

UNIVERSITAT DE BARCELONA
FACULTAT DE QUÍMICA

ESTUDI TEÒRIC DE REACCIONS DEL
RADICAL METIL MITJANÇANT MÈTO-
DES SEMIEMPIRICS I TRAJECTÒRIES
QUÀNTICLÀSSIQUES.

Albert Solé i Sabaté

Barcelona, maig de 1987

 UNIVERSITAT DE BARCELONA



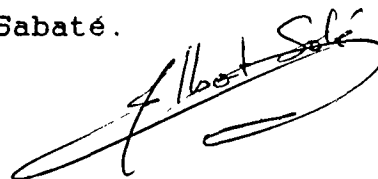
Biblioteca de Física i Química

UNIVERSITAT DE BARCELONA

DEPARTAMENT DE QUIMICA-FISICA

"ESTUDI TEORIC DE REACCIONS DEL RADICAL METIL MITJANÇANT
METODES SEMIEMPIRICS I TRAJECTORIES QUASICLASSIQUES"

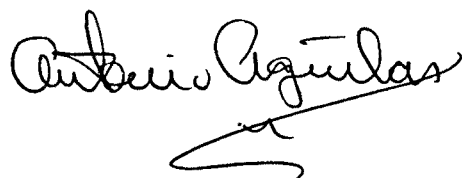
Memòria presentada per a optar
al Grau de Doctor en Química
pel Llicenciat D. Albert Solé i
Sabaté.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Albert Solé i Sabaté', written in a cursive style.

Barcelona. Maig del 1987

Antoni Aguilar i Navarro. Professor Titular del
Departament de Química-Física de la Universitat de
Barcelona

CERTIFICA : Que el present treball, titulat "Estudi teòric de
reaccions del radical metil mitjançant mètodes
semiempírics i trajectòries quasiclàssiques", ha
estat realitzat sota la seva direcció pel Llicen-
ciat en Ciències Químiques D. Albert Solé i Sabaté,
i constitueix la seva memòria de Tesi Doctoral.

A handwritten signature in black ink, reading "Antoni Aguilar i Navarro". The signature is written in a cursive style with a long, sweeping underline.

Barcelona, Maig del 1987

Fausto Sanz Carrasco. Professor Titular i Director en funcions del Departament de Química-Física de la Universitat de Barcelona.

CERTIFICA : Que el present treball. titulat "Estudi teòric de reaccions del radical metil mitjançant mètodes semiempírics i trajectòries quasiclassiques". ha estat realitzat en aquest Departament sota la direcció del Professor Dr. Antoni Aguilar i Navarro. Constitueix la memòria de Tesi Doctoral del Llicenciat Albert Solé i Sabaté, al qual se li autoritza la presentació.



UNIVERSITAT DE BARCELONA
DEPARTAMENT
DE
QUÍMICA FÍSICA
* DIVISIÓ DE CIÈNCIES
EXPERIMENTALS I MATEMÀTIQUES *

Barcelona. Maig del 1987

Els meus agraïments més sincers :

Al Director de la Tesi. Antoni Aguilar. al que m'uneix una llarga amistat des que el vaig tenir de professor, per l'entusiasme amb que es pren tot el que fa i que sap encomanar.

A Santiago Olivella a qui, a més del seguiment d'aquest treball. tinc d'agraïr la confiança que va dipositar en mi en un moment en que em feia molta falta.

Als companys de grup. Josep Maria Lucas i Margarida Albertí. En Josep Maria ha fet amb el "plotter" bona part dels dibuixos d'aquesta memoria. La Margarida ha passat al "micro" quasi tot el manuscrit i m'ha ajudat en les correccions del català. El que més els hi agraeixo pero es el seu sentit de l'amistat i la col.laboració a qualsevol hora del dia i de la nit.

Als també companys de grup Miquel Gonzalez. Ramon Sayós i Jaime de Andrés. i a Josep Maria Bofill. del Departament de Química Orgànica. per la seva disposició i ajut sempre que m'ha calgut.

A Juan Carlos Paniagua i Francesc Mas per la seva hospitalitat els darrers mesos a fi d'estalviar-me temps en viatges.

A Fausto Sanz. Eudald Vilaseca. Fernando Mota i Juan Novoa per fer-me més facil el treball.

A la resta de la gent del Departament pel seu suport.

A la Francisca i als nostres fills Albert i Montserrat per la seva paciència. especialment en els darrers mesos. tot dient allo d'"avui el papa no ve".

Finalment. a tots els qui m'han animat a concloure aquesta Tesi. Son tants, que si els cités aqui un per un. encara no l'hauria acabat.

Una part dels càlculs de la present memòria s'han realitzat en un ordinador VAX 11/750. dins del projecte CAICYT 0657/81 del Ministeri d'Educació i Ciència. La resta han estat fets en els ordinadors IBM 4341 i IBM 3083 del C.I.U.B.

There is no subject.

however complex,

which.

if studied with patience and intelligence

will not become

more complex.

Quoted by D. Gordon Rohman

Al meu pare.

A la Francisca i als
nostres bessons Albert i
Montserrat.

I N D E X

I.- INTRODUCCIO	1
II.- METODES MECANOQUANTICS. FONAMENT TEORIC	6
II.1.- Mètodes "ab initio" i mètodes "semiempírics".	7
II.1.1.- Mètodes "ab initio"	10
II.1.2.- Mètodes "semiempírics"	13
II.2.- Mètode MINDO/3	16
II.2.1.- Aproximacions i paràmetres	16
II.2.2.- Procediment de parametrització	24
II.2.3.- Sistemes amb capes obertes	25
II.3.- Mètode MNDO	27
II.3.1.- Aproximacions i paràmetres	27
II.3.2.- Procediment de parametrització	34
II.3.3.- Sistemes amb capes obertes	38
II.4.- Mètode MNDOC	41
II.5.- Mètode AM1	44
II.6.- Magnituds termodinàmiques i cinètiques	47
II.6.1.- Càlcul termodinàmic-estadístic de l'entalpia	47
II.6.2.- Càlcul termodinàmic-estadístic de l'entropia	49
II.6.3.- Entalpia de reacció	51

II.6.4.- Formulació termodinàmica de la teoria de l'estat de transició	54
II.6.5.- Efecte túnel. Influència en el valor dels paràmetres cinètics	60
II.7.- Efectes cinètics isotòpics	62
II.8.- Bibliografia	67
III.- REPARAMETRITZACIO DEL METODE MNDO	70
III.1.- Parametrizacions MNDO/P1 i MNDO/P2	71
III.1.1.- Procediment de reparametrizació	75
III.1.2.- Comparació dels paràmetres obtinguts amb els de l'MNDO, MNDOC i AM1	79
III.2.- Hidrògen molecular	82
III.3.- Radical metil	88
III.4.- Metà	97
III.5.- Bibliografia	100
IV.- REACCIONS DEL RADICAL METIL D'ABSTRACCIO D'HIDROGEN	101
IV.1.- Reacció del radical metil amb hidrogen molecular	102
IV.1.1.- Punts estacionaris de la hipersuperfície de potencial	103
IV.1.2.- Freqüències de vibració harmòniques	117
IV.1.3.- Magnituds termodinàmiques i cinètiques	122
IV.1.4.- Efectes cinètics isotòpics	132
IV.2.- Reacció del radical metil amb metà	136

IV.2.1.- Punts estacionaris de la hipersuperfície de potencial	137
IV.2.2.- Freqüències de vibració harmòniques	144
IV.2.3.- Magnituds termodinàmiques i cinètiques	152
IV.2.4.- Efectes cinètics isotòpics	160
IV.3.- Reacció del radical metil amb l'età	164
IV.3.1.- Punts estacionaris de la hipersuperfície de potencial	164
IV.3.2.- Freqüències de vibració harmòniques	173
IV.3.3.- Magnituds termodinàmiques i cinètiques	181
IV.3.4.- Efectes cinètics isotòpics	187
IV.4.- Bibliografia	191
V.- METODES DINAMICS D'ESTUDI DE REACCIONS ELEMENTALS	193
VI.1.- Introducció	194
V.2.- Mètode de trajectòries quasiclàssiques. Sistemes tricèntrics	196
V.2.1.- Equacions del moviment	197
V.2.2.- Condicions inicials de les trajectòries	200
V.2.3.- Càlcul de les trajectòries	204
V.2.4.- Anàlisi dels estats finals	205
V.2.5.- Superfícies de potencial i trajectòries	206
V.3.- Observables macroscòpics i càlcul de trajectòries	209
V.3.1.- Probabilitat de reacció i secció eficaç	209
V.3.2.- Constants de velocitat	212
V.3.3.- Distribució angular de productes	214

V.3.4.- Distribució energètica de productes	215
V.4.- Bibliografia	218
VI.- REACCIO $\text{CH}_3 + \text{H}_2$. TRAJECTORIES QUASICLASSIQUES	219
VI.1.- Superfície d'energia potencial	222
VI.2.- Funció opacitat	229
VI.3.- Reactivitat del sistema a energia relativa igual a l'altura de la barrera de potencial	244
VI.3.1.- Secció eficaç	244
VI.3.2.- Distribució d'energia accessible en els productes	246
VI.4.- Seccions eficaces i constants de velocitat	252
VI.4.1.- Poblacions relatives dels nivells vibracionals i rotacionals	252
VI.4.2.- Seccions eficaces	255
VI.4.3.- Constants de velocitat	281
VI.5.- Reactivitat segons l'angle inicial	295
VI.6.- Distribució angular dels productes	298
VI.7.- Distribució d'energia en els productes	311
VI.8.- Comparació amb els resultats de trajectòries amb sis centres	320
VI.9.- Bibliografia	324
VII.- REACCIO $\text{CH}_3 + \text{CH}_4$. TRAJECTORIES QUASICLASSIQUES	326
VII.1.- Superfície d'energia potencial	328
VII.2.- Reactivitat i angle inicial	333
VII.3.- Distribució angular dels productes	341

VII.4.- Seccions eficaces	346
VII.5.- Distribució de l'energia en els productes . .	351
VII.6.- Bibliografia	356
VIII.- CONCLUSIONS	357
APENDIX 1.- METODEDES COMPUTACIONALS I PROGRAMES	364
APENDIX 2.- PUNTS DE RETORN I SEMIPERIODE DE VIBRACIO DELS SISTEMES DIATOMICS	367

I.- INTRODUCCIO

L'estudi detallat de les reaccions elementals des d'un punt de vista teòric junt amb l'estudi experimental d'aquest mateix tipus de reaccions mitjançant les tècniques desenvolupades en els darrers anys, com poden ésser la de "feixos moleculars" o la de "quimiluminiscència" és un dels camps més suggerents dins de la Cinètica Química ja que no s'en conforma tan sols amb l'avaluació de magnituds macroscòpiques sinó que intenta avançar cap a la comprensió dels fenòmens que tenen lloc a nivell atòmic, donant especial èmfasi a les forces que existeixen entre els àtoms i que juguen un paper molt important tant des del punt de vista estàtic com també dinàmic.

Entre aquestes reaccions en fase gas es troben les dels radicals lliures, que constitueixen una branca important de la Química Orgànica. I d'entre elles, les reaccions de transferència d'un àtom són de les més comunes.

En la present memòria s'ha centrat l'atenció en les reaccions del radical metil d'abstracció d'hidrogen pel fet d'haver-hi per a elles força dades cinètiques.

Tal i com s'assenyala en el capítol II, l'estudi de la superfície de potencial d'una reacció mitjançant els mètodes "ab initio" no és en general adient des del punt de vista del cost

dels càlculs amb relació a la precisió dels resultats. En la present memòria s'ha intentat comparar la qualitat d'aquests resultats per als tipus de reaccions del radical metil abans esmentats mitjançant els mètodes semiempírics desenvolupats per Dewar i col.laboradors (MINDO/3¹, MNDO², AM1³). Si bé aquests mètodes donen en general resultats comparables als dels mètodes "ab initio" amb un cost de l'ordre de cent vegades inferior, s'observa que la precisió dels resultats no és sempre suficient. A fi de poder combinar un cost baix amb una precisió desitjable es proposen en el capítol III d'aquest treball dues reparametritzacions parcials de l'MNDO pel que fa referència als àtoms de C i H, que anomenem MNDO/P1 i MNDO/P2.

En el capítol IV s'estudien d'una manera detallada tres reaccions d'abstracció d'un àtom d'hidrogen de l'H₂, CH₄ i C₂H₆ per part del radical metil.

En el capítol V es fa una breu descripció del mètode de trajectòries quasiclàssiques per a sistemes de tres centres, un dels més emprats per a l'estudi dinàmic de les reaccions elementals, que necessita d'un coneixement previ de la superfície de potencial corresponent al sistema a estudiar.

En el capítol VI s'utilitzen els resultats de la superfície de potencial per a la reacció CH₃ + H₂ per tal de fer un estudi dinàmic d'aquesta reacció des del punt de vista del mètode de les trajectòries quasiclàssiques amb el model de tres centres, considerant el radical metil com una partícula no estructurada.

Finalment, en el capítol VII s'estudia la reacció CH₃ + CH₄

mitjançant la metodologia de trajectories quasiclàssiques a tres centres.

El model tricentric es util perquè permet estudiar de manera senzilla moltes de les característiques dinàmiques d'aquestes reaccions d'abstracció d'hidrogen. La comparació dels resultats derivats d'aquest estudi amb els que resultin d'un tractament dinàmic que tingui en compte tots els àtoms que participen en aquestes reaccions i que aprofiti la qualitat de les superfícies que s'obtenen amb les nostres parametritzacions de l'MNDO, si bé no forma part d'aquesta memòria, creiem que és la continuació natural del treball que s'exposa. Conve dir que el que es proposa és fer el tractament dinàmic directament sobre una superfície de potencial semiempírica sense necessitat per tant d'emprar cap expressió analítica per a aquesta superfície, evitant així per una part la dificultat que implica el seu ajust i per l'altre l'aparició fortuïta de punts "estranyos" en la superfície analítica una vegada ajustada.

BIBLIOGRAFIA :

- 1.- R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo. J. Am. Chem Soc., 77.1285.1294.1302.1307(1975).
- 2.- M.J.S. Dewar, W. Thiel. J. Am. Chem. Soc., 99.4899.4907(1977).
- 3.- M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E. F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 107.3902(1985).

II.- METODES MECANO-QUANTICS. FONAMENT TEORIC.

II.1.- METODEDES "AB INITIO" I METODEDES SEMIEMPIRICES

Avui per avui la solució rigorosa de l'equació de Schrödinger només s'ha obtingut per a sistemes molt petits, de manera que encara resta molt llunyana la possibilitat de posar en pràctica la idea de substituir certs experiments químics per càlculs, que neix arrel de l'espectacular desenvolupament de la Mecànica Quàntica en la primera meitat d'aquest segle XX. Així i tot, el cert és que la teoria quàntica ha tingut un veritable efecte revolucionari en la química. Amb això, malgrat que tota la teoria de la química actual es basa en un model derivat de tractaments mecano-quàntics aproximats, avui en dia és possible fer càlculs quantitativament acurats del comportament químic de molts sistemes atòmics i moleculars.

L'objectiu primari de la química teòrica és explicar la manera en què els àtoms es combinen per a formar molècules i predir el curs de les reaccions que tenen lloc entre aquests àtoms i aquestes molècules ja que això no és possible fer-ho experimentalment. Mentre l'estructura dels reactius i dels productes d'una reacció es pot determinar mitjançant procediments experimentals standards, la seva interconversió no és possible

seguir-la perquè té lloc en un període de temps massa curt ($<10^{-13}$ s). La consecució d'aquests objectius dependrà de la capacitat per a calcular l'energia d'un conjunt d'àtoms en funció de la seva ordenació espacial. En la hipersuperfície resultant, al representar l'energia potencial del sistema en funció de les variables necessàries per a definir la seva geometria, els mínims correspondran a possibles espècies estables (molècules) que es poden formar amb el conjunt d'àtoms en qüestió. Una reacció química possible correspondrà al pas d'un d'aquests mínims (reactius) a un altre (productes). La facilitat d'aquest procés dependrà de l'altura de la barrera d'energia que els separi.

Si el nostre objectiu és obtenir informació d'aquest tipus, que sigui químicament útil caldrà que s'acompleixin dues condicions:

1/ Els resultats dels càlculs han d'ésser suficientment acurats a fi de què tinguin sentit químic. Així per exemple, s'hauria d'aconseguir que les energies relatives, en les diferents parts de la superfície de potencial, fossin correctes amb un error de, com a màxim, 1 kcal/mol. També les freqüències de les vibracions nuclears calculades d'una molècula, que depenen de la curvatura de la superfície de potencial en el mínim, haurien de reproduir els valors de les freqüències experimentals determinades espectroscòpicament amb un tant per cent baix d'error. En quant als paràmetres geomètrics de les molècules (distàncies i angles d'enllac) també és necessari que siguin reproduïts amb un error petit.

2/ Els càlculs no han d'ésser massa cars, encara que això dependrà de l'interès i de la importància de la reacció que es vulgui estudiar.

El factor cost és vital perquè el volum de càlcul que es requereix per tal d'estudiar un sistema químic sol ésser molt gran. Així, per a trobar la geometria corresponent al mínim de la superfície d'energia potencial d'una molècula, cal utilitzar algun dels procediments existents de minimització de funcions, que en qualsevol cas requereixen força càlculs de l'energia de la molècula a diferents valors dels paràmetres geomètrics. A més, molts d'aquests mètodes fan ús de la informació que suministren els gradients de l'energia respecte d'aquests paràmetres, el que fa que no solament sigui necessària l'avaluació de l'energia en molts punts sinó que també necessitem calcular els gradients en ells. El cost per tal d'estudiar la velocitat d'una reacció química és fins i tot més gran. Aquí, en el millor dels casos, el que es vol, és trobar la mínima quantitat d'energia (energia d'activació) que necessita el sistema al passar d'un mínim de la superfície d'energia potencial (corresponent als reactius) a un altre (corresponent als productes). Per tal de determinar aquesta energia d'activació, hem de localitzar l'estat de transició. Trobar-lo és sovint encara més difícil que localitzar un mínim, i el nombre de punts a calcular de la superfície d'energia potencial (normalment amb gradients respecte als paràmetres geomètrics) augmenta molt. Si no ens interessa tan sols la situació relativa dels mínims i de l'estat de transició en la superfície

d'energia potencial de la reacció que ens ocupa, sinó que a més ens interessa conèixer l'energia de qualsevol punt intermig, com succeeix en el cas de voler fer càlculs de tipus dinàmic dels nuclis sobre la superfície, el cost augmenta encara molt més. A menys que cada càlcul es pugui fer en qüestió de segons, més que en qüestió d'hores o de dies, el cost esdevé excessiu. Es per això que si la teoria quàntica i els càlculs basats en ella es volen utilitzar com a instrument químic cal tenir en compte l'aspecte cost.

Donat que no és possible obtenir solucions acurades de l'equació de Schrodinger per a molècules d'interès químic, ni tan sols per a les més petites, els intents de descriure el comportament químic s'han fet seguint dos camins menys rigorosos :

- 1 / Mètodes "ab initio".
- 2 / Mètodes "semiempírics".

II.1.1.- Mètodes "ab initio"

Els mètodes "ab initio" es basen en aproximacions rigoroses a l'equació d'Schrodinger i la resolució de les equacions resultants també està feta rigorosament.

Mitjançant aquests mètodes, els errors en les energies resultants dels àtoms i molècules solen ser molt grans en termes químics, de l'ordre de cents de kcal/mol per a molècules no massa

grans. Tanmateix, els errors es solen compensar quan es comparen sistemes relacionats, de manera que les seves energies relatives es poden reproduir amb la precisió suficient en molts casos. Com que en la química només tenen importància les energies relatives i no les absolutes, amb això n'hi ha prou. Però no hi ha cap raó teòrica per a esperar que aquestes compensacions d'errors tinguin lloc sempre i per tant només la coincidència dels valors calculats amb els experimentals dóna validesa als càlculs.

La majoria de càlculs "ab initio" es basen en el mètode Hartree-Fock SCF amb els orbitals aproximats com combinació d'orbitals atòmics gaussians. Els resultats s'assemblen tant més al límit Hartree-Fock com més gran és el número d'orbitals atòmics, és a dir, com més gran és la base.

Pople i col.laboradors ^{1,2,3} han fet tests d'aquests mètodes. Dels seus resultats i d'altres ⁴ es poden treure unes quantes conclusions :

1 / El mètode Hartree-Fock és incapaç de donar valors correctes dels calors d'atomització, essent l'error per a una molècula orgànica típica, per exemple, de l'ordre de 100 kcal/mol per àtom.

2 / Els calors de reacció són, en general reproduïts força malament si s'utilitza una base petita. La situació millora si el tamany de la base és augmentat, però a canvi, està clar, d'un major cost.

3 / Una situació on els resultats són bons és en la compara-

ció de sistemes que contenen no tan sols el mateix nombre d'enllaços, sinó el mateix nombre d'enllaços de cada tipus. En aquest cas, fins i tot amb una base limitada els resultats són correctes. Tot això ens serveix de ben poc ja que les fases intermèdies de moltes reaccions inclouen espècies que tenen enllaços diferents als dels reactius i als dels productes. A més, encara que un mètode reproduïxi bé les energies dels mínims d'una superfície de potencial ningú no ens assegura que doni resultats satisfactoris en la zona propera a l'estat de transició.

La solució d'augmentar la base, a més d'augmentar el cost, només ens porta a un apropament al límit Hartree-Fok pel que fa referència a l'energia, però encara hi ha un altre factor a tenir en compte a fi de millorar els resultats exposats en els tres punts anteriors : l'energia de correlació electrònica. Els treballs de Schaefer i col.^{5,6,7} demostren que cal tenir en compte aquesta energia de correlació electrònica a fi de què les energies d'activació de les reaccions estudiades siguin satisfactòries.

La inclusió de l'energia de correlació es sol fer mitjançant el mètode d'interacció de configuracions (CI) que per les seves característiques ve a augmentar encara més el temps de cada càlcul puntual de l'energia i no precisament en un factor petit.

Resumint podem dir que l'inconvenient principal dels mètodes "ab initio" és el seu cost. Els càlculs amb una base mínima són poc accurats per tal de poder ser considerats químicament útils. A més, fins i tot aquests tipus de càlculs són prohibitius per a

sistemes grans. Per altre banda, el fet d'utilitzar una base més gran no ens assegura uns valors correctes ja que també cal tenir en compte l'energia de correlació.

II.1.2.- Metodes "semiempírics"

Els mètodes "semiempírics" segueixen una filosofia completament diferent de la dels metodes "ab initio". Aquí es parteix de que els càlculs han d'ésser econòmicament factibles i per tant no es cerca la millor solució aproximada possible de l'equació d'Schrödinger, sinó la millor que es pot trobar a un cost raonable.

No obstant, si la precisió d'un bon tractament ja és sospitosa cal esperar que encara ho sigui més la resultant d'un plantejament d'aquest tipus. Per tal de donar remei a aquesta situació es tracta d'introduir en el tractament uns paràmetres que permetin ajustar els valors calculats a una sèrie de valors experimentals. Aquests tractaments s'han anomenat "semiempírics" en contraposició als "ab initio", que no inclouen els esmentats paràmetres. S'ha d'indicar però que ambdues aproximacions són de fet completament empíriques ja que ningú no ens assegura la coincidència dels valors "ab initio" amb els experimentals.

L'avantatge dels mètodes "ab initio", a l'estar basats en una solució rigorosa d'un problema matemàtic precís que no inclou

paràmetres. és que poden ésser aplicats igualment a sistemes que continguin qualsevol element. En canvi els tractaments semiempírics es limiten a sistemes, els paràmetres dels quals, han estat ja determinats prèviament.

Els primers mètodes semiempírics van donar resultats molt pobres ja que van ésser parametritzats a fi de reproduir els resultats de càlculs "ab initio" SCF amb bases mínimes, més que a fi de reproduir les propietats observades de les molècules. Com que els mètodes "ab initio" SCF són per ells mateixos insatisfactoris a menys que s'utilitzi una base extensa i es tingui en compte també la correlació electrònica, el fracàs de mètodes com el CNDO i l'INDO no és gens sorprenent. Pople i col.laboradors⁸ van desenvolupar aquests tractaments amb la finalitat d'obtenir només aproximacions als càlculs "ab initio" que resultessin a bon preu.

Tan sols els mètodes MINDO/3⁹, MNDO¹⁰ i més recentment l'AM1¹¹, desenvolupats per Dewar i col.laboradors s'han basat en la idea d'ajustar els paràmetres per tal de reproduir valors experimentals. Es per això que en ocasions es diu que en aquests mètodes ja s'ha inclòs l'energia de correlació electrònica al fer la seva parametrització.

Pel que fa referència a l'entalpia de formació de molècules, aquests mètodes donen resultats que en promig són comparables als obtinguts utilitzant les bases 3-21g, 4-31g i fins i tot 6-31g* dels mètodes "ab initio" i molt superiors als corresponents a una base mínima del tipus sto-3g, mentre que el temps necessari per a

fer un càlcul puntual és de l'ordre de 100 vegades més petit que si s'utilitza la base 3-21g i 10000 vegades més petit si es compara amb el de la base 6-31g*^{4,12,13}.

II.2.- METODE MINDO/3

II.2.1.- Aproximacions i paràmetres

El principal obstacle a la rapidesa dels mètodes "ab initio" és la necessitat d'avaluar les integrals bielectròniques ($\mu\nu, \lambda\sigma$). I no és tan sols que siguin difícils d'avaluar sinó que a més, n'hi solen haver massa. I això és així perquè el seu nombre varia com la quarta potència del nombre d'orbitals atòmics de la base.

En el mètode MINDO/3, així com també en l'MNDO i l'AM1 es prenen ja d'entrada les dues decisions següents:

1/ S'utilitza sempre una base mínima d'orbitals atòmics d'Slater.

2/ Es suposa que no hi ha interacció entre els electrons interns i els electrons de valència dels àtoms. Aquests darrers, són els únics que es consideren de forma explícita. Així, la base d'orbitals atòmics només necessita incloure orbitals de valència.

Fins i tot tenint en compte les dues simplificacions anteriors, els càlculs encara són massa llargs. Una nova aproximació a fer és l'anomenada ZDO (Zero Differential Overlap) que es basa

en el fet de què moltes integrals bielectròniques són gairebé nul·les i podem expressar-ho mitjançant

$$\int \chi_{\mu}(u) \chi_{\nu}(u) d\tau(u) = 0 \quad \text{si } \mu \neq \nu \quad (\text{II.1})$$

Per a les integrals bielectròniques llavors

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = (\mu\mu | \lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (\text{II.2})$$

Està clar que totes les integrals tetracèntriques i tricèntriques i algunes de les bicèntriques i monocèntriques s'anul·len dins l'aproximació ZDO. A més, les integrals de solapament també resultaran ser quasi totes nul·les

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (\text{II.3})$$

Aquesta aproximació fa que el nombre d'integrals bielectròniques variï com el quadrat del nombre de funcions de base en comptes de fer-ho com la quarta potència.

Un dels primers mètodes que considerà tots els electrons de valència i feu ús de l'aproximació ZDO fou el CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), desenvolupat per Pople i col.¹⁴

Una aproximació no tan dràstica és en la que es basa el mètode INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) desenvolupat també per Pople i col.¹⁵ El mètode INDO és pràcticament

idèntic al CNDO però amb la particularitat de què no aplica l'aproximació ZDO a les integrals bielectròniques monocèntriques del tipus $(\mu\nu/\mu\nu)$.

Pel que fa referència a l'energia electrònica s'utilitzen, per a la seva determinació en un sistema amb capes tancades, les equacions de Roothaan¹⁶-Hall¹⁷ que en l'aproximació INDO esdevenen

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 ; \quad i=1, \dots, n \quad (\text{II.4})$$

on $c_{\nu i}$ és el coeficient que multiplica a l'orbital atòmic ϕ_{ν} en la combinació lineal que expressa l'orbital molecular de valència

$$\Psi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (\text{II.5})$$

E_i és el valor propi de l'orbital molecular i els F_{μ} són els elements de la matriu de Fock.

L'energia electrònica ve donada llavors per

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (\text{II.6})$$

essent $H_{\mu\nu}$ la part monoelectrònica de l'element corresponent de la matriu de Fock i els $P_{\mu\nu}$ els elements de la matriu densitat.

Si es suposa que els orbitals atòmics ϕ_{μ} i ϕ_{ν} estan centrats en l'àtom A i que els orbitals ϕ_{λ} i ϕ_{σ} ho estan en l'àtom B

(A ≠ B), els elements de la matriu de Fock en l'aproximació INDO vénen donats per

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu,B} + \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} [(\mu\mu|\nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu|\mu\nu)]$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3(\mu\nu|\mu\nu) - (\mu\mu|\nu\nu)]$$

(II.7)

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} P_{\mu\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda)$$

de manera que podem observar que apareixen els següents termes en la matriu de Fock :

a) Energies monoelectròniques monocèntriques $U_{\mu\mu}$ que representen la suma de l'energia cinètica d'un electró en un orbital atòmic ϕ_{μ} en l'àtom A i la seva energia potencial deguda a la interacció amb el nucli i els electrons interns ("core") del mateix àtom.

b) Integrals de repulsió bielectròniques monocèntriques, és a dir, integrals de Coulomb $(\mu\mu|\nu\nu) = g_{\mu\nu}$ i integrals de bescanvi $(\mu\nu|\mu\nu) = h_{\mu\nu}$.

c) Integrals monoelectròniques bicèntriques de ressonància $\beta_{\mu\lambda}$.

d) Integrals d'atracció monoelectròniques bicèntriques $V_{\mu,B}$ entre un electró en l'orbital μ de l'àtom A i el core de l'àtom B.

e) Integrals de repulsió bielectròniques bicèntriques $(\mu\mu|\lambda\lambda)$, que es redueixen a un sol tipus, independentment de quins siguin els orbitals atòmics implicats en aquestes integrals

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad (II.8)$$

Això és necessari a fi de fer els càlculs invariants sota qualsevol rotació dels eixos de coordenades.

Per altre banda, l'energia total E_{tot}^{mol} d'una molècula ve donada per la suma de l'energia electrònica total E_{el} i les repulsions entre cores E_{AB}^{core}

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + \sum_{A < B} \sum E_{AB}^{core} \quad (II.9)$$

L'energia d'atomització d'una molècula és la diferència entre la seva energia i la dels àtoms que la componen. En els mètodes CNDO i INDO les energies dels àtoms es calculen amb les mateixes aproximacions i paràmetres que la molècula. En el mètode MINDO (Modified INDO)^{18,19} es fa però la suposició addicional de que les energies d'atomització així calculades donen directament entalpies d'atomització a 25°C i que, per tant, els termes d'energia cinètica que inclouen aquestes entalpies ja es tenen en compte en els paràmetres obtinguts en el procés de parametrització. Finalment les entalpies d'atomització es converteixen en entalpies de formació a 25°C emprant valors experimentals per a les entalpies de formació dels àtoms :

$$\Delta H_f^{mol} = (E_{tot}^{mol} - \sum_A E_{el}^A) + \sum_A \Delta H_f^A \quad (II.10)$$

En el MINDO, a més, els diferents termes de la matriu de Fock i les repulsions E^{core} no s'avaluen analíticament, sinó que es determinen, bé a partir de dades experimentals, bé mitjançant expressions semiempíriques que contenen paràmetres numèrics que es poden ajustar a fi de reproduir les dades experimentals.

Aquesta introducció de paràmetres es fa amb l'esperança de que per una banda es compensin les deficiències de l'aproximació monodeterminantal, que no té en compte la correlació electrònica, i de que per l'altre es minimitzin els errors deguts a les simplificacions pròpies de l'aproximació INDO i al fet de considerar energies com si es tractessin d'entalpies.

En la seva darrera versió anomenada MINDO/3⁹ la parametrització s'ha fet d'acord amb els següents punts :

1/ Els termes monoelèctrics monocèntrics $U_{\mu\mu}$ es consideren com a paràmetres ajustables. El fet de que certes magnituds com els moments dipolars i els potencials de ionització calculats depenguin considerablement dels valors dels termes $U_{\mu\mu}$, ha fet que Dewar i col.laboradors prenguessin aquesta decissió.

2/ Les integrals bielectròniques monocèntriques de Coulomb ($g_{\mu\nu}$) i de bescanvi ($h_{\mu\nu}$) s'estimen a partir de dades espectrals segons un procediment²⁰ basat en el mètode d'Oleari²¹, en el qual les energies teòriques de diferents estats de valència de l'àtom

i els seus ions . s'ajusten als corresponents valors espectroscòpics.

Per a la funció $\gamma_{AB}=f(R_{AB})$ s'ha utilitzat una expressió proposada per Dewar i Sabelli²²

$$\gamma_{AB} = e^2 [R_{AB}^2 + 0.25 (\rho_A + \rho_B)^2]^{-1/2} \quad (II.11)$$

on

$$\rho_A = e^2 / \bar{q}_A \quad \rho_B = e^2 / \bar{q}_B \quad (II.12)$$

essent \bar{q}_A i \bar{q}_B valors mitjos apropiats de les integrals de Coulomb monocèntriques $q_{\mu\nu}$ dels àtoms A i B respectivament.

4/ Les integrals d'atracció monoelèctriques bicèntriques $V_{\mu,B}$ entre un electró en l'orbital μ de l'àtom A i el core de l'àtom B es calculen d'acord amb

$$V_{\mu,B} = -Z_B \gamma_{AB} \quad (II.13)$$

on Z_B és la càrrega del core de l'àtom B en unitats de menys la càrrega electrònica (e).

5/ Els termes de repulsió core-core E_{AB}^{core} vénen donats per l'expressió

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B [\gamma_{AB} + (e^2 R_{AB}^{-1} - \gamma_{AB}) f(R_{AB})] \quad (II.14)$$

on $f(R_{AB})$ és una nova funció de la distància internuclear que s'ha agafat com

$$f(R_{AB}) = \exp(-\alpha_{AB} R_{AB}) \quad (II.15)$$

excepte en el cas dels enllaços N-H i O-H on s'ha vist que es millor agafar

$$f(R_{XH}) = \alpha_{XH} e^{-R_{XH}} \quad (X = N \text{ ó } O) \quad (II.16)$$

essent α_{AB} un paràmetre que només depèn de la parella d'àtoms A-B que es considera.

6/ Pel que fa a les integrals monoelèctriques de ressonància $\beta_{\mu\lambda}$, Mulliken²³ va demostrar que han de ser proporcionals a la corresponent integral de solapament $S_{\mu\lambda}$.

S'ha considerat que una expressió apropiada per a $\beta_{\mu\lambda}$ és

$$\beta_{\mu\lambda} = S_{\mu\lambda} (I_{\mu} + I_{\lambda}) f(R_{AB}) \quad (II.17)$$

essent I_{μ} i I_{λ} els potencials de ionització dels orbitals μ i λ . A més, s'ha escollit per a la funció "f" l'expressió

$$f(R_{AB}) = B_{AB} \quad (II.18)$$

on B_{AB} és un paràmetre que, com en el cas d' α_{AB} , depèn només de la parella d'àtoms A-B considerada. Queda clar que amb aquesta elecció, "f" no depèn explícitament d' R_{AB} .

S'ha d'indicar aquí també, que malgrat que en les equacions de Roothaan s'ha tingut en compte l'equació (II.3), en l'expressió anterior les integrals de solapament s'avaluen analíticament.

7/ Els exponents dels orbitals d'Slater emprats en el càlcul del solapament s'han tractat també com a paràmetres a ajustar, augmentant així en dos (ξ_s i ξ_p) el nombre de paràmetres a determinar per a cada àtom.

II.2.2.- Procediment de parametrització

El procediment emprat en la parametrització és pràcticament el mateix que el utilitzat en l'MNDO i que es descriu amb més detall a l'apartat corresponent a aquest mètode.

Bàsicament però, consisteix en agafar un nombre suficientment gran de molècules, totes elles de capes tancades sota el punt de vista electrònic, considerar els seus paràmetres geomètrics, entalpies de formació, moments dipolars i potencials de ionització experimentals i minimitzar una funció que correspon a la suma de les diferències al quadrat ponderades entre els valors calculats i aquests valors experimentals.

II.2.3.- Sistemes amb capes obertes

En els sistemes amb capes obertes, com és el cas de radicals i estats triplet, deixen de ser vàlides les expressions (II.4), (II.6) i (II.7). En aquest cas però es pot utilitzar el mètode anomenat Hartree-Fock sense restriccions d'spín (UHF) desenvolupat per Pople i Nesbet²⁴, on es considera una matriu de Fock per als electrons d'spín α i un altre per als electrons d'spín β .

En el contexte MINDO/3 els elements de la matriu de Fock dels electrons d'spín α tenen la forma²⁵

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\mu}^{\alpha} &= U_{\mu\mu} - \sum_{\beta} Z_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} + P_{\mu\mu}^{\beta} g_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu}^A (P_{\nu\nu}^{\beta} g_{\mu\nu} - P_{\nu\nu}^{\alpha} h_{\mu\nu}) + \\
 &\quad + \sum_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} \sum_{\lambda}^{\beta} P_{\lambda\lambda}, \quad \mu \in \text{àtom A} \\
 F_{\mu\nu}^{\alpha} &= (2P_{\mu\nu}^{\beta} - P_{\mu\nu}^{\alpha}) h_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} g_{\mu\nu} \quad ; \quad \mu, \nu \in \text{àtom A} \\
 F_{\mu\lambda}^{\alpha} &= \beta_{\mu\lambda} - P_{\mu\lambda}^{\alpha} \gamma_{\alpha\beta} \quad ; \quad \mu \in \text{àtom A}, \lambda \in \text{àtom B}
 \end{aligned}
 \tag{II.19}$$

on s'ha utilitzat la mateixa notació que en el cas de capes tancades, tenint però en compte que a més

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta}
 \tag{II.20}$$

Per a la matriu de Fock dels electrons d'sp1 β es tenen les expressions que resulten en substituir els superíndexs α per β i β per α en les anteriors (II.19).

L'energia total de la molècula ve donada en aquest cas per l'expressió

$$E_{\text{tot}}^{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (P_{\mu\nu}^{\alpha} F_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} F_{\mu\nu}^{\beta} + P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}) + \sum_{\text{A}} \sum_{\text{B}} E_{\text{AB}}^{\text{core}} \quad (\text{II.21})$$

Cal indicar que si bé en el procediment de parametrització només s'han tingut en compte sistemes amb capes tancades, la utilització de les equacions UHF anteriors amb els mateixos paràmetres dona uns resultats, que per exemple en el cas de radicals²⁵, són raonablement bons comparats amb els corresponents valors experimentals (p. ex. geometries), encara que les entalpies de formació són massa baixes.

II.3.- METODE MND0

II.3.1.- Aproximacions i paràmetres

En el mètode MNDO, igual que en el MINDO/3, es prenen ja d'entrada les dues decisions següents:

1/ S'utilitza sempre una base mínima d'orbitals atòmics d'Slater.

2/ Es suposa que no hi ha interacció entre els electrons interns i els electrons de valència dels àtoms. Aquests darrers són els únics que es consideren de forma explícita, de manera que la base d'orbitals atòmics només necessita incloure orbitals de valència.

Per altre banda, pel que fa referència a les integrals bielectròniques, en aquest mètode s'aplica la aproximació NDDO^{14,15} (Neglect of Diatomic Differential Overlap) en comptes de l'INDO utilitzada en el MINDO/3. L'aproximació NDDO es basa en la ZDO però sense despreciar les integrals bielectròniques que comporten solapament entre dos orbitals atòmics d'un mateix àtom.

En la determinació de l'energia electrònica d'un sistema de capes tancades s'utilitzen també les equacions de Roothaan-Hall que en l'aproximació NDDO esdevenen

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad ; \quad i=1, \dots, n \quad (\text{II.22})$$

on $c_{\nu i}$ és el coeficient que multiplica a l'orbital atòmic ϕ_{ν} en la combinació lineal que expressa l'orbital molecular de valència

$$\Psi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (\text{II.23})$$

E_i és el valor propi de l'orbital molecular Ψ_i i les $F_{\mu\nu}$ són els elements de la matriu de Fock.

L'energia electrònica ve donada llavors per

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (\text{II.24})$$

essent $H_{\mu\nu}$ la part monoelèctrica de l'element corresponent de la matriu de Fock i els $P_{\mu\nu}$ els elements de la matriu densitat.

Si es suposa que els orbitals atòmics ϕ_{μ} i ϕ_{ν} estan centrats en l'àtom A i que els orbitals ϕ_{λ} i ϕ_{σ} ho estan en l'àtom B ($A \neq B$), els elements de la matriu de Fock en l'aproximació NDDO vénen donats per

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} [(\mu\mu | \nu\nu) - \frac{1}{2} (\mu\nu | \mu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda, \sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\sigma)$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3 (\mu\nu | \mu\nu) - (\mu\mu | \nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda, \sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad . (II.25)$$

de manera que podem observar que apareixen els següents termes en la matriu de Fock

a) Energies monoelectròniques monocèntriques $U_{\mu\mu}$ que representen la suma de l'energia cinètica d'un electró en un orbital atòmic ϕ_{μ} en l'àtom A i la seva energia potencial deguda a l'atracció per part del core de l'àtom A.

b) Integrals de repulsió bielectròniques monocèntriques, és a dir, integrals de Coulomb $(\mu\mu | \nu\nu) = g_{\mu\nu}$ i integrals de bescanvi $(\mu\nu | \mu\nu) = h_{\mu\nu}$.

c) Integrals de ressonància $\beta_{\mu\lambda}$. Són monoelectròniques bicèntriques.

d) Atraccions monoelectròniques bicèntriques $V_{\mu, B}$ entre un electró en la distribució de carrega $\phi_{\mu}\phi_{\nu}$ en l'àtom A i el core de l'àtom B.

e) Integrals de repulsió bielectròniques bicèntriques $(\mu\nu | \lambda\sigma)$.

L'energia total E_{tot}^{mol} d'una molècula serà la suma de l'energia electrònica i les repulsions entre cores E_{AB}^{core}

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + \sum_{A < B} \sum E_{AB}^{core} \quad (II.26)$$

Igualment que en el MINDO/3 l'entalpia de formació de la molècula a 25°C s'obté a partir de l'expressió

$$\Delta H_f^{\text{mol}} = \bar{E}_{\text{tot}}^{\text{mol}} - \sum_A E_{\text{el}}^A + \sum_A \Delta H_f^A \quad (\text{II.27})$$

on les energies electròniques dels àtoms es calculen amb les mateixes aproximacions i paràmetres que en la molècula, i on es suposa que els termes d'energia cinètica que manquen, a fi de que l'expressió sigui correcta, ja es tenen en compte en els paràmetres que s'obtenen en el procés de parametrització.

En l'MNDO els diferents termes de la matriu de Fock i les repulsions E_{AB}^{core} tampoc no s'avaluen analíticament, sinó que es determinen, o bé a partir de dades experimentals, o bé mitjançant expressions semiempíriques que contenen paràmetres numèrics que es poden ajustar a fi de reproduir dades experimentals.

Pel que fa referència a la parametrització es poden considerar els següents punts :

1/ Els termes monocèntrics $U_{\mu\mu}$, $g_{\mu\nu}$ i $h_{\mu\nu}$ apareixen tant en l'expressió de la matriu de Fock en l'aproximació INDO com en l'NDDO. En l'MNDO aquests termes s'han avaluat com en el MINDO/3. També aquí els termes $U_{\mu\mu}$ s'han agafat com a paràmetres ajustables.

2/ Les integrals de repulsió bicèntriques $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ representen l'energia d'interacció entre les distribucions de càrrega e $\phi_\mu \phi_\nu$ en l'àtom A i e $\phi_\lambda \phi_\sigma$ en l'àtom B. Clàssicament són iguals

a la suma de totes les interaccions entre els moments multipolars de les dues distribucions de càrrega. Basant-se en aquest concepte clàssic en l'MNDO s'expressen aquestes integrals en termes d'interaccions multipol-multipol que es calculen aplicant una fórmula semiempírica per a cadascun dels tipus d'interacció.¹⁰

3/ Per a les atraccions core-electró i les repulsions core-core s'han utilitzat les següents expressions

$$V_{\mu\nu,B} = -Z_B (\mu^A \nu^A | S^B S^B) \quad (\text{II.28})$$

$$E_{AB}^{\text{core}} = Z_A Z_B (S^A S^A | S^B S^B) + f(R_{AB}) \quad (\text{II.29})$$

on Z_A i Z_B són les càrregues dels cores dels àtoms A i B respectivament.

Així, l'efecte del core es simula per la distribució de càrrega ss de la capa de valència, que com el core, no té moments multipolars superiors al monopol (càrrega neta).

No s'ha utilitzat en la repulsió core-core l'expressió $Z_A Z_B e^2 / R_{AB}$ que correspon a la repulsió de dues càrregues puntuals perquè d'aquesta manera el seu valor seria excessivament gran en comparació amb els valors absoluts de les atraccions core-electró i es tendiria a la dissociació en A i B.

La funció $f(R_{AB})$ pot contenir paràmetres ajustables que facin referència a la parella d'àtoms A-B considerats. Si bé en el MINDO s'utilitzen paràmetres característics de parelles d'àtoms,

en l'MNDO en comptes de fer-ho així, s'han agafat combinacions adequades de termes que contenen paràmetres atòmics, és a dir, paràmetres característics d'àtoms individuals. En el MINDO ja es va intentar utilitzar aquest procediment però els resultats varen fer desistir a Dewar i col.laboradors de continuar en aquesta direcció. L'ús de paràmetres atòmics és preferible al de paràmetres de parelles d'àtoms ja que el seu nombre total es més petit en els conjunts de més de dos àtoms i la diferència augmenta d'acord amb el tamany del conjunt. A més, és raonable esperar que els paràmetres atòmics variïn uniformement amb la posició dels àtoms en la taula periòdica. D'acord amb això es pot obtenir una bona aproximació dels paràmetres dels nous àtoms que es vulguin obtenir, per interpolació o extrapolació dels valors que es tenen dels àtoms ja parametritzats. D'aquesta manera si es tenen uns bons valors de partida dels paràmetres, el proces de parametrització es simplifica.

En l'MNDO s'ha escollit la funció

$$f(R_{AB}) = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) [e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}] \quad (\text{II.30})$$

essent α un paràmetre atòmic ajustable.

En realitat per a les parelles NH i OH s'ha trobat més avantatjós utilitzar una expressió lleugerament modificada

$$f(R_{xH}) = Z_x Z_H (s^x s^x | s^H s^H) [(R_{xH})^\alpha e^{-\alpha_x R_{xH}} + e^{-\alpha_H R_{xH}}] \quad (\text{II.31})$$

($x = N, C$)

essent els valors dels paràmetres α en les dues equacions anteriors els mateixos per a cada element.

4/ Les integrals de ressonància $\beta_{\mu\lambda}$, igual que en el MINDO/3, s'ha suposat que eren proporcionals a les corresponents integrals de solapament $S_{\mu\lambda}$, de manera que:

$$\beta_{\mu\lambda} = f(R_{AB}) S_{\mu\lambda} \quad (\text{II.32})$$

on les integrals de solapament entre els orbitals atòmics d'Slater s'avaluen analíticament.

Encara que en principi és possible una dependència explícita de la funció f respecte d' R_{AB} , la funció que finalment s'ha escollit és

$$f(R_{AB}) = (\beta_{\mu}^A + \beta_{\lambda}^B) / 2 \quad (\text{II.33})$$

on β_{μ}^A és un paràmetre ajustable característic de l'orbital atòmic ϕ_{μ} de l'àtom A.

Per a un element donat diferent de l'hidrogen hi ha dos paràmetres a tenir en compte, això és, β_{s}^A pels orbitals atòmics s i β_{p}^A pels orbitals p.

Mentre que en el C s'ha vist la necessitat d'optimitzar β_{s}^C i β_{p}^C per separat, en el N i a l'O s'han pogut agafar els dos paràmetres idèntics sense rebaixar la qualitat dels resultats i per tant

$$\beta_s^x = \beta_p^x \quad (x = N, O) \quad (II.34)$$

5/ Aquí, igual que en el MINDO/3 els exponents dels orbitals d'Slater necessaris al calcular el solapament i les expansions multipolars s'han tractat també com a paràmetres ajustables, amb una restricció però, consistent en agafar els mateixos valors per als orbitals s i p del C, N i O, és a dir

$$\beta_s^x = \beta_p^x = \beta_c^x \quad (x = C, N, O) \quad (II.35)$$

II.3.2.- Procediment de parametrització

El procediment d'obtenció dels valors dels paràmetres s'ha basat en la comparació de propietats calculades i observades per a un conjunt de base de molècules¹⁰, escollit amb molta cura i en el que Dewar i col.laboradors han procurat que es trobessin representats tants tipus de situacions d'enllaç com ha estat possible.

Donades L propietats d'un conjunt de molècules, una de les maneres d'obtenir el conjunt de paràmetres X_k ($k=1,2,\dots,K$) que

millor ajustin els valors mesurats Y_1 ($l=1,2,\dots,L$) de les L propietats, és minimitzar la suma dels quadrats dels errors en els valors calculats

$$Y = \sum_{l=1}^L (\Delta Y_1)^2 = \sum_{l=1}^L [Y_1(\text{calculat}) - Y_1(\text{observat})]^2 W_1^2 \quad (\text{II.36})$$

on W_1 és un factor de pes per a la quantitat Y_1 que permet donar més importància als errors en unes propietats (p.ex., energies o distàncies d'enllaç) que en les altres.

Es necessita per tant trobar el mínim absolut d' Y en funció dels paràmetres X_k , és a dir, un mínim en una superfície K -dimensional. Els mètodes per a resoldre aquest problema es basen en un procediment iteratiu. Començant en un punt definit per un conjunt donat de valors dels paràmetres X_k , solen fer una estimació de la millor direcció en la que cercar el mínim. Una recerca lineal en aquesta direcció dona una primera aproximació al mínim, i el procediment es repeteix.

Alguns d'aquests procediments, p. ex. Davidon-Fletcher-Powell²⁶ i Murtagh-Sargent²⁷ determinen la direcció de recerca emprant una aproximació a la inversa de la matriu del Hessià. Tanmateix, tots aquests procediments necessiten els valors de les derivades parcials de la funció a minimitzar respecte a totes les variables.

En el cas de la parametrització de l'MNDO només es poden calcular les derivades parcials d' Y respecte als paràmetres X_k

per diferències finites i això suposa un gran nombre de càlculs SCF. Es per aquesta raó que Dewar i col.laboradors han escollit en la minimització l'algorisme de Bartels²⁸ que no precisa del càlcul de derivades.

Les funcions de referència de les molècules del conjunt de base inclouen entalpies de formació, variables geomètriques, moments dipolars i primers potencials de ionització calculats d'acord amb el teorema de Koopmans.

En la parametrització definitiva, que s'ha fet amb optimització de geometria de cadascuna de les molècules, els valors escollits dels factors de pes després de varies proves són els indicats en la Taula II.1.

En la parametrització dels elements C, H, N i O s'han dividit els compostos de referència en tres grups : hidrocarburs, sistemes CHN i sistemes CHO. Cada grup conté aproximadament 10 molècules standard i s'ha parametritzat per separat. Els paràmetres per al C i per a l'H s'han determinat a partir del primer grup (hidrocarburs) i s'han pres com a constants en les parametritzacions dels N i O a partir dels compostos dels altres dos grups. Finalment però, els paràmetres s'han refinat agafant com a conjunt de base les molècules de tots tres grups i considerant només les entalpies de formació com a funcions de referència. Val a dir que, des del punt de vista electrònic, tots els compostos de referència són sistemes amb capes tancades.

TAULA II.1

Parametrització de l'MNDO.

Funció de referència	Factor de pes
Entalpia de formació	1 Kcal ⁻¹ mol
Potencial de ionització	10 eV ⁻¹
Moment dipolar	20 D ⁻¹
Distància d'enllaç	100 Å ⁻¹
Angle d'enllaç	(2/3) graus ⁻¹
Angle diedre	(1/3) graus ⁻¹

Els valors dels paràmetres primaris, és a dir, els que es tracten com a independents en el procés d'optimització obtinguts per a l'H i per al C, elements que ens interessen en aquest treball, es mostren en la Taula II.2.

Finalment es vol indicar que les eleccions del conjunt de molècules, de les funcions de referència i dels factors de pes són certament arbitraris (si bé també justificables) i que una elecció diferent donaria lloc, possiblement, a paràmetres lleugerament diferents. Tanmateix, l'elecció feta no pot ésser massa desafortunada ja que amb els paràmetres obtinguts s'aconsegueixen

resultats molt raonables per a molècules no incloses en la parametrització.

TAULA II.2

Paràmetres de l'MNDO.

Paràmetre	H	C
U_{ss} / eV	-11.906 276	-52.279 745
U_{pp} / eV		-39.205 558
ξ / au	1.331 967	1.787 537
β_s / eV	-6.989 064	-18.985 044
β_p / eV		-7.934 122
α / au	2.544 134	2.546 380

II.3.3.- Sistemes amb capes obertes

Com ja s'ha indicat en la descripció del mètode MINDO/3, per als sistemes amb capes obertes no són vàlides les expressions (II.22), (II.24) i (II.25), però es poden utilitzar en canvi les

equacions de Pople-Nesbet²⁴ de sistemes amb capes obertes (UHF) on es considera una matriu de Fock per als electrons d'espín α i un altre per als electrons d'espín β .

En el contexte MNDO els elements d'aquesta matriu de Fock per als electrons d'espín α tenen la forma²⁹

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\mu}^{\alpha} &= U_{\mu\mu} - \sum_{\beta} Z_{\beta} (\mu\mu | s^{\beta} s^{\beta}) + P_{\mu\mu}^{\alpha} q_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu}^{\alpha} (P_{\nu\nu} q_{\mu\nu} - P_{\nu\nu}^{\alpha} h_{\mu\nu}) + \\
 &\quad + \sum_{\beta} \sum_{\lambda, \sigma}^{\beta} P_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\sigma) \\
 F_{\mu\nu}^{\alpha} &= (2 P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha}) h_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} q_{\mu\nu} \\
 F_{\mu\lambda}^{\alpha} &= \beta_{\mu\lambda} - \sum_{\nu}^{\alpha} \sum_{\sigma}^{\beta} P_{\nu\sigma}^{\alpha} (\mu\nu | \lambda\sigma)
 \end{aligned} \tag{II.37}$$

on s'ha utilitzat la mateixa notació que en el cas de capes tancades, tenint però en compte que a mes

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} \tag{II.38}$$

Per a la matriu β de Fock es tenen les expressions que resulten de permutar els superíndexs α i β en les anteriors (II.37).

L'energia total de la molècula és ara

$$E_{\text{tot}}^{\text{und}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (P_{\mu\nu}^{\alpha} F_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} F_{\mu\nu}^{\beta} + P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} E_{\alpha\beta}^{\text{core}} \tag{II.39}$$

També aquí, com en el cas del MINDO/3 cal indicar que si bé en el procediment de parametrització de l'MNDO només s'han tingut en compte sistemes amb capes tancades, la utilització de les equacions anteriors amb els mateixos paràmetres, dóna uns resultats, que per exemple en el cas de radicals²⁹, són raonablement bons comparats amb els valors experimentals (p.ex geometries).encara que les entalpies de formació són massa petites.

II.4.- METODE MNDOC

Els mètodes MINDO/3, MNDO i AM1 són versions simplificades del mètode Hartree-Fock i per tant no inclouen la correlació electrònica d'una forma explícita. Es veritat que la reducció semiempírica del nombre i valor de les integrals bielectròniques i la parametrització tenen en compte efectes de correlació d'una manera promitjada. Això no obstant, d'aquesta manera, determinats efectes específics de correlació poden no estar-hi inclosos.

El mètode MNDOC³⁰ (C per indicar correlació) és idèntic a l'MNDO en la part SCF. Inclou però a més un tractament de la correlació electrònica basat en la teoria de perturbacions de segon ordre de Brillouin-Wigner amb denominadors d'energia d'Epstein-Nesbet³¹ (BWEN).

Si bé un tractament de l'energia de correlació es pot fer directament amb l'MNDO, per exemple mitjançant el mètode d'interacció de configuracions (CI) o també el mateix BWEN, la diferència amb el mètode MNDOC és que en aquest s'ha fet una reparametrització, és a dir, s'han obtingut uns nous valors dels paràmetres emprant la funció d'ona que inclou correlació electrònica (BWEN).

La parametrització de l'MNDOC és idèntica a la de l'MNDO excepte en els tres punts següents:

1/ No s'han optimitzat les geometries de les molècules del conjunt de base. En comptes d'això, s'han minimitzat els gradients de l'energia respecte a les variables geomètriques per a les geometries experimentals.

2/ La llista de les molècules del conjunt de base en conté tres de menys.

3/ No s'han inclòs els potencials de ionització ni els moments dipolars en les propietats de referència.

Per a l'H i per al C. els valors obtinguts dels paràmetres són els de la Taula II.3.

TAULA II.3

Paràmetres de l'MNDOC.

Paràmetre	H	C
U_{ss} / eV	-12.113 619	-51.856 594
U_{pp} / eV		-39.306 788
ϵ / eV	1.359 938	1.828 090
β_s / eV	-6.929 584	-15.235 343
β_p / eV		-10.297 988
α / \AA^{-1}	2.592 386	2.550 031

Per comparació de les Taules II.2 i II.3 es pot veure que els valors són similars en l'MNDO i en l'MNDOC, a excepció dels paràmetres β_s i β_p del C on el canvi és certament gran.

II.5.- METODE AM1

El mètode MINDO/3 ha demostrat ser molt efectiu en estudis d'una gran varietat d' hidrocarburs. Hi ha problemes, això no obstant, en el cas de molècules que contenen heteroàtoms, degut al fet de despreciar, en l'aproximació INDO en la qual està basat el MINDO/3, el solapament monocèntric en les integrals de repulsió electrònica bicèntriques. Aquets problemes s'han resolt en l'MNDO pero a canvi d'altres deficiències, com per exemple, el fracàs en la descripció de cations no clàssics i en les energies d'activació que tendeixen a ser excessivament grans.

Els intents de corregir el mètode MNDO han portat a Dewar i col.laboradors a desenvolupar el mètode AM1¹¹ (Austin Model 1).

Convençuts de la tendència de l'MNDO a sobreestimar les repulsions entre àtoms a distàncies grans, han decidit modificar l'expressió corresponent a les repulsions core-core.

Així s'ha agafat

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B (S^A S^A + S^B S^B) [1 + F(A) + F(B)] \quad (II.40)$$

amb

$$F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_{i=1}^4 K_{Ai} \exp[L_{Ai} (R_{AB} - M_{Ai})^2]$$
$$F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_{i=1}^4 K_{Bi} \exp[L_{Bi} (R_{AB} - M_{Bi})^2] \quad (II.41)$$

Com es pot observar només s'ha modificat la funció de l'MNDO (II.30) mitjançant l'addició de termes gaussians.

Mentre que els paràmetres L s'han agafat com a fixes, els M_n i K_n ($n=1,2,3,4$) s'han inclòs en l'optimització junt amb els paràmetres U_{ss} , U_{pp} , ξ_s , ξ_p , β_s , β_p i α que ja s'utilitzaven en l'MNDO.

A més d'aquest canvi en l'expressió de les repulsions core-core, s'han fet una sèrie de canvis menors respecte a l'MNDO i que es resumeixen a continuació :

1 / Donat que els resultats de l'O i del N es veuen molt poc afectats pels canvis en el valor d' U_{ss} , aquests s'han fixat als valors que dona Oleari²¹.

2 / No s'ha aplicat la restricció de què els exponents d'Slater dels orbitals s i p hagin de ser iguals en el cas dels àtoms de C, N i O.

3 / Només per a l'O s'ha obligat a què els paràmetres β_s i β_p siguin iguals. Per a aquest element s'ha fet, a fi d'assegurar bons angles d'enllaç dels compostos que contenen oxigen.

En la Taula II.4 es mostren per a l'H i per al C els valors

dels paràmetres obtinguts amb el mètode AM1 (només s'indiquen els que ja apareixien en l'MNDO).

TAULA II.4

Paràmetres de l'AM1.

Paràmetre	H	C
U_{SS} / eV	-11.396 427	-52.028 652
U_{PP} / eV		-39.614 239
ρ_{SS} / au	1.188 078	1.808 665
ρ_{PP} / au		1.685 116
β_S / eV	-6.173787	-15.715 783
β_P / eV		-7.719 283
α / \AA^{-1}	2.882 324	2.648 274

Per comparació de les Taules II.2 i II.4 es pot veure que les discrepàncies més grans entre els valors dels paràmetres dels mètodes MNDO i AM1 es troben en els valors del β_S del C.

II.6.- MAGNITUDS TERMODINAMIQUES I CINETIQUES

Abans de passar a considerar els següents apartats cal indicar que en endavant només es tindran en compte reaccions en fase gasosa i que es suposarà que el comportament tant de reactius i productes com el dels estats de transició és el propi de gasos ideals.

II.6.1.- Càlcul termodinàmic-estadístic de l'entalpia

Per a un gas ideal es possible expressar l'energia interna a una certa temperatura T com

$$U_T - U_0 = U_{TR,T} + U_{ROT,T} + U_{VIB,T} \quad (II.42)$$

essent U_0 l'energia interna del gas suposant que totes les seves molècules es troben en els nivells traslacionals, rotacionals, vibracionals i electrònic més baixos possibles, és a dir, l'energia interna del gas a 0 K.

A temperatures que no siguin extremadament altes ni baixes les contribucions traslacional, rotacional i vibracional a l'energia interna d'un mol de gas ideal, venen donades per les següents

expressions:

$$U_{TR,T} = \frac{3}{2} RT$$

$$U_{ROT,T} = \begin{cases} \frac{3}{2} RT \\ RT \end{cases}$$

molècula no lineal

molècula lineal

$$U_{VIB,T} = R \sum_{s=1}^{N_V} \frac{h\nu_s/k}{e^{h\nu_s/kT} - 1}$$

$N_V = 3N - 6$ (no lineal)

$N_V = 3N - 5$ (lineal)

(II.43)

Tenint en compte que l'entalpia H d'un sistema es defineix com

$$H = U + P V \quad (II.44)$$

i que per a un mol de gas ideal $PV = RT$ es pot posar

$$H_T - H_0 = (U_T - U_0) + RT$$

(II.45)

Així, i d'acord amb les expressions anteriors, és fàcil avaluar a una certa temperatura T el valor de $H_T - H_0$ si es coneixen les freqüències de vibració del sistema molecular que es considera.

Naturalment si el sistema és un àtom, només s'ha de tenir en compte el terme corresponent a la contribució traslacional a l'energia interna.

Per a acabar aquest apartat cal indicar que en algunes mole-

cules hi ha graus de llibertat interns que corresponen més a rotacions internes que a modes normals de vibració. En aquest cas, en l'expressió de $U_{VIB,T}$ només s'haurien de tenir en compte el nombre de veritables modes normals de vibració i s'hi hauria d'afegir un nou terme a l'equació (II.42) que tingués en compte aquestes rotacions internes. La dificultat d'aquest tractament que suposa un estudi diferent per a cada tipus de sistema i que no reverteix a canvi en una millora substancial en els resultats, ha fet que en el present treball no es considerés cap rotació interna com a tal i que per tant s'utilitzi sempre l'expressió amb totes les freqüències de vibració obtingudes.

II.6.2.- Càlcul termodinàmic-estadístic de l'entropia

D'acord amb la mecànica estadística podem posar per a l'entropia d'un mol de gas ideal

$$S = S_{TR} + S_{ROT} + S_{VIB} + S_{EL} \quad (II.46)$$

La contribució traslacional a l'entropia ve donada per

$$S_{TR} = \frac{5}{2} R + R \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \frac{(kT)^{5/2}}{P} \right] \quad (II.47)$$

on m és la massa de la molècula.

Pel que fa referència a la contribució rotacional, l'expressió és diferent segons la molècula sigui o no lineal. Així, per a molècules lineals es té

$$S_{\text{ROT}} = R + R \ln \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \quad (\text{II.48})$$

on I és el moment d'inèrcia, mentre que per a molècules no lineals

$$S_{\text{ROT}} = \frac{3}{2} R + R \ln \left[\frac{\pi^{3/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_a I_b I_c)^{1/2} \right] \quad (\text{II.49})$$

essent I_a , I_b i I_c els moments d'inèrcia principals de la molècula.

L'expressió de la contribució vibracional és

$$S_{\text{VIB}} = R \sum_{s=1}^{N_v} \left[\frac{h\nu_s}{kT} \frac{1}{e^{h\nu_s/kT} - 1} - \ln (1 - e^{-h\nu_s/kT}) \right] \quad (\text{II.50})$$

amb $N_v = 3N - 6$ si la molècula no és lineal i $N_v = 3N - 5$ si ho és.

Finalment s'acostuma a utilitzar la següent expressió per a la contribució electrònica

$$S_{\text{EL}} = R \ln g_{e1,0} \quad (\text{II.51})$$

essent $g_{e1,0}$ la degeneració del nivell electrònic fonamental.

Igual que en el cas del càlcul termodinàmic estadístic de l'entalpia, cal conèixer les freqüències de vibració del sistema molecular considerat al determinar la seva entropia, però a més és necessari conèixer la seva geometria a fi de poder determinar els moments d'inèrcia.

També aquí, si el sistema és un àtom no hi haurà contribució rotacional ni vibracional.

Finalment cal indicar que segueixen essent vàlides les afirmacions que es feien en l'apartat anterior respecte a les rotacions internes i per tant no les considerarem.

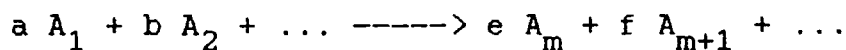
II.6.3.- Entalpia de reacció

Per a una reacció química qualsevol es defineix l'entalpia normal de reacció ΔH° a una temperatura T com la variació d'entalpia que hi ha en el procés de transformació d'una quantitat estequiomètrica de mols dels reactius purs i separats, cadascun d'ells en el seu estat normal a la temperatura T, en les quantitats estequiomètriques de mols dels productes purs i separats, en els seus estats normals i a la mateixa temperatura.

S'ha de tenir en compte que per a un gas pur es sol agafar com a estat normal a la temperatura T aquell en que el gas es comporta com a ideal a la pressió d'una atmosfera.

Quan s'utilitzen els mètodes semiempírics de Dewar (MINDO/3,

MNDO i AM1). ja s'ha indicat anteriorment que el que s'obté per a un determinat compost és directament la seva entalpia normal de formació a $T=298.15$ K, és a dir $\Delta H_{f,298.15}^{\circ}$. Això fa que el valor de l'entalpia normal de reacció a 298.15 K, és a dir $\Delta H_{298.15}^{\circ}$ d'una reacció en fase gas



vingui donada directament per

$$\begin{aligned} \Delta H_{298.15}^{\circ} &= e \Delta H_{f,298.15}^{\circ} (A_m) + f \Delta H_{f,298.15}^{\circ} (A_{m+1}) + \dots \\ &\quad - a \Delta H_{f,298.15}^{\circ} (A_1) - b \Delta H_{f,298.15}^{\circ} (A_2) - \dots \end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

Si la temperatura es diferent de 298.15 K. llavors cal tenir en compte la variació de l'entalpia de reactius i productes amb la temperatura d'acord amb les expressions de l'apartat II.6.1. En aquest cas es fa més fàcil veure que

$$\begin{aligned} \Delta H_r^{\circ} &= \Delta H_{298.15}^{\circ} + (\Delta U_{TR,T} - \Delta U_{TR,298.15}) + (\Delta U_{ROT,T} - \Delta U_{ROT,298.15}) + \\ &\quad + (\Delta U_{VIB,T} - \Delta U_{VIB,298.15}) + \mu R (T - 298.15) \end{aligned} \quad (\text{II.53})$$

essent

$$m = (e + f + \dots) - (a + b + \dots) \quad (\text{II.54})$$

En el cas dels càlculs de tipus "ab initio". la determinació

de l'entalpia de reaccio s'ha de fer d'acord amb els passos següents :

1 / Els mètodes "ab initio" donen l'energia potencial de cadascun dels reactius i productes, referida a nuclis i electrons separats i tots ells amb energia cinètica nul·la. Així

$$\Delta V = eV(A_m) + fV(A_{m+1}) + \dots - aV(A_1) - bV(A_2) - \dots \quad (\text{II.55})$$

ens dona la diferència d'energia potencial de reacció.

2 / Si es coneixen les freqüències de vibració de reactius i productes es pot calcular (al menys en l'aproximació harmònica) la contribució a l'energia del punt zero de vibració de qualsevol d'ells mitjançant

$$\text{ZPE} = \sum_i^N \frac{1}{2} h\nu_i \quad (\text{II.56})$$

i es pot determinar l'energia interna de reacció a 0 K amb l'expressió

$$\Delta U_0 = \Delta V + \Delta \text{ZPE} \quad (\text{II.57})$$

on

$$\Delta \text{ZPE} = e \text{ZPE}(A_m) + f \text{ZPE}(A_{m+1}) + \dots - a \text{ZPE}(A_1) - b \text{ZPE}(A_2) - \dots \quad (\text{II.58})$$

3 / D'acord amb l'expressió (II.42) es pot escriure per a una

temperatura T

$$\Delta U_T = \Delta U_0 + \Delta U_{TR,T} + \Delta U_{ROT,T} + \Delta U_{VIB,T} \quad (II.59)$$

on els termes $\Delta U_{TR,T}$, $\Delta U_{ROT,T}$ i $\Delta U_{VIB,T}$ són fàcils d'avaluar mitjançant la resta d'equacions de l'apartat II.6.1.

4 / Si tenim en compte que per a un mol de gas ideal $H=U+RT$ és fàcil veure que

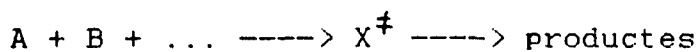
$$\Delta H_T = \Delta U_T + mRT \quad (II.60)$$

5 / Finalment i d'acord amb les expressions de l'apartat II.6.1. l'energia interna d'un gas ideal no depèn de la pressió i per tant podem posar

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_T \quad (II.61)$$

II.6.4.- Formulació termodinàmica de la teoria de l'estat de transició

Per a una reacció



en fase gasosa i suposant comportament de gas ideal en totes les

espècies que hi intervenen. es pot posar, d'acord amb la formulació termodinàmica de la teoria de l'estat de transició³² :

$$k_r = \frac{kT}{h} (c^0)^{1-n} e^{\Delta S_c^\ddagger/R} e^{-\Delta H_c^\ddagger/RT} \quad (\text{II.62})$$

on k és la constant de Boltzman, h és la constant de Planck, T la temperatura en K, $c^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$, n és la molecularitat de la reacció i ΔH_c^\ddagger és la variació d'entalpia a la temperatura T quan es forma un mol d' X^\ddagger en el seu estat normal de concentració 1 mol/dm^3 des dels reactius separats, purs, en els seus estats normals de concentració 1 mol/dm^3 , excepte omissió de la contribució del moviment segons la coordenada de reacció (mode normal de vibració de freqüència imaginària de l'estat de transició X^\ddagger). Per la seva part ΔS_c^\ddagger és la variació d'entropia del mateix proces. D'aquesta manera, en una reacció bimolecular, K_r vindrà donada en $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Donat que l'entalpia d'un gas ideal depen únicament de la temperatura (i no pas de la pressió) l'entalpia normal d'activació és la mateixa tant si l'estat normal és el corresponent a $P = 1 \text{ atm}$ com si ho és a $c = 1 \text{ mol/dm}^3$, és a dir

$$\Delta H_c^\ddagger = \Delta H^\ddagger \quad (\text{II.63})$$

No passa el mateix per a l'entropia ja que d'acord amb l'expressió (II.47), la contribució traslacional a l'entropia d'un determinat component depèn de la pressió P . Si l'estat normal que es

considera es el de $c=1 \text{ mol/dm}^3$, llavors al tractar-se d'un gas ideal, $P=R'T$, amb P en atmosferes si R' ve donada en $\text{atm} \cdot \text{l/mol K}$ i per tant és facil veure que

$$S_c^\circ = S^\circ - R \ln(R'T) \quad (\text{II.64})$$

essent S° l'entropia de l'estat normal corresponent a $P=1 \text{ atm.}$ i per tant

$$\Delta S_c^{\circ \ddagger} = \Delta S^{\circ \ddagger} + (n-1) R \ln(R'T) \quad (\text{II.65})$$

El càlcul efectiu de l'entalpia normal d'activació es fa pels mètodes de Dewar (MINDO/3, MNDO i AM1) de la mateixa manera com s'indica en l'apartat II.6.3 per a l'entalpia de reacció. Així a 298.15 K es té directament

$$\Delta H_{298.15}^{\circ \ddagger} = \Delta H_{\ddagger, 298.15}^\circ (X^\ddagger) - \Delta H_{\ddagger, 298.15}^\circ (A) - \Delta H_{\ddagger, 298.15}^\circ (B) - \dots \quad (\text{II.66})$$

i a qualsevol altre temperatura cal tenir en compte la variació de l'entalpia dels reactius i de l'estat de transició amb la temperatura, d'acord amb les expressions de l'apartat II.6.1, tot indicant que per a l'estat de transició s'ha de considerar un mode normal de vibració menys que els que tindria si fos una molècula estable (el corresponent a la freqüència imaginària).

En aquest cas

$$\Delta H_T^{\ddagger} = \Delta H_{298,15}^{\ddagger} + (\Delta U_{TR,T}^{\ddagger} - \Delta U_{TR,298,15}^{\ddagger}) + (\Delta U_{ROT,T}^{\ddagger} - \Delta U_{ROT,298,15}^{\ddagger}) + (\Delta U_{VIB,T}^{\ddagger} - \Delta U_{VIB,298,15}^{\ddagger}) - (n-1) R (T-298,15) \quad (II.67)$$

essent n la molecularitat de la reacció.

En els càlculs de tipus "ab initio" la determinació de l'entalpia d'activació també es fa d'igual manera a com s'indicava en l'apartat II.6.3 per a l'entalpia de reacció. Així :

1 / Es determina

$$\Delta V^{\ddagger} = V(X^{\ddagger}) - V(A) - V(B) - \dots \quad (II.68)$$

a partir de les energies potencials dels reactius i de l'estat de transició. A ΔV^{\ddagger} se l'anomena altura de la barrera d'energia potencial.

2 / S'avalua la contribució a l'energia del punt zero de vibració de reactius i estat de transició

$$ZPE = \sum_i \frac{1}{2} h \nu_i \quad (II.69)$$

sense incloure la freqüència de vibració imaginària en $ZPE(X^{\ddagger})$. Així es determina

$$\Delta ZPE^{\ddagger} = ZPE(X^{\ddagger}) - ZPE(A) - ZPE(B) - \dots \quad (II.70)$$

i es calcula l'energia interna d'activació a 0 K amb l'expressió

$$\Delta U_0^{\circ \ddagger} = \Delta V^{\ddagger} + \Delta ZPE^{\ddagger} \quad (\text{II.71})$$

on a $\Delta V^{\ddagger} + \Delta ZPE^{\ddagger}$ se l'anomena altura de la barrera corregida amb les energies dels punts zero.

3 / Es determina l'energia interna d'activació mitjançant

$$\Delta U_T^{\circ \ddagger} = \Delta U_0^{\circ \ddagger} + \Delta U_{TR,T}^{\ddagger} + \Delta U_{ROT,T}^{\ddagger} + \Delta U_{VIB,T}^{\ddagger} \quad (\text{II.72})$$

on els termes $\Delta U_{TR,T}$, $\Delta U_{ROT,T}$ i $\Delta U_{VIB,T}$ són de fàcil avaluació amb les expressions de l'apartat II.6.1, tenint cura de no incloure en $\Delta U_{VIB,T}$ com en el punt anterior, la freqüència de vibració imaginària.

4 / Si es té en compte que per a un mol de gas ideal $H=U+RT$ llavors

$$\Delta H_T^{\circ \ddagger} = \Delta U_T^{\circ \ddagger} - (n-1)RT \quad (\text{II.73})$$

on n es la molecularitat de la reacció.

Pel que fa referència a la determinació de $\Delta S^{\circ \ddagger}$ només cal dir que s'empren les equacions de l'apartat II.6.2 tant per als mètodes semiempírics com per als càlculs de tipus "ab initio" i que en el cas especial de l'estat de transició tampoc s'ha de considerar aquí la freqüència imaginària a l'hora d'avaluar la contribució vibracional.

En un procés cinètic qualsevol es defineix l'energia d'activació E_a com

$$E_a(T) = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT} \quad (\text{II.74})$$

i el factor preexponencial A com

$$A(T) = k_r e^{E_a(T)/RT} \quad (\text{II.75})$$

D'acord amb aquesta darrera expressió s'obté

$$k_r = A(T) e^{-E_a(T)/RT} \quad (\text{II.76})$$

que és una versió generalitzada de l'equació d'Arrhenius

$$k_r = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{II.77})$$

on ara A i E_a poden dependre de la temperatura.

Si s'apliquen les definicions de l'energia d'activació E_a i el factor preexponencial A a l'expressió de la constant de velocitat resultant de la teoria de l'estat de transició s'arriba a què

$$E_a(T) = \Delta H_r^\ddagger + nRT \quad (\text{II.78})$$

$$A(\tau) = \left(\frac{kT}{h}\right) (c^\circ)^{1-n} e^n e^{\Delta S_c^\ddagger/R}$$

(II.79)

essent n com abans la molecularitat de la reacció. Des del punt de vista experimental són precisament A i E_a les magnituds que es solen determinar. Així, mitjançant les equacions anteriors és possible comparar fàcilment els seus valors experimentals amb els valors teòrics obtinguts a partir de la teoria de l'estat de transició.

II.6.5.- Efecte túnel. Influència en el valor dels paràmetres cinètics

Una de les suposicions que es fa en la teoria de l'estat de transició es que el moviment al llarg de la coordenada de reacció (coordenada normal de vibració de l'estat de transició per la qual l'energia potencial és un màxim) es pot tractar clàssicament. En les reaccions que inclouen espècies lleugeres aquesta suposició no és adequada i s'ha d'aplicar una correcció deguda a l'efecte túnel mecànic-quàntic. En les altres reaccions aquesta correcció sol ésser despreciable.

Entre les modificacions a la teoria de l'estat de transició per a l'efecte túnel la més senzilla és la de Wigner³³, qui

suposa que la constant de velocitat va multiplicada per un factor

$$\chi(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{kT} \right)^2 \quad (\text{II.80})$$

on ara ν^\ddagger designa el mòdul de la freqüència imaginària de l'estat de transició.

Així, si indiquem per k_r^* , A^* i E_a^* respectivament la constant de velocitat, paràmetre preexponencial i energia d'activació quan s'ha tingut en compte l'efecte túnel resulta que

$$k_r^* = \chi(T) k_r \quad (\text{II.81})$$

i a partir d'aquesta expressió i de la definició de l'energia d'activació (Eq.(II.74)) es dedueix fàcilment que

$$E_a^* = E_a - 2RT \left[1 - \frac{1}{\chi(T)} \right] \quad (\text{II.82})$$

Finalment, a partir de les definicions del factor preexponencial i de l'equació (II.82) és immediata la relació existent entre els valors del factor preexponencial sense considerar l'efecte túnel i considerant-el

$$\ln A^* = \ln A + \left\{ \ln \chi(T) + \frac{E_a^* - E_a}{RT} \right\} \quad (\text{II.83})$$

II.7.- EFECTES CINETICS ISOTOPICS

En una reacció del tipus



es diu que existeix un efecte cinetic isotòpic quan, en efectuar una substitució isotòpica en algun dels reactius, hi ha una variació en la velocitat de reacció.

Els efectes cinetics isotopics es divideixen en dos tipus ben diferenciats :

Primaris

Quan la substitució té lloc en un àtom que intervé directament en la formació o trencament d'un enllaç en el transcurs de la reacció.

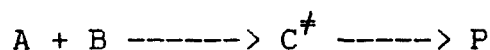
Secundaris

Quan la substitució té lloc en un àtom que no intervé directament en la formació o trencament d'un enllaç.

L'obtenció dels efectes cinetics isotòpics ha estat una de les tècniques més utilitzades en els estudis dels mecanismes de les reaccions orgàniques. Al dependre fortament de l'estructura geomètrica de l'estat de transició és possible, en principi, descartar alguna de les estructures que es puguin proposar per a

aquest estat de transició i veure, en canvi, la validesa d'altres. Fins fa uns anys però, la interpretació dels resultats dels efectes cinètics isotòpics ha hagut d'esser fonamentada en conceptes qualitatiu aproximats. Només d'ençà del moment en què s'ha disposat de mètodes teòrics que permeten determinar les estructures de reactius i estats de transició, així com també les seves freqüències vibracionals amb certa fiabilitat, ha estat possible d'explicar els resultats experimentals en aquest camp.

En el contexte de la teoria de l'estat de transició, si s'utilitzen les aproximacions del rotor rigid i de l'oscil·lador harmònic i no es té en compte l'efecte túnel es pot escriure per a l'efecte cinètic isotòpic d'una reacció bimolecular



la següent expressió³⁴

$$\frac{k_1}{k_2} \frac{s_1^A s_2^B s_1^C}{s_1^A s_1^B s_2^C} = \text{HRR} = (\text{MMI})(\text{EXC})(\text{ZPE}) \quad (\text{II.84})$$

on els subíndexs 1 i 2 fan referència als isotops lleuger i pesat respectivament i les "s" són els nombres de simetria. Si la relació k_1/k_2 és més gran que 1, l'efecte isotòpic s'anomena normal o positiu i si es més petit es diu que es invers o negatiu.

Per la seva banda els termes que s'han anomenat (MMI), (EXC) i

(ZPE) vénen donats per

$$(EXC) = \prod_i^{3N-6} \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_{2i}}} \prod_i^{3N-6} \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_{2i}}} / \prod_i^{3N-6} \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_{2i}}} \quad (II.85)$$

$$(ZPE) = \exp \left[\sum_i^{3N-6} (u_{1i} - u_{2i}) / 2 \right] \cdot \exp \left[\sum_i^{3N-6} (u_{1i} - u_{2i}) / 2 \right] / \exp \left[\sum_i^{3N-6} (u_{1i} - u_{2i}) / 2 \right] \quad (II.86)$$

$$(MMI) = \left(\frac{M_2^A M_2^B}{M_1^A M_1^B} \right)^{3/2} \left(\frac{D_2^A D_2^B}{D_1^A D_1^B} \right)^{1/2} / \left(\frac{M_2^C}{M_1^C} \right)^{3/2} \left(\frac{D_2^C}{D_1^C} \right)^{1/2} \quad (II.87)$$

on les "M" són les masses moleculars, les "D" els productes dels tres moments d'inèrcia principals, i U_i és l'energia tèrmica associada al mode normal de vibració de freqüència ν_i

$$u_i = h \nu_i / kT \quad (II.88)$$

El terme (MMI) prové de les funcions de partició traslacional i rotacional, i representa la contribució a l'efecte cinètic isotòpic de les masses i dels moments d'inèrcia. Els termes (EXC) i (ZPE) provenen de la funció de partició vibracional. El terme (ZPE) representa la contribució de les diferències d'energia vibracional del punt zero entre els reactius i l'estat de transició, mentre que (EXC) fa referència a la població estadística dels nivells vibracionals superiors.

De les expressions anteriors és evident que per a calcular els efectes cinètics isotòpics d'una reacció, és necessari disposar de la geometria dels reactius i de l'estat de transició a fi

de poder determinar els moments d'inèrcia, i també calen els valors de les freqüències de vibració a fi de poder calcular les contribucions vibracionals.

Si es vol efectuar una anàlisi dels efectes cinètics isotòpics en funció de només les freqüències de vibració és més convenient expressar la relació de velocitats mitjançant la forma standard de l'equació de Bigeleisen³⁴ resultant de l'aplicació del teorema de Teller-Redlich³⁴

$$\frac{k_1}{k_2} \frac{S_2^A S_2^B S_2^C}{S_1^A S_1^B S_1^C} = \text{HRR} = \frac{\nu_i^\ddagger}{\nu_i^\ddagger} (\text{VP}) (\text{EXC}) (\text{ZPE}) \quad (\text{II.89})$$

amb

$$(\text{VP}) = \frac{\prod_i^{3N-6} \frac{\nu_{2i}}{\nu_{1i}}}{\prod_i^{3N-6} \frac{\nu_{1i}}{\nu_{2i}}} \quad (\text{II.90})$$

on ν^\ddagger representa la freqüència imaginària de l'estat de transició i els termes (EXC) i (ZPE) tenen el mateix significat que abans.

Evidentment fins ara no s'ha tingut en compte l'efecte tunel pel que fa referència als efectes cinètics isotòpics, però la seva inclusió és senzilla ja que només cal posar

$$\frac{k_1^*}{k_2^*} = \frac{k_1}{k_2} \frac{\chi_1(T)}{\chi_2(T)} \quad (\text{II.91})$$

i $\chi_1(T)$ i $\chi_2(T)$ es poden avaluar, per exemple, segons l'expressió (II.80) deguda a Wigner³³.

Per a acabar aquest apartat convé indicar que malgrat les aproximacions fetes en la derivació de les equacions (II.84) i (II.89) els resultats que d'elles s'obtenen solen ser apropiats. Això és així degut a que les aproximacions tenen tendència a cancel·lar-se quan es consideren les relacions entre les expressions corresponents.

II.8.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- W.J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J.A.Pople, J. Am. Chem. Soc., 92,4796(1970).
- 2.- L. Radom, W.J. Hehre, J.A. Pople, J. Chem. Soc. A. 2299(1971).
- 3.- J.A. Pople, Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp., 17,307(1983).
- 4.- M.J.S. Dewar, D.M. Storch, J. Am. Chem. Soc., 107,3898(1985).
- 5.- C.E. Dykstra, H.I. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc., 100,1378(1978).
- 6.- A. Komornicki, J.D. Goddard, H.F.Schaefer III, J. Am. Chem. Soc., 102,1763(1980).
- 7.- J.D. Goddard, Y. Yoshiska, H.F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc., 102,7644(1980).
- 8.- J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, Mc.Graw-Hill, New York (1970).
- 9.- R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc., 77,1285,1294,1302,1307(1975).
- 10.- M.J.S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 99,4899,4907(1977).
- 11.- M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 107,3902(1985).
- 12.- M.J.S. Dewar, G.P. Ford, J. Am. Chem. Soc., 101,5558(1979).

- 13.- M.J.S. Dewar. J. Phys. Chem.. 89,2145 (1985).
- 14.- J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal, J. Chem. Phys.. 43.5129 (1965); J.A. Pople, G.A. Segal, *ibid.*, 43.5136(1965); 44.3289(1966).
- 15.- J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh, J. Chem. Phys., 47,2026 (1976).
- 16.- C.C.J. Roothaan. Rev. Mod. Phys.. 23,69(1951).
- 17.- G.G. Hall, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 205,541(1951).
- 18.- N.C. Baird, M.J.S. Dewar, J. Chem. Phys., 50,1262(1969).
- 19.- M.J.S. Dewar, E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc., 92,590(1970).
- 20.- M.J.S. Dewar, D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc., 94,5296(1972).
- 21.- L. Oleari, L. Disipio, G. De Michelis, Mol. Phys., 10,97(1966).
- 22.- M.J.S. Dewar, N.L. Hojrat (Sabelli), J. Chem. Phys.. 34,1232 (1961); Proc. Roy. Soc., Ser. A, 264,431(1961) ; M.J.S. Dewar, N.L. Sabelli, J. Phys. Chem., 66,2310(1962).
- 23.- R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 46, 675 (1949); J. Phys. Chem., 56.295,(1952).
- 24.- J.A. Pople, R.K. Nesbet, J. Chem. Phys., 22.571(1954).
- 25.- P.Bischof, J. Am. Chem. Soc., 98,6844(1976).
- 26.- R.Fletcher, M.J.D.Powell, Comput. J., 6.163(1963); W.C. Davidon, *ibid.*, 10.406 (1968).
- 27.- B.A. Murtagh, R.W.H. Sargent, Comput. J., 13,185(1970).
- 28.- R.H. Bartels, University of Texas Center for Numerical Analysis, Report CNA-44, Austin, Texas. 1972.
- 29.- P. Bischof. G. Friedrich, J. Comput. Chem., 3.486(1982).
- 30.- W. Thiel. J. Am. Chem. Soc.. 103.1413(1981).

- 31.- P.S. Epstein, Phys. Rev., 28,695(1926).
- 32.- Ira.N. Levine, Fisicoquímica, Mc Graw-Hill, 1981, p.569.
- 33.- E.P. Wigner, Z. Phys.Chem. B19,203(1933).
- 34.- J. Bigeleisen, M. Wolsberg, Adv. Chem. Phys., 1,15(1958);
W.A. van Hook a "Isotope Effects in Chemical Reactions",
C.J. Collins and N.S.Bowman,Eds., Van Nostrand, New
York,1970.

III.- REPARAMETRIZACIO DEL METODE MNDO

III.1.- PARAMETRITZACIONS MNDO/P1 I MNDO/P2

En l'estudi teòric de tipus dinàmic de reaccions elementals hi ha necessitat d'un coneixement previ de la superfície de potencial. Si l'estudi es fa mitjançant el mètode de trajectòries clàssiques, és necessari conèixer a més de l'energia en cada punt de la superfície, el gradient respecte a cadascuna de les variables geomètriques.

Si bé s'ha arribat a utilitzar una superfície "ab initio" per tal de fer càlculs directament sobre ella, de trajectòries clàssiques¹ per a la reacció $\text{H}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}^-$, no s'ha continuat en aquesta línia per qüestions de cost i fiabilitat: com ja s'ha assenyalat anteriorment, els càlculs "ab initio" són massa llargs i això fa que siguin també cars i per altre banda no són gaire fiables si no es compta amb una bona base i no es considera la correlació electrònica. El resultat final és que en aquestes condicions es poden fer molt poques trajectòries, quan els resultats d'aquests tipus de càlculs només tenen sentit si se'n poden fer moltes.

El que sí s'ha fet fins ara en diferents ocasions es utilitzar els valors de l'energia de càlculs "ab initio" al ajustar una superfície analítica amb la que després es farà el tractament dinàmic. En aquest cas si es vol que l'ajust sigui bo, calen

també força càlculs de punts de la superfície de potencial.

La utilització de mètodes semiempírics que donin uns resultats del mateix nivell de qualitat que els "ab initio" pot abaratar el cost corresponent a la superfície de potencial i permetre així fer més trajectòries amb el mateix montant total. Això és vàlid tant en el cas d'utilització de superfícies analítiques com en el cas més interessant de fer càlculs dinàmics directament sobre la superfície donada pel mètode en qüestió.

Com ja s'ha indicat anteriorment, els mètodes MINDO/3, MNDO i AM1 donen en promig uns resultats que són del mateix nivell que els corresponents a la utilització de les bases 3-21G, 4-31G, 6-31G* de Pople. Sembla clar, doncs, que aquests mètodes prometen ésser adequats per al tractament dinàmic de reaccions.

Ara bé, el fet de què tant els mètodes "ab initio" com els semiempírics de Dewar donin en promig resultats acceptables no vol dir de cap manera que per a una reacció en concret ho siguin. Si considerem per exemple les reaccions del radical metil amb hidrogen molecular i amb metà que s'estudien en el capítol següent d'aquest treball, podem veure que tant els resultats "ab initio" com els semiempírics no són gaire adients. En els mètodes "ab initio" només és possible fer una cosa per tal d'obtenir una superfície de potencial més bona: augmentar la qualitat de la base i tenir en compte tota l'energia de correlació electrònica que es pugui.

En el cas dels mètodes semiempírics hi ha un altre intent a fer: si l'energia dels reactius i productes individuals no és

correcta es poden canviar els paràmetres dels elements que inter-venen en la reaccio a fi de que no sigui i esperar que l'energia de l'estat de transicio canviï també adequadament.

En el cas del metode MINDO/3 ,procedir a una reparametrizació no es gens senzill car alguns dels parametres no son atòmics sino que depenen de parelles d'atoms. En canvi en el metode MNDO tots son atòmics i es poden, per tant, canviar els valors dels paràmetres d'un element sense necessitat de tocar els dels altres.

Escollir una reaccio concreta i canviar tots els parametres dels elements que hi participen no és una bona practica per dos motius :

1 / Com més parametres s'han de modificar mes complexe resulta fer-ho.

2 / El mètode MNDO en la seva parametrizacio original ha tingut en compte moltes propietats (geometries d'equilibri, entalpies de formacio, potencials de ionitzacio, moments dipolars) que en promig estan ben ajustades i que no interessa variar considerablement. El que es proposa en aquest treball, son petits canvis en un mètode contrastat, i no pas obtenir un conjunt nou de paràmetres per a cada reaccio.

Ruedenberg² ha demostrat que la contribució principal a l'energia d'enllaç entre dos àtoms prové dels termes que inclouen les integrals de ressonancia $\beta_{\mu\lambda}$. Aquests termes, per tant, representen les forces atractives que mantenen els atoms junts.

Les longituds d'enllaç d'equilibri vénen fixades per un balanç entre les forces atractives i el global de les repulsions entre els electrons i sobre tot entre els cores.

Com que el mètode MNDO té una tendència a fer excessivament altes les entalpies d'activació és probable que un canvi en els valors de les integrals de ressonància pugui portar a rebaixar adequadament el valor d'aquestes barreres. ja que es pot veure fàcilment que l'alçada de la barrera de potencial d'una determinada reacció depèn fonamentalment de l'energia de l'enllaç (o enllaços) que es trenca o forma a l'estat de transició.

Com que a l'MNDO

$$\beta_{\mu\lambda} = \left(\frac{\beta_{\mu}^A + \beta_{\lambda}^B}{2} \right) S_{\mu\lambda} \quad \mu \in A, \lambda \in B \quad (\text{III.1})$$

resulta que els paràmetres atòmics β_s i β_p estan directament relacionats amb el valor de les barreres de potencial que s'obtenen amb aquest mètode.

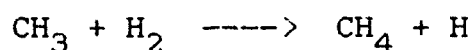
D'acord amb això és aconsellable intentar variar els valors dels paràmetres β , que en el cas dels elements del primer període són β_s i β_p i en el cas de l'H només és β_s .

En el mètode AM1 (encara no publicat quan es va començar la realització del present treball) el problema de la sobreestimació de les barreres s'ha intentat solucionar d'una manera global i mitjançant modificació dels termes repulsius core-core, al contrari del nostre treball en què com ja s'ha indicat es suggereix

modificar el valor dels termes atractius bicèntrics.

III.1.1.- Procediment de reparametrització

En el nostre cas s'ha centrat l'atenció en la reacció



de manera que els sistemes que hem escollit com a conjunt de base són H_2 , CH_4 i CH_3 .

Mentre H_2 i el CH_4 són des del punt de vista electrònic sistemes amb capes tancades, el radical CH_3 és un sistema amb capes obertes. Degut a això la reparametrització s'ha fet amb la versió UHF de l'MNDO en comptes de fer-fo amb l'RHF que és la utilitzada en la parametrització original.

Com que en la reacció a estudiar només intervenen els elements C i H, els paràmetres a modificar seran solament el β_s de l'H i els β_s i β_p del C.

Degut a que el nombre de paràmetres a variar és petit i que el que més ens interessa és reproduir bé les geometries d'equilibri i les entalpies de formació de reactius i productes ens hem limitat a utilitzar només aquestes com a funcions de referència.

Després d'un cert nombre de proves prèvies en que s'ha observat que al canviar els valors dels paràmetres β del C el radical CH_3 deixava d'ésser pla, s'ha decidit, no fer-ne una sinó

dues de noves parametritzacions que en endavant designarem per MNDO/P1 i MNDO/P2.

En la parametrització MNDO/P1 les funcions de referència són les de la Taula III.1.

TAULA III.1

Parametrització MNDO/P1. Funcions de referència.

Sistema	Funcions de referència
H ₂	$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2)$, d(H-H)
CH ₃	$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3)$, d(C-H)
CH ₄	$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_4)$, d(C-H)

mentre que en l'MNDO/P2 s'ha afegit l'angle α que forma qualsevol dels tres hidrogens respecte a la seva forma plana.

Com es veu fàcilment, en la primera no es dona cap importància a la desviació respecte de la forma plana i en canvi en la segona s'intenta (encara que com es veurà després no s'aconsegueix) que el radical sigui pla.

Igualment que en la parametrització original de l'MNDO la funció a minimitzar ve donada per

$$Y = \sum_{k=1}^L [Y_1(\text{calculat}) - Y_1(\text{observat})]^2 W_1^2 \quad (\text{III.2})$$

on els W_1 son els factors de pes de les funcions de referència Y_1 .

Els valors utilitzats com a experimentals son els indicats en la Taula III.2.

TAULA III.2

Reparametrització MNDO. Valors experimentals de les funcions de referència.

Sistema	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	d
H ₂	0.0	0.741 ³
CH ₃	34.4 ⁴	1.079 ⁵
CH ₄	-17.9 ⁵	1.094 ⁵

i els factors de pes emprats son els donats en la Taula III.3.

TAULA III.3

Reparametrizació MNDO. Factors de pes de les funcions de referència.

Funció de referència	Factor de pes
Entalpies de formació	5 kcal-1 mol
Distàncies d'enllac	100 Å ⁻¹
Angle	1 grau-1

Respecte a la parametrizació original de l'MNDO, el que més destaca es que el factor de pes de les entalpies de formació s'ha agafat cinc vegades més gran, el que està d'acord amb la nostra intenció de millorar sensiblement les entalpies de reacció per damunt de tot.

En el nostre cas, a diferència de la parametrizació original, i degut a que el nombre de variables és molt menor s'ha pogut emprar el metode de Davidon-Fletcher-Powell⁶ per a la minimització de la funció Y. Les derivades parcials d'Y respecte als paràmetres que es necessiten en aquest procediment s'han avaluat per diferències finites. Els valors inicials dels pa-

ràmetres (dels que s'ha començat la reparametrització) han estat els de l'MNDO. El procés de minimització s'ha donat per acabat quan la variació relativa en la funció Y en passar d'un cicle al següent ha estat menor que 10^{-5} .

Els nous valors dels paràmetres que s'han obtingut són els indicats en la Taula III.4.

TAULA III.4

Paràmetres β de l'MNDO/P1 i MNDO/P2.

PARAMETRE	MNDO/P1	MNDO/P2
β_S (H) / eV	-7.010804	-7.013814
β_S (C) / eV	-13.731986	-14.579048
β_P (C) / eV	-11.017510	-10.521588

III.1.2.- Comparació dels paràmetres obtinguts amb els de l'MNDO, MNDOC i AM1

Els valors dels paràmetres β en els mètodes MNDO, MNDOC i

AM1 ja s'havien indicat junt amb els altres parametres en els apartats dedicats a aquests metodes. Ara, i per tal de facilitar la comparacio els reunim en la Taula III.5.

TAULA III.5

Paràmetres β de l'MNDO, MNDOC i AM1.

PARAMETRE	MNDO	MNDOC	AM1
β_s (H) / eV	-6.989064	-6.929584	-6.173787
β_s (C) / eV	-18.985044	-15.235343	-15.715783
β_p (C) / eV	-7.934122	-10.297988	-7.719283

Com es pot observar tant a l'MNDO/P1 com a l'MNDO/P2 el β_s de l'H pràcticament no ha variat respecte als valors de l'MNDO i MNDOC (el de l'AM1 ja era significativament diferent). Per altre part el β_s del C s'ha fet en valor absolut bastant més petit que el corresponent valor de l'MNDO seguint la tònica dels MNDOC i AM1. El β_p del C, al contrari, s'ha fet en valor absolut més gran, superant fins i tot el valor de l'MNDOC.

En qualsevol cas el més significatiu és la variació en la relació $\beta_s(C)/\beta_p(C)$ que es mostra en la Taula III.6.

TAULA III.6

Relació de paràmetres $\beta_s(C)/\beta_p(C)$.

MNDO	MNDOC	AM1	MNDO/P1	MNDO/P2
2.393	1.479	2.036	1.246	1.386

on es pot veure que la relació es molt més alta per a l'MNDO i l'AM1 que per als MNDOC, MNDO/P1 i MNDO/P2. Així doncs, les nostres parametritzacions estan més en la línia de l'MNDOC que en la de l'MNDO i l'AM1.

III.2.- HIDROGEN MOLECULAR

Una vegada obtinguts els paràmetres β_s (H), β_s (C) i β_p (C) que junt amb tots els altres paràmetres de l'MNDO donen lloc al que hem anomenat MNDO/P1 i MNDO/P2 s'ha procedit a l'estudi més detallat dels sistemes H_2 , CH_3 i CH_4 , integrants del conjunt de base utilitzat a la reparametrització. Aquest estudi inclou també els resultats d'aquests sistemes amb els mètodes MINDO/3, AM1 i MNDO en la seva parametrització original, a fi de poder compararlos amb els resultats de les nostres parametritzacions.

Per a la molècula H_2 s'indiquen en la Taula III.7 els valors de l'entalpia de formació i de la distància d'equilibri H-H corresponents a tots els mètodes indicats anteriorment, així com els valors experimentals.

Com es pot observar, amb tots els mètodes l'error en l'entalpia de formació és més petit que 1 kcal/mol excepte amb l'AM1 en què és de 5.18 kcal/mol. Amb les parametritzacions P1 i P2 de l'MNDO es tenen, com ja era d'esperar, els valors més ajustats a l'experimental (en ambdós casos amb un error més petit que 0.1 kcal/mol).

Pel que fa referència a la distància H-H el valor més proper a l'experimental el dona el MINDO/3, seguit de l'AM1 i de les tres parametritzacions de l'MNDO, per a les quals l'error es

proper a 0.08 \AA (aproximadament un 11%). Si be l'MNDO/P1 i l'MNDO/P2 donen fins i tot pitjor que l'MNDO, aquest empitjorament no es significatiu en front de l'error que ja te aquesta distància en l'MNDO.

TAULA III.7

H₂. Càlculs semiempírics.

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	EXP
$\Delta H_f^{298} / \text{kcal mol}^{-1}$	0.13	0.72	0.04	-0.05	-5.18	0.0
$d(\text{H-H}) / \text{\AA}$	0.747	0.663	0.662	0.662	0.677	0.741 ³

A la Taula III.8 s'indiquen els valors de la distància H-H d'equilibri, resultants de càlculs "ab initio" amb diferents nivells de qualitat.

Si no es té en compte el càlcul STO-3G, aquests valors son més ajustats al valor experimental que els dels metodes semiempírics anteriors (exceptuant el MINDO/3). Cal destacar la quasi coincidència de valors del càlcul MINDO/3 amb el del CID/6-31G*.

TAULA III.8

H₂. Càlculs "ab initio"⁷.

	STO-3G	HF/6-31*	MP2/6-31G*	MP3/6-31G*	CID/6-31G*
d(H-H) / Å	0.712	0.730	0.738	0.742	0.746

A fi d'intentar esbrinar perquè en les parametritzacions P1 i P2 de l'MNDO s'ha aconseguit ajustar be el valor de l'entalpia de formació de l'H₂ i en canvi no s'ha millorat en res la distància d'enllaç, ans al contrari, s'ha procedit a fer el càlcul de la geometria d'equilibri i la corresponent entalpia de formació a 250C a diferents valors del parametre β_s (H) entorn del valor original MNDO. Aquests valors es mostren en la Taula III.9.

El primer que s'observa es una dependència quasi lineal de l'entalpia de formació i de la distancia de enllaç en funció del paràmetre β_s . La variació de $\Delta H_{f,298}^\circ$ és però molt més gran que la corresponent a d(H-H) i només a valors de β_s del voltant de -7.0 eV es pot aconseguir un valor de $\Delta H_{f,298}^\circ$ proper a zero. Però segons la taula, per a aquests valors de β_s la distància d'enllaç estarà al voltant de 0.663 Å, amb una variació com a

màxim de 0.004 Å. Per tant si es vol reproduir be el valor de l'entalpia de formació de l'H₂, de cap manera es podrà obtenir un valor de d (H-H) proper a l'experimental de 0.741 Å, canviant en el mètode MNDO només el valor del paràmetre β_s de l'H.

Aquest resultat no tan sols és propi del mètode MNDO sinó que també ho és de l'AM1. En la Taula III.10 s'indiquen els valors de l'entalpia de formació a 25°C i de la geometria d'equilibri a diferents valors de β_s (H) al voltant del valor original de l'AM1.

Aquí només es pot aconseguir una ΔH_{f,298}^o propera a zero a valors de β_s al voltant de -6.0 eV. A aquests valors, la distància d'enllaç que es pot obtenir està al voltant de 0.683 Å i de cap manera pot arribar a esdevenir igual que el valor experimental sense canviar significativament el valor de l'entalpia de formació.

Així doncs tampoc en el mètode AM1 es pot pretendre obtenir a la vegada uns bons valors de l'entalpia de formació i de la distància d'enllaç de l'H₂ canviant només el valor del paràmetre β_s de l'H.

TAULA III.9

MNDO. Entalpia de formació i distància d'equilibri de l'H₂ a diferents valors de β_S (H).

β_S / eV	$\Delta H_{f,298}^\circ$ / kcal mol ⁻¹	d(H-H) / Å
-6.0	30.95	0.707
-6.1	27.96	0.703
-6.2	24.95	0.698
-6.3	21.93	0.693
-6.4	18.90	0.689
-6.5	15.85	0.684
-6.6	12.78	0.680
-6.7	9.70	0.675
-6.8	6.61	0.671
-6.9	3.50	0.667
-7.0	0.38	0.663
-7.1	-2.75	0.659
-7.2	-5.90	0.655
-7.3	-9.06	0.651
-7.4	-12.23	0.647
-7.5	-15.41	0.643
-7.6	-18.62	0.639
-7.7	-21.8	0.635
-7.8	-25.05	0.632
-7.9	-28.29	0.628
-8.0	-31.53	0.624

TAULA III.10

AM1. Entalpia de formació i distància d'equilibri de H_2 a diferents valors de $\beta_S(\text{H})$.

β_S / eV	$\Delta H_{f,298}^\circ / \text{kcal mol}^{-1}$	$d(\text{H-H}) / \text{\AA}$
-5.0	33.03	0.723
-5.1	29.84	0.719
-5.2	26.63	0.714
-5.3	23.42	0.710
-5.4	20.19	0.706
-5.5	16.95	0.702
-5.6	13.69	0.698
-5.7	10.43	0.694
-5.8	7.16	0.690
-5.9	3.87	0.687
-6.0	0.57	0.683
-6.1	-2.73	0.679
-6.2	-6.05	0.676
-6.3	-9.37	0.672
-6.4	-12.72	0.669
-6.5	-16.07	0.665
-6.6	-19.42	0.662
-6.7	-22.79	0.659
-6.8	-26.17	0.655
-6.9	-29.56	0.652
-7.0	-32.95	0.649

III.3.- RADICAL METIL

A la Taula III.11 s'indiquen per al radical metil, els valors de les entalpies de formacio, distància C-H d'equilibri, angle α de qualsevol dels tres hidrogens respecte de la seva forma plana i freqüència de bending fora del pla calculats amb els mètodes semempírics MINDO/3, MNDO, AM1 i també amb les nostres parame- tritzacions MNDO/P1 i MNDO/P2.

TAULA III.11

Radical metil.

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	EXP
$\Delta H_{f,298}^{\circ} / \text{kcal mol}^{-1}$	40.77	24.62	34.33	33.51	29.95	34.4 ⁴
d (C-H) / Å	1.091	1.078	1.105	1.100	1.086	1.079 ⁵
α / graus	10.2	0.0	11.6	9.2	0.0	0.0 ⁸
ν bending / cm^{-1}	802.5	848.1	1015.9	814.5	778.6	607.0 ⁹

De l'observació de la primera fila d'aquesta taula es des-
pren que només les parametritzacions MNDO/P1 i MNDO/P2 donen una
entalpia de formació del CH_3 amb un error de menys d'1 kcal/mol,
mentre que aquest error és de 4.4 kcal/mol amb l'AM1, de 6.5
kcal/mol amb el MINDO/3 i de 9.8 kcal/mol amb l'MNDO.

Pel que fa referència a la distància C-H, la que millor
s'ajusta al valor experimental és la corresponent a l'MNDO i les
que més es separen d'aquest valor són les de les parametrítza-
cions MNDO/P1 i MNDO/P2 (amb un error de l'ordre del 3%), essent
la distància en ambdós casos superior al valor experimental. Per
altre banda, el valor de la distància en l'AM1 es més gran que en
l'MNDO. Si bé l'MNDO i l'AM1 donen una predicció correcta de la
planarietat del CH_3 , no passa el mateix amb l' MNDO/P1 i amb
l'MNDO/P2, els resultats dels quals s'assemblen més als obtinguts
mitjançant el MINDO/3.

Respecte a la freqüència de bending fora del pla, cal as-
senyalar que tots els valors donats pels mètodes semiempírics són
més grans que el valor experimental de 607 cm^{-1} , en particular el
de l'MNDO/P1 que gairebé es el doble. S'ha de remarcar però, que
aquesta freqüència en el cas dels MINDO/3, MNDO/P1 i MNDO/P2
correspon a estructures no planes. Per a les corresponents es-
tructures planes, s'han indicat en la Taula III.12 el valor de
 $\Delta H_{f,298}^\circ$, distància C-H i freqüència de bending.

El més significatiu de la comparació dels números exposats
en les dues Taules III.11 i III.12 és el valor de la barrera
d'inversió entre les formes no planes, que es de 0.74 kcal/mol

per al MINDO/3. i d'1.71 kcal/mol i 0.62 kcal/mol per als MNDO/P1 i MNDO/P2 respectivament. També cal assenyalar la reducció del valor de les freqüències de vibració de bending, que ara són força més properes, en mòdul, al corresponent valor experimental, encara que el fet de que siguin imaginàries indiqui que les estructures planes corresponen a estats de transició per a la inversió de les estructures no planes.

TAULA III.12

Radical metil. Estructures no planes.

	MINDO/3	MNDO/P1	MNDO/P2
$\Delta H_f^{\circ}, 298 / \text{kcal mol}^{-1}$	41.71	36.04	34.13
$d(\text{C-H}) / \text{\AA}$	1.087	1.100	1.096
$\nu \text{ bending} / \text{cm}^{-1}$	656.1i	888.7i	650.7i

En comparar els resultats dels mètodes semiempírics amb els dels càlculs "ab initio" (veure article de Chipman¹⁰ i referències que en ell es citen) el més destacable és que per aquests darrers, els únics que prediuen una estructura no plana del

radical metil son els realitzats amb una base STO-3G. que donen un valor de l'angle α de 7.6° , comparable als valors de 10.2° , 11.6° i 9.2° que s'obtenen amb els mètodes MINDO/3, MNDO/P1 i MNDO/P2 respectivament. Les distàncies d'enllaç resultants d'aquests càlculs "ab initio" van des d' 1.075 \AA fins a 1.092 \AA .

A fi d'intentar esbrinar perquè en les parametritzacions P1 i P2 de l'MNDO s'aconsegueix ajustar bé el valor de l'entalpia de formació del radical metil i en canvi s'obté una desviació respecte de la planarietat, s'ha realitzat una sèrie de càlculs emprant un valor fixat dels $\beta_s(\text{H})$ i $\beta_p(\text{C})$ i s'ha canviat el valor de $\beta_s(\text{C})$ de manera que la relació $\beta_s(\text{C})/\beta_p(\text{C})$ variés des d' 1.0 fins a 2.5 en intervals de 0.1 en 0.1 . Aquests càlculs, s'han fet amb els parametres $\beta_s(\text{H})$ i $\beta_p(\text{C})$ corresponents a l'MNDO en la seva parametrització original. MNDO/P1 i MNDO /P2 pel que fa referència a la metodologia MNDO, i dels parametres $\beta_s(\text{H})$ i $\beta_p(\text{C})$ corresponents a l'AM1 per aquesta mateixa metodologia. Aquests resultats s'exposen en les Taules III.13 a III.16 respectivament. En totes aquestes taules s'observa que hi ha una forta dependència de l'entalpia de formació del radical metil en funció de la relació $\beta_s(\text{C}) / \beta_p(\text{C})$ i que només al voltant del valor 2.3 per a l'MNDO, d'entre 1.2 i 1.3 per a l'MNDO /P1, d' 1.4 per a l'MNDO /P2 i de 2.0 per a l'AM1, és possible d'obtenir un valor calculat proper al valor experimental de 34.4 kcal/mol . Això fa que la distància C-H i l'angle α no puguin variar gaire respecte als valors que corresponen en les taules a aquests valors de la relació $\beta_s(\text{C})/\beta_p(\text{C})$. I com que l'angle α , segons les taules,

només és igual a 0 graus a partir d'una relació d'1.9 a l'MNDO, d'1.5 a l'MNDO/P1, d'1.6 a l'MNDO/P2 i d'1.7 a l'AM1, està clar que amb l' MNDO/P1 i l'MNDO/P2 el radical metil no pot ésser pla, mentre que si que ho pot ser, i per tant ho és, amb els mètodes MNDO i AM1. Per tal d'acabar amb l'estudi d'aquestes taules, val la pena assenyalar que el valor esperat per S^2 surt, en tots els casos, molt proper a 0.75, independentment de la relació dels paràmetres, en conseqüència es pot afirmar que no hi ha contaminació de la funció d'ona per part de multiplets superiors i per tant és vàlid un estudi del tipus UHF com el que hem fet.

TAULA III.13

MNDO. Entalpia de formació i geometria d'equilibri del radical metil a diferents valors de la relació $\beta_s(C)/\beta_p(C)$.

$\beta_s(C)/\beta_p(C)$	$\Delta H_{f,298}^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$	$d(\text{C-H})/\text{\AA}$	α/graus	$\langle S^2 \rangle$
1.0	190.53	1.197	16.5	0.751
1.1	181.43	1.188	16.0	0.751
1.2	171.89	1.179	15.4	0.752
1.3	161.89	1.169	14.6	0.753
1.4	151.43	1.160	13.7	0.755
1.5	140.50	1.151	12.5	0.756
1.6	129.08	1.141	11.0	0.758
1.7	117.16	1.132	9.0	0.759
1.8	104.72	1.122	6.2	0.761
1.9	91.76	1.113	0.0	0.762
2.0	73.50	1.106	0.0	0.761
2.1	65.04	1.098	0.0	0.761
2.2	51.41	1.091	0.0	0.760
2.3	37.60	1.084	0.0	0.760
2.4	23.61	1.078	0.0	0.760
2.5	9.47	1.071	0.0	0.759

TAULA III.14

MNDO/P1. Entalpia de formació i geometria d'equilibri del radical metil a diferents valors de la relació $\beta_s(C)/\beta_p(C)$.

$\beta_s(C)/\beta_p(C)$	$\Delta H_f^\circ, 298/\text{kcal mol}^{-1}$	$d(\text{C-H})/\text{\AA}$	α/graus	$\langle S^2 \rangle$
1.0	74.10	1.132	15.1	0.742
1.1	58.56	1.121	14.0	0.753
1.2	42.21	1.110	12.4	0.754
1.3	24.99	1.099	10.4	0.756
1.4	6.89	1.088	7.3	0.757
1.5	-12.13	1.077	0.0	0.758
1.6	-31.71	1.068	0.0	0.757
1.7	-51.61	1.059	0.0	0.757
1.8	-71.79	1.051	0.0	0.756
1.9	-92.26	1.043	0.0	0.756
2.0	-113.00	1.035	0.0	0.756
2.1	-134.00	1.028	0.0	0.755
2.2	-155.24	1.020	0.0	0.755
2.3	-176.72	1.013	0.0	0.755
2.4	-198.43	1.006	0.0	0.755
2.5	-220.36	0.999	0.0	0.754

TAULA III.15

MNDO/P2. Entalpia de formació i geometria d'equilibri del radical metil a diferents valors de la relació $\beta_S(C)/\beta_P(C)$.

$\beta_S(C)/\beta_P(C)$	$\Delta H_{f,298}^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$	$d(\text{C-H})/\text{\AA}$	α/graus	$\langle S^2 \rangle$
1.0	93.38	1.141	15.4	0.752
1.1	78.96	1.131	14.4	0.753
1.2	63.78	1.120	13.0	0.754
1.3	47.82	1.109	11.2	0.755
1.4	31.05	1.098	8.8	0.757
1.5	13.44	1.087	4.7	0.758
1.6	-4.92	1.077	0.0	0.758
1.7	-23.61	1.069	0.0	0.758
1.8	-42.59	1.061	0.0	0.757
1.9	-61.82	1.053	0.0	0.757
2.0	-81.32	1.045	0.0	0.756
2.1	-101.07	1.038	0.0	0.756
2.2	-121.06	1.030	0.0	0.756
2.3	-141.27	1.023	0.0	0.755
2.4	-161.70	1.016	0.0	0.755
2.5	-182.35	1.009	0.0	0.755

TAULA III.16

AM1. Entalpia de formació i geometria d'equilibri del radical metil a diferents valors de la relació $\beta_s(C)/\beta_p(C)$.

$\beta_s(C)/\beta_p(C)$	$\Delta H_{f,298}^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$	$d(\text{C-H})/\text{\AA}$	α/graus	$\langle S^2 \rangle$
1.0	161.07	1.182	15.4	0.754
1.1	150.65	1.172	14.5	0.755
1.2	139.72	1.162	13.4	0.757
1.3	128.28	1.152	12.0	0.758
1.4	116.29	1.141	10.3	0.760
1.5	103.76	1.131	7.8	0.762
1.6	90.66	1.121	3.3	0.764
1.7	77.08	1.112	0.0	0.764
1.8	63.29	1.104	0.0	0.763
1.9	49.29	1.096	0.0	0.762
2.0	35.10	1.089	0.0	0.761
2.1	20.72	1.082	0.0	0.761
2.2	6.16	1.075	0.0	0.760
2.3	-8.57	1.068	0.0	0.760
2.4	-23.46	1.061	0.0	0.759
2.5	-38.51	1.055	0.0	0.759

III.4.- META

Amb tots els mètodes semiempírics emprats (MINDO/3, MNDO, MNDO/P1, MNDO/P2 i AM1), el grup puntual de simetria al qual pertany la configuració nuclear corresponent al mínim d'energia de la molècula del metà és el T_d . Des del punt de vista dels paràmetres geomètrics cal només indicar, per tant, la distància C-H per a especificar la geometria molecular. Aquesta distància C-H junt amb l'entalpia de formació a 25°C, calculats amb els diferents mètodes, es mostren en la Taula III.17, conjuntament amb els corresponents valors experimentals.

TAULA III.17

CH₄. Càlculs semiempírics.

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	EXP. ⁵
$\Delta H_f^{\circ}, 298/\text{kcal mol}^{-1}$	-6.28	-11.95	-17.85	-17.14	-8.78	-17.89
d (C-H) / Å	1.102	1.104	1.118	1.115	1.112	1.094

Observant els valors de l'entalpia de formació obtinguts, és evident que només les parametritzacions MNDO/P1 i MNDO/P2 donen valors amb un error més petit d'1 kcal/mol, mentre que l'error corresponent a l'MNDO és de 6 kcal/mol, 9.1 kcal/mol el de l'AM1 i 11.6 kcal/mol el del MINDO/3.

En quant a la distància C-H, tots els valors obtinguts són lleugerament més grans que el corresponent valor experimental, especialment en el cas dels MNDO/P1 i MNDO/P2, la qual cosa també passa per al radical metil. També aquí l'AM1 dona una distància superior a la de l'MNDO. Encara que falta comprovar que és el que passa en altres casos, sembla ser que tant la modificació dels termes atractius que s'ha fet en les parametritzacions P1 i P2, com la modificació dels termes repulsius que s'ha efectuat en el mètode AM1, produeix un augment de les distàncies d'equilibri del tipus C-H.

En la Taula III.18 s'indiquen els valors de les distàncies C-H d'equilibri resultants de càlculs "ab initio" a diferents nivells de teoria.

Si bé els mètodes semiempírics donen, tots ells, valors més grans que l'experimental, els càlculs "ab initio" els donen més baixos, encara que molt acceptables.

TAULA III.18

CH₄. Calculs "ab initio".⁷

	HF-STO/3G	HF/6-31G*	MP2/6-31G*	MP3/6-31G*	CID/6-31G*
d(C-H) / Å	1.083	1.084	1.090	1.091	1.091

III.5.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- C. Leforestier, J. Chem. Phys., 68,4406(1978).
- 2.- K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys., 34,326(1962).
- 3.- G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand-Reinhold, New-York, 1950.
- 4.- J.C. Traeger, R.G. Mc Loughlin, J. Am. Chem. Soc., 103,3647(1981).
- 5.- D.R. Stull, H. Prophet, "JANAF Thermochemical Tables", U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1971.
- 6.- R. Fletcher, M.J.D. Powell, Comput J., 6,163(1963); W.C. Davidon, ibid, 10,406(1968).
- 7.- D.J. Frees, K. Raghavachari, H. B. Schlegel, J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 104,5576(1982).
- 8.- G.B. Ellison, P.C. Engelking, W.C. Lineberger, J. Am. Chem. Soc., 100,2556(1978).
- 9.- L.Y. Tan, A.M. Winer, G.C. Pimentel, J. Chem. Phys., 57,4028(1972).
- 10.- D. Chipman, J. Chem. Phys., 78,3112(1983).

IV.- REACCIONS DEL RADICAL METIL D'ABSTRACCIO D'HIDROGEN

IV.1.- REACCIO DEL RADICAL METIL AMB HIDROGEN MOLECULAR

La reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}$ i la seva inversa han jugat un important paper durant molts anys en el desenvolupament teòric i experimental de la cinètica química. En els anys trenta es varen fer els primers estudis ¹ de la superfície de potencial d'aquest sistema i a mitjans dels anys cinquanta ja s'havia fet una comparació detallada ² entre la teoria i l'experiment de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ i les corresponents reaccions derivades d'aquesta mitjançant substitucions isotòpiques.

Amb l'avenc dels mètodes experimentals, les constants de velocitat de les reaccions $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ i $\text{CH}_4 + \text{H}$ s'han mesurat de nou diferents vegades en els darrers anys: Kerr i Parsonage ³ donen un resum dels resultats d'aquestes mesures per a la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$. En general hi ha força coincidència entre els valors de les constants de velocitat mesurades per diferents grups en els darrers vint anys.

IV.1.1.- Punts estacionaris de la hipersuperfície d'energia potenc

Pel que fa referència al radical metil, ja s'ha indicat l'estructura calculada amb els mètodes semiempírics MINDO/3, MNDO, MNDO/P1, MNDO/P2 i AM1 en la Taula III.11 de l'apartat III.3. A fi de facilitar la comparació amb la resta de geometries que es presenta en aquest apartat, es repeteixen en la Taula IV.1 juntament amb l'entalpia de formació calculada a 25°C.

El valor de la distància H-H de la molècula d'hidrogen també ja està indicat en la Taula III.7 i ara el tornem a repetir en la Taula IV.2.

Pel que fa referència a l'estat de transició (Figura IV.1), els seus paràmetres geomètrics calculats amb els mètodes MNDO, MNDO/P1 i MNDO/P2 es mostren en la Taula IV.3. Mes endavant, i dins d'aquest mateix apartat, ja es veuran els resultats calculats amb els mètodes MINDO/3 i AM1, que presenten unes característiques especials.

Per al meta, també es repeteix la distància d'enllaç C-H en la Taula IV.4 que ja s'havia indicat abans (Taula III.17).

Com es pot veure, les distàncies d'enllaç C-H que no intervien directament en la reacció, són sistemàticament més llargues en les parametritzacions P1 i P2 que a l'MNDO ($\approx 0.02 \text{ \AA}$), circumstància que es repeteix al llarg de tots els sistemes estudiats en aquest treball. Pel que fa referència a l'enllaç C-H que es forma, la seva distància en l'estat de transició, també

TAULA IV.1

Radical metil.

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1
$d(\text{C-H}) / \text{\AA}$	1.091	1.078	1.105	1.100	1.086
α / graus	10.2	0.0	11.6	9.2	0.0
$\Delta H_{f,298}^{\circ} / \text{kcal mol}^{-1}$	40.97	24.62	34.33	33.51	29.95

TAULA IV.2

H₂

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1
$d(\text{H-H}) / \text{\AA}$	0.747	0.663	0.662	0.662	0.677
$\Delta H_{f,298}^{\circ} / \text{kcal mol}^{-1}$	0.13	0.72	0.04	-0.05	-5.18

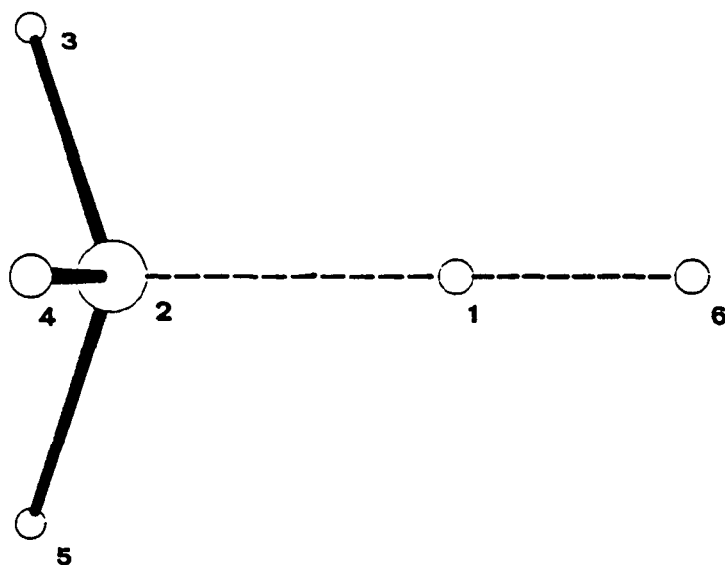


Figura IV.1.-Estat de transició. Simetria C_{3v} .

TAULA IV.3

	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2
<u>Distàncies / Å</u>			
H_3-C_2	1.096	1.115	1.111
C_2-H_1	1.275	1.322	1.320
H_1-H_6	0.871	0.807	0.813
<u>Angle / graus</u>			
$H_3-C_2-H_1$	105.7	107.6	107.1
$\Delta H^\circ_{f,298} / \text{kcal mol}^{-1}$	51.87	46.78	47.72
$\langle S^2 \rangle$	0.78	0.77	0.77

és més llarga però en mes gran quantitat ($\approx 0.05 \text{ \AA}$), mentre que la distancia H-H de l'enllaç que es trenca es mes curta ($\approx 0.06 \text{ \AA}$). Les diferencies en aquestes distancies i la variacio de l'angle $H_3-C_2-H_1$ que ha augmentat 15.7° en passar de reactius a l'estat de transicio en el cas de l'MNDO i només 6.0° i 7.9° en el de l'MNDO/P1 i de l'MNDO/P2 respectivament, indiquen que en els MNDO/P1 i MNDO/P2 les estructures de l'estat de transicio son mes properes als reactius que en el cas de l'MNDO. No obstant, s'ha d'indicar que per a les nostres reparametrizacions el radical metil ja es troba piramidalitzat i d'aquí ve la poca variacio de l'angle $H_3-C_2-H_1$. Tambe conve indicar que maigrat el que hem dit abans, les estructures de l'estat de transicio son en tots els casos lleugerament més properes als productes que als reactius la qual cosa es certa tant si s'observa el fragment corresponent al CH_3 com si es miren les variacions de la distancia de l'enllaç que es forma i la de l'enllaç que es trenca.

Des del punt de vista de nomes aquests dos enllaços, una mesura quantitativa que ens permeti dir si l'estat de transicio es més proper a reactius o a productes la pot donar el percentatge d'increment, a l'estat de transicio, de l'enllaç que es trenca respecte als reactius (en aquest cas H_2) i del que es forma respecte als productes (CH_4 en el nostre cas). A la Taula IV.5 es donen aquests valors per als estats de transicio calculats amb l'MNDO, l'MNDO/P1 i l'MNDO/P2.

Segons aquesta descripcio s'observa que el percentatge d'increment es mes gran per als reactius i, per tant, l'estat de

TAULA IV.4

CH₄

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1
d (C-H) / Å	1.102	1.104	1.118	1.115	1.112

TAULA IV.5

Percentatges d'increment dels enllaços en l'estat de transició.
Mètodes semiempírics.

	$\Delta R(C_2-H_1) / (\%)$	$\Delta R(H_1-H_6) / (\%)$
MNDO	15	31
MNDO/P1	18	22
MNDO/P2	18	23

transició és més proper a productes. coincidint amb el que s'havia dit abans: que per a l'MNDO, la diferència en el percentatge és superior. la qual cosa indica un caràcter més de producte per a l'estat de transició, com també s'havia assenyalat anteriorment.

Respecte al $\langle S^2 \rangle$, es pot dir que en tots tres casos resta proper al valor de 0.75 que és el que correspon a un doblet pur.

El mètode MINDO/3 dona per a aquesta reacció, uns resultats diferents dels obtinguts amb l'MNDO i parametritzacions P1 i P2. Apareix un intermedi estable i, en conseqüència, també hi ha dos estats de transició. Al que separa als reactius de l'intermedi l'anomenarem estat de transició 1 i al que separa a l'intermedi dels productes estat de transició 2. En les Figures IV.2 a IV.4 es pot veure la forma de les tres estructures. En totes elles l'angle $C_2-H_1-H_6$ és de 180° i corresponen a tres diferents aproximaments de l'àtom de l'hidrogen central respecte el metil.

Les dades geomètriques completes per a les tres estructures es donen en la Taula IV.6.

Com en el cas del mètode MINDO/3, també l'AM1 dona uns resultats diferents als calculats amb l'MNDO i reparametritzacions per a descriure la reacció que ens ocupa. El mètode AM1, igual que l'MNDO, prediu només un estat de transició però amb la particularitat de que l'angle $C_2-H_1-H_6$ no és de 180° sino de 160.4° . A més es troben dos intermedis estables, l'un prop dels reactius, que anomenarem intermedi 1, i l'altre prop dels productes, al que designarem com intermedi 2. Tots dos tenen un

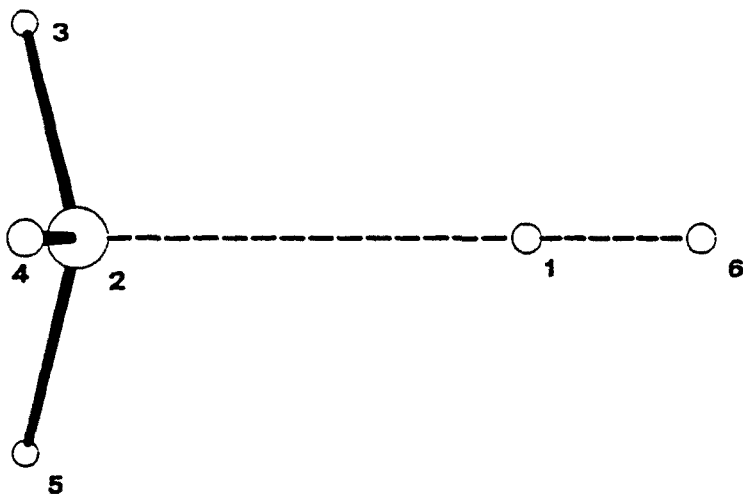


Figura IV.2.- MINDO/3. Estat de transició 1. Simetria C_{3v} .

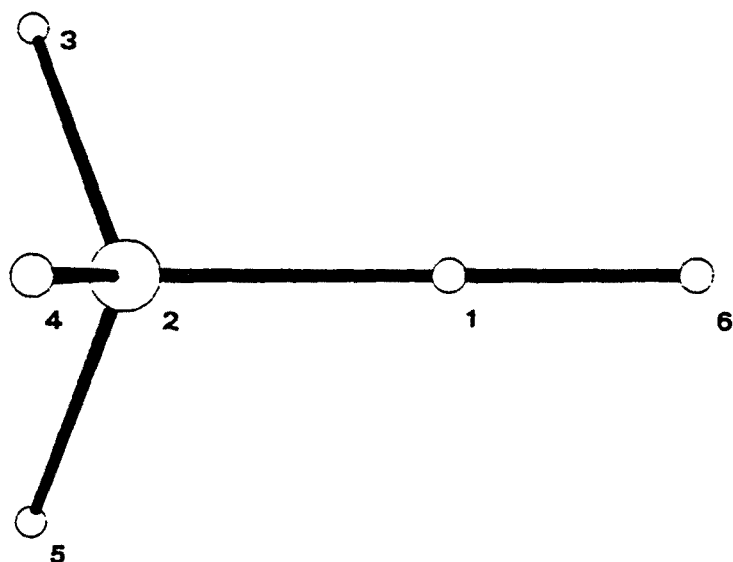


Figura IV.3.- MINDO/3. Intermedi. Simetria C_{3v} .

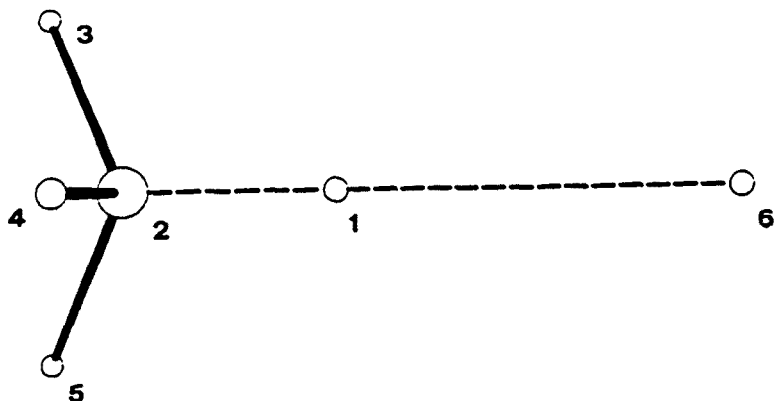


Figura IV.4.- MINDO/3. Estat de transició 2. Simetria C_{3v} .

TAULA IV.6

MINDO/3.

	E.Transició 1	Intermedi	E.Transició 2
<u>Distancies / Å</u>			
H ₃ -C ₂	1.093	1.100	1.102
C ₂ -H ₁	1.942	1.192	1.103
H ₁ -H ₆	0.753	0.905	2.100
<u>Angles / graus</u>			
H ₃ -C ₂ -H ₁	101.8	107.8	109.5
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ / kcal mol ⁻¹	42.89	40.38	46.13
<S ² >	0.76	0.78	0.75

angle $C_2-H_1-H_6$ que també és diferent de 180° . En el primer intermedi la distància del enllac C-H que es forma resulta ser de 2.381 Å, mentre que la distància de l'enllac H-H que es trenca és igual a 1.972 Å en el segon intermedi. La forma de les estructures es pot veure a les Figures IV.5 a IV.7 i les dades geomètriques completes es donen en la Taula IV.7.

L'intermedi 1 es 0.65 kcal/mol més estable que els reactius i l'intermedi 2 és 1.77 kcal/mol més estable que els productes.

Conve dir que la predicció d'intermedis propers als reactius i productes en els càlculs AM1 es una particularitat que es repeteix, com es podra veure, en les altres reaccions d'abstracció que s'estudien en aquest treball.

Si bé entre els reactius i l'intermedi 1 i entre l'intermedi 2 i els productes hi ha d'haver un estat de transició, aquests no s'han cercat atesa la poca diferència d'energia entre els corresponents mínims.

Per a la reacció d'abstracció que ens ocupa s'han trobat en la bibliografia diferents càlculs "ab initio". A fi de poder comparar els nostres resultats, s'han triat d'entre ells aquells en què s'ha fet una optimització completa de la geometria, tant per als reactius i productes com per a l'estat de transició. A més, a efectes de comparar la qualitat dels mètodes semiempírics enfront dels "ab initio", només es tindran en compte aquí i a la resta d'aquest treball els càlculs "ab initio" en què s'hagi realitzat aquest tipus d'optimització. Les dades geomètriques corresponents al CH_3 , H_2 , estat de transició i CH_4 es troben en

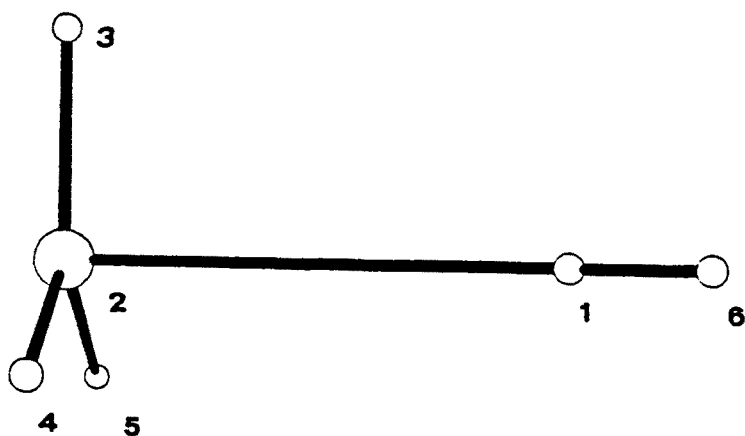


Figura IV.5.- AM1. Intermedi 1. Simetria C_{3v} .

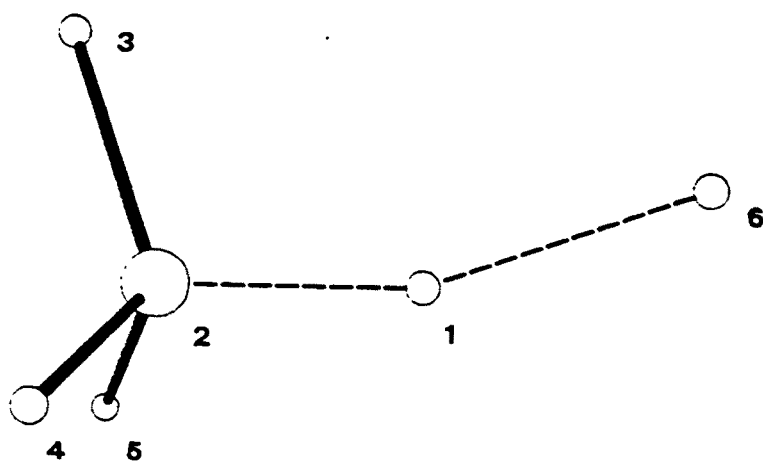


Figura IV.6.- AM1. Estat de transició. Simetria C_s .

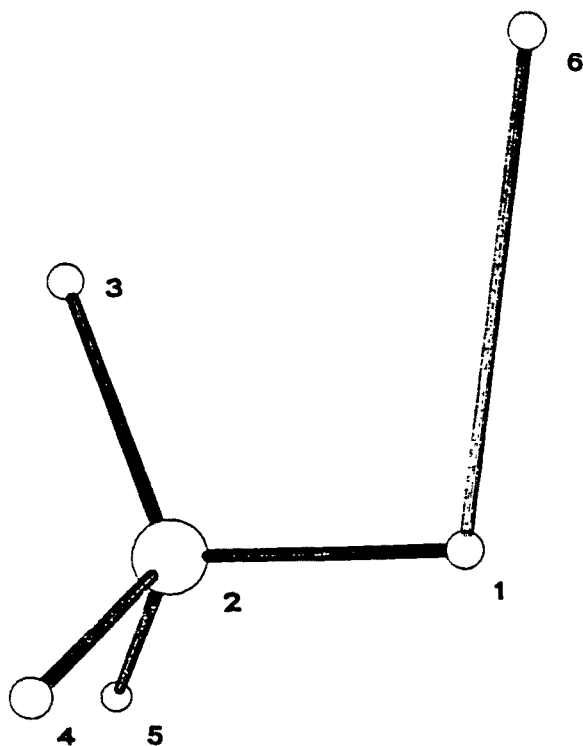


Figura IV.7.- AM1. Intermedi 2. Simetria C_s .

TAULA IV.7

AM1.

	Intermedi 1	E.Transició	Intermedi 2
<u>Distàncies / Å</u>			
H ₃ -C ₂	1.086	1.110	1.114
H ₄ -C ₂	1.086	1.110	1.111
C ₂ -H ₁	2.381	1.130	1.114
H ₁ -H ₆	0.678	1.281	1.972
<u>Angles / graus</u>			
H ₃ -C ₂ -H ₁	90.2	109.1	110.0
H ₄ -C ₂ -H ₁	90.2	108.8	109.3
C ₂ -H ₁ -H ₆	180.0	160.4	97.5
<u>Diedres/ graus</u>			
H ₃ -C ₂ -H ₁ -H ₆	0.0	0.0	0.0
H ₄ -C ₂ -H ₁ -H ₃	120.0	120.0	120.0
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ / kcal mol ⁻¹	24.12	43.13	41.55
< S ² >	0.76	0.75	0.75

la Taula IV.8.

Comparant els valors dels paràmetres geomètrics corresponents a l'estat de transició, s'observa que la distància C_2-H_1 és més gran en el cas dels càlculs "ab initio" (especialment en el cas POL-CI) que en l'MNDO i les parametritzacions P1 i P2. Pel que fa a la distància d'enllac H_1-H_6 hem de dir que també és més gran segons els càlculs "ab initio", però s'ha de tenir en compte que la corresponent distància en l'hidrogen molecular resulta ser més llarga segons aquests tipus de càlculs. L'angle $H_3-C_2-H_1$, per altra banda, és lleugerament més proper al del producte CH_4 que en el cas dels resultats semiempírics. Mirant la distància C_2-H_1 i aquest angle, es pot afirmar que les estructures de l'estat de transició dels càlculs "ab initio" són més properes a la dels reactius que en el cas dels càlculs semiempírics. Això es confirma si es tenen en compte els percentatges d'increment en l'estat de transició dels enllacos que intervenen directament en la reacció 1 que es donen a la Taula IV.9.

En aquesta taula observem que l'estructura de l'estat de transició té el mateix caràcter de reactius que de productes segons els càlculs UHF/3-21G, una mica més de caràcter de productes segons els càlculs UHF/6-31G i força més caràcter de reactius segons els POL-CI.

Tambe cal indicar que cap dels intermedis i estats de transició obtinguts en els càlculs MNDO/3 i AM1 es troben en els càlculs "ab initio" i que per tant es més correcta la descripció de la reacció que donen l'MNDO i les seves reparametritzacions

TAULA IV.8

Calculs "ab initio".

	UHF/3-21G	UHF/6-31G	POL-CI
<hr/>			
CH ₃			
<hr/>			
d(C-H) / Å	1.072	1.072	1.076
<hr/>			
H ₂			
<hr/>			
d(H-H) / Å	0.735	0.730	0.733
<hr/>			
Estat de transició			
<hr/>			
<u>Distàncies / Å</u>			
H ₃ -C ₂	1.079	1.077	1.079
C ₂ -H ₁	1.362	1.363	1.469
H ₁ -H ₆	0.924	0.934	0.919
<u>Angle / graus</u>			
H ₃ -C ₂ -H ₁	104.0	104.3	102.4
<hr/>			
CH ₄			
<hr/>			
d(C-H) / Å	1.083	1.082	1.094

TAULA IV.9

Percentatges d'increment dels enllaços en l'estat de transició.
Càlculs "ab initio".

	$\Delta R (C_2-H_1) / (\%)$	$\Delta R (H_1-H_6) / (\%)$
UHF/3-21G	26	26
UHF/6-31G	26	28
POL-CI	34	25

que no pas la que donen els dos primers metodes semiempirics.

IV.1.2. Freqüències de vibració harmòniques

En la Taula IV.10 s'indiquen els valors de les freqüències de vibració harmòniques de reactius, estat de transició i productes amb els diferents mètodes semiempirics. En aquesta taula no s'indiquen els valors de les freqüències de l'estat de transició calculades amb l' AM1 degut que en aquest cas no és aplicable la classificació de simetria que es dona en la primera columna de la taula. Les freqüències calculades amb el MINDO/3 tampoc s'hi han posat ja que com hem vist es troben dos estats de transició.

Les freqüències de l'estat de transició calculades amb l' AM1 són: 5831.36.118.1343.1350.1371.1398.1399.2748.3110.3111 i 3195 cm^{-1} .

En la Taula IV.11. per altre banda, s'indiquen els valors de les freqüències de vibració dels càlculs "ab initio" i també els valors experimentals donats en l'article de Schatz i col.⁶.

Per a l' H_2 s'observa que els valors més propers als experimentals són els calculats amb l'MINDO i les parametritzacions P1 i P2, mentre que els mètodes "ab initio" donen discrepàncies de l'ordre de 250 i 300 cm^{-1} i el mètode MINDO/3 d'aproximadament 700 cm^{-1} . Per al CH_3 , el que és més destacable és que tots els càlculs semiempírics i especialment els de la parametrització

TAULA IV.10.- Freqüències^a càlculs semiempírics

H₂

Simetria	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1
A	5099	4294	4301	4302	4343

CH₃

A	802	848	1016	814	779
A	3530	3451	3361	3377	3252
E	1257	1400	1428	1422	1348
E	3635	3470	3439	3454	3250

Estat de transició

A	-	2445i	1863i	1980i	-
A	-	1402	1363	1352	-
A	-	1605	1792	1773	-
A	-	3386	3345	3352	-
E	-	495	445	464	-
E	-	1163	1062	1077	-
E	-	1424	1458	1453	-
E	-	3355	3379	3380	-

CH₄

A	3506	3388	3361	3366	3216
E	1327	1443	1510	1500	1412
T	1270	1437	1439	1441	1380
T	3552	3358	3371	3364	3104

^a Unitats : cm⁻¹

TAULA IV.11.- Freqüències^a càlculs "ab initio".

H ₂				
Simetria	3-21G	6-31G	POL-CI	EXP
A	4700	4650	4140	4395
CH ₃				
A	424	486	459	630
A	3251	3265	3220	3044
E	1543	1541	1513	1396
E	3429	3453	3423	3162
Estat de transició				
A	2172i	1922i	974i	-
A	1252	1248	995	-
A	1555	1710	1960	-
A	3205	3239	3228	-
E	618	631	592	-
E	1350	1331	1146	-
E	1604	1579	1534	-
E	3336	3384	3404	-
CH ₄				
A	3187	3181	2977	2917
E	1740	1710	1573	1534
T	1520	1518	1405	1306
T	3280	3296	3147	3019

^a Unitats : cm⁻¹

P1. donen un valor de la primera freqüència de tipus A (que correspon al mode "umbrella") superior al valor experimental, mentre que els "ab initio" donen un valor inferior.

Per a l'estat de transició, la freqüència imaginària és bastant semblant en els càlculs 3-21G, S-31G, MNDO/P1 i MNDO/P2 i en canvi esdevé molt més petita en els càlculs POL-CI i més gran a l'MNDO. Encara que no quantitativa, hi ha una relació entre la barrera de la reacció i el valor d'aquesta freqüència, de manera que el mètode que dona una altura més gran (POL-CI), és el que prediu el valor més baix per a aquesta freqüència i el que la dona més baixa (MNDO), és el que prediu el valor de freqüència més gran (veure apartat IV.1.3).

Si bé es sap^{7,5} que les freqüències vibracionals calculades a nivell SCF utilitzant les bases 3-21G i 6-31G estan, en general, sobreestimades en torn del 10-11% en comparació amb els valors experimentals, en aquest treball no s'ha fet cap correcció en aquest sentit ja que el que s'intenta es comparar mètodes, amb els valors que donen directament i no mitjançant correccions empíriques.

Les energies vibracionals en el punt zero (ZPE) tant dels reactius com dels productes i de l'estat de transició, així com els seus increments de reacció i d'activació es donen a la Taula IV.12, on es pot veure que, excepte en el cas dels càlculs MINDO/3, el valor de ΔZPE es desvia de l'experimental en menys d'1 kcal mol⁻¹, encara que sigui per cancel·lació d'errors. Per altre banda, els valors de ΔZPE^\ddagger resulten ser de l'ordre d'1

TAULA IV.12

Energies del punt zero^a

	ZPE(CH ₃)	ZPE(H ₂)	ZPE(CH ₄)	ΔZPE	ZPE(ET)	ΔZPE [‡]
MINDO/3	20.18	7.29	29.49	2.02	-	-
MNDO	20.07	6.14	29.32	3.11	27.55	1.34
MNDO/P1	20.17	6.15	29.75	3.43	27.43	1.11
MNDO/P2	19.93	6.15	29.71	3.63	27.49	1.41
AM1	18.91	6.21	27.87	2.75	27.42	2.30
3-21G	19.47	6.72	30.12	3.93	28.35	2.16
6-31G	19.64	6.65	30.08	3.79	28.65	2.36
POL-CI	19.37	5.92	28.28	2.99	27.93	2.64
EXP. ^b	18.28	6.28	27.85	3.29	-	-

^a Unitats : kcal mol⁻¹. ^b Veure cites de ref. 6

kcal mol⁻¹ més petits els calculats amb els mètodes semiempírics, que els dels "ab initio", excepte en el cas de l'AM1 que, casualment, dona un valor gairebé igual al del càlcul 6-31G i en canvi ni la geometria de l'estat de transició ni les seves freqüències s'assemblen gens a les calculades amb els altres mètodes.

Mirant els valors individuals de ZPE calculats per als CH₃ i CH₄ s'observa que tots els mètodes donen valors que són superiors als experimentals. La qual cosa està d'acord, al menys qualitativament, amb el fet de que les freqüències dels càlculs 3-21G i 6-31G estiguin sobreestimades. Per tant, sembla que amb els altres mètodes també seria necessària una correcció en el mateix sentit. Només en el cas dels càlculs AM1 els valors de ZPE són molt propers als experimentals.

Si es comparen els valors de ZPE calculades amb l'MNDO o amb les seves parametritzacions, es veu que els canvis de paràmetres fan variar els valors d'aquestes energies, en tots els casos, en menys de 0.5 kcal/mol.

IV.1.3.-Magnituds termodinàmiques i cinètiques.

En la Taula IV.13. es donen els valors de les entalpies de formació de reactius i productes així com de l'estat de transició, i els seus increments de reacció i activació calculats amb diferents mètodes semiempírics. Per als reactius i productes,

TAULA IV.13

Entalpies.^a

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	EXP ^b
$\Delta H^\circ_{f,298}$ (CH ₃)	40.97	24.62	34.33	33.51	29.95	34.4
$\Delta H^\circ_{f,298}$ (H ₂)	0.13	0.72	0.04	-0.05	-5.18	0.0
$\Delta H^\circ_{f,298}$ (CH ₄)	-6.28	-11.95	-17.85	-17.14	-8.78	-17.9
$\Delta H^\circ_{f,298}$ (H)	52.10	52.10	52.10	52.10	52.10	52.1
ΔH°_{298}	4.72	14.81	-0.12	1.5	18.55	-0.2
$\Delta H^\circ_{f,298}$ (ET)	-	51.87	46.78	47.72	43.13	-
$\Delta H^\circ_{298}^\ddagger$	-	26.53	12.41	14.26	18.36	-
$\Delta H^\circ_{500}^\ddagger$	-	25.86	11.85	13.64	17.74	-

^a Unitats : kcal mol⁻¹. ^b Veure apartat III.1.

els valors més acurats corresponen a les parametritzacions P1 i P2 de l'MNDO com ja s'havia indicat en el capítol III; amb els altres mètodes hi ha discrepàncies considerables respecte els valors experimentals. L'entalpia de reacció calculada no és gaire propera al valor experimental excepte, també, en el cas de les parametritzacions P1 i P2. L'MNDO i l'AM1 donen valors que difereixen en més de 14 kcal/mol de l'experimental.

Pel que fa a les entalpies d'activació a 298 K i a 500 K, els valors més baixos corresponen també als calculats amb l'MNDO/P1 i l'MNDO/P2, mentre que el més alt és el valor que dona l'MNDO. No s'ha indicat el valor calculat amb el MNDO/3 degut als resultats estranys que s'obtenen per a aquesta reacció. Com es pot veure en la Taula IV.13. el valor de l'entalpia d'activació que s'obté amb l'MNDO és extremadament gran. Tal i com assenyalen Dewar i col.⁸, un dels errors sistemàtics de l'MNDO és la tendència a subestimar la força dels enllaços de tres centres amb dos electrons, la qual cosa es manifesta en els càlculs de ions carboni no clàssics⁹ i hidrurs de bor¹⁰. Els nostres resultats indiquen un error similar per a l'enllaç de tipus tricèntric amb tres electrons com el que hi ha en l'estat de transició d'aquesta reacció.

En la Taula IV.14. es mostren els valors de les diferències d'energia potencial de reacció (ΔV) i d'altura de la barrera de potencial (ΔV^\ddagger), així com les de l'entalpia de reacció i d'activació avaluades emprant les expressions del capítol II, per a diferents càlculs "ab initio". S'observa que els valors de ΔV i

TAULA IV.14

Magnituds energètiques.^a Càlculs "ab initio".

	3-21G	6-31G	POL-CI
ΔV	-4.71	-3.32	-5.33
ΔZPE	3.93	3.79	2.99
ΔU°_0	-0.78	0.47	-2.34
ΔU°_{298}	-1.55	-0.26	-3.07
ΔH°_{298}	-1.55	-0.26	-3.07
ΔV^{\ddagger}	19.14	21.03	10.88
ΔZPE^{\ddagger}	2.16	2.36	2.64
$\Delta U^{\circ \ddagger}_0$	21.30	23.39	13.52
$\Delta U^{\circ \ddagger}_{500}$	19.33	21.46	11.76
$\Delta H^{\circ \ddagger}_{500}$	18.34	20.47	10.77

^a Unitats : kcal mol⁻¹.

de ΔH^*_{298} difereixen en més de 2 kcal/mol. la qual cosa es deu principalment al ΔZPE , que té valors superiors a 2.9 kcal/mol en tots els càlculs.

Els valors calculats del ΔH^*_{298} son força propers a l'experimental, essent comparables als obtinguts amb l'MNDO/P1 i l'MNDO/P2. Les diferències entre ΔV^\ddagger i ΔH^*_{500} no sobrepassen en cap cas les 0.7 Kcal/mol, de manera que si es calcula l'altura de la barrera, és possible d'estimar de manera bastant aproximada el valor de l'entalpia d'activació a 500 K. Això es degut a que el valor de ΔZPE^\ddagger es veu compensat en bona part per la contribució tèrmica a la diferència d'energia interna d'activació.

Els valors de les entalpies d'activació són superiors als calculats amb els mètodes MNDO/P1 i MNDO/P2 i estan entre els calculats amb l'AM1 i l'MNDO, excepte en el cas del càlcul POL-CI que es el més baix de tots, amb una diferència de només 1.1 kcal/mol respecte al obtingut amb l'MNDO/P1.

Pel que fa referència a l'entropia, a les Taules IV.15 i IV.16 s'indiquen els valors corresponents a reactius, productes i estat de transició, en unitats d'entropia. També es dona el valor dels increments de reacció i d'activació a 298 K i 500 K respectivament. Per al radical metil, els valors que discrepen més respecte dels experimentals son els del MINDO/3 i les parame- tritzacions P1 i P2 de l'MNDO. Això es deu principalment a la diferència en el número de simetria, atès que aquests mètodes prediuen per al radical metil simetria C_{3v} en comptes de D_{3h} . Per a l' H_2 i per al CH_4 , els valors calculats de l'entropia són molt

TAULA IV.15

Entropies.^a Càlculs semiempírics.

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	EXP ³
S°_{298} (CH ₃)	47.57	46.06	47.50	47.58	46.17	46.1
S°_{298} (H ₂)	31.15	30.68	30.68	30.68	30.76	31.2
S°_{298} (CH ₄)	44.59	44.53	44.60	44.59	44.59	44.5
S°_{298} (H)	27.39	27.39	27.39	27.39	27.39	27.4
ΔS°_{298}	-6.74	-4.82	-6.19	-6.28	-4.95	-5.4
S°_{500} (CH ₃)	-	50.97	52.27	52.50	51.17	-
S°_{500} (H ₂)	-	34.28	34.27	34.27	34.36	-
S°_{500} (ET)	-	58.79	59.33	59.17	68.62	-
ΔS^\ddagger_{500}	-	-26.46	-27.21	-27.60	-16.91	-
$\Delta S^\ddagger_{c,500}$	-	-19.08	-19.82	-20.22	-9.53	-

^a Unitats : cal mol⁻¹ K⁻¹ (u.e.)

TAULA IV.16

Entropies.^a Càlculs "ab initio".

	3-21G	6-31G	POL-CI
S°_{298} (CH ₃)	46.71	46.53	46.63
S°_{298} (H ₂)	31.09	31.06	31.08
S°_{298} (CH ₄)	44.38	44.38	44.47
S°_{298} (H)	27.39	27.39	27.39
ΔS°_{298}	-6.03	-5.82	-5.85

S°_{500} (CH ₃)	51.90	51.66	51.80
S°_{500} (H ₂)	34.69	34.66	34.68
S°_{500} (ET)	57.98	57.92	58.68
$\Delta S^{\circ \ddagger}_{500}$	-28.61	-28.40	-27.80
$\Delta S^{\circ \ddagger}_{c,500}$	-21.22	-21.02	-20.41

^a Unitats : cal mol⁻¹ K⁻¹ (u.e.).

propers als experimentals. Les discrepàncies en el valor de $\Delta S^{\ddagger}_{298}$ que presenten els diferents mètodes no és en cap cas superior a 1 u.e., exceptuant al MINDO/3 per al qual és d'1.34 u.e.

Per a l'estat de transició, s'observa que l'entropia calculada amb l'AM1 difereix molt de l'obtinguda amb la resta de mètodes. Això és degut al fet de que l'AM1 prediu per a l'estat de transició una estructura molt diferent a la calculada amb els altres. Aquesta diferència fa que al final, el valor de $\Delta S^{\ddagger}_{C,500}$ calculat amb l'AM1 (-9.53 u.e.) sigui aproximadament la meitat del valor calculat (≈ -20 . u.e.) amb els altres mètodes semiempírics.

En la Taula IV.17 s'exposen per a tots els mètodes excepte per al MINDO/3, els valors calculats (mitjançant les expressions del capítol II) del logaritme decimal del factor preexponencial d'Arrhenius i de l'energia d'activació (en kcal/mol), abans i després de tenir en compte el factor corresponent a l'efecte túnel segons l'expressió de Wigner¹¹, a una temperatura de 500 K. En la mateixa taula es donen també els valors experimentals.

S'observa que amb la inclusió de l'efecte túnel, tant els valors de $\log A$ com els de E_a baixen, aquests darrers en més d'1 kcal/mol, en tots els mètodes excepte l'AM1 i el POL-CI degut a que les seves freqüències imaginàries tenen un mòdul molt més petit que els dels altres mètodes.

Respecte al valor experimental es té que per al $\log A^*$, tots els mètodes donen un valor que està per sobre. Ara bé, en general, la discrepància és petita, excepte en el cas de l'AM1, per

TAULA IV.17

Energia d'activació^a i factor preexponencial^b a T = 500 K.

	log A	E _a	χ	log A [*]	E _a [*]
MNDO	9.72	27.85	3.06	9.62	26.51
MNDO/P1	9.55	13.84	2.20	9.42	12.75
MNDO/P2	9.47	15.63	2.35	9.34	14.48
AM1	11.80	19.73	1.12	11.76	19.52
3-21G	9.25	20.33	2.63	9.13	19.10
6-31G	9.29	22.46	2.28	9.16	21.34
POL-CI	9.43	12.76	1.33	9.33	12.27
EXP ³	-	-	-	8.93	10.09

^a E_a en kcal mol⁻¹. ^b A en l mol⁻¹ s⁻¹.

al qual, com ja s'havia indicat abans, la gran diferència en la forma de l'estructura de l'estat de transició respecte a la que resulta amb els altres mètodes, fa que el seu $\Delta S^\ddagger_{c,500}$ sigui en valor absolut excessivament baix. En quant al valor d' E_a^* , es veu que el més ajustat al valor experimental s'obté amb el POL-CI, seguit de l'MNDO/P1 i de l'MNDO/P2. Els càlculs AM1, 3-21G, 6-31G i MNDO, donen un valor massa elevat, essent per a alguns d'ells més del doble del valor experimental de l'energia d'activació.

D'acord amb aquests resultats, es pot deduir que en els càlculs "ab initio" es del tot indispensable tenir en compte la correlació electrònica.

En el cas dels mètodes semiempírics, el valor més ajustat a l'experimental, amb una diferència de només 1.8 kcal/mol, és el que dona la nostra parametrització P1 de l'MNDO. Comparant aquest valor amb els corresponents als altres mètodes semiempírics i als dels càlculs "ab initio", creiem que es veu justificat el procés de reparametrització realitzat. Convé fer notar, que l'intent d'aconseguir que el radical metil fos pla, no representa cap avantatge respecte de la parametrització P1, donat que el valor calculat de E_a^* amb l'MNDO/P2 és superior en 1.7 kcal/mol al valor obtingut mitjançant l'MNDO/P1, i a més tampoc s'aconsegueix que el radical metil tingui simetria D_{3h} en comptes de C_{3v} .

IV.1.4.-Efectes cinetics isotòpics

En aquesta reacció del radical metil amb l'H₂, s'ha utilitzat com a referència el treball de Schatz i col.⁶ que estudia efectes cinètics isotòpics amb la metodologia POL-CI, ja mencionada en els apartats anteriors. Les dades experimentals amb que compararem els nostres resultats, corresponen totes elles a altres treballs citats en aquest article.

En la Taula IV.18 s'indiquen els valors calculats de la relació de constants de velocitat per a diferents reaccions resultants de la substitució isotòpica en algun àtom dels reactius utilitzant els mètodes MNDO/P1 i POL-CI, així com els valors experimentals a dues temperatures determinades. En aquesta taula, també s'indica mitjançant RNS la relació dels nombres de simetria que apareix en l'expressió (II.84). Tenint en compte que en l'expressió de la relació k_1/k_2 en funció d'unicament les freqüències, el terme (ν_4^*/ν_2^*) .(VP) es correspon amb l'MMI, farem referència a aquest producte com a terme traslacional-rotacional, deixant per al producte (EXC).(ZPE) la denominació de terme vibracional. Per altre banda α_1/α_2 correspon a la relació de factors d'efecte túnel segons l'expressió de Wigner¹¹ i k_1^*/k_2^* a la relació de constants de velocitat quan es té en compte aquest efecte túnel.

Es pot observar que el terme traslacional-rotacional contribueix en tots els casos a un efecte normal. Això es pot explicar tenint en compte que, com es usual, el producte dels moments

TAULA IV.18

$\text{CH}_3 + \text{H}_2/\text{D}_2$ T = 385 K RNS = 1.0

Mètode	$(\nu_1^*/\nu_2^*)(\text{VP})$	(EXC) . (ZPE)	k_1/k_2	α_1/α_2	k_1^*/k_2^*
MNDO/P1	2.982	1.298	3.870	1.459	5.647
POL-CI	2.915	0.888	2.589	1.192	3.087
Exp.	-	-	-	-	≈ 5

$\text{CH}_3 + \text{H}_2/\text{D}_2$ T = 500 K RNS = 1.0

MNDO/P1	2.982	1.058	3.155	1.345	4.242
POL-CI	2.915	0.815	2.377	1.126	2.676
Exp.	-	-	-	-	3.3

$\text{CH}_3 + \text{HD}/\text{D}_2$ T = 500 K RNS = 0.5

MNDO/P1	1.947	1.234	1.202	1.333	1.602
POL-CI	1.951	1.024	0.998	1.114	1.112
Exp.	-	-	-	-	1.2

$\text{CH}_3 + \text{DH}/\text{D}_2$ T = 500 K RNS = 0.5

MNDO/P1	1.546	0.940	0.727	1.009	0.733
POL-CI	1.513	0.851	0.644	1.003	0.645
Exp.	-	-	-	-	0.7

$\text{CH}_3/\text{CD}_3 + \text{D}_2$ T = 500 K RNS = 1.0

MNDO/P1	1.714	0.462	0.791	1.000	0.791
POL-CI	1.800	0.432	0.777	1.002	0.779
Exp.	-	-	-	-	0.7

d'inèrcia decreix en passar de reactius a l'estat de transició i que aquest efecte és més petit per a molècules deuterades. Clarament aquest efecte augmenta amb la diferència en el nombre d'àtoms de deuteri substituïts en el mateix reactiu.

El terme vibracional, en canvi, contribueix a un efecte normal en els tres primers casos i a un efecte invers en els altres dos, tenint com a resultat en aquests darrers que la relació k_1/k_2 és més petita que la unitat, ajudat pel fet que en ells el terme traslacional-rotacional no es gaire elevat. I a més, en el cas $\text{CH}_3 + \text{DH}/\text{D}_2$ es té una relació de nombres de simetria de 0.5.

La relació de factors d'efecte túnel, també contribueix a un efecte normal si bé en els dos últims sistemes pràcticament és igual a la unitat amb qualsevol dels mètodes emprats.

Si passem a comparar els resultats MNDO/P1 amb els POL-CI podem veure que el terme traslacional-rotacional es molt semblant, malgrat la diferència en les geometries tant de reactius com d'estat de transició en un mètode o l'altre. Més gran es la diferència en el terme vibracional, veient-se, en tots els casos, que el valor obtingut mitjançant l'MNDO/P1 és més gran que el del POL-CI. El resultat global es un valor més gran de la relació k_1/k_2 per a l'MNDO/P1 en tots els sistemes estudiats, relació que augmenta si a més es considera l'efecte túnel.

La comparació de k_1^*/k_2^* amb els valors experimentals, mostra que aquests darrers tenen un valor intermig entre els calculats amb l'MNDO/P1 i els calculats amb POL-CI, essent en alguns casos

més semblants als donats per l'MNDO/P1 i en altres els obtinguts amb POL-CI. Això fa que no es pot concloure quin dels dos mètodes dona una descripció més adequada dels efectes cinètics isotòpics.

IV.2.- REACCIO DEL RADICAL METIL AMB META

Hi han diferents estudis experimentals³ de la reacció $\text{CH}_3 + \text{CH}_4$ i les reaccions derivades d'aquesta mitjançant substitucions isotòpiques. Aquests estudis donen uns resultats que difereixen fortament uns dels altres pel que fa referència als valors dels paràmetres cinètics. Tal i com indiquen Kerr i Parsonage³ no hi ha cap explicació satisfactòria per a les diferències trobades entre les diverses velocitats de reacció obtingudes. Els mateixos autors han recopilat tots aquests valors existents i han proposat a partir d'ells uns valors "recomanats" de l'energia d'activació i del factor preexponencial, que seran els que utilitzarem per tal de comparar els nostres resultats.

Des del punt de vista teòric s'han fet una sèrie de càlculs^{5,12,13,14,15} de tipus semiempíric i "ab initio", que no han tingut massa èxit a l'hora de reproduir el valor de l'energia d'activació d'aquesta reacció d'abstracció. Els càlculs MINDO/3 i MNDO ja han estat publicats per Canadell i col.¹² i per Gilliom¹³.

IV.2.1.-Punts estacionaris de la hipersuperfície de potencial

Els resultats per al radical metil i per al metà obtinguts amb els mètodes semiempírics MINDO/3, MNDO, MNDO/P1, MNDO/P2 i AM1, ja s'han descrit anteriorment. Pel que fa referència a l'estat de transició, com que en aquesta reacció els productes i els reactius són iguals, és d'esperar que tingui una estructura simètrica i que es trobi a mig camí de la coordenada de reacció que connecta als reactius amb els productes. Així, l'estat de transició haurà d'estar en algunt punt de la línia perpendicular a la coordenada de reacció (coordenada ortogonal) i, per tant, la longitud de l'enllaç C-H que es trenca haurà d'ésser igual a la de l'enllaç que es forma. Les dues situacions extremes que acompleixen aquesta condició duen, per una banda, a una superposició dels dos carbonis i de l'hidrogen quan aquesta distància tendeix a zero, i per l'altre, a una dissociació completa en CH_3 , H i CH_3 quan la distància tendeix a infinit. Ambdues situacions límit seran, lògicament, d'energia superior a la de l'estat de transició i per tant aquest serà un mínim respecte a la coordenada ortogonal.

A més, per tal de localitzar l'estat de transició, s'ha suposat un angle C-H-C de 180° i una conformació alternada per als dos grups metil, amb la qual cosa el que s'ha fet és cercar el mínim corresponent a la simetria D_{3d} . La geometria obtinguda mitjançant els mètodes MINDO/3, MNDO, MNDO/P1 i MNDO/P2 s'indica en la Figura IV.8 i en la Taula IV.19. En tots aquests mètodes,

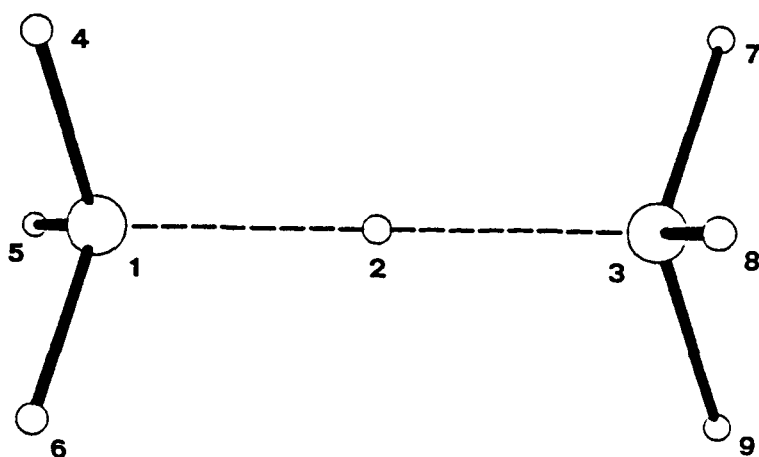


Figura IV.8.- Estat de transicio. Simetria D_{3d} .

TAULA IV.19

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2
<u>Distancies / Å</u>				
C_1-H_2	1.263	1.316	1.297	1.300
H_4-C_1	1.101	1.095	1.115	1.112
<u>Angles / graus</u>				
$H_4-C_1-H_2$	108.1	105.3	107.9	107.5
$\Delta H_{f,298}^*/\text{kcal mol}^{-1}$	41.56	41.27	31.92	33.87
$\langle S^2 \rangle$	0.80	0.79	0.77	0.77

el càlcul de les freqüències de vibració assenyala que les estructures trobades corresponen efectivament totes elles a un estat de transició. No passa el mateix amb l'AM1, que dóna una segona freqüència negativa petita, que correspon a la rotació d'un grup metil respecte a l'altre. Això indica que el veritable estat de transició no té simetria D_{3d} , com ja es veurà més endavant en aquest mateix apartat.

Per als enllaços C_1-H_2 i H_2-C_3 es dóna en la Taula IV.20 el percentatge d'increment del seu valor a l'estat de transició respecte de l'enllaç C-H en el CH_4 . En la mateixa taula s'indica també la variació de l'angle $H_4-C_1-H_2$ respecte al valor inicial d'aquest angle en el radical metil aïllat, i també respecte al del metà.

Les variacions més grans corresponen a l'estructura calculada amb l'MNDO mentre que els MINDO/3, MNDO/P1 i MNDO/P2 donen valors molt semblants. Pel que fa referència a l'angle, s'ha de tenir en compte que en aquests tres darrers mètodes el radical metil ja té una estructura piramidal i per tant és lògic que la variació no sigui tan gran. En tots els casos, aquest angle té un valor molt pròxim al del metà que és tetraèdric.

Els valors esperats d' $\langle S^2 \rangle$ que s'obtenen amb tots els mètodes són, igual que en el cas de la reacció amb l' H_2 , propers a 0.75, la qual cosa indica que no hi ha una contaminació d'spín important.

Des del punt de vista dels càlculs "ab initio", els únics que s'han realitzat amb optimització completa de tots els parame-

TAULA IV.20

Percentatge d'increment de l'enllaç C-H i variació de l'angle $H_4-C_1-H_2$ en l'estat de transició. Càlculs semiempírics.

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2
$\Delta R(C-H) / \%$	15	21	18	19
$\Delta \text{angle}(\text{metil})$	7.9	15.3	6.3	8.3
$\Delta \text{angle}(\text{metà})$	1.4	4.2	1.6	2.0

tres geomètrics són els de Leroy i col.⁵ i Wildman¹⁴, fets amb el mètode UHF, emprant la base 6-31G el primer i amb una base de qualitat doble zeta el segon. Els resultats d'aquests càlculs es troben en la Taula IV.21 juntament amb els obtinguts per nosaltres emprant la base 3-21G.

Aquests resultats són tots ells molt semblants. L'estat de transició és de simetria D_{3d} . Els valors de la distància C_1-H_2 són més grans que els obtinguts en els càlculs semiempírics i a més les variacions (Taula IV.22) també són més fortes, excepte per a l'MNDO que dona pràcticament els mateixos valors.

Respecte del percentatge de $\Delta R(C-H)$ a l'estat de transició, es pot dir que tant els mètodes semiempírics, amb excepció de l'MNDO, com els càlculs "ab initio", prediuen pràcticament el mateix valor que per a la reacció $CH_3 + H_2$.

Com en el cas de la reacció del radical metil amb l' H_2 , també aquí el mètode AM1 dona uns resultats molt diferents als dels altres semiempírics. Així, dona un intermedi proper als reactius d'energia 0.52 kcal/mol més estable (el de la reacció $CH_3 + H_2$ ho és 0.65 kcal/mol) amb una distància entre el carboni del radical metil i l'àtom d'hidrogen a abstreure de 2.430 Å (en la reacció amb l' H_2 és de 2.430 Å). En ser la reacció simètrica respecte de la coordenada de reacció que separa reactius de productes, hi ha també el mateix intermedi estable proper als productes però ara la distància de 2.430 Å correspon a la separació entre l'hidrogen bescanviat i el carboni del radical metil producte.

TAULA IV.21

Estat de transició^a. Càlculs "ab initio".

	UHF/3-21G	UHF/6-31G	DZ-Wildman
<u>Distàncies / Å</u>			
C ₁ -H ₂	1.356	1.357	1.335
H ₄ -C ₁	1.079	1.079	1.079
<u>Angle / graus</u>			
H ₄ -C ₁ -H ₂	105.1	105.1	105.1
$\langle S^2 \rangle$	0.79	-	-

^a La numeració correspon a la Figura IV.8.

TAULA IV.22

Percentatge d'increment de l'enllaç C-H i variació de l'angle $H_4-C_1-H_2$ en l'estat de transició^a. Càlculs "ab initio".

	UHF/3-21G	UHF/6-31G	DZ-Wildman
$\Delta R(C-H) / \%$	25	25	-
$\Delta \text{angle}(\text{metil})$	15.1	15.1	15.5
$\Delta \text{angle}(\text{metà})$	4.4	4.4	4.0

^a La numeració correspon a la Figura IV.8.

Una altra diferència respecte als altres mètodes semiempírics, es troba en l'estructura de l'estat de transició. Com ja s'havia avançat, aquest no té simetria D_{3d} sinó D_{3h} (els dos radicals metil no es troben en la conformació alternada sinó en l'eclipsada). Si bé la diferència d'energia entre ambdues conformacions és molt petita degut a que el pas d'una a l'altre correspon a una rotació interna, és de destacar el fet de que l'AM1 doni per als estats de transició estructures diferents a les dels altres mètodes semiempírics i, per tant, també a la dels càlculs "ab initio".

La forma de les estructures calculades amb el mètode AM1 i les dades geomètriques completes es donen en les Figures IV.9 i IV.10 i en les Taules IV.23 i IV.24 respectivament.

IV.2.2.-Freqüències de vibració harmòniques.

Els valors de les freqüències de vibració harmòniques calculades per al radical metil i per al metà, ja s'han donat anteriorment en les Taules IV.10 i IV.11 en estudiar la reacció del radical metil amb la molècula d'hidrogen. Per a l'estat de transició, els valors de les freqüències calculades amb els mètodes semiempírics i "ab initio", es presenten en les Taules IV.25 i IV.26 respectivament.

Per a l'estat de transició, d'aquesta reacció d'abstracció

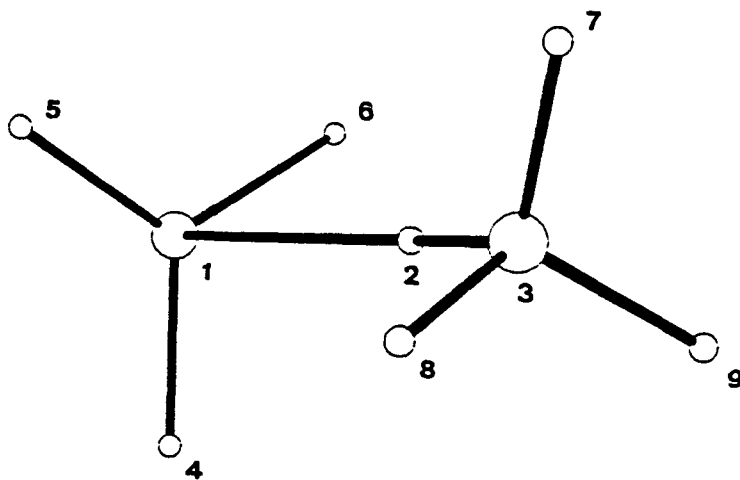


Figura IV.9.- AM1. Intermedi. Simetria C_{3v} .

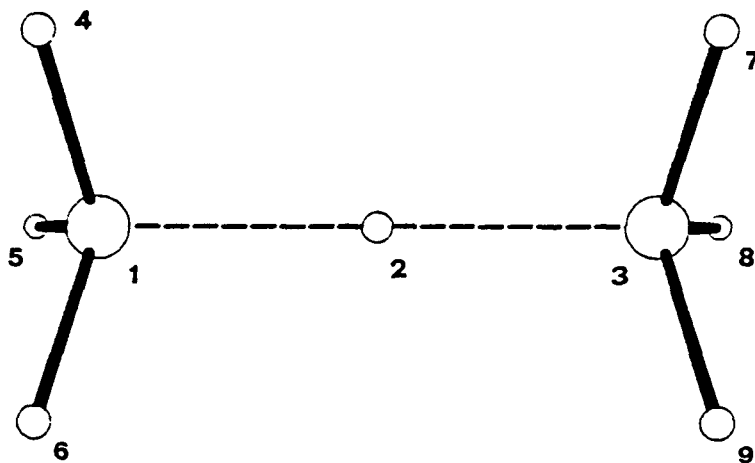


Figura IV.10.- AM1. Estat de transició. Simetria D_{3h} .

TAULA IV.23

AM1. Intermedi.^a Simetria C_{3v}.

Intermedi	
<u>Distàncies / Å</u>	
C ₁ -H ₂	2.430
C ₃ -H ₂	1.114
H ₅ -C ₁	1.086
H ₇ -C ₃	1.112
<u>Angles / graus</u>	
H ₄ -C ₁ -H ₂	90.1
H ₇ -C ₃ -H ₂	109.5
$\Delta H^{\circ}_{f,298} / \text{kcal mol}^{-1}$	20.65
$\langle S^2 \rangle$	0.76

^a La numeració correspon a la Figura IV.9.

TAULA IV.24

AM1. Estat de transició.^a Simetria D_{3h}

Estat de transició	
<u>Distàncies / Å</u>	
C ₁ -H ₂	1.299
H ₄ -C ₁	1.102
<u>Angle / graus</u>	
H ₄ -C ₁ -H ₂	105.2
$\Delta H^*_{f,298} / \text{kcal mol}^{-1}$	34.66
$\langle S^2 \rangle$	0.78

TAULA IV.25

Freqüències^a de l'estat de transició. Càlculs semiempírics.

Simetria	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1
A	1266i	2712i	1961i	2097i	1950i
A	26	9	31	29	11
A	648	608	637	634	588
A	1231	1309	1361	1368	1254
A	1234	1438	1404	1383	1431
A	3490	3385	3344	3350	3203
A	3493	3390	3345	3352	3210
E	333	353	302	313	202
E	708	794	804	802	780
E	1265	1349	1356	1361	1283
E	1286	1423	1460	1456	1377
E	1294	1428	1463	1457	1378
E	3551	3359	3375	3375	3154
E	3553	3361	3377	3377	3156

^a Unitats : cm⁻¹

TAULA IV.26

Freqüències^a de l'estat de transició. Càlculs "ab initio".

Simetria	3-21G	6-31G
A	2480i	2458i
A	29	38
A	496	489
A	1297	1278
A	1340	1330
A	3219	3215
A	3221	3243
E	392	374
E	802	785
E	1534	1501
E	1607	1584
E	1659	1604
E	3339	3380
E	3340	3382

^a Unitats : cm⁻¹

d'hidrogen també s'acompleix d'una manera aproximada, si es comparen els diferents mètodes emprats, que com més alta és la barrera de potencial més gran es el mòdul de la freqüència imaginària. Això no és d'estranyar si es té en compte que aquesta freqüència depèn de la curvatura del potencial en l'estat de transició respecte a la coordenada de reacció i podem esperar que aquesta curvatura sigui tant més gran quan més alta sigui la barrera que separi als reactius dels productes. La variació d'energia o entalpia que hi ha en passar de reactius a l'estat de transició es dona en les Taules IV.28 i IV.29 de l'apartat IV.2.3.

Un altre aspecte a destacar, és el de la magnitud de la freqüència més petita de simetria A. Segons tots els mètodes, aquesta té un valor molt baix i això és degut a què més que una vibració, es tracta d'una rotació interna, la corresponent a la rotació d'un grup metil respecte de l'altre, tenint com a eix de rotació el que uneix als dos àtoms de carboni.

En quant a les altres freqüències, les discrepàncies observades entre els diferents mètodes són les normals en aquests casos.

Les energies vibracionals en el punt zero del radical metil, del metà i de l'estat de transició, així com els seus increments de reacció i d'activació es donen a la Taula IV.27. Per als reactius, els valors resultants dels càlculs semiempírics i dels "ab initio" són molt semblants a excepció dels de l'AM1 que, per altre banda, dona els valors més propers als experimentals, la

TAULA IV.27

Energies^a en el punt zero de vibració.

	ZPE(CH ₃)	ZPE(CH ₄)	ZPE(E.T.)	ΔZPE [‡]
MINDO/3	20.18	29.49	48.75	-0.92
MNDO	20.07	29.32	49.00	-0.39
MNDO/P1	20.17	29.75	49.17	-0.75
MNDO/P2	19.93	29.71	49.18	-0.46
AM1	18.91	27.87	46.26	-0.52
3-21G	19.47	30.12	49.96	0.37
6-31G	19.64	30.08	49.77	0.05
EXP ^b	18.28	27.85	-	-

^aUnitats : kcal mol⁻¹. ^bVeure cites de ref. 6.

qual cosa ja passa en el cas de la reacció amb l'H₂. Per al metà i l'estat de transició, els valors més petits de l'energia en el punt zero són els de l'AM1 i els més grans són els dels càlculs "ab initio", amb una diferència de 2.21 kcal/mol i 3.51 kcal/mol respectivament entre aquests dos valors extrems. En canvi, el resultat global per a ΔZPE^\ddagger és que, el valor més petit correspon al MINDO/3 i el més gran al calculat amb la base 3-21G, essent la diferència entre ambdós valors menor d'1.3 kcal/mol. Això es deu, per una banda, a que si bé el valor més petit per al metil és el que dona l'AM1, el més gran és el del MINDO/3, i per l'altra a la cancel·lació d'errors. Si es comparen els valors que dona l'MNDO i les seves parametritzacions P1 i P2 s'observa que en cap cas la variació és més gran de 0.5 kcal/mol.

Igualment que en el cas de la reacció del radical metil amb l'H₂, els valors de ΔZPE^\ddagger són de l'ordre d'1 kcal/mol més petits els calculats amb els mètodes semiempírics que els obtinguts amb els càlculs "ab initio".

IV.2.3.-Magnituds termodinàmiques i cinètiques.

En la Taula IV.28 es donen els valors de les entalpies de formació de totes les espècies que intervenen en la reacció considerada, calculats amb els diferents mètodes semiempírics. En ser els productes igual als reactius, la reacció és isoenergèti-

TAULA IV.28

Entalpies.^a

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1
$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{CH}_3)$	40.97	24.62	34.33	33.51	29.95
$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{CH}_4)$	-6.28	-11.95	-17.85	-17.14	-8.78
$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{E.T.})$	41.56	41.27	31.92	33.87	34.66
$\Delta H^\circ_{298}^\ddagger$	6.87	28.60	15.44	17.50	13.49
$\Delta H^\circ_{500}^\ddagger$	7.00	28.69	15.66	17.60	13.64

^aUnitats : kcal mol⁻¹.

ca. En quant a l'entalpia d'activació a 298 K i 500 K, es té que el valor més baix és el corresponent al del MINDO/3, essent gairebé la meitat del valor que dona l'AM1, que és el que ve a continuació en ordre ascendent.

L'MNDO/P1 i l'MNDO/P2 donen un valor de l'ordre de 2 i 4 kcal/mol, respectivament, per sobre del de l'AM1 i finalment ve l'MNDO que, com en la reacció amb l'H₂, dona un valor exageradament alt comparat amb els dels altres mètodes.

Pel que fa als càlculs "ab initio", en la Taula IV.29 es mostren els valors de l'altura de la barrera de potencial i de l'entalpia d'activació a 500 K, calculades amb les bases 3-21G i 6-31G. Com en el cas de la reacció amb l'H₂, aquestes magnituds són en el càlcul 6-31G de l'ordre de 2 kcal/mol més grans que les del càlcul 3-21G, essent però per a totes dues bases molt properes a les que dona l'MNDO i allunyades, per tant, de les que resulten utilitzant els altres mètodes semiempírics. S'observa que la diferència entre ΔV^\ddagger i ΔH_{500}^\ddagger és menor d'1.5 kcal/mol. Això, es deu essencialment al terme RT que relaciona l'energia interna amb l'entalpia, ja que tant ΔZPE^\ddagger com la contribució tèrmica a la diferència d'energia interna d'activació són molt petites.

A la Taula IV.30 s'indiquen els valors de l'entropia absoluta de totes les espècies involucrades en la reacció a 500 K i les corresponents entropies de reacció i d'activació. El més destacable és la discordància dels valors de ΔS_{500}^\ddagger calculats amb l'MNDO i especialment amb l'AM1 respecte dels calculats amb

TAULA IV.29

Magnituds energètiques.^a Càlculs "ab initio".

	3-21G	6-31G
ΔV	27.20	29.70
ΔZPE	0.37	0.05
ΔU^\ddagger_0	27.57	29.76
ΔU^\ddagger_{500}	27.18	29.47
ΔH^\ddagger_{500}	26.19	28.48

^a Unitats : kcal mol⁻¹.

TAULA IV.30

Entropies.^a

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	3-21G	6-31G
$S^{\circ}_{500}(\text{CH}_3)$	52.63	50.97	52.27	52.50	51.17	51.90	51.66
$S^{\circ}_{500}(\text{CH}_4)$	49.72	49.40	49.42	49.41	49.54	49.03	49.04
$S^{\circ}_{500}(\text{E.T.})$	75.85	77.11	75.11	75.14	79.21	74.53	74.29
$\Delta S^{\circ \ddagger}_{500}$	-26.50	-23.26	-26.58	-26.77	-21.50	-26.40	-26.41
$\Delta S^{\circ \ddagger}_{c,500}$	-19.12	-15.88	-19.20	-19.39	-14.12	-19.02	-19.03

^aUnitats : cal mol⁻¹ K⁻¹ (u.e.).

altres mètodes. Això és degut, per una banda, al valor de l'entropia del CH_3 que és més gran per als mètodes que donen per a aquest radical una simetria C_{3v} en comptes de D_{3h} i per l'altre al valor de la freqüència més petita de l'estat de transició que, com es pot veure a la Taula IV.25 té el valor més petit per a aquests dos mètodes. Efectivament, mentre l'MNDO/P1 dóna una contribució a l'entropia a 500 K d'aquesta freqüència de vibració de 6.78 u.e., l'MNDO i l'AM1 donen unes contribucions de 9.18 i 8.92 u.e. respectivament. A més, segons el mètode AM1, la primera freqüència de tipus E és de 202 cm^{-1} mentre que els altres mètodes donen que és més gran de 300 cm^{-1} . S'ha de tenir en compte que en el terme vibracional de l'entropia, la contribució més gran correspon a les freqüències més petites. En defensa de l'MNDO i de l'AM1, cal assenyalar aquí que la imprecisió en el valor de la freqüència més petita, és gran degut al mètode aproximat utilitzat en el càlcul de la matriu del Hessià i que atès el seu ordre de magnitud, l'error en la contribució a l'entropia calculada a partir d'aquesta freqüència és encara més gran. A més, en realitat, no es tracta d'una freqüència de vibració pròpiament dita, sinó d'una rotació interna i s'hauria de tractar com a tal, cosa que en aquest treball no s'ha fet perquè s'aparta de l'objectiu del mateix. Aquesta rotació interna és la corresponent a la rotació d'un grup metil envers l'altre.

El valor més petit de l'entropia de l'estat de transició que donen els càlculs "ab initio", comparat amb els que donen els mètodes MINDO/3, MNDO/P1 i MNDO/P2, és degut al valor més gran de

la primera freqüència de tipus E obtingut en els càlculs "ab initio".

Finalment, en la Taula IV.31 es troben els valors calculats i experimentals del logaritme decimal del factor preexponencial ($\log A$) i de l'energia d'activació (E_a). Amb la inclusió de l'efecte túnel, baixen tant els valors de $\log A$ com els d' E_a , aquests darrers en més d'1 kcal/mol excepte en el cas dels càlculs MINDO/3, que donen per al mòdul de la freqüència imaginària un valor més petit que el calculat amb els altres mètodes. Respecte al valor experimental, es veu que el $\log A^*$, igualment al que passa en el cas de la reacció del metil amb l'hidrogen, tots els mètodes donen un valor que està per damunt, si bé en la reacció que ara ens ocupa la diferència és més gran. Això és degut, bàsicament, al que ja s'ha indicat abans respecte de tractar com a vibració un cert moviment nuclear que s'hauria de tractar com a rotació interna. Pel que fa a l'energia d'activació, el valor més ajustat a l'experimental és el calculat amb l'AM1, seguit dels calculats amb les nostres parametritzacions MNDO/P1 i MNDO/P2. El MINDO/3 subestima el valor d'aquest paràmetre cinètic i tant els càlculs "ab initio" com els MNDO el sobreestimen exageradament, essent de l'ordre del doble del valor experimental.

Dels resultats dels càlculs "ab initio" es despren la necessitat d'incloure almenys l'energia de correlació a fi de poder millorar el resultat, si bé els millors càlculs "ab initio" publicats fins avui ¹⁵, emprant una base extesa i una interacció

TAULA IV.31

Energia d'activació^a i factor preexponencial^b.

	log A	E _a	χ	log A [*]	E _a [*]
MINDO/3	9.71	8.99	1.55	9.59	8.28
MNDO	10.42	30.68	3.54	10.34	29.25
MNDO/P1	9.69	17.65	2.33	9.52	16.51
MNDO/P2	0.65	19.59	2.52	9.53	18.39
AM1	10.80	15.63	2.31	10.67	14.50
3-21G	9.73	28.18	3.12	9.63	26.83
6-31G	9.73	30.47	3.09	9.63	29.12
EXP ³	-	-	-	8.60±0.2	14.00±0.5

^a E_a en kcal mol⁻¹. ^b A en l mol⁻¹s⁻¹.

de configuracions parcial, encara que sense optimització completa dels paràmetres geomètrics, donen per a ΔV^\ddagger valors de 5.7 i 19.0 kcal/mol. Això sembla doncs indicar, que fa falta una base més completa i la inclusió del màxim de l'energia de correlació a fi de donar una descripció energètica correcta d'aquesta reacció.

Dels mètodes semiempírics es pot dir que si bé l'AM1 dóna el millor valor de l'energia d'activació d'aquesta reacció, això no és sistemàtic per a totes les reaccions d'abstracció si tenim en compte els resultats de la reacció del CH_3 amb l'hidrogen. L'MNDO/P1 en canvi, dóna en aquella reacció un valor d'1.9 kcal/mol per sobre de l'experimental, i ara el dóna de 2.5 kcal/mol també per damunt. La diferència entre els valors calculats amb l'MNDO/P1 i l'MNDO/P2 és d'1.9 kcal/mol (1.8 kcal/mol en el cas de la reacció del CH_3 amb l' H_2), essent més ajustat al valor experimental, el calculat amb el primer mètode.

IV.2.4.-Efectes cinètics isotòpics.

Per tal de poder estudiar els efectes cinètics isotòpics corresponents a la reacció $\text{CH}_3 + \text{CH}_4$, s'ha pres com a referència el treball de Canadell i col.¹², en el qual els autors utilitzen el mètode MINDO/3. Les dades experimentals amb què compararem els nostres resultats són totes elles tretes d'altres treballs citats en aquest article. Convé dir que per tal de facilitar la des-

cripció dels resultats, farem servir la notació k_1/k_2 per a indicar la relació entre les constants de velocitat de la reacció que es dona en primer lloc i la que es dona en segon, malgrat que com s'indica en l'apartat II.7, els subíndexs 1 i 2 solen fer referència als isòtops lleuger i pesat, respectivament, quan es parla d'efectes cinètics isotòpics.

A la Taula IV.32 s'indiquen els valors de la relació de constants de velocitat de diferents reaccions resultants de la substitució isotòpica d'algun àtom dels reactius utilitzant els mètodes MINDO/3 i MNDO/P1 pel que fa a càlculs semiempírics i la base 3-21G en els càlculs "ab initio". En aquesta taula, també s'hi troba el desglossament en nombres de simetria, així com els termes traslacional-rotacional, vibracional i l'efecte túnel.

El terme traslacional-rotacional, igualment al que passa en la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, contribueix a un efecte normal (per als dos primers sistemes estudiats s'ha de considerar el seu invers), mentre que el terme vibracional contribueix a un efecte invers en els tres casos. El resultat global és un efecte normal per als sistemes $\text{CH}_3 + \text{CD}_3\text{H}/\text{CH}_4$ i $\text{CH}_3/\text{CD}_3 + \text{CH}_4/\text{CD}_4$ i invers per al restant. L'efecte túnel no modifica aquests resultats i a més, solament té importància per al sistema $\text{CH}_3/\text{CD}_3 + \text{CH}_4/\text{CD}_4$.

No s'observen grans diferències en cap dels termes en comparar els valors obtinguts amb els diferents mètodes, de manera que les relacions k_1^*/k_2^* tampoc mostren valors massa diferents. Si el que fem és comparar amb els resultats experimentals, en el primer sistema tots tres valors calculats són massa elevats però propers

TAULA IV.32.- Efectes cinètics isotòpics.

$\text{CH}_3 + \text{CD}_3\text{H} / \text{CH}_4$ T = 650 K RNS = 0.5

Mètode	$(\nu_1^*/\nu_2^*) \cdot (\text{VP})$	(EXC) . (ZPE)	k_1/k_2	χ_1/χ_2	k_1^*/k_2^*
MINDO/3	0.526	1.797	0.473	0.999	0.472
MNDO/P1	0.560	1.680	0.470	0.999	0.470
3-21G	0.537	1.696	0.455	0.995	0.453
EXP.	-	-	-	-	0.297 0.422

$\text{CD}_3 / \text{CH}_3 + \text{CH}_4$ T = 625 K RNS = 2

MINDO/3	0.419	2.678	2.244	0.998	2.240
MNDO/P1	0.447	2.627	2.350	0.999	2.347
3-21G	0.424	2.930	2.484	0.995	2.471
EXP.	-	-	-	-	1.37 1.67

$\text{CH}_3 / \text{CD}_3 + \text{CH}_4 / \text{CD}_4$ T = 498 K RNS = 1

MINDO/3	5.705	0.564	3.215	1.202	3.864
MNDO/P1	5.705	0.530	3.023	1.370	4.142
3-21G	5.859	0.414	2.427	1.459	3.541
EXP.	-	-	-	-	3.8 4.6

al segon dels dos valors donats com a experimentals (notis la gran diferència entre ells). També en el sistema $\text{CD}_3/\text{CH}_3 + \text{CH}_4$ la relació k_1^*/k_2^* calculada és massa alta i la diferència amb els valors experimentals és més gran. En canvi, en el sistema $\text{CH}_3/\text{CD}_3 + \text{CH}_4/\text{CD}_4$, tant el MINDO/3 com l'MNDO/P1 donen un valor de la relació k_1^*/k_2^* que es troba dins de l'interval dels dos valors donats com a experimentals, i el càlcul 3-21G dóna un resultat proper al límit inferior d'aquest interval. Cal destacar la importància del terme corresponent a l'efecte túnel a fi d'obtenir un valor proper a l'experimental en aquest darrer cas.

D'acord amb els resultats d'aquest apartat, es pot concloure que tots tres mètodes estudiats donen una descripció, dels efectes cinètics isotòpics d'aquesta reacció, del mateix nivell de qualitat, la qual cosa afavoreix als mètodes semiempírics donat el cost bastant més baix dels càlculs.

IV.3.- REACCIO DEL RADICAL METIL AMB L'ETA

Des del punt de vista dels resultats experimentals, hi han diferents estudis fets d'aquesta reacció recopilats i contrastats per Kerr i Parsonage³. Des del punt de vista teòric, en canvi, només s'ha trobat un treball de Lee i col.¹⁶ on es fa un estudi complet mitjançant el mètode MINDO/3 i després s'avalua l'energia d'activació amb càlculs "ab initio" amb la base 4-31G (UHF) emprant les geometries MINDO/3, i un treball de Dewar i col.⁸ emprant el mètode MNDO. Donada la manca de càlculs "ab initio" amb optimització completa de geometria, hem procedit a fer un estudi UHF/3-21G d'aquesta reacció, els resultats del qual, junt amb els dels altres mètodes semiempírics, es descriuen a continuació.

IV.3.1.-Punts estacionaris de la hipersuperfície de potencial.

Els resultats per al radical metil, calculats amb els mètodes MINDO/3, MNDO, MNDO/P1, MNDO/P2, AM1 i UHF/3-21G, ja s'han descrit anteriorment.

Pel que fa a l'altre reactiu, l'età, en la Taula IV.33 i en

la Figura IV.11 es troben les dades geomètriques calculades amb aquests mètodes .

Amb tots els mètodes, la geometria resultant és la D_{3d} amb els dos grups metil en conformació alternada. La distància entre els dos carbonis va des d'1.477 Å en el MINDO/3 fins a 1.542 Å amb la base 3-21G. Per altre banda, les distàncies C-H obtingudes, van des d'1.084 Å en el càlcul 3-21G fins a 1.124 Å en l'MNDO/P1, i per tant es continua acomplint que les distàncies C-H són sistemàticament més grans en les parametritzacions P1 i P2 de l'MNDO que en els càlculs "ab initio" (i els altres semiempírics). Els valors experimentals¹⁷ de les distàncies C_1-C_2 i H_3-C_1 són respectivament 1.536 Å i 1.091 Å. Aquests valors, estan ambdós compresos entre els obtinguts en els càlculs 3-21G i MNDO/P1, si bé el primer valor amb l'MNDO/P1 és més petit que amb la base 3-21G i en canvi amb el segon passa el contrari.

L'estructura de l'estat de transició es mostra mitjançant la Figura IV.12 i la Taula IV.34. Aquest, s'ha cercat emprant el mètode de la coordenada de reacció, prenent aquesta com la distància entre el carboni del radical metil i l'àtom d'hidrogen que s'abstreu.

La distància C_1-H_2 té uns valors compresos entre 1.334 Å, amb l'MNDO, i 1.368 Å, amb la base 3-21G. Per tant, es segueix acomplint que els valors d'aquests tipus de distàncies en els càlculs "ab initio" són sistemàticament més grans que els corresponents a la parametrització P1 de l'MNDO (i els altres càlculs semiempírics). El mateix passa amb l'altra distància que inter-

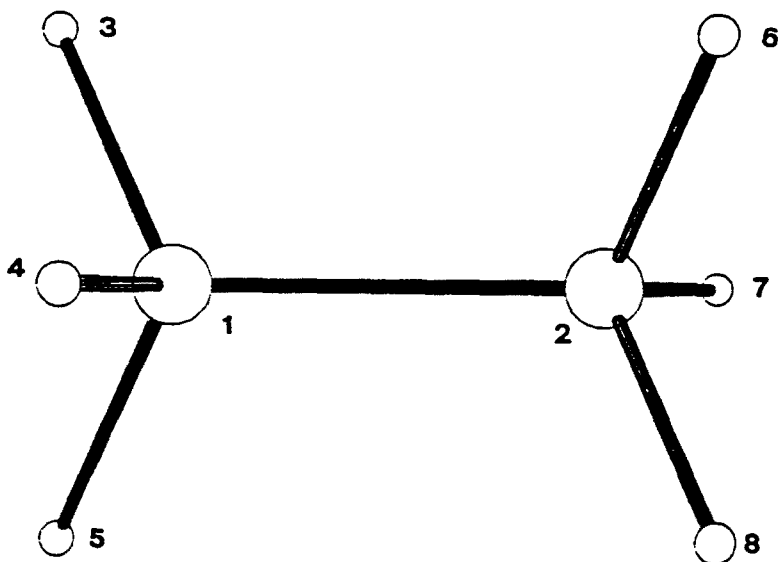


Figura IV.11.- Età. Simetria D_{3d} .

TAULA IV.33

MINDO/3 MNDO MNDO/P1 MNDO/P2 AM1 3-21G

Distancies / Å

C_1-C_2 1.477 1.521 1.525 1.524 1.500 1.542

H_3-C_1 1.111 1.109 1.124 1.121 1.117 1.084

Angles / graus

$H_3-C_1-C_2$ 113.1 111.2 111.2 111.2 110.7 110.8

$\Delta H^\circ_{f,298}/\text{kcal mol}^{-1}$ -19.86 -19.72 -36.92 -34.43 -17.41 -

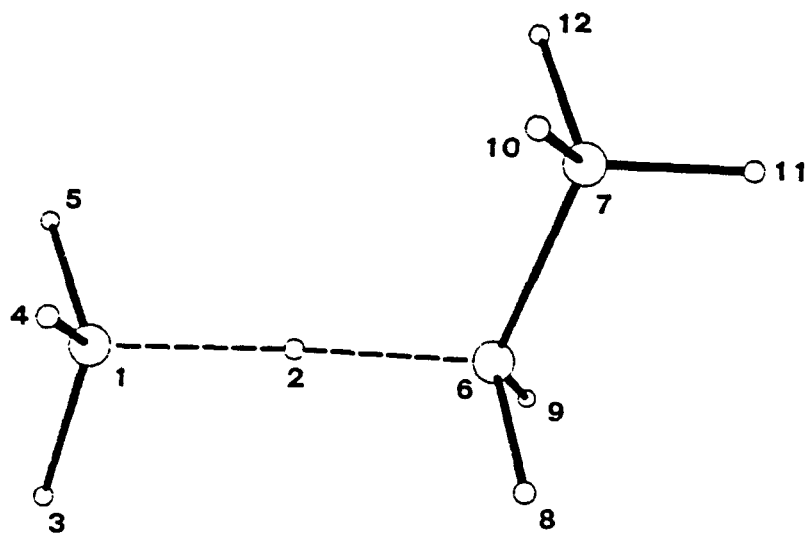


Figura IV.12.- Estat de transició. Simetria C_s .

TAULA IV.34.- Estat de transició^a

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	3-21G
<u>Distàncies / Å</u>					
C ₁ -H ₂	1.356	1.334	1.340	1.338	1.368
H ₂ -C ₆	1.218	1.310	1.275	1.282	1.344
C ₇ -C ₆	1.473	1.506	1.517	1.515	1.527
H ₃ -C ₁	1.100	1.094	1.115	1.111	1.079
H ₄ -C ₁	1.100	1.094	1.115	1.111	1.079
H ₈ -C ₆	1.110	1.100	1.122	1.119	1.081
H ₁₀ -C ₇	1.111	1.109	1.124	1.121	1.084
H ₁₁ -C ₇	1.112	1.111	1.125	1.123	1.087
<u>Angles / graus</u>					
C ₁ -H ₂ -C ₆	176.1	177.3	176.5	176.8	178.8
H ₃ -C ₁ -H ₂	107.4	104.9	107.6	107.2	104.8
H ₄ -C ₁ -H ₂	107.2	104.9	107.5	107.1	105.0
H ₈ -C ₆ -H ₇	113.9	114.4	112.5	112.8	114.5
C ₇ -C ₆ -H ₂	113.9	109.7	111.2	111.0	106.7
H ₁₀ -C ₇ -C ₆	113.4	111.6	111.5	111.5	110.8
H ₁₁ -C ₇ -C ₆	112.6	110.7	110.9	110.9	111.1
<u>Diedres / graus</u>					
H ₄ -C ₁ -H ₂ -H ₃	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
H ₉ -C ₆ -C ₇ -H ₂	118.9	115.1	118.3	117.8	114.3
H ₁₀ -C ₇ -C ₆ -H ₂	60.3	60.3	60.2	60.2	60.1
C ₇ -C ₆ -H ₂ -C ₁	180.0	180.0	180.0	180.0	0.0
C ₆ -H ₂ -C ₁ -H ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	180.0
$\Delta H^*_{f,298}/\text{kcal mol}^{-1}$	27.40	32.13	11.43	15.14	-
$\langle S^2 \rangle$	0.80	0.79	0.77	0.77	0.79

^a La numeració correspon a la Figura IV.12 .

vé directament en la reacció, la C_6-H_2 .

A part d'això, el que més destaca en observar la Taula IV.34, és que el diedre $C_7-C_6-H_2-C_1$ és igual a 180° en tots els mètodes excepte a l'UHF/3-21G en què és igual a 0° i que el diedre $C_6-H_2-C_1-H_3$ és en canvi de 0° excepte, altre vegada, per a l'UHF/3-21G en què ara és de 180° . Si bé es podria pensar que aquesta discrepància és deguda a què el càlcul 3-21G dóna per a l'estat de transició una estructura radicalment diferent a la dels altres mètodes, el cert és que aquesta diferència és només aparent. Efectivament, si tenim en compte la línia que uneix els àtoms de carboni C_1 i C_6 i suposem que l'àtom H_2 està lleugerament per damunt (veure Figura IV.12) d'aquesta línia, es tenen els diedres que donen els mètodes semiempírics, mentre que si l'àtom H_2 està lleugerament per sota, es tenen els diedres que dóna la base 3-21G.

A més del metà, en aquesta reacció, l'altre producte és el radical CH_3-CH_2 . En la Figura IV.13 i en la Taula IV.35 es dóna la geometria d'aquest radical en la conformació que correlaciona amb l'estat de transició. Els dos àtoms de carboni i els dos hidrogens H_6 i H_7 no estan en el pla en cap dels casos, encara que en els mètodes MNDO i AM1 hi estan molt propers. Els càlculs MNDO/P1 són els que més s'apartan de la planarietat, seguint la tendència que ja es troba en el cas del radical metil.

Tornant a l'estat de transició, a la Taula IV.36 es donen els percentatges d'increment de l'enllaç que es trenca respecte als reactius i respecte als productes

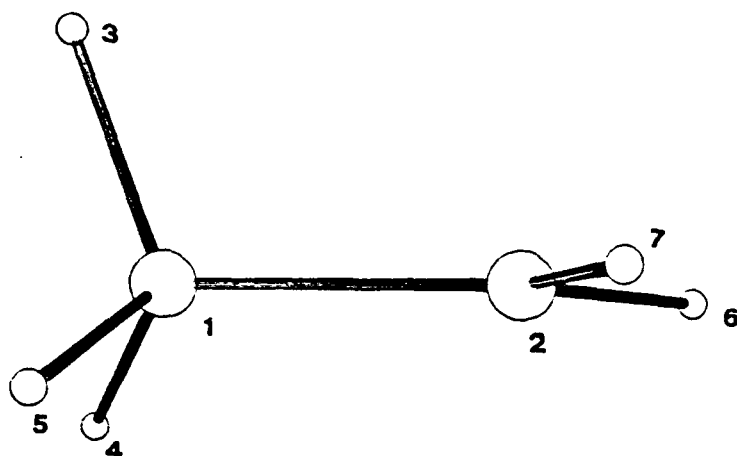


Figura IV.13.- Radical etil. Simetria C_s .

TAULA IV.35

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	3-21G
<u>Distancies / Å</u>						
C_2-C_1	1.439	1.476	1.488	1.484	1.454	1.507
H_3-C_1	1.116	1.113	1.128	1.125	1.123	1.089
H_4-C_1	1.111	1.110	1.124	1.222	1.119	1.084
H_6-C_2	1.097	1.082	1.109	1.103	1.090	1.073
<u>Angles / graus</u>						
$H_3-C_1-C_2$	112.4	110.4	111.3	111.0	109.6	111.2
$H_4-C_1-C_2$	113.4	111.7	110.9	111.1	111.5	111.2
$H_6-C_2-C_1$	122.7	121.4	118.9	120.3	120.7	120.4
<u>Diedres / graus</u>						
$H_4-C_1-C_2-H_3$	119.3	119.6	119.9	119.8	119.3	119.7
$H_6-C_2-C_1-H_3$	81.6	89.6	73.8	79.0	89.5	84.1
$\Delta H^\circ_{f,298}/\text{kcal mol}^{-1}$	18.38	10.55	8.32	9.11	15.49	-
$\langle S^2 \rangle$	0.77	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76

TAULA IV.36

Percentatges d'increment dels enllaços en l'estat de transició.

	$\Delta R (C_1-H_2) / \%$	$\Delta R (H_2-C_6) / \%$
MINDO/3	23	10
MNDO	21	18
MNDO/P1	20	13
MNDO/P2	20	14
3-21G	26	24

La base 3-21G, s'observa que dóna pràcticament els mateixos percentatges d'increment que en les altres dues reaccions d'abstracció estudiades, on l'hidrogen que s'abstreu està enllaçat a un altre hidrogen i a un àtom de carboni no substituït, de manera que si només ens fixem en l'enllaç que es forma i en el que es trenca, l'estat de transició té pràcticament el mateix caràcter de reactiu que de producte, independentment de quin sigui el grup a què estigui enllaçat l'hidrogen. No passa el mateix amb l'MNDO ni amb les parametritzacions P1 i P2 ja que l'estat de transició, en el cas de la reacció amb l'H₂ està més proper als productes. En la reacció amb el CH₄, té per raons òbvies, el mateix caràcter de reactius que de productes i passa a tenir un més gran caràcter de reactius en el cas de la reacció amb el C₂H₆ que ens ocupa.

Respecte al valor esperat d'S², es pot veure a les Taules IV.34 i IV.35 que tant per a l'estat de transició com per al radical etil, cap dels mètodes dóna un valor substancialment diferent de 0.75.

Igualment que en les altres dues reaccions d'abstracció estudiades, també el mètode AM1 dóna uns resultats diferents als dels altres mètodes semiempírics. Així, en emprar el mètode de la coordenada de reacció, prenent com a tal la distància entre el carboni del radical metil i l'hidrogen que s'abstreu, s'observa de nou la presència d'un intermedi proper als reactius d'energia 0.52 kcal/mol més baixa (igual que en el cas de la reacció amb CH₄) amb una distància C-H de 2.434 Å (la del intermedi de la reacció amb el CH₄ és de 2.430 Å). En la Figura IV.14 i en la

Taula IV.37 es donen les dades geomètriques completes d'aquest intermedi.

En la mateixa taula i en la Figura IV.15, s'indiquen també les dades corresponents a l'estat de transició. Si bé les distàncies C_1-H_2 i H_2-C_6 són molt semblants a les de l'MNDO i parametritzacions P1 i P2, una altra vegada l'AM1 dona un resultat diferent a aquests i al càlcul 3-21G pel que fa referència a l'orientació del grup metil, de manera que l'AM1 presenta als hidrogens 4, 5, 8 i 9 en conformació eclipsada, mentre que els altres mètodes la donen alternada.

Si bé en passar de l'estat de transició a productes és d'esperar que es trobi un intermedi estable a prop dels darrers, no s'ha procedit a la seva localització ja que s'ha cregut que no tenia gaire interès degut al més que probable caràcter artificial d'aquests tipus d'intermedis.

IV.3.2.- Freqüències de vibració harmòniques.

Les freqüències de vibració harmòniques de l'età, estat de transició i radical etil, es donen a les Taules IV.38, IV.39 i IV.40.

Pel que fa referència a l'estat de transició, també en aquesta reacció, igual al que passa en les altres dues ja es-

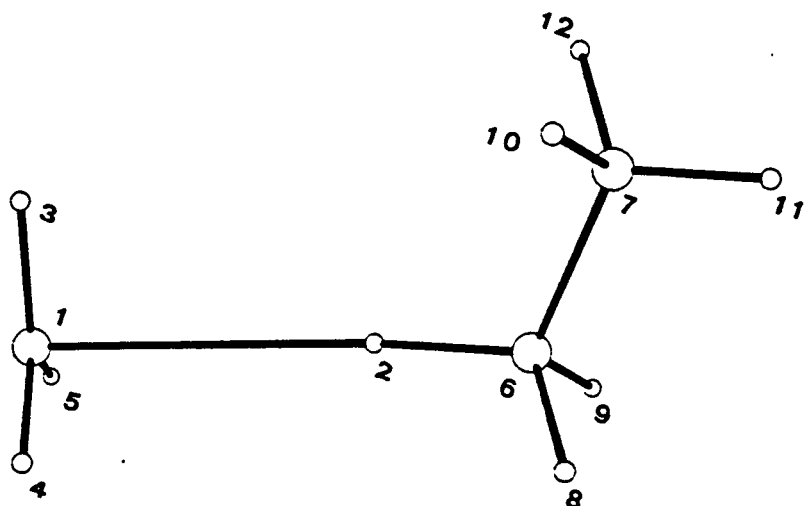


Figura IV.14.- AM1. Intermedi. Simetria C_S .

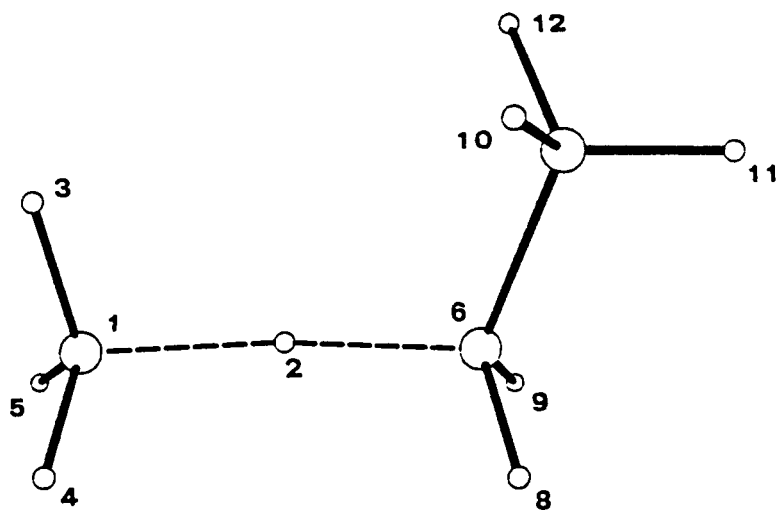


Figura IV.15.- AM1. Estat de transició. Simetria C_S .

TAULA IV.37.- AM1. Intermedi i estat de transició.

	Intermedi	Estat de transició
<u>Distàncies / Å</u>		
C ₁ -H ₂	2.434	1.335
H ₂ -C ₆	1.119	1.283
C ₇ -C ₆	1.500	1.486
H ₃ -C ₁	1.086	1.101
H ₄ -C ₁	1.086	1.100
H ₈ -C ₆	1.117	1.108
H ₁₀ -C ₇	1.117	1.118
H ₁₁ -C ₇	1.117	1.119
<u>Angles / graus</u>		
C ₁ -H ₂ -C ₆	175.5	174.8
H ₃ -C ₁ -H ₂	91.5	104.3
H ₄ -C ₁ -H ₂	89.4	104.5
H ₈ -C ₆ -H ₇	110.7	113.8
C ₇ -C ₆ -H ₂	110.8	108.5
H ₁₀ -C ₇ -C ₆	110.7	110.9
H ₁₁ -C ₇ -C ₆	110.7	110.5
<u>Diedres / graus</u>		
H ₄ -C ₁ -H ₂ -H ₃	120.0	120.0
H ₉ -C ₆ -C ₇ -H ₂	120.0	115.3
H ₁₀ -C ₇ -C ₆ -H ₂	60.0	60.2
C ₇ -C ₆ -H ₂ -C ₁	180.0	180.0
C ₆ -H ₂ -C ₁ -H ₃	180.0	180.0
$\Delta H^*_{f,298} / \text{kcal mol}^{-1}$	12.02	24.52
$\langle S^2 \rangle$	0.76	0.78

TAULA IV.38

Freqüències del C₂H₆.

Simetria	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	3-21G
A	183	184	187	187	202	314
A	1197	1218	1235	1234	1248	1003
A	1329	1479	1454	1462	1431	1571
A	1467	1499	1569	1559	1446	1579
A	3456	3340	3328	3331	3148	3196
A	3460	3348	3332	3336	3165	3201
E	759	907	885	890	890	921
E	1056	1185	1201	1202	1183	1351
E	1358	1440	1479	1475	1394	1677
E	1314	1444	1480	1475	1395	1678
E	3452	3257	3313	3306	3049	3241
E	3467	3277	3331	3325	3072	3268

^aUnitats : cm⁻¹

TAULA IV.39.- Freqüències de l'estat de transició.

Simetria	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	3-21G
A	912i	2741i	1963i	2116i	1975i	2472i
A	23	14	27	29	12	39
A	128	129	133	133	109	160
A	170	175	159	163	113	180
A	344	366	319	329	242	425
A	531	547	553	554	509	479
A	647	637	656	651	616	624
A	767	772	761	764	752	770
A	791	920	914	917	898	962
A	851	1002	980	986	970	1003
A	1059	1180	1199	1199	1176	1063
A	1093	1212	1214	1217	1184	1292
A	1209	1252	1260	1262	1270	1319
A	1250	1336	1371	1365	1285	1352
A	1281	1354	1376	1372	1287	1557
A	1281	1419	1400	1401	1375	1565
A	1296	1425	1455	1453	1375	1573
A	1306	1429	1458	1454	1386	1614
A	1309	1438	1458	1457	1391	1646
A	1316	1441	1474	1469	1406	1647
A	1337	1462	1478	1474	1413	1669
A	1461	1499	1551	1543	1452	1672
A	3442	3255	3307	3302	3047	3183
A	3453	3264	3315	3311	3056	3217
A	3454	3318	3319	3324	3112	3233
A	3460	3338	3330	3332	3144	3245
A	3468	3351	3334	3333	3161	3253
A	3487	3365	3343	3351	3163	3315
A	3556	3365	3379	3379	3163	3337
A	3557	3390	3379	3379	3210	3338

^aUnitats : cm⁻¹

TAULA IV.40

Freqüències del radical C_2H_5 .

Simetria	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	3-21G
A	97	17	99	85	26	131
A	376	771	727	515	701	438
A	721	869	846	848	853	894
A	823	1029	1004	982	970	1046
A	1029	1160	1179	1176	1153	1110
A	1223	1281	1270	1277	1303	1319
A	1285	1425	1430	1434	1368	1574
A	1288	1430	1455	1452	1375	1596
A	1306	1448	1466	1460	1394	1660
A	1466	1506	1549	1543	1470	1664
A	3383	3243	3280	3276	3018	3152
A	3454	3262	3322	3315	1049	3220
A	3458	3333	3326	3326	3136	3253
A	3538	3435	3368	3389	3223	3293
A	3570	3444	3406	3425	3240	3397

^aUnitats : cm^{-1}

tudiades, s'acompleix de manera aproximada que, quant més alta és la barrera calculada per un mètode, més gran és el mòdul de la freqüència imaginària.

Un altre aspecte a destacar, referent a l'estat de transició, és el valor molt petit de les dues primeres freqüències de vibració, les quals corresponen en realitat més a rotacions internes que a veritables modes normals de vibració. La més petita és la deguda a la rotació del grup metil del radical atacant respecte a la resta de la supermolècula l'altra és la que prové de la rotació interna dels dos grups metil de l'età, l'un vers l'altre. Per a l'età i el radical etil, la freqüència més petita també correspon a la rotació del grup metil respecte a l'altre metil, en el primer cas, i respecte al grup metilè en el segon.

Pel que fa a les altres freqüències, les discrepàncies entre els valors donats pels diferents mètodes entren dins del que és considerat com a habitual.

Les energies vibracionals en el punt zero (ZPE) tant de reactius i productes com de l'estat de transició, calculades amb els diferents mètodes emprats, així com els seus increments de reacció (ΔZPE) i d'activació (ΔZPE^\ddagger) es mostren en la Taula IV.41. Per a l'età, el valor més petit de l'energia vibracional en el punt zero correspon al mètode AM1, mentre que el més gran s'obté amb la base 3-21G, tenint l'MNDO, les seves parametritzacions i el MINDO/3 valors intermitjos. El mateix passa amb el metà, radical etil i estat de transició. Si bé la diferència entre els valors donats per l'AM1 i la base 3-21G és de 5

TAULA IV.41

Energies^a de vibració en el punt zero.

	ZPE(CH ₃)	ZPE(C ₂ H ₆)	ZPE(CH ₄)	ZPE(C ₂ H ₅)	ΔZPE	ZPE(ET)	ΔZPE [‡]
MINDO/3	20.18	48.33	29.49	38.63	-0.39	67.66	-0.85
MNDO	20.07	48.73	29.32	39.53	0.05	68.13	-0.67
MNDO/P1	20.17	49.30	29.75	39.64	-0.08	68.48	-0.99
MNDO/P2	19.93	49.26	29.71	39.31	-0.17	68.48	-0.71
AM1	18.91	46.62	27.87	37.57	-0.09	64.73	-0.80
3-21G	19.47	50.23	30.12	39.66	0.08	69.67	-0.03

^a Unitats : kcal mol⁻¹

kcal/mol a l'estat de transició, degut a la cancel·lació d'errors la diferència en el valor de ΔZPE no és en cap cas superior a 0.5 kcal/mol i en el de ΔZPE^\ddagger no és mai més gran d'1.1 kcal/mol.

Si es comparen els resultats de les parametritzacions P1 i P2 amb els de l'MNDO, es pot veure que per a les molècules o estat de transició individuals la diferència és sempre més petita que 0.6 kcal/mol i per a ΔZPE i ΔZPE^\ddagger no sobrepassa mai les 0.35 kcal/mol.

IV.3.3.- Magnituds termodinàmiques i cinètiques.

En la Taula IV.42 es donen els valors de les entalpies de formació de reactius i productes, així com de l'estat de transició calculades amb els diferents mètodes semiempírics. Els resultats del C_2H_6 que més s'allunyen del valor experimental són els corresponents als mètodes MNDO/P1 i MNDO/P2 mentre que per al C_2H_5 el valor més proper a l'experimental, el del MINDO/3, és 7.6 kcal/mol més baix que aquest, donant tots els altres mètodes valors més allunyats. Malgrat això, les diferències d'entalpia de reacció calculades amb tots els mètodes, excepte amb el MINDO/3, són molt properes al valor experimental de -5.7 kcal/mol, degut senzillament a qüestions de cancel·lació d'errors. Es pot veure que l'MNDO/P1 i l'MNDO/P2 donen una estabilització excessiva del C_2H_6 i del C_2H_5 . Atès que respecte a les dues reaccions d'abs-

TAULA IV.42

Entalpies^a.

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	EXP.
$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{CH}_3)$	40.97	24.62	34.33	33.51	29.25	34.4 ¹⁸
$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_6)$	-19.36	-19.72	-36.92	-34.43	-17.41	-20.6 ³
$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{CH}_4)$	-6.28	-11.95	-17.85	-17.14	-8.78	-17.9 ³
$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_5)$	18.38	10.55	8.32	9.11	15.49	-26.0 ³
ΔH°_{298}	-9.01	-6.30	-6.94	-7.11	-5.83	-5.7
$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{ET})$	27.40	32.13	11.43	15.14	24.52	-
$\Delta H^\circ_{298}^\ddagger$	6.29	27.23	14.02	16.06	11.98	-
$\Delta H^\circ_{500}^\ddagger$	6.43	27.39	14.24	16.22	12.21	-

^a Unitats : kcal mol⁻¹

tracció estudiades anteriorment, l'única diferència és l'existència de l'enllaç C-C, podem concloure que és aquest enllaç el que en veritat ha estat estabilitzat, més del que podia esperar-se. Com que aquest enllaç no intervé directament en la reacció, s'explica així que l'entalpia de reacció doni un resultat força acurat. Pel mateix motiu, és d'esperar que aquesta estabilització en excés de l'enllaç C-C no influenciï apreciablement en l'entalpia d'activació.

Pel que fa a aquesta entalpia d'activació, de nou és el MINDO/3 el que dóna el valor més baix, seguit dels AM1, MNDO/P1, MNDO/P2 i MNDO en ordre creixent, exactament al que passa en la reacció del radical metil amb el CH_4 . El MINDO/3, sembla doncs que tingui una tendència a estabilitzar massa l'estat de transició al contrari del que passa amb l'MNDO que té tendència a sobreestimar la seva entalpia de formació.

Per a tots els mètodes semiempírics, excepte per al MINDO/3, s'acompleix a més que la diferència entre l'entalpia d'activació de la reacció que ens ocupa i la de la reacció amb el CH_4 és d'1.3-1.5 kcal/mol, diferència que també es troba en el càlcul UHF/3-21G, els resultats del qual es donen en la Taula IV.43.

En aquest càlcul "ab initio", es troba que la diferència entre ΔV i ΔH^\ddagger_{298} és molt petita, degut a la gairebé nul·la contribució de l'energia vibracional del punt zero i de la correcció tèrmica a la diferència d'energia interna. La diferència entre ΔV^\ddagger i ΔH^\ddagger_{500} es deu, pel mateix motiu, gairebé completament al terme RT que converteix ΔU^\ddagger_{500} en ΔH^\ddagger_{500} .

TAULA IV.43

Magnituds energètiques^a. Càlculs "ab initio".

	3-21G
ΔV	-2.49
ΔZPE	0.08
ΔU°_0	-2.41
ΔU°_{298}	-2.26
ΔH°_{298}	-2.26
ΔV^{\ddagger}	25.71
ΔZPE^{\ddagger}	-0.03
$\Delta U^{\circ \ddagger}_0$	25.68
$\Delta U^{\circ \ddagger}_{500}$	25.68
$\Delta H^{\circ \ddagger}_{500}$	24.69

^aUnitats : kcal mol⁻¹

Pel que fa a l'entropia, a la Taula IV.44 es mostren els valors calculats amb els diferents mètodes i també els experimentals. Per al C_2H_6 tots els mètodes donen un resultat molt proper a l'experimental, mentre que per al C_2H_5 la dispersió dels resultats és més gran, donant però en tots els casos un valor massa elevat, la qual cosa es deu al valor de la freqüència de vibració més petita que fa que al considerar-la com a tal i no com a una rotació interna doni una contribució excessiva a l'entropia vibracional. Això està més accentuat en el cas de l'MNDO i de l'AM1 que donen, per a aquesta freqüència, un valor molt més petit que el que donen els altres mètodes. Per als MNDO/3, MNDO/P1 i MNDO/P2, el valor de ΔS°_{298} és força ajustat al valor experimental si bé, degut a la cancel·lació d'errors que hi ha, afavorida pel valor massa alt de l'entropia del radical metil que donen aquests mètodes com a conseqüència de la seva descripció d'aquest radical en termes de la simetria C_{3v} en comptes de la D_{3h} , tal i com ja s'ha indicat a l'estudiar la reacció amb l' H_2 .

Pel que fa a l'entropia d'activació, també aquí són vàlids els mateixos arguments que es donen a l'estudiar la reacció amb el CH_4 per tal d'explicar la discrepància dels valors calculats amb l'MNDO i l'AM1 respecte dels altres i, en conseqüència, no es repeteixen. Tan sols assenyalarem que les cinc freqüències més baixes, calculades amb l'AM1, tenen totes elles valors més petits que els corresponents a l'MNDO/P1, la qual cosa fa que hi hagi un efecte acumulatiu a l'hora d'avaluar les diferències de l'entropia de l'estat de transició segons els dos mètodes.

TAULA IV.44

Entropies^a

	MINDO/3	MNDO	MNDO/P1	MNDO/P2	AM1	3-21G	EXP. ³
$S^{\circ}_{298}(\text{CH}_3)$	47.57	46.06	47.50	47.58	46.17	46.71	46.1
$S^{\circ}_{298}(\text{C}_2\text{H}_6)$	55.48	55.22	55.23	55.22	55.06	54.19	54.9
$S^{\circ}_{298}(\text{CH}_4)$	44.59	44.53	44.80	44.59	44.59	44.38	44.5
$S^{\circ}_{298}(\text{C}_2\text{H}_5)$	62.01	64.44	61.03	61.68	63.63	60.94	59.8
ΔS°_{298}	3.55	7.69	2.90	3.47	6.99	4.42	3.3
$S^{\circ}_{500}(\text{CH}_3)$	52.63	50.97	52.27	52.50	51.17	51.90	-
$S^{\circ}_{500}(\text{C}_2\text{H}_6)$	63.69	62.79	62.75	62.74	62.73	61.36	-
$S^{\circ}_{500}(\text{E.T.})$	91.25	91.06	90.00	89.78	93.73	88.08	-
ΔS°_{500}	-25.07	-22.70	-25.02	-25.46	-20.17	-25.18	-
$\Delta S^{\circ}_{c,500}$	-13.69	-15.32	-17.64	-18.08	-12.79	-17.80	-

^a Unitats: $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ (u.e.)

Finalment, en la Taula IV.45 es troben els valors calculats i experimentals del logaritme decimal del factor preexponencial d'Arrhenius i l'energia d'activació (en kcal/mol). Com ja es veia per a l'entalpia d'activació, excepte amb el MINDO/3, la diferència entre el valor de l'energia d'activació amb efecte túnel corresponent a la reacció que ens ocupa i la de la reacció del radical metil amb el CH_4 , cau amb tots els mètodes dins de l'interval 1.3-1.5 kcal/mol, essent la d'aquesta reacció més petita. Per tant, tots els arguments exposats al respecte en l'apartat IV.2.3 per a la reacció $\text{CH}_3 + \text{CH}_4$ segueixen essent vàlids aquí. Afegirem però, que si bé l'energia d'activació experimental d'aquesta reacció és també més petita que la del CH_3 amb CH_4 , la seva diferència no és de l'ordre d'1.4 kcal/mol, sinó de 2.4 kcal/mol, la qual cosa fa que els valors calculats de l'energia d'activació d'aquesta reacció estiguin, més allunyats del valor experimental.

IV.3.4.-Efectes cinètics isotòpics.

En la reacció que ens ocupa s'ha utilitzat com a referència a l'estudiar els efectes cinètics isotòpics, el treball de Dewar i col.⁸, en què els autors utilitzen el mètode MNDO. Les dades experimentals amb les que es comparen els nostres resultats són d'altres treballs citats en aquest article.

TAULA IV.45

Energia d'activació^a i factor preexponencial^b a T = 500 K.

	log A	E _a	χ	log A [*]	E _a [*]
MINDO/3	10.02	8.42	1.29	9.94	7.93
MNDO	10.54	29.38	3.59	10.47	27.94
MNDO/P1	10.03	16.23	2.33	9.90	15.09
MNDO/P2	9.94	18.21	2.55	9.81	17.00
AM1	11.09	14.20	2.35	10.96	13.06
3-21G	10.00	26.68	3.11	9.90	25.33
EXP. ³	-	-	-	8.75	11.60

^a E_a en kcal mol⁻¹. ^b A en l mol⁻¹ s⁻¹.

En la Taula IV.46 s'indiquen els valors de la relació de les constants de velocitat per a $\text{CD}_3 + \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{D}_6$ a dues temperatures corresponents als càlculs MNDO, MNDO/P1 i 3-21G. També s'hi troba el desglossament en nombres de simetria i termes traslacional-rotacional, vibracional i d'efecte túnel.

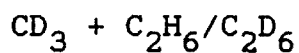
El terme traslacional-rotacional, igual al que passa en les altres dues reaccions, contribueix a un efecte normal, mentre que el terme vibracional, en aquest cas, també contribueix en el mateix sentit. L'efecte túnel va també, com en les altres dues reaccions, en la mateixa direcció. El resultat global és una relació k_1^*/k_2^* alta.

En aquesta reacció, tampoc s'observen diferències significatives en els valors dels diferents termes pel que fa als mètodes de càlcul emprats i si es comparen els valors calculats de k_1^*/k_2^* amb els experimentals la concordància és força bona. El més destacable és la importància de l'efecte túnel a l'hora d'intentar reproduir els valors experimentals, com es pot veure a partir de la comparació directa de les columnes corresponents a k_1/k_2 i k_1^*/k_2^* .

En quant a la descripció dels efectes cinètics isotòpics també aquí el balanç és favorable als mètodes semiempírics enfront dels càlculs "ab initio", ja que els resultats són comparables i el cost és molt més baix.

TAULA IV.46

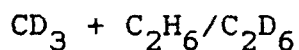
Efectes cinètics isotòpics.



T = 563 K

RNS = 1.0

Metode	(ν_1^*/ν_2^*) (VP)	(EXC) . (ZPE)	k_1/k_2	α_1/α_2	k_1^*/k_2^*
MNDO	1.622	1.812	2.939	1.433	4.212
MNDO/P1	1.660	1.922	3.191	1.313	4.190
3-21G	1.673	1.750	2.928	1.395	4.085
EXP.	-	-	-	-	3.86



T = 760 K

RNS = 1.0

MNDO	1.622	1.384	2.245	1.312	2.945
MNDO/P1	1.660	1.435	2.382	1.205	2.870
3-21G	1.673	1.340	2.242	1.276	2.860
EXP.	-	-	-	-	2.79

IV.4.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- E. Gorin, W. Kauzmann, J. Walter, M. Eyring, J. Chem. Phys., 7, 633(1939).
- 2.- J.C. Polanyi, J. Chem. Phys., 23,1505(1955).
- 3.- J.A. Kerr, M.J. Parsonage, "Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Hydrogen Transfer Reactions of Methyl Radical", Butterworth, London, 1976.
- 4.- M.S. Gordon, R. Gano, J.A. Boatz, J. Am. Chem. Soc., 105,5771(1983).
- 5.- M. Sana, G. Leroy, J.L. Villaveces, Theoret. Chim. Acta, 65,109(1984); G. Leroy, M. Sana, A. Tinant, Can. J. Chem., 63,1447(1985).
- 6.- G. Schatz, A.F. Wagner, T.H. Dunning Jr., J. Phys. Chem. 88,221(1984).
- 7.- J.A. Pople, H.B. Schlegel, E. Krishnan, D.J. De Frees, J.S. Benkley, M.J. Frisch, R.A. Whiteside, R.F. Mont, W.J. Hehre, Int. J. Quantum Chem. Symp., 15,269(1981).
- 8.- S.B. Brown, M.J.S. Dewar, G.P. Ford, D.J. Nelson, H.S. Rzepa, J. Am. Chem. Soc, 100, 7832, (1978).
- 9.- M.J.S. Dewar, M.L. Mckee, J. Am. Chem. Soc., 99,5231(1977).
- 10.- M.J.S. Dewar, H.S. Rzepa, J. Am. Chem. Soc., 100,58(1978).
- 11.- E.P. Wigner, Z. Phys. Chem.,B19,203(1933).
- 12.- E. Canadell, S. Olivella, J.M. Poblet, J. Phys. Chem, 88.

- 3545(1984).
- 13.- R.D. Gilliom, J. Comput. Chem., 5,237(1984).
 - 14.- T.A. Wildman, Chem. Phys. Lett., 126,325(1986).
 - 15.- M.T. Rayez-Meaume, J.J. Dannenberg, J.L. Whitten, J. Am. Chem. Soc., 100,747(1978).
 - 16.- B.S. Lee, I. Lee, C.H. Song, J.Y. Choi, J. Comput. Chem., 6,486(1985).
 - 17.- G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules". Van Nostrand, New York, N.Y., 1966.
 - 18.- J.C. Traeger, R.G. McLoughlin, J. Am. Chem. Soc., 103,3647(1981).