

## Motivación

El estudio de reacciones de ozonólisis de alquenos es muy importante en el ámbito de la química ambiental. El mecanismo de Criegee explica como este tipo de reacciones genera intermediarios estables, conocidos como **Intermediarios de Criegee (sCI)**, que en la atmósfera pueden reaccionar con especies tales como H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, etc., dando lugar a diversos productos, de los cuales algunos pueden ser agentes de nucleación capaces de formar aerosoles orgánicos secundarios (SOA). Particularmente, el 2,3-dihidrofurano (2,3-DHF) es un alqueno heterocíclico emitido a la atmósfera durante la quema de biomasa. Este puede reaccionar con O<sub>3</sub> generando un ozónido primario que puede escindirse para formar dos sCI diferentes (2,3-sCI 1 y 2,3-sCI 2), que a su vez poseen dos conformeros estables cada uno (anti y syn). Se observó experimentalmente que el agua inhibe la formación de SOA a partir de la reacción de ozonólisis del 2,3 DHF en presencia de SO<sub>2</sub>, de allí la importancia de conocer el mecanismo de reacción entre los sCI y H<sub>2</sub>O [1], además se observó que el 2,5-Dihidrofurano (2,5-DHF), otro alqueno heterocíclico, presenta un comportamiento diferente frente a la ozonólisis en presencia de SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. En el presente trabajo se ofrece un estudio teórico de las reacciones con agua de los sCI generados por ozonólisis del 2,3-DHF, completando el análisis con el estudio de las reacciones con agua de los sCI generados por la ozonólisis de 2,5-DHF.

## Metodología

- Se determinaron las partes relevantes de la superficie de energía potencial y se calcularon los parámetros moleculares de reactivos, productos y estados de transición mediante cálculos mecanocuánticos empleando los funcionales BMK y M062X combinados con la base 6-311++G(3df,3pd) y el método CCSD(T)/6-311++G(d,p) según su implementación en el programa Gaussian 16.
- Se determinaron las constantes de velocidad de los sCI con H<sub>2</sub>O mediante la versión canónica de la teoría del estado de transición en los casos con barrera de energía entre reactivos y productos.

## Resultados

Se determinó la superficie de energía potencial para la reacción de cada uno de los sCI estudiados (4 del 2,3DHF y 2 del 2,5 DHF) con H<sub>2</sub>O, utilizando los funcionales de la densidad mencionados, además se realizó en cada caso un single point al nivel CCSD(T)/6-311++G(d,p). En la figura 1 se muestra el esquema perteneciente al intermediario 2,3-DHF 2 syn y en la tabla 1 se muestran los parámetros para todos los sistemas estudiados.

Como puede observarse, el mecanismo de reacción entre los sCI y el agua comienza con la formación de un complejo de mayor estabilidad en todos los casos. Dicho complejo se transforma en el producto Hidroxilhidroperóxido a través de un estado de transición que en algunos casos se presenta a menor energía que los reactivos sCI + H<sub>2</sub>O (parámetro B) y en otros por encima. De esta manera, ha sido posible utilizar la teoría del estado de transición para el cálculo de las constantes de velocidad a altas presiones en los casos que presentaron barrera positiva con respecto a los reactivos. En particular estos casos se dieron para el 2,3-DHF 2 syn y el 2,5-DHF syn, y se determinaron las respectivas constantes de velocidad  $k(2,3\text{-DHF } 2 \text{ syn} + \text{H}_2\text{O})$  y  $k(2,5\text{-DHF syn} + \text{H}_2\text{O})$  que se muestran en la tabla 2.

En la figura 2 se esquematiza el mecanismo de Criegee para la formación de los cuatro sCI a partir de la ozonólisis del 2,3-Dihidrofurano.

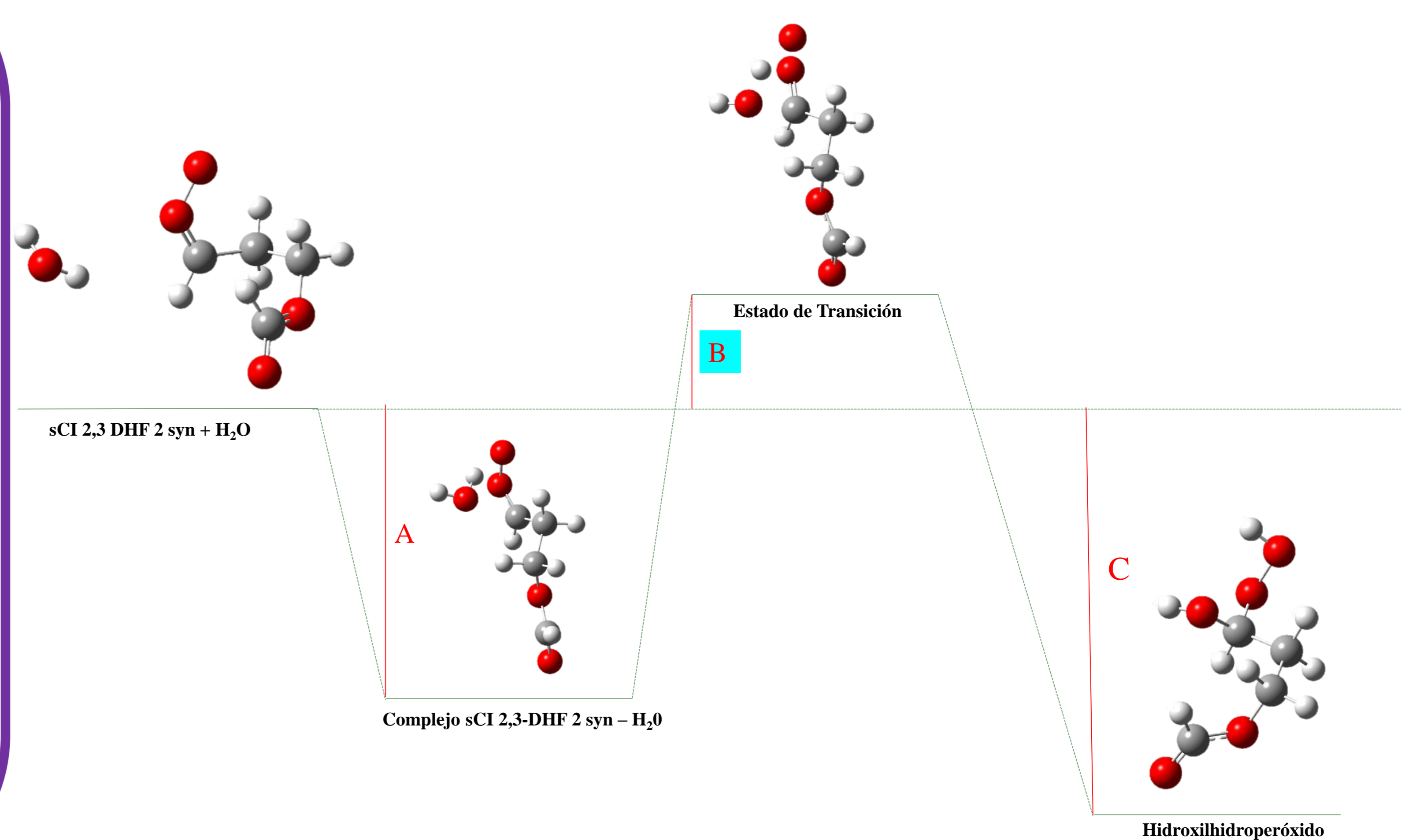


Figura 1. Diagrama esquemático de la superficie de energía potencial para la reacción entre el sCI 2,3 DHF 2 syn + H<sub>2</sub>O. Las estructuras optimizadas fueron obtenidas empleando el nivel de teoría BMK/ 6-311++G(3df,3pd).

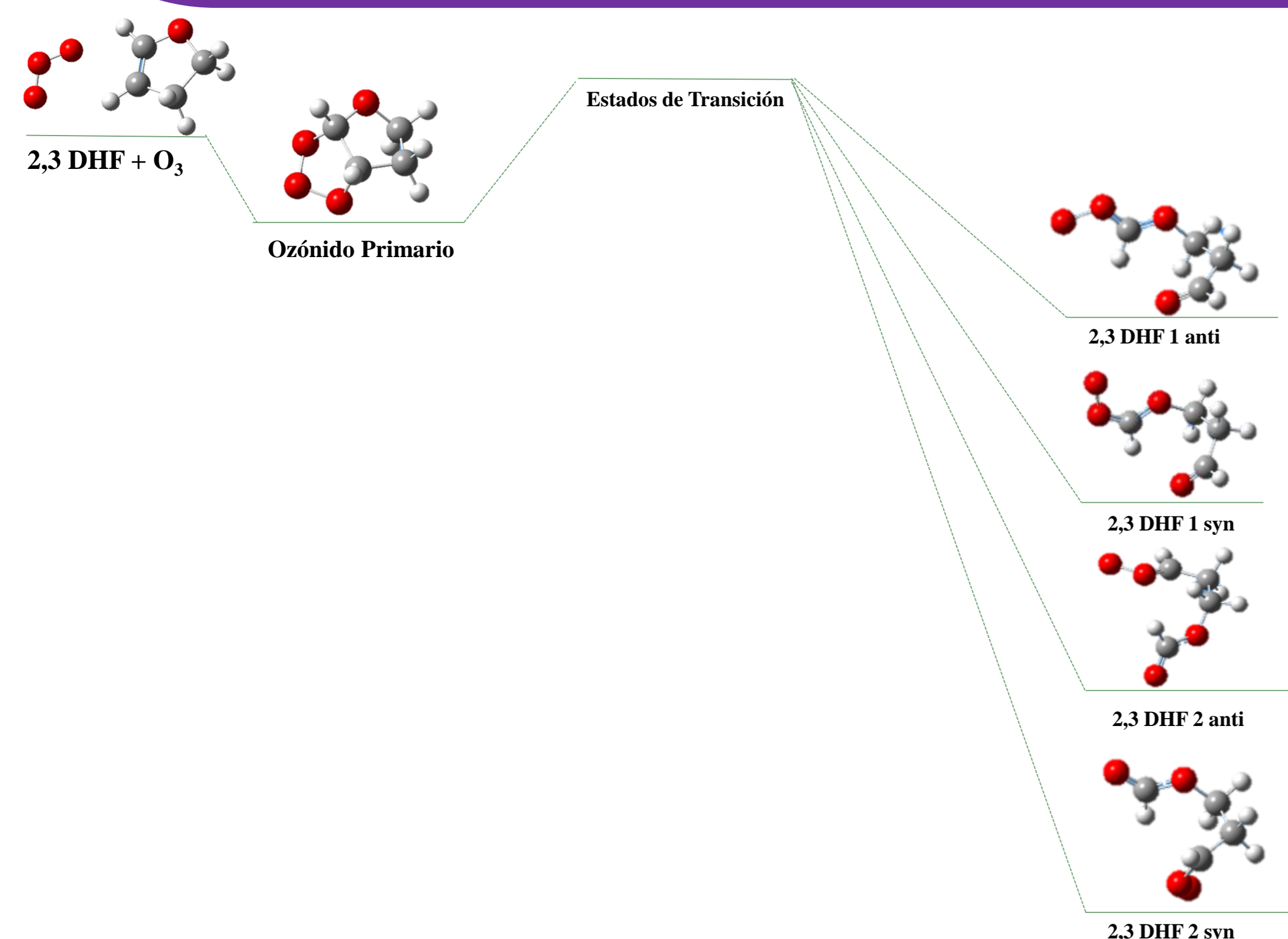


Figura 2. Representación esquemática de la formación de los intermediarios estables de Criegee a partir de la reacción del O<sub>3</sub> con el 2,3 DHF. Las estructuras optimizadas del diagrama fueron obtenidas empleando el nivel de teoría M062X / 6-311++G(3df,3pd).

Parámetros	2,3-DHF1 syn		2,3-DHF1 anti		2,3-DHF2 syn		2,3-DHF2 anti		2,5-DHF syn		2,5- DHF anti	
	BMK	M-062X	BMK	M-062X	BMK	M-062X	BMK	M-062X	BMK	M-062X	BMK	M-062X
A	-15,22	-15,29	-10,69	-11,14	-7,65	-7,59	-12,25	-15,50	-10,49	-9,67	-11,15	-11,08
B	-3,05	-3,12	-7,05	-5,98	3,46	3,60	-2,79	-3,04	0,030	1,048	-3,40	-2,93
C	-44,53	-44,19	-44,56	-44,19	-42,86	-41,92	-48,23	-47,64	-41,72	-41,82	-46,39	-45,61

Tabla 1. Valores calculados de los parámetros A, B y C que expresan las diferencias de entalpías a 0 K calculadas como la suma de la Energía Electrónica al nivel CCSD(T)/6-311++G(d,p) más la energía del punto cero estimada al funcional correspondiente en kcal mol<sup>-1</sup> para los puntos estacionarios de la reacción entre los sCI con el H<sub>2</sub>O empleando los niveles de teoría CCSD(T)/6-311++G(d,p)//BMK/6-311++G(d,p) y CCSD(T)/6-311++G(d,p)//M062X/6-311++G(d,p)

Nivel de teoría	$k(2,3\text{-DHF } 2 \text{ syn} + \text{H}_2\text{O})$	$k(2,5\text{-DHF syn} + \text{H}_2\text{O})$
BMK	$4,00 \cdot 10^{-17}$	$6,31 \cdot 10^{-16}$
M062X	$1,19 \cdot 10^{-17}$	$8,05 \cdot 10^{-17}$

Tabla 2. Valores calculados de las constantes de velocidad a 298 K empleando la versión canónica de la teoría del estado de transición para las reacciones con parámetro B positivos. Todas las constantes de velocidad poseen unidades de cm<sup>3</sup> molecula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

## Referencias

[1] Yolanda Diaz de Mera, Alfonso Aranda, Larisa Bracco, Diana Rodriguez, and Ana Rodriguez. Atmos. Chem. Phys., 2017, 17, 2347-2357.

[2] Larisa L. B. Bracco, María E. Tuccheri, Alba Escalona, Yolanda Diaz de Mera, Alfonso Aranda, Ana M. Rodriguez and Diana Rodriguez. Phys.Chem.Chem.Phys., 2019, 21, 11214 – 11225.

[3] J.M Anglada, J.González and M.Torrent Sucarrat, Phys.Chemical.Chem.Phys., 2011, 13, 13034-10345.

## Conclusiones y perspectivas

- Se obtuvieron la superficie de energía potencial para la reacción de los sCI generados por ozonólisis del 2,3 DHF y el 2,5 DHF con un alto nivel de teoría, lo que ayudará a comprender el mecanismo completo de estas reacciones.
- Los coeficientes de velocidad estimados, en los casos que fue posible calcularlos con la teoría del estado de transición concuerdan con el orden de magnitud esperado para este tipo de reacciones de los sCI con el agua [2,3].
- La cinética correspondiente a las reacciones de complejos que pasan a producto sin barrera (parámetro B negativo) con los reactivos que le dieron origen serán estudiados con modelo de canales adiabáticos, SACM, en sus diferentes versiones y formulaciones más detalladas basadas en cálculos de trayectorias clásicas, SACM/CT.
- El análisis cinético completo contribuirá a una mayor comprensión y comparación de las reacciones globales entre los sCI con H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>