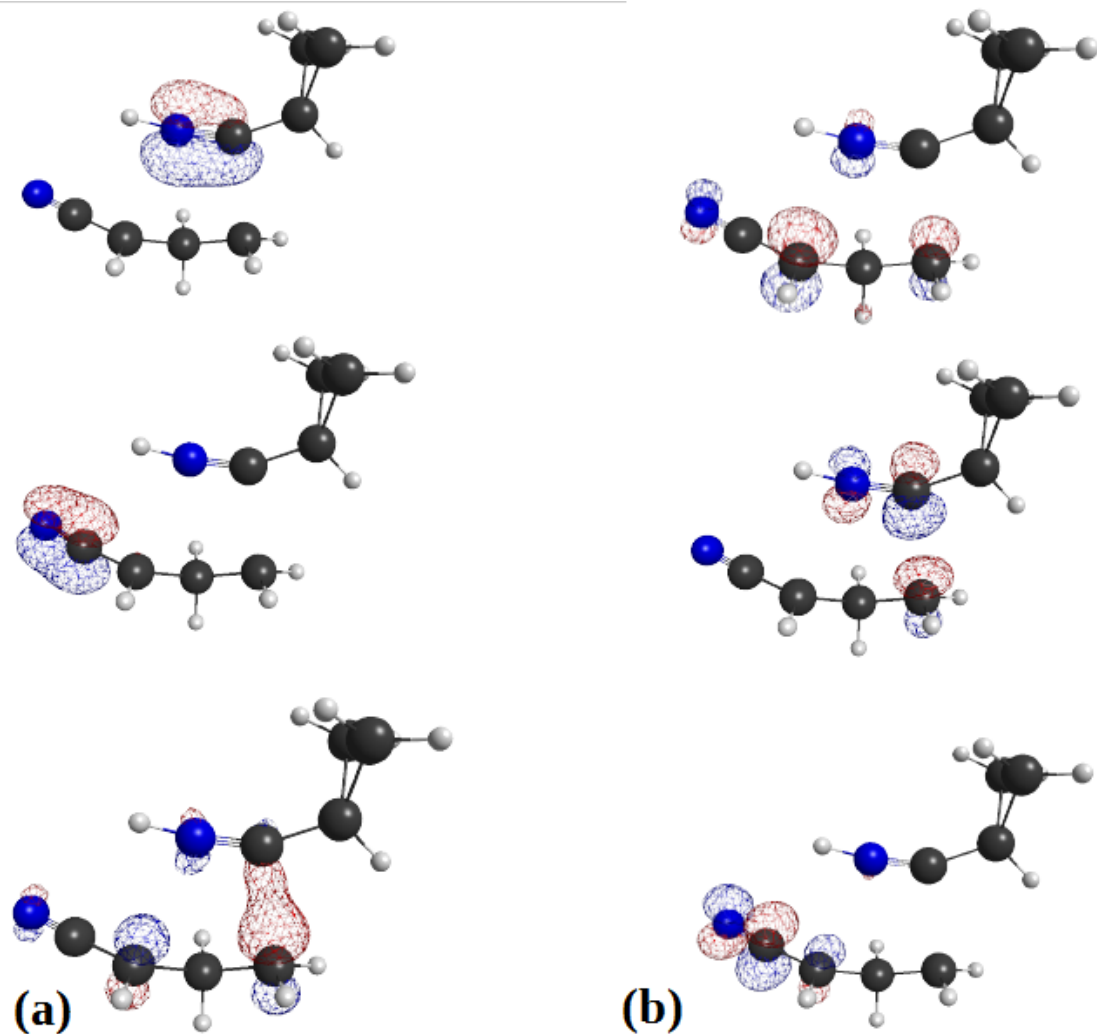


Figura 56: Orbitals Naturals UHF emprats per construir l'espai actiu del posterior procediment CAS(6,6). A la Figura 56(a) es mostren els orbitals 34,35 i 36, els ocupats de l'espai actiu, mentre que a la Figura 56(b) es poden observar els corresponents orbitals no ocupats de l'espai actiu 37, 38 i 39.

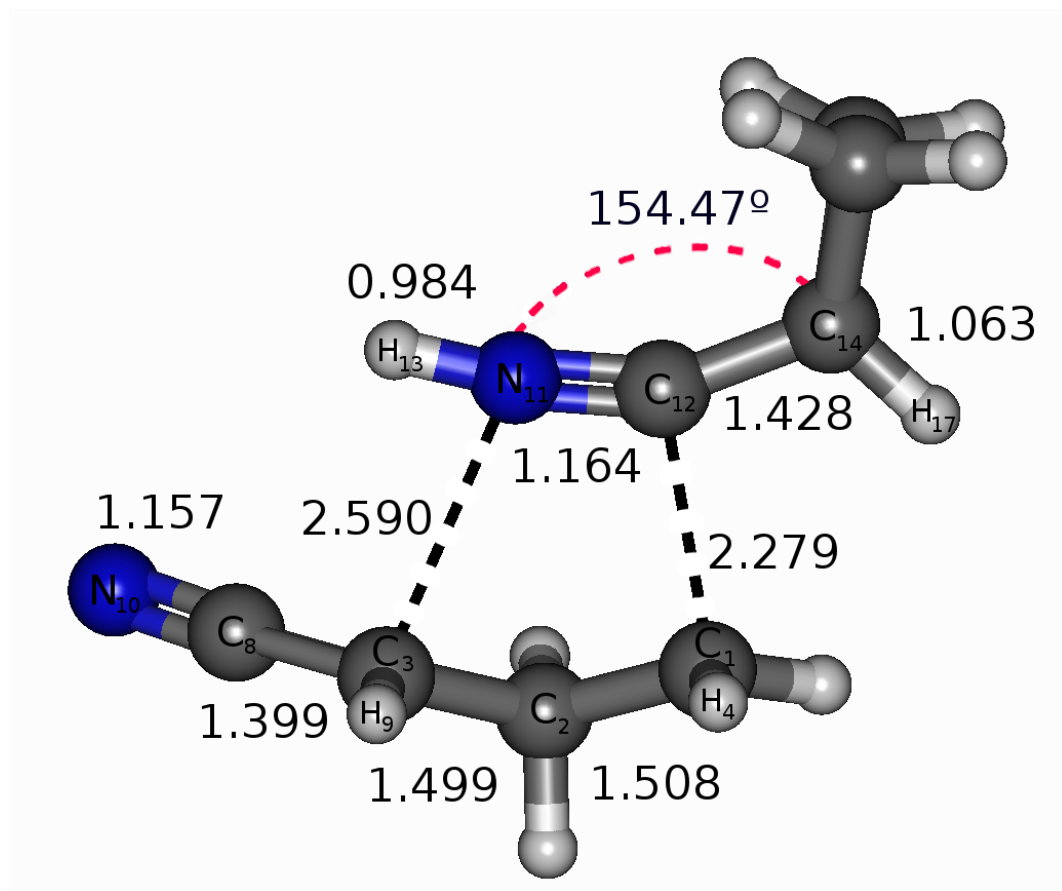


Figura 57: Geometria optimitzada de l'estat de transició cíclic que promou un moviment d'electrons simultani en una reacció pericíclica intramolecular, on s'indiquen les distàncies més rellevants, en Å.

Partint de l'estat de transició mostrat a les Figures 57 i 58, aplicant el mètode de la IRC es segueix el mode normal negatiu, direcció en la qual la coordenada de reacció intrínseca és un màxim sobre la SEP, per arribar als dos mínims adjacents connectats pel TS de la figura.

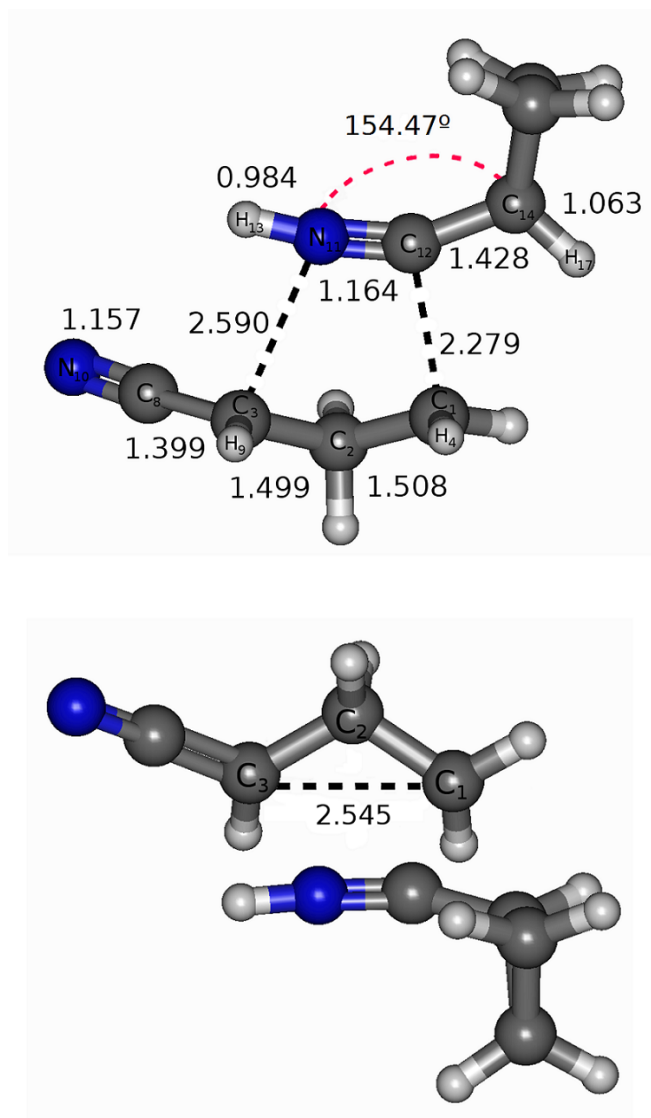


Figura 58: Geometria optimitzada de l'estat de transició vista de front (a dalt) i en una perspectiva des de dalt (a sota).

Una branca de la IRC ens porta a un mínim corresponent a l'adducte ió-molècula mostrat a la Figura 50, mentre que l'altra branca de la IRC arriba a un mínim sobre la SEP on l'estructura és un producte cíclic de capa tancada on tots els enllaços són covalents, etiquetat com P1. En la seqüència de geometries que

conformen aquesta coordenada intrínseca que uneix l'adducte amb el producte cíclic P1 passant pel TS, s'observa clarament com, partint des de l'adducte, en l'apropament d'un dels cicles de 3 carbonis cap al grup ciano de l'altra molècula de *cyclopropile cyanide*, aquest s'obre donant l'espècie birradical mentre que simultàniament el protó que fa de pont entre les dues molècules queda desplaçat cap al N de la molècula que no pateix l'apertura. Aquest comportament està d'acord amb els resultats obtinguts prèviament en l'estudi de l'obertura dels reactius neutres i protonats, on s'ha observat una tendència més elevada a trencar l'enllaç homolíticament en el cas del *cyclopropile* neutre que no pas en el protonat, on la presència de l'àtom d'hidrogen impedeix la deslocalització electrònica dels electrons desaparellats.

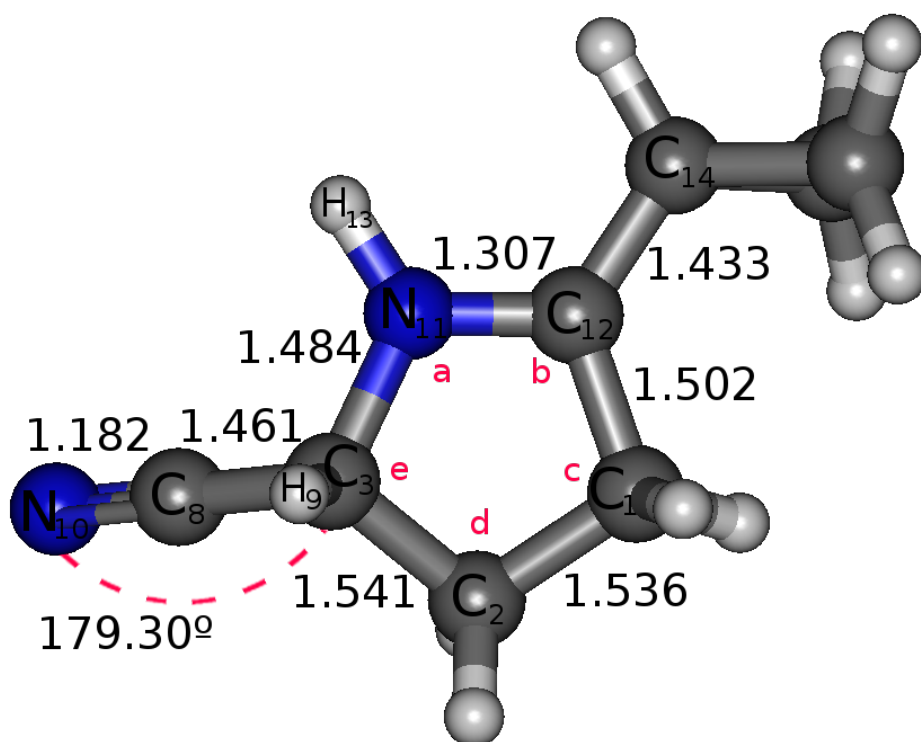


Figura 59: Geometria optimitzada del producte cíclic de $m/z = 135$, format per una reacció pericíclica intramolecular. Les distàncies més rellevants són indicades en Å. Els valors dels angles a, b, c, d i e es poden consultar a la Taula 3.5.

El producte cíclic trobat seguint la IRC es caracteritza per estar format per un cicle de 4 àtoms de carbonis i un de nitrogen, provinent del *cyclopropile cyanide* que roman protonat, el qual roman unit a l'àtom d'H mantenint així la relació m/z de 135. La geometria optimitzada amb el mètode MP2 i la base 6-31g(d,p) d'aquest producte es mostra a la Figura 59, indicant les distàncies més representatives de la seva estructura.

<i>Angle d'enllaç</i>	<i>Valor</i>	<i>Angle Diedre</i>	<i>Valor</i>
a	114.63	[C3-N11-C12-C1]	-0.32
b	109.14	[C2-C1-C12-N11]	17.53
c	103.44	[C3-N11-C12-C14]	-178.36
d	103.67	[H13-N11-C12-C14]	-1.15
e	101.28	[H13-N11-C12-C1]	176.85

Taula 3.5: Angles d'enllaç i angles diedres, en graus, del producte P1 corresponent a l'estructura de la Figura 59.

La caracterització completa del camí de reacció sobre la SEP en el seu estat singlet fonamental s'ha realitzat mitjançant càlculs *ab initio* a nivell MP2 (apartat C.2), en els casos d'espècies de capa tancada, com els reactius, l'intermedi (adducte) i el producte cíclic, fent una anàlisi completa de freqüències en cadascun d'ells amb els valors de la matriu Hessiana per assegurar que les estructures localitzades són veritables mínims sobre la SEP.

Com ja s'ha indicat anteriorment, en el cas de l'estat de transició el mètode emprat per a l'optimització ha estat el CAS(6,6), ja que presenta electrons desparellats. La coordenada IRC ha connectat el mínim corresponent a l'adducte amb el mínim de l'estructura del producte cíclic passant a través del TS caracteritzar-lo. No obstant això, les energies MP2 no són comparables amb les obtingudes en el CAS(6,6), ja que aquest últim no inclou la correlació electrònica dinàmica que sí és calculada amb l'MP2. Per corregir aquesta mancança s'ha efectuat un càlcul puntual multirreferencial (descriu a l'apartat

C.1 d'aquest capítol) en la geometria optimitzada de l'estat de transició. n optimitzat les geometries dels reactius i productes, així com de l'intermedi, Així s'han obtingut a més les energies de punt zero (ZPE) de cada fragment mitjançant l'aproximació harmònica emprada en el programa Gamess [154].

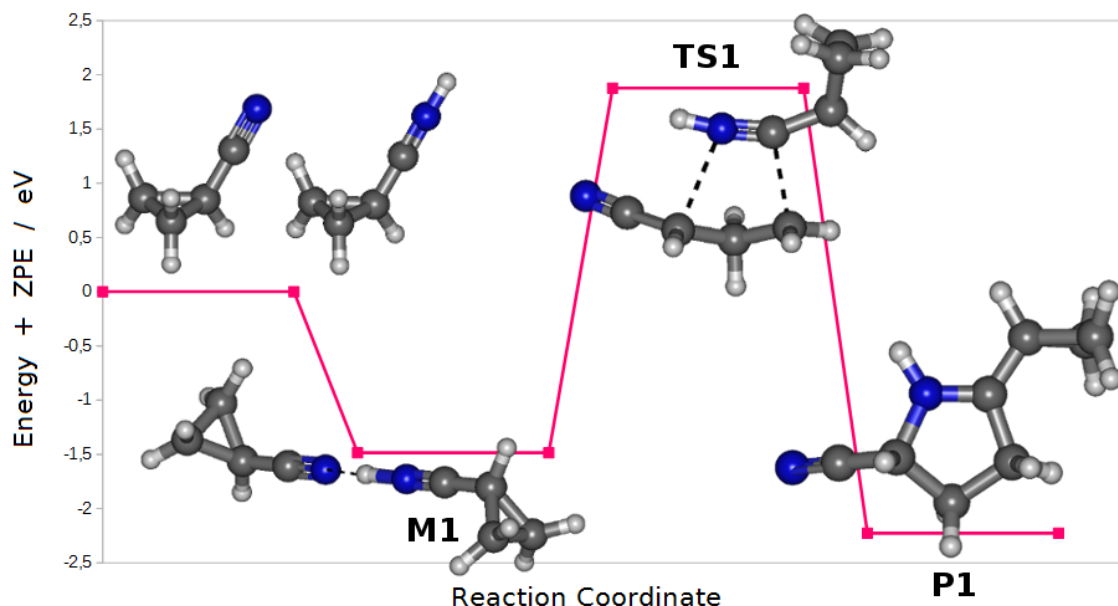


Figura 60: Perfil energètic (E electrònica + ZPE) de la reacció $C_4H_5N + C_4H_5NH^+$, caracteritzat amb MP2-frozen core i la base 6-31g(d,p), i el mètode CAS(6,6) i una correcció multirreferencial per a l'energia de correlació dinàmica. L'energia dels reactius es pren com energia 0, a la qual hi són referides les energies de la resta de punts estacionaris del perfil.

A la Figura 60 es mostra el perfil energètic complet, per a la la reacció intramolecular plantejada, de l'evolució de l'energia electrònica (incloent energies de punt zero) on tots els punts estacionaris de la mateixa estan units per la coordenada IRC a fi de definir un camí de reacció entre reactius i productes. Les energies mostrades es donen en eV i estan referides a l'energia de reactius, incloent també l'energia de punt zero. El perfil presenta un mínim en el camí de reactius cap a productes i un estat de transició, així com un sol

canal asimptòtic de sortida que correspon a la vall del producte cíclic caracteritzat. El mínim, situat a -1.485 eV per sota de reactius, correspon a l'adducte ió-molècula ja optimitzat a l'apartat **D.1** d'aquest capítol. L'energia relativa a reactius en el cas del producte cíclic format és de -2.227 eV, sent així un canal exotèrmic, i mostrant una estabilitat més elevada que la del propi adducte. No obstant això, l'energètica de la reacció està controlada per l'estat de transició, que es situa en 1.877 eV per sobre de reactius.

	Reactius	M1	TS1	P1
ΔE	0.0	-1.431	2.017	-2.456
ΔZPE	0.0	-0.054	-0.139	0.229
ΔH_0	0.0	-1.485	1.877	-2.227

Taula 3.6: Valors, en eV, de l'energia electrònica (ΔE), de l'energia de punt zero (ΔZPE) i de les entalpies a 0 K (ΔH_0) referides a reactius per a cadascun dels punts estacionaris de la SEP de la reacció $C_4H_5N + C_4H_5NH^+$, calculades a nivell MP2 amb la base 6-31g(d,p) per a les espècies de capa tancada i amb un CAS(6,6) més una correcció multirreferencial per al cas del TS1. En el cas del producte P1 aquestes quantitats són, a més, $\Delta_r E$, $\Delta_r ZPE$ i $\Delta_r H_0$.

Comparativa i Discussió

Un cop exposats els resultats experimentals i computacionals del sistema ió-molècula $C_4H_5N + C_4H_5NH^+$, analitzarem i compararem la informació aportada per ambdues vessants per arribar a una comprensió més completa de la reactivitat del mateix. Experimentalment ha estat observat un senyal $dem/z = 135$ corresponent a la relació massa/càrrega de l'adducte de col·lisió $[C_8H_{10}N_2H]^+$ format per la molècula de *cyclopropile cyanide* neutra i la protonada, unides per una interacció ió-dipol de llarg abast on l'H fa de pont entre els grups nitril d'ambdues molècules. Tot i no poder extreure valors de secció eficaç, el senyal és suficientment intens com per a poder afirmar que l'estabilitat de l'adducte generat és bastant elevada, permetent així la seva

detecció en els experiments duts a terme amb l'aparell de Triple Quadrupol. Les mesures experimentals realitzades ens donen informació sobre la reactivitat en la formació de l'adducte, la qual es troba recolzada pel resultat dels càlculs *ab initio*, que mostren un pou sense barrera en l'apropament dels dos reactius.

Aplicant els coneixements químics disponibles per a aquest tipus de molècules, s'ha plantejat un mecanisme intramolecular promogut per la formació d'un birradical en conseqüència de l'apertura d'un dels cicles de 3 carbonis present a l'adducte. Aquest procés s'ha estudiat a nivell UHF amb la base 6-31g(d,p) donant com a resultat una lleugera tendència a l'apertura de l'anell de tres baules en el cas del *cyclopropile cyanide* neutre, però no pas en el protonat.

Seguint la hipòtesi del a generació d'un radical i d'un possible plegament de l'estructura de l'adducte, s'ha estudiat amb profunditat l'atac del birradical sobre el grup ciano més allunyat present a la supermolècula mitjançant càlculs *ab initio*, amb el resultat de la caracterització d'un estat de transició amb una freqüència imaginària de -479.05 cm^{-1} . El mètode de la IRC ha mostrat la connexió de l'adducte ió-molècula amb un producte de reacció cíclic, passant pel TS caracteritzat, i generant un perfil energètic compatible amb les mesures experimentals d'un senyal a $m/z = 135$. L'evolució de l'adducte des del mínim fins a l'estat de transició es pot explicar en termes d'una re-organització energètica en els diferents modes normals de vibració de la super-molècula, la qual fa possible el plegament intramolecular i la posterior reacció pericíclica.

En línies generals, els resultats computacionals obtinguts en els càlculs *ab initio*, estan en bon acord amb els resultats experimentals, els quals mostren una reactivitat moderada per a l'adducte format en la reacció (*A-cyclo*). Donat que l'espectre de masses enregistrat correspon a una energia en el centre de masses de 2 eV, podem suposar que un percentatge dels adductes generats tenen energia suficient com per a superar la barrera associada a l'estat de transició TS1.

Aquests resultats són molt interessants des del punt de vista de la química prebiòtica, ja que presenten un mecanisme mitjançant el qual el sistema pot evolucionar donant com a producte una molècula cíclica de pes molecular més

elevat que els propis reactius de partida mostrant ser una via de creixement molecular. A més, juntament amb el fet de que l'atmosfera de Tità és un medi altament ionitzant per l'activitat solar ultravioleta i l'elevada presència d'ions, podem concloure que el present mecanisme és un gran punt de partida per al creixement molecular tant all satèl·lit Tità om en altres medis semblants del Sistema Solar.

Capítol IV

Conclusions

Als mateixos rius entrem i no entrem, doncs som i no som (els mateixos).

- Heràclit d'Efes, segles V-IV a.C.

A – REACCIONS DE DESHIDROHALOGENACIÓ I DESHIDRATACIÓ

En el Laboratori del Grup de Dinàmica de Reaccions Químiques de la UB s'han dut a terme diversos processos de col·lisió ió-molècula implicant cations Li^+ , Na^+ i K^+ , detectant la formació tant d'un adducte com de diversos productes de reacció quan aquests reaccionen amb les molècules d'*iso*-bromopropà o *iso*-propanol en l'aparell de feixos d'ions guiats per radiofreqüència RF-GIB. Gràcies a un posterior tractament de dades de les senyals obtingudes experimentalment s'ha pogut quantificar la secció eficaç en funció de l'energia de col·lisió al CM per quasi tots els processos reactius plantejats.

Posteriorment a l'obtenció de les mesures s'ha realitzat una exhaustiva recerca de la topologia de la SEP implicada en cada procés obtenint així mecanismes de reacció en els quals els cations actuen com a catalitzadors generant la formació de dobles enllaços gràcies a la captura d'un protó, o bé arrenquen el grup funcional -Br o -OH si la seva energia de col·lisió és prou elevada. L'exploració del perfil energètic caracteritzat, ha proporcionat informació termodinàmica i cinètica dels sis sistemes estudiats i ha justificat l'energia llindar determinada experimentalment per a la majoria de canals reactius. Globalment podem dir que els resultats dels càlculs *ab initio* estan en força acord amb les mesures experimentals, la qual cosa permet fer una interpretació raonada sobre l'evolució de reactius fins als productes detectats experimentalment.

També s'han dut a terme trajectòries «on the fly» simulant els processos de deshidrohalogenació i deshidratació estudiats, mostrant resultats encara preliminars, però recolzant la vessant experimental en quant a la formació d'adductes en les col·lisions ió-molècula, el qual és precursor dels processos posteriors controlats per la topologia de la SEP.

Les conclusions d'aquest capítol han estat les següents:

- S'ha constatat que la formació d'adductes ió-molècula no presenta llindar energètic, donant un descens logarítmic amb l'energia de col·lisió en el CM, i complint qualitativament amb el model de captura electrònica de Langevin-Giosmouis-Stevenson.
- Existeix una clara dependència de la reactivitat de cada canal amb la mida del catió incident, sent afavorits els processos de deshidrohalogenació (1-M) i (2-M), i de deshidratació (1'-M) i (2'-M) afavorits com més petit sigui el volum del catió: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.
- Els processos de dissociació adiabàtica (3-M) i (3'-M) presenten una reactivitat més elevada per als ions K^+ , sent aquests els de mida més gran entre els estudiats.

- En quant als diferents cations alcalins, les seccions eficaces decreixen quan augmenta el volum de l'ió (excepte en un cas), per tant la reactivitat tendeix a disminuir amb la seqüència $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$. D'aquesta manera tenim que la major reactivitat la presenta el catió Li^+ , que sent el més petit en volum dels tres cations alcalins es també el més polaritzant, i per tant genera una polarització de l'enllac $\text{Br-C}_{\text{central}}$ i $\text{O-C}_{\text{central}}$ més gran, podent així allargar-lo i fer-lo més làbil.
- S'han pogut detectar i caracteritzar experimentalment els productes formats a les reaccions de deshidrohalogenació i deshidratació induïdes per els cations dels metalls alcalins Li i Na, els quals no havien estat observats en les mesures dutes a terme per els científics Allison i Ridge en 1979.
- S'han detectat i quantificat per primer cop productes de la reacció de deshidratació i de deshidrohalogenació induïdes per cations K^+ per a les molècules d'*iso*-bromopropà i *iso*-propanol.
- Gràcies a les seccions eficaces enregistrades amb l'aparell de RF-GIB per a cada especie, podem determinar que en línies generals els alcohols són més reactius que les molècules que contenen brom, tendència que únicament no s'observa en el cas del canal (3-M) per al K, que presenta una menor reactivitat quan col·lideix amb l'alcohol que no pas quan ho fa amb els bromurs.
- Excepte per al cas de l'*isobromopropà*+ Li^+ , tant en els haloalcans com en els alcohols, la secció eficaç del canal (2-M) és sempre superior a la del canal (1-M), mentre les seccions eficaces dels adductes presenten valors diferents d'uns sistemes a altres, però la tendència que predomina és que aquesta sigui menor a la del canal (2-M) i superior a la del (1-M). Per a cada sistema, la funció d'excitació dels canals de dissociació adiabàtica, (3-M) o (3'-M), és bastant superior a la de la resta de processos, excepte en els dos sistemes on intervé el catió Li^+ .
- El primer mínim dels perfils energètics, l'M1, és el corresponent a l'adducte i és sempre el més estable dels tres pous de potencial. El segon mínim, l'M2, és l'intermedi de major energia i en ell ja es poden començar a visualitzar els

productes dels processos de deshidratació i deshidrohalogenació. I per últim, l'M3, sempre se situa energèticament entre l'M1 i l'M2, sent l'ordre de l'estabilitat dels pous de les SEPs: $M1 > M3 > M2$. En el cas dels alcohols, els M2 i M3 són més propers en energia l'M1 que per al cas dels halurs d'alquil.

- Els adductes resultants a les col·lisions M^+ -alcohols, així com els altres dos mínims de la SEP, són sempre energèticament més estables que els seus anàlegs en els sistemes amb la presència de brom. En quant als diferents cations alcalins, en passar de $Li \rightarrow Na \rightarrow K$ s'observa que els pous de la superfície d'energia potencial es fan menys profunds quedant més propers a l'energia de reactius.

- Excepte en el sistema *iso*- $C_3H_7Br + Li^+$, per a un mateix sistema l'estat de transició TS1 presenta sempre un augment d'energia potencial major que el que implica el pas pel corresponent TS2. En el cas dels alcohols, la barrera TS1 és molt més elevada que en el cas dels bromurs, mentre que els TS2 dels bromurs estan associats amb barreres més elevades que no pas les corresponents als sistemes que contenen el grup hidroxil.

- El TS2, més accessible energèticament, es troba en una zona molt plana de la superfície, sobretot per als sistemes que contenen alcohols, en què aquesta zona és sempre més plana que en els sistemes que contenen brom. De manera que per als bromurs la superfície presenta una topologia més homogènia en quant a les alçades de les barreres al llarg de la IRC, que no pas per al alcohols, en els quals la barrera del primer estat de transició sobresurt de la resta del perfil energètic.

- En passar de $Li \rightarrow Na \rightarrow K$ l'energia requerida per superar els estats de transició TS1 i TS2 augmenta amb el volum del catió.

- Els canals (1-M) i (2-M), tant per al casos amb brom com per als alcohols, son mes propers a l'energia de reactius que no pas els canals (3-M) i (3'-M). Per a l'*iso*-bromopropa la seqüència dels canals en quant a l'energia es $(1-M) < (2-M) < (3-M)$, mentre que per a l'*iso*-propanol els canals segueixen la serie $(2-M) < (1-M) < (3-M)$. Els canals de dissociació mostren sempre un trencament

endotèrmic de l'adducte.

- Tant en els bromurs com en els alcohols els canals (1-M) i (2-M) comparteixen el mateix camí de reacció al llarg de la IRC, fins arribar a l'intermedi M3, a partir del qual es formen els dos productes de deshidrohalogenació (HBr i C₃H₆) o de deshidratació (H₂O i C₃H₆), i segons on el coordini el catió obtindrem els productes d'un canal o l'altre. No obstant això, els productes del segon canal poden també evolucionar a partir del M2 sense passar per l'últim intermedi, tenint així una via alternativa de formació més simple.
- L'efecte dels cations sobre la molècula neutra permet induir una sèrie de canvis geomètrics i conformacionals que porten als sistemes des de la vall de reactius fins a la zona asimptòtica de productes.
- La re-ordenacio energètica en els diferents modes normals de vibració també juga un paper important, ja que d'aquesta depèn que es pugui trencar o allargar suficientment l'enllaç Br-C_{central} o O-C_{central} per tal de poder prosseguir el decurs de la reacció. Les vibracions moleculars permeten el moviment atòmic en la supermolècula segons si l'energia queda localitzada en uns enllaços o en altres.
- Finalment s'observa que la reactivitat d'un determinat canal, a una energia donada, és independent de l'energia lliure requerida per a la generació de productes. De manera que la topologia de la SEP pren una major rellevància que l'energia requerida en la productivitat d'un canal determinat.
- S'han dut a terme algunes dinàmiques «on the fly» per al sistema *iso*-bromopropà + K⁺, sense l'obtenció de cap trajectòria reactiva, fet que reafirma la baixa reactivitat enregistrada per a aquest catió. No obstant això, sí s'han computat trajectòries en les que es forma l'adducte ió-molècula.

B – AGREGATS IÒNICS I CREIXEMENT MOLECULAR

En el laboratori de Física Atòmica i Molecular de la Universitat de Trento s'ha detectat un producte de relació $m/z = 135$ en la reacció entre molècules neutres i molècules protonades de cinc isòmers constitucionals de fórmula molecular C_4H_5N presents a l'atmosfera de Tita. Les mesures s'han realitzat en l'aparell de Triple Quadrupol, amb la tècnica de feixons d'ions guiats per radiofreqüència a pressions molt baixes però no suficientment petites com per a poder assegurar 100% un comportament de col·lisió única. Per aquest motiu no s'han determinat valors de seccions eficaces, tot i poder estimar una reactivitat orientativa per a cada isòmer gràcies a les senyals d'intensitat enregistrades.

Per al cas del *cyclopropile cyanide*, sabem que la formació de l'adducte entre el catió generat per protonació en l'àtom de N i una molècula neutra del mateix reactiu, és una reacció sense barrera energètica que ocorre en la majoria de casos estabilitzant les dues molècules per interaccions electrostàtiques de llarg abast i explicant així el senyal caracteritzat a les col·lisions $C_4H_5N + C_4H_5NH^+$. No obstant això, en el present treball es mostra que el producte de massa 135 trobat en els nostres experiments podria correspondre, a més, a un altre tipus de producte que no és la macromolècula d'adducte formada inicialment, sinó una evolució de la mateixa sobre la SEP que controla la reactivitat del sistema en qüestió. En el present treball hem estudiat un camí de reacció per a explorar la formació de noves molècules orgàniques en l'espai interestel·lar, basant-nos en esquemes d'interacció ió-molècula en fase gas, a partir de dues espècies simples de *cyclopropile cyanide*: una protonada i una neutra. Hem tingut en compte que la presència d'una forma birradical en el nostre sistema ens podria donar resultats interessants en la línia del creixement molecular, i d'aquesta manera hem trobat la formació d'una nova molècula orgànica cíclica que podem obtenir en la seva forma protonada. Aquest és un fet molt interessant des del punt de vista de l'astrobiologia per a l'estudi de l'evolució de molècules prebiòtiques en diferents escenaris del Sistema Solar passats, presents i futurs. Els punts estacionaris sobre la SEP s'han estudiat a nivell MP2 i CAS, segons si

es tracta de molècules de capa tancada o de capa oberta, realitzant posteriorment correccions de l'energia de correlació amb mètodes multirreferencials en l'últim cas.

Les conclusions d'aquest capítol han estat les següents:

- S'han detectat experimentalment amb un aparell de Triple Quadrupol els adductes formats per la reacció entre els isòmers C_4H_5N i $C_4H_5NH^+$, presents a l'atmosfera de Tità, obtenint resultats satisfactoris en tots ells excepte per al cas del *pyrrole* que, possiblement degut a la seva aromaticitat, té una menor tendència a reaccionar que la resta d'isòmers.
- Els adductes formats per als isòmers *crotonitrile*, *allylcyanide*, *methacrylonitrile* i *cyclopropile cyanide* són relativament estables, fet que ha permès detectar-los, juntament amb altres productes de la reacció també observats experimentalment en alguns dels sistemes descrits.
- La reactivitat més elevada la presenten el *crotonitrile* i l'*allylcyanide*, ja que a més de la formació de l'adducte mostren la formació d'altres compostos de massa inferior. Mentre que el *methacrylonitrile* i *cyclopropile cyanide* només reaccionen donant un producte de massa igual a la de l'adducte de col·lisió.
- Per al cas del *cyclopropile cyanide* s'ha efectuat un estudi computacional que ha estat en bon acord amb les dades experimentals presentades, comprovant que la formació de l'adducte ió-molècula correspon a un mínim de la SEP.
- S'ha estudiat l'apertura homolítica del cicle de 3 carbonis per a les espècies neutra i protonada del *cyclopropile cyanide*, amb un estudi de les ocupacions dels orbitals naturals implicats en el procés de ruptura. S'ha donat com a resultat una tendència a estabilitzar el birradical format en el cas del reactiu neutre, mentre que sembla que la impossibilitat de deslocalitzar els electrons desaparellats en el cas del reactiu protonat fa que en aquest cas no es pugui generar l'espècie radicalària de forma estable.
- Gràcies a aquestes dades teòriques, s'ha plantejat per a l'adducte del sistema

del *cyclopropile cyanide* un mecanisme intramolecular, implicant espècies birradicals, que podria a la formació d'un producte cíclic que té la mateixa m/z que l'adducte, aportant possibilitats de creixement molecular.

- El resultat computacional d'aquest mecanisme està en concordança amb els resultats experimentals, ja que s'ha trobat un estat de transició que connecta l'estructura de l'adducte ió-molècula amb un producte cíclic a través d'una reacció pericíclica intramolecular.

- La visió teòric-computacional ha permès aportar dades suplementàries per a la justificació i comprensió de les mesures experimentals obtingudes inicialment, fent palès la rellevant importància de la recerca teòrica en qualssevol àmbit científic, sempre en coordinació amb l'experimentació al laboratori.

Agraïments

L'Antonio és una de les millors persones que he conegut fins ara, i que ningú pensí que m'han pagat per escriure-ho perquè no és així, simplement la veritat val pel seu propi pes. Un “jefe” quan m'ha esbronat, un pare quan m'ha preguntat si havia dinat, un company quan m'ha deixat un llibre, un bon professor quan m'ha ensenyat, un amic quan s'ha posat al meu lloc, un tutor quan m'ha dirigit cap a on anar. En definitiva un exemple a seguir, i no només com a científic, sinó com a persona, ja que el respecte, la coherència i el saber estar amb què fa totes les coses són dignes d'admirar en ell. Sempre tan correcte i protocolari, però després de portes endins i amb confiança és divertit i rius molt amb ell. I també és molt modern!!! La frase més escoltada al llarg d'aquests anys ha estat, entrant ell al meu despatx i sacsejant les mans, “Estefanía!!! Te voy a matar!!!”. Finalment no ha estat així i, com us deia... m'ha preparat per a la vida.

Des des primer dia que vaig arribar al grup vaig estar convençuda que aquí hi seria molt molt a gust, i no em vaig equivocar, gràcies a tots els components del Grup de Dinàmica de Reaccions! Al Josep Maria Lucas per ser tan pacient, bona persona i saber de tot, encara que digui que no, sense ell no podríem tirar endavant. Al Jaime de Andrés, en primer lloc per els pica-pica que prepara al laboratori, segur que no compleixen les normatives de Sanitat però si tothom s'hi apunta... serà per alguna cosa. I també per la seva predisposició a ajudar en tot el que pugui. També dir que és un dels pocs que s'atreveix a entrar al meu despatx sense picar la porta, és un valent! A la Margarita, per ser l'única referència femenina del grup, molt pràctica i emprenedora. Ja se sap a quin grup han anat a parar les noies més «molones» de Química Física. Al Fermín per ser l'esglaó perdut (i trobat) entre tanta veterania i una noieta com jo, almenys ell entén el meu vocabulari. També li agraeixo la seva col·laboració i l'ampliació de noves vies de recerca.

Només he tingut dos companys de grup de la meva quinta, el Javi i el Manel. Me'ls estimo molt a tots dos, però potser per coses de la vida tinc una especial relació amb el Javi. Bé Javi, ja t'ho he dit mil cops, si algun co-director faltarà a la portada de la tesi aquest ets tu; moltíssimes gràcies per tota l'ajuda que m'has ofert sempre per poder continuar avançant amb la tesi. La teva frase que més m'agrada és «Todo saldrá bien, Estefi». I sí, si aconseguixo dipositar, tot haurà sortit bé. Gràcies per ser la persona que ets i que has estat amb mí, per tenir paciència i comprensió, donar-me suport en tantes ocasions en les que ho he necessitat. Per ser un bon amic, de batalla, dels de cada dia. Dels que pots emportar-te de festa o de congrés. Dels que diuen les coses a la cara i tenen les idees clares. Gràcies per ser tu. I tu Manel, doncs com ja et dic sempre, cada dia em caus millor, segur que amb el temps encara ens fem més amics, però actualment estic molt agraïda de poder compartir amb tu la confecció d'aquesta tesi, i les xerrades científic-filosòfiques que tenim al despatx de la gent «guay».

Per suposat agrair a la gent de Trento la seva acollida, i la seva professionalitat. Per haver-me endinsat en el meravellós món de Tità i per tot el que vaig aprendre allà. Paolo, Daniela, Linda i Marco, moltes gràcies!!!! Linda et trobo a faltar, tinc ganes de veure't, vaig aprendre molt de tu.

A la resta de professors que he tingut al màster i al doctorat, aquells que m'han ajudat en qualsevol moment, també vull donar-lis les gràcies. Cal mencionar especialment el Dr. Bofill, per haver-me explicat mil cops la teoria de la IRC (que al final no és més que aplicar el Teorema de Pitàgores...), així com altres teories i mètodes utilitzats en els càlculs d'estructura electrònica. Al final crec que ho he entès bastant bé, però no crec que te'n lliuris de més visites amb més preguntes. Ah, i gràcies per prestar-me l'ordinador... Oracle? quan se'm va espatllar el meu. També vull nombrar especialment als altres dos membres de la comissió: el Jaime Rubio i la Mercè. Al Juan Carlos Paniagua, el «Pani», a l'Albert Solé i la Rosa Rodríguez, per els seus ensenyaments i sobretot per la seva simpatia. «Pani» de gran vull ser com tu!! No perdis mai l'energia, i espero que continuïs sempre en contacte amb la ciència. Albert gràcies per les teves bromes infinites, alegres bastant el passadís del terror, i perdó pels meus crits a l'altra banda de la paret! Rosa, gràcies per ensenyar-me tantes coses com vas fer en les pràctiques, recorda que ambdues portem sang lleonesa!

Ara arriba un moment molt difícil: la gent del departament... Intentaré no deixar-me ningú. En primer lloc agrair a les antigues generacions la seva acollida en el departament, amb menció especial de la Laura Delgado, quantes coses nena!! a veure si ens veiem, i gràcies per tot el que vam viure juntes. També hi eren: la Meri, el Quim, el Juanjo, l'Emiliana, el Merçalles, el Bruix, l'Elena, l'Abel, el Marc Belenguer, l'Anna Amell, el Jordi... i més gentquevam arreplegar després com el Javi, el Marc Caballero, l'Anna Palacios, el Sergi... Amb tots vosaltres he viscut grans moments... MOMENTAZOS inolvidables i irrepetibles. I he de dir que som la millor generació que ha passat pel departament, de moment. Videoclips, curts, calendaris amb fotos en estat «natural», festes, festes i més festes, aniversaris, comiats i viatges. Hem fet de tot, fins i tot recuperar les gimcanes de departament i aconseguir cotes úniques de més de 50 participants. Increïble. En aquest apartat faré una menció especial algunes persones. Al Marc C. per ser el meu únic i temporal company de despatx, gràcies per tot, ha quedat totalment demostrat que treballa molt millor quan estic sola :(quin desastre! Fran, a tu et vaig conèixer més tard. Voldria donar-te les gràcies per la teva amistat, i saber escoltar, saps quan algú necessita una mà i tot i les teves bromes insuportables, espero que continuem sent amics durant molts anys. I Javi, tu repeteixes perquè jolin, tu has estat en tot sempre amb mi, gràcies per emborratxat-me i portar-me a discoteques cutres, m'emporto molts grans records d'aquesta etapa. Però ara espero que comencem una altra, en noves discos!! A la Meri per ser de la meva quinta (les del 83 som les millors jajaja) i haver-me recolzat en molts moments en els que ho necessitava de veritat. Hem viscut moltes penúries però ara hem reviscut com l'Ave Fènix, i som unes súper-dones modernes. Gràcies per ser un dels meus referents a la vida, inclòs en allò en què no encaixem m'ajudes a ser millor persona dia a dia. T'estimo i et trobo a faltar. Per suposat, a l'Anna Palacios, mare meva quin descobriment de noia vaig fer!!! Gràcies per haver entrat a la meva vida, mai oblidaré les mil coses que ens han passat, com poc a poc ens hem anat coneixent i com hem descobert que no som tan diferents com sembla. Gràcies per ser tan bona persona com ets, per estar al peu del canó sempre que fa falta, per ser coherent i sincera. Ets un altre dels meus referents: llesta, enèrgica i pràctica. Gràcies per formar part de la meva vida. A totes dues, us diré que: SOM LES MILLORS, JAMELGA'S POWER!!

Vull donar les gràcies a tots els membres del «despacho guay», els de l'antic i els del nou. La veritat és que els antics em van donar molt bona acollida, i els del nou m'han fet la vida més fàcil en els últims mesos. Gràcies a tots: a l'Hèctor, al Gerard, al Manel i al Carles. Per petits grans moments viscuts, per no espantar-vos d'una boja com jo i continuar fent-me bromes tot i que no en capto ni una. Sou uns freakyyys!!! Bromes a part, us agraeixo que aquest últim any tan dur hagueu estat el focus de la meva vida social, i finalment els meus amics. Gràcies per cuidar-me, que sé que ho feu, i per ser divertits, amables, i comptar amb mi en diverses ocasions, sobretot quan voleu que faci el pallaso perquè esteu avorrits. M'ho passo d'allò més bé amb vosaltres, i ja jo sabeu perquè sempre estic rient quan us vaig a veure. Gerard gràcies per totes les vegades que has vingut al meu despatx a salvar-me la vida, sobretot informàticament, però saps que d'altres maneres també. Hèctor gràcies per ajudar-me, una mica menys que el Gerard, però el guanyes en portar-me de festa i presentar-me nois pesats que volen lligar amb mi, així que tranquil, esteu empatats!! Manel, tu repeteixes!! veus??? l'inici d'una gran amistat, cada dia em caus millor :) I Carles, també les teves aportacions de comandes i scripts es veuen reflectides en aquest tesi; gràcies per la teva simpatia i les teves bromes, crec que el despatx ha perdut bastant des de que no estàs, et trobem a faltar i jo la primera. Però bé, sempre ens queda el Watssap i alguna escapadeta per Perugia, jejeje. Ah i la teva pose de ligon-paosta-malote, no colaaaaaaa.

No vull oblidar a la Russy Pussy, la Júlia Mayans, la Sonia, la Cris, la Mireia, l'Almu, l'Oriol Lamiel, la Noe, l'Alberto, el Sergi, i a la gent de la banda sur (Oriol Güell, Sergi de la trenza, etc..). Al Guillem, ets un tio de puta mare, i al seu grupet que moltes vegades hem coincidit (Dani, Natàlia, Ricard... tots). L'Alberto, un company de pràctiques, gracies a qui vaig fer l'assignatura de química teòrica. I altres molt importants, com l'Eli Barrio, la Montse, la Irene, la Sandra, i tota aquesta colla, gràcies per ser unes dones tan fortes i emprenedores. Gràcies a la Eli, la Cris, l'Anna, la colla de 8^a, els profes del Llor, les meves cosines Emma, la Noa, i a tots els que em deixo de camí. Encara que ja no compartim res, agraeixo al Jose tots el dies que va passar al meu costat ajudant-me i recolzant-me en els moments difícils. Espero que algun dia puguem prendre un cafè.

He de mencionar a tots els del món de la rítmica, els del Sant Ignasi, i els del CR Barcelona. Al Gerard, la Silvia, la Nerea i la Indira del CERM; a la Diana, la Rosi, la Laura Solano, a la jefa Gemma; a la Imma, la Yoli i la Viviana. Sobretot he d'agrair la seva preocupació a les mares del Sant Ignasi, sempre allà disposades a donar-ho tot, de les Senior, les Cadets i les infantils, espero que puguem treballar juntes més anys. Gràcies a TOTES les nenes per distreure'm les tardes fent una de les coses que més m'apassionen: la gimnàstica rítmica. A tu Carmen, també gràcies, per ser tan moderna, i a la Inés. I en especial, i moooolt especialment a la Meri, perquè sé que sense ella no ho hagués aconseguit, per ser la meva mà dreta i l'esquerra també, per haver-se convertit en una gran professional i ajudar-me a les bones i a les dolentes, per escoltar-me i aconsellar-me, per formar un equip amb mi com mai l'he tingut amb ningú. Això només és el principi del camí. A TO-PEEEEE.

Un altre bloc important de persones per a donar les gràcies són els membres de la meva família més directa: el papa, la mama, la tata, el Jose, la Mel i l'Alejandra, amb els seus capítols de la Peppa Pig. Tot i no entendre res del que faig, heu tingut paciència i m'heu ajudat en tot el que us ha sigut possible, espero que hagi valgut la pena. Per fi no hauré d'anar a les reunions familiars amb el portàtil a sobre, per fi se'm curaran els ulls, i no estaré tancada tot el dia a l'habitació. Gràcies per tot el suport i per ser-hi allà sempre. Espero que algun dia us llegiu la tesi i espero que us agradi i que la pugueu comprendre.

Després de donar les gràcies a tots crec que puc concedir-me el capritx de donar-me les gràcies a mi mateixa, només una miqueta, per haver pogut portar a terme totes aquestes aspiracions i objectius, per haver continuat endavant tot i haver escoltat mil cops «no podràs». Doncs mireu: he pogut, amb suor i llàgrimes però ho he fet!! I gracies a la tesi per haver-me ajudat a ser una mica millor persona.

PD: Antonio!! He trobat els apunts de química teòrica de la carrera, has d'estar molt i molt content.

Bibliografía

- [1] <http://goldbook.iupac.org/M04002.html>
- [2] Klemperer, W.; Vaida, V.; *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. **2006**, *103*, 10584.
- [3] Bryans, P.; Mitthumsiri, W.; Savin, D. W.; Badnell, N. R.; Gorczyca, T. W.; Laming, J. M. *The Astrophysical Journal Supplement Series*. **2006**, *167*, 343.
- [4] Labuda, M.; Tergiman, Y. S.; Bacchus-Montabonel, M. C.; Sienkiewicz, J. E. *International Journal of Molecular Sciences*. **2004**, *5*, 265.
- [5] Sabido, M.; de Andrés, J.; Sogas, J.; Lucas, J. M.; Alberti, M.; Bofill, J. M.; Aguilar, A. *Journal of Chemical Physics*. **2004**, *121*, 5284.
- [6] Kish, M. M.; Wesdemiotis, C. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2004**, *108* (9), 3086.
- [7] Kim, D.; Hu, S.; Tarakeshwar, P.; Kim, K. S. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2003**, *107* (8), 1228.
- [8] Perel, J.; Daley, H. L.; Peek, J. M.; Green, T. A. *Physical Review Letters*. **1969**, *23*, 677.
- [9] Aquilanti, V.; Casavecchia, P.; Grossi, G. *Journal of Chemical Physics*. **1979**, *71*, 3546.
- [10] Aquilanti, V.; Casavecchia, P.; Grossi, G. *Journal of Chemical Physics*. **1978**, *68*, 1499.
- [11] Allison, J.; Ridge, D. P. *Journal of the American Chemical Society*. **1976**, *98*, 7445.
- [12] Allison, J.; Ridge, D. P. *Journal of the American Chemical Society*. **1979**, *101*, 4998.
- [13] Creasy, W. R.; Farrar, J. M. *Journal of Chemical Physics*. **1987**, *87*, 5280.
- [14] W. R. Creasy and J. M. Farrar, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3952.
- [15] W. R. Creasy and J. M. Farrar. *The Journal of Chemical Physics*. **1987**, *87*, 5280.
- [16] Aguilar, J.; Lucas, J.M.; de Andrés, J.; Albertí, M.; Bassi, D.; Aguilar, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 18581.
- [17] Aguilar, J.; Lucas, J.M.; de Andrés, J.; Albertí, M.; Bassi, D.; Aguilar, A. *The Journal of Chemical Physics*. **2013**, *138*, 184310.
- [18] McMahan, T.B.; Ohanessian, G. *Chemistry - a european journal*. **2000**, *6*, 2931.
- [19] Koizumi, H.; Armentrout, P. B.; *The Journal of Chemical Physics*. **2003**, *119*, 12819.
- [20] Dunbar, R.C. *Int. Journal of Mass Spectrom. Ion Processes*, **1990**, *100*, 423 and references cited therein.
- [21] López, E.; Lucas, J. M.; de Andrés, J.; Albertí, M.; Bofill, J. M.; Bassi, D.; Aguilar, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15977.
- [22] Lucas, J.M.; de Andrés, J.; Albertí, M.; Bofill, J.M.; Aguilar-Navarro, A. *International Journal of Quantum Chemistry*. **2011**, *111*, 493–504.
- [23] Batey, J. H.; Tedder, J. M. *Journal of the Chemical Society-Pekin Transactions*. **1983**, *2*, 1263.

- [24] Aguilar, J. *Estudi Experimental i Teòric de la dinàmica de les reaccions ió-molècula*, Tesi Doctoral de la Universitat de Barcelona **2014**.
- [25] Curtis, T. S. *High-Frequency Apparatus: Its Construction and Practical Application*; Everyday mechanics Company, Incorporated, **1916**.
- [26] Bassi, D.; Tosi, P.; Schlogl, R. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1998**, *16*, 114.
- [27] Heinz, O.; Reaves, R. T.; *Review of Scientific Instruments* **1968**, *39*, 1229.
- [28] Sabidó, M.; Lucas, J. M.; de Andreés, J.; Sogas, J.; Albertí, M.; Aguilar, A.; Ascenzi, D.; Franceschi, P.; Tosi, P.; Pirani, F.; Bassi, D. *Chemical Physics Letters* **2007**, *442*, 28.
- [29] Ervin, K. M.; Armentrout, P. B.; *Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 166.
- [30] Teloy, E.; Gerlich, D. *Chemical Physics* **1974**, *4*, 417.
- [31] Tosi, P.; Fontana, G.; Longano, S.; Bassi, D. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1989**, *93*, 95.
- [32] Gerlich, D. *Advances in Chemical Physics*. **1992**, *82*, 1.
- [33] Tosi, P. *Chemical Reviews*. **1992**, *92*, 1667.
- [34] Pulins, S. H.; Dressler, R. A.; Torrents, R.; Gerlich, D. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*. **2000**, *214*, 1279.
- [35] Karplus, M.; Porter, R. N.; Sharma, R. D. *The Journal of Chemical Physics*. **1964**, *40*, 2033.
- [36] Karplus, M.; Porter, R. N.; Sharma, R. D. *The Journal of Chemical Physics*. **1965**, *43*, 3259.
- [37] Karplus, M.; Porter, R. N.; Sharma, R. D. *The Journal of Chemical Physics*. **1966**, *45*, 3871.
- [38] Armentrout, P. B. *International Journal of Mass Spectrometry*. **2000**, *200*, 219.
- [39] White, N. R.; Scott, D.; Huq, M. S.; Doverspike, L. D.; Champion, R. L.; *The Journal of Chemical Physics*. **1984**, *80*, 1108.
- [40] Teloy, E.; Gerlich, D. *Chemical Physics*. **1974**, *4*, 417.
- [41] Chantry, P. J. *Journal of Chemical Physics*. **1971**, *55*, 2746.
- [42] Lifshitz, C.; Wu, R. L. C.; Tiernan, T. O.; Terwilliger, D.T. *The Journal of Chemical Physics*. **1971**, *68*, 247.
- [43] Schlier, C. G. *Chem Phys*. **1971**, *55*, 2746.
- [44] Koizumi, H.; Armentrout, P. B. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 12819.
- [45] Nikitin, E. E.; Züllicke, L. *Lecture Notes in chemistry. Selected Topics of the Theory of Chemical Elementary Processes*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1978**. Section 2.
- [46] Szabo, A.; Ostlund, N.S.; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Mineola, New York, **1996**.
- [47] Roothaan, C.C. *J Reviews of Modern Physics*, **1951**, *23*, 69.
- [48] M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, "MP2 energy evaluation by direct methods," *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503-06.
- [49] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, "Direct MP2 gradient method," *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275-80.
- [50] Møller, C.; Plesset, M. S. "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems" (abstract) *Physical Review* **1934**, *46* (7): 618-622.
- [51] Szabo, A.; Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc. Mineola, New York **1996**, (pag 128).
- [52] Manne, R. *Molecular Physics* **1972**, *24*, 935.
- [53] Szabo, A.; Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc. Mineola, New York **1996**, (pag 324).

- [54] T. Uzer, W.H. Miller, *Physics Reports*, **1991**, 199, 73–146.
- [55] G.W. Flynn, Charles. S. Parmenter, Alec. M. Wodtke, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12817–12838
- [56] Dashevskaya, E.I.; Nikitin, E.E.; Oref, I. *The Journal of Physical Chemistry.* **1993**, 97, 9397–9402
- [57] J. N. Murrell y K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.* **1968**, 64, 371.
- [58] Schlegel, H.B. *Geometry optimization on potential energy surfaces in Modern Electronic Structure Theory*; Yarkony, D.R., (Ed.); World Scientific Publishing: Singapore, **1995**, p. 459.
- [59] Fueno, T. *The Transition State. A theoretical Approach.* Gordon and Breach Science Publishers **1999**.
- [60] Química Quàntica I, J.C. Paniagua, P. Alemany. Llibres de l'Index. Universitat. Sèrie : *Elements de Química Física*, Vol. 3. Primera edició **1999**, pag 108.
- [61] McIver J.W.Jr.; Komornicki, A. *Chemical Physics Letters*, **1971**, 10, Issue 3, 303–306.
- [62] Truhlar, D.G.; Steckler, R. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 217–236.
- [63] Andrés J.; Beltrán J. *Química Teórica y Computacional.* **2000**, Biblioteca de la Universitat Jaume I.
- [64] K. Fukui. *The Journal of Physical Chemistry.* **1970**, 74, 4161.
- [65] J. M. Lucas, J. De Andrés, J. Sogas, M. Albertí, J. M. Bofill, D. Bassi, D. Ascenzi, P. Tosi, and A. Aguilar. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 024306.
- [66] C. M. Aikens, S. P. Webb, R. L. Bell, G. D. Fletcher, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, *Theor. Chem. Acc.* **2003**, 110, 233.
- [67] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN03, Revision E.01, Gaussian Inc. Wallingford, CT, **2004**.
- [68] M. S. Gordon, M. W. Schmidt, C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria, *Theory and Applications of Computational Chemistry: The first Forty Years* (Elsevier, **2005**), p. 1167.
- [69] C. Gonzalez, H. B. Schlegel. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2154.
- [70] Larrivee M.L.; Allison, J. *Journal of The American Chemical Society.* **1990**, 112, 7134.
- [71] J.M. Lucas, J. De Andrés, E. López, M. Albertí, J.M. Bofill, D. Bassi, D. Ascenzi, P. Tosi, A. Aguilar. *J. Phys. Chem. A.* **2009**, 113, 14766–14773.
- [72] Lucas, J. M.; de Andrés, J. ; Albertí, M. ; Bofill, J. M.; Aguilar-Navarro, A. *International Journal of Quantum Chemistry*, n/a. **2011**, 111, 493–504.
- [73] Levine R.D.; *Molecular reaction dynamics*, Cambridge University Press, **2005**.
- [74] J. de Andrés, J. M. Lucas, M. Albertí, J. M. Bofill, A. Belyaev, and A. Aguilar, *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 154202.
- [75] J. H. Batey and J. M. Tedder, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1983**, 2, 1263.
- [76] López, E.; Lucas, J.M.; de Andrés, J.; Albertí, M.; Bofill, J.M.; Bassi, D. and Aguilar, A. *The Journal of Chemical Physics.* **2014**, 141, 164310.
- [77] Frisch, M.J. et al. Gaussian 03, Revision E.01. *Gaussian Inc*, Wallingford CT, **2004**.
- [78] Carolina Estarellas, Xavier Lucas, Antonio Frontera, David Quiñonero, Pere M. Deyà. *Chemical Physics Letters.* **2010**, 489, Issues 4–6, 254–258.
- [79] P. J. Stephens, K. J. Jalkanen, and R.W. Kawiecki. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6518.
- [80] M. M. C. Ferreira, *J. Mol. Struct.* **1993**, 294, 75.
- [81] J. M. Lucas, J. de Andrés, M. Albertí, J. M. Bofill, D. Bassi, and A. Aguilar. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 13646.
- [82] See <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, for thermodynamic magnitudes.
- [83] Israelachvili, J.N. *Intermolecular and surface forces: revised third edition.* Academic Press.
- [84] Myers J.K.; Pace, C.N. *Biophysical Journal.* **1996**, 71, 2033.
- [86] Michael J. Pilling, Paul W. Seakins, *Reaction Kinetics*, Oxford Science Publications, **1995**.

- [87] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: from algorithms to applications*. **2001**, Elsevier, online.
- [88] Liu, B. *The Journal of Chemical Physics*. **1973**, 58, 1925.
- [89] Truhlar, D.G.; Horowitz, C.J. *The Journal of Chemical Physics*. **1978**, 68, 2466.
- [90] Ponder, J.W.; Case, D.A. *Advances in protein chemistry*. **2003**, 66, 27.
- [91] Warshel, A.; Sharma, P.K.; Kato, M.; Parson W.W. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*. **2006**, 1764, 1647.
- [92] Liu, S.; Chen, J.; Zhang, Z.; Zhang, D.H. *The Journal of Chemical Physics*. **2013**, 138, 011101.
- [93] Meng, F.; Wang, T.; Wang, D. *The Journal of Chemical Physics*. **2011**, 135, 114307.
- [94] Song, H.; Lu, Y.; Lee, S.Y. *The Journal of Chemical Physics*. **2012**, 136, 114307.
- [95] Cvitas, M.T.; Althorpe, S.C. *The Journal of Chemical Physics*. **2011**, 134, 024309.
- [96] Liu, S.; Xu, X.; Zhang D.H. *The Journal of Chemical Physics*, **2012**, 136, 144302.
- [97] Fu, B.; Zhang, D.H. *The Journal of Chemical Physics*, **2012**, 136, 194301.
- [98] Baldrige, K.K.; Gordon, M.S.; Steckler, R.; Truhlar, D.G. *The Journal of Physical Chemistry*. **1989**, 93, 5107.
- [99] Doubleday, C.; Bolton, K.; Peslherbe, G.H.; Hase, W. *Journal of the American Chemical Society*. **1996**, 118, 9922.
- [100] López, J.G.; et al. *Journal of the American Chemical Society*. **2007**, 129, 9976.
- [101] W. L. Hase, K. Song, M. S. Gordon. *Computing in Science and Engineering*, **2003**, 5, 36.
- [102] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition, («The Gold Book»). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. *Blackwell Scientific Publications*, Oxford, **1997**. <http://goldbook.iupac.otg> (**2006**).
- [103] Tipler, P.A.; Mosca, G. *Física para la Ciencia y la Tecnología. Volumen 1A: Mecánica*. Barcelona, Editorial Reverté, SA Tabla, **2004**.
- [104] Parr, R.G.; Yang, W. *Densiti-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press. **1989**, Volum 16.
- [105] P. Hohenberg i W. Kohn, *Physical Review*. **1964**, 136, B864.
- [106] Becke, A.D. *The Journal of Chemical Physics*. **1993**, 98, 5648.
- [107] Kohn, W.; Sham, L.J. *Physical Review*. **1965**, 140, A1133.
- [108] Stephens, J.P.; Devlin, F.J.; Chabalowsky, C.F.; Frisch, M.J. *The Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98, 11623.
- [109] Lourderaj, U.; Song, K.; Windus, T.L.; Zhuang, Y.; Hase, W. *The Journal of Chemical Physics*. **2007**, 126, 044105.
- [110] Johnson R.E. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. **1987**, Academic Press Inc..
- [111] Milligan D.B.; Wilson P.F.; McEwan M.J.; Anicich V.G.; *International Journal of Mass Spectrometry*, **1999**, 185/186/187, 663.
- [112] Guella G.; Franceschi P.; Tosi P. *Chemical Physics Letters*, **2005**, 415, 265.
- [113] Tosi P. *Chem. Rev*. **1992**, 92, 1667.
- [114] Ascenzi D.; Tosi P.; Franceschi P.; Catone D.; Turchini S.; Prince K.C. *Chemical Physics*, **2012**, 398, 269.
- [115] Larsson M.; Geppert W.D.; Nyman G. *Reports on Progress in Physics*. **2012**, 75, 066901, 0034-4885.
- [116] Saxena P. P. *Earth Moon Planets*. **2010**, 106, 113.
- [117] Monks P.S.; Romani P.N.; Nesbitt F.L.; Scanlon M.; Stief L.J. *Journal of Geophysical Research*. **1993**, 98, 17115-17122.

- [118] Hartogh P.; Lellouch E. et al. *Planetary and Space Science*. **2009**, 57, 1596.
- [119] Coates A.J.; Wahlund J.E. *Space Sci Rev*. **2011**, 162, 85-111.
- [120] Cravens T.E.; Roberston I.P. *Geophysical Research Letters*. **2006**, 33, L07105.
- [121] Wilson E.H.; Atreya S.K. *Journal of Geophysical Research*. **2004**, 109, E6.
- [122] Ledvina S.A.; Brecht S.H. *Geophysical Research Letters*. **2012**, 39, L20103.
- [123] Oparin, A.I. *The Origin of Life*,. Dover Publications, Inc. Mineola, New York **1965**.
- [124] Haldane, J.B.S. *Rationalist Annual*, **1928**. Reprinted in: *Science and Human Life*, Harper and Brothers, New York, **1933**.
- [125] Lahav, N. *Biogenesis: Theories of Life's Origin*, Oxford University, New York, Press, **1999**.
- [126] Wells, J. *Icons of Evolution*, Regnery Publishing, Washington, **2000**. Llibre online.
- [127] Oró J.; Miller S.L.; Lazcano, A. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. **1990**, 18, 317.
- [128] Miller S.L. *Science*. **1953**, 117, 528.
- [129] Miller S.L.; Urey H.C. *Science*. **1959**, 130(3370), 245.
- [130] Israël G. et al. *Nature*, **2005**, 438, 796.
- [131] A.G. Suits, *J. Phys. Chem. A*. **2009**, 113, n° 42, 11047.
- [132] Clark R.N., Curchin J.M., et al. *Journal of Geophysical Research*. **2010**, 115, E10005.
- [133] <http://saturn.jpl.nasa.gov/science/index.cfm?SciencePageID=76>
- [134] <http://saturn.jpl.nasa.gov/mission/introduction/>
- [135] <http://www.asi.it/en/activity/solar-system-exploration/cassini-huygens>
- [136] Waite J.H. et al. *Science*. **2005**, 308, 982.
- [137] Moreno R.; Marten A.; Hidayat T. *Astronomy & Astrophysics*. **2005**, 437, 319.
- [138] V. Vuitton, et al. *Icarus*. **2007**, 191, 722.
- [139] Waite J.H. et al. *Science*. **2005**, 308, 982.
- [140] Atreyaa, S.K.; Adamsa, E.Y.; Niemannb, H.B.; Demick-Montelaraab, J.E.; Owenc, T.C.; Fulchignonid, M.; Ferrie, F.; Wilsonf, E.H. *Planetary and Space Science*. **2006**, 54, 1177–1187.
- [141] Adriani A.; Dibelli B.M. et al. *Icarus*. **2011**, 214, 584-595.
- [142] Vuitton, V.; Dutuit,O.; Smith, M.A.; Balucani, N. Chemistry of Titan's atmosphere, in: *Titan: Surface, Atmosphere and Magnetosphere* (ISBN), Eds. Cambridge University Press, **2014**.
- [143] Moreno R.; Lellouch E. et al. *Astronomy & Astrophysics*. **2011**, 536, L12.
- [144] Marten A.; Hidayat T.; Biraud Y.; Moreno R. *Icarus*. **2002**, 158, 532-544.
- [145] B.; Yelle, R.V.; Nixon, C. A. *The Composition Of Titan's Atmosphere* In *Titan: Surface, Atmosphere and Magnetosphere*, Ed.s I. Muller-Wodarg, C. Griffith, E. Lellouch and T. Cravens, Chap. 6, Cambridge University Press, **2014**.
- [146] Teanby N.A. et al. *Icarus*. **2006**, 181, 243–255.
- [147] Parker E.T.; Zhou M.; Burton A.S.; Glavin D.P. et al. *Angewandte*. **2014**, 53, 8132-8136.
- [148] E. H. Wilson, S. K. Atreya. *Journal of Geophysical Research*. **2003**, 108, N° E2, 5014.
- [149] Chen L.Z.; Miller J.M.; *American Society for Mass Spectrometry*. **1992**, 3, 451-459.
- [150] Carrol, D.I., Dzidic, I., Stillwell, R.N., et al. *Anal. Chem*. **1975**, 47, 2369.
- [151] Chapman, J.R. *Practical Organic Mass Spectrometry*. Great Britain: John Wiley & Sons Ltd., **1985**.
- [152] de Hoffman, E. and Stroobant, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. **2007**, Great Britain: John Wiley & Sons Ltd.
- [153] Gates, P. University of Bristol, Department of Chemistry, "Atmospheric Pressure Chemical Ionization" Last modified **2004**. Accessed November 22, 2013.

- [154] Schmidt M.W.; Baldrige K.K; Boatz J.A.; Elbert S.T.; Gordon M.S.; Jensen J.H.; Koseki S.; Matsunaga N., Nguyen K.A.; Su S.J.; Windus T.L.; Dupuis M.; Montgomery J.A.. GAMESS Version: 1 May 2013 (R1). Iowa State University, *Journal of Computational Chemistry*. **1993**, *14*, 1347-1363.
- [155] Taylor, P.R.; Martin, J.M.L.; François, J.P.; Gijbels, R. *The Journal of Physical Chemistry*. **1991**, *95*, 6530-6534.
- [156] Kozlowsky, P.M.; Pulay, P. *Theoretical Chemistry Accounts*. **1998**, *100*, 12-20.
- [157] Pulay, P.; Hamilton, T.P. *The Journal of Chemical Physics*. **1988**, *88*, 4926.
- [158] Abrams, M.L.; Sherrill, C.D. *Chemical Physics Letters*. **2004**, *395*, 227-232.
- [159] Werner, H.J. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 1.
- [160] Shepard, R. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 63.
- [161] Roos, B.O. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 399.
- [162] Moshinsky, M. *Group Theory and the Many Body Problem*. **1968**, New York: Gordon and Breach. ISBN 0-677-01740-5.
- [163] Shavitt, Isaiah. «Graph theoretical concepts for the unitary group approach to the many-electron correlation problem». *International Journal of Quantum Chemistry*, **1977**, *12*: 131-148.
- [164] Shavitt, Isaiah. «Matrix element evaluation in the unitary group approach to the electron correlation problem». *International Journal of Quantum Chemistry*, **1978**. *14*: 5-32.
- [165] Kobayashi, Y.; Kamiya, M.; Hirao, K. *Chemical Physics Letters*. **2000**, *319*, 695-700
- [166] Taylor, P.R.; Martin, J.M.L.; Frangois,* an I.J.P.; Gijbelsg, R. *J. Phys. Chem.* **1991**,*95*, 6530-6534.
- [167] C.M. Aikens, S.P. Webb, R.L. Bell, G.D. Fletcher, M.W. Schmidt and M.S. Gordon, *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *110*, 233.
- [168] Schmidt M.W.; Gordon M.S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 233-66.
- [169] Koga N.; Morokuma K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1907-1911.