



1. Identificación del proyecto:

1.1. Código del proyecto: 7833
1.2. Nombre del proyecto: MECANISMOS DE REACCIONES DE IONES NITRENIO Y RADICALES CARBENO, UN ESTUDIO TEÓRICO
1.3. Nombre del investigador principal: José Guillermo López Sotelo ✓
1.4. Nombre de los coinvestigadores:
1.5. Fecha de presentación del informe: Enero 14 2013
Fecha de inicio: 2010-09-13
Fecha de terminación: 2012-12-31

1. Resumen:

Los iones nitrenio $[X-N-Y]^+$, y sus análogos isoelectrónicos los radicales carbeno $[X-C-Y]$, son especies intermedias, deficientes en electrones y altamente reactivas. Estas especies pueden comportarse como nucleófilos o como electrófilos dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes unidos al átomo central y del ambiente químico. Los estudios realizados hasta la fecha sugieren la existencia de cuatro mecanismos competitivos para las reacciones en fase gaseosa de carbenos y nitrenios con agua y alcoholes. Métodos estadísticos basados en la teoría del estado de transición indican que el mecanismo que involucra un paso trimolecular presenta una mayor constante de velocidad. Esto evidencia una aparente dificultad ya que las reacciones elementales trimoleculares suelen ser muy poco probables en fase gaseosa.

Con el fin de investigar la relevancia de este paso trimolecular y de lograr una mejor comprensión de los detalles mecanísticos de este tipo de reacciones, utilizamos las herramientas de análisis dadas por la teoría cuántica de Bader de átomos en moléculas y los conceptos de flujo electrónico de reacción, fuerza de reacción y cantidades derivadas a lo largo del camino de reacción. Estas herramientas permiten analizar cambios estructurales, rompimiento y formación de enlaces y elucidar diferentes aspectos de las transformaciones químicas involucradas en los mecanismos de interés.

Específicamente se realizaron cálculos de estructura electrónica de la coordenada intrínseca de reacción, al nivel B3LYP/6-311G(d, p), de las reacciones $HCCl + nH_2O \rightarrow H_2CClOH + (n-1) H_2O$ ($n = 1, 2$) y de las siguientes cantidades: energía, fuerza de reacción, constante de fuerza de reacción, flujo electrónico de reacción, índices de enlace de Wiberg y sus derivadas, densidades electrónicas en los puntos críticos de enlace y los Laplacianos correspondientes, y por último cocientes entre las densidades de energía potencial y de energía cinética.

Se observó que los estados de transición involucrados en los mecanismos son muy cercanos a las formas activadas de los reactivos. La diferencia de cuatro órdenes de magnitud en las constantes de reacción reportadas en la literatura para los casos $n = 1$ y 2 se explicó a través de la observación de una región del estado de transición más grande para el caso $n = 1$, un trabajo mecánico más pequeño para vencer los cambios estructurales requeridos para alcanzar el estado de transición para el caso $n = 2$ y cambios estructurales menos abruptos para el caso $n = 2$. Por último, desde la perspectiva de cambios primitivos en la formación y rompimiento de enlaces, se concluyó que ambas reacciones son procesos concertados y altamente no sincrónicos.

El objetivo general de esta investigación era lograr una mejor comprensión de los mecanismos que gobiernan a las reacciones de iones nitrenio y de radicales carbenos con agua y contó con la colaboración del grupo de investigación Química-Física Teórica del profesor Albeiro Restrepo de la Universidad de Antioquia.

2. Informe de resultados:

Los resultados permitieron lograr una mejor comprensión de los mecanismos que gobiernan a las reacciones entre radicales carbenos sustituidos y moléculas de agua y obtener evidencia de la relevancia del paso trimolecular cuando dos moléculas de agua están involucradas (caso $n = 2$).

Los resultados relevantes fueron:

Observación de que los estados de transición involucrados en los mecanismos son muy cercanos a las formas activadas de los reactivos.

La diferencia de cuatro órdenes de magnitud en las constantes de reacción reportadas en la literatura para los casos $n = 1$ y 2 (siendo el caso $n = 2$ el que involucra un paso trimolecular) se explicó a través de la observación de una región del estado de transición más grande para el caso $n = 1$, un trabajo mecánico más pequeño para vencer los cambios estructurales requeridos para alcanzar el estado de transición para el caso $n = 2$ y cambios estructurales menos abruptos para el caso $n = 2$.

Desde la perspectiva de cambios primitivos en la formación y rompimiento de enlaces, se concluyó que ambas reacciones son procesos concertados y altamente no sincrónicos.

Productos:

Tipo de producto:	Artículo A1 OK
Nombre General:	Sometido a la revista Journal of Physical Chemistry A catalogada como A1 en la base Publindex de Colciencias
Nombre Particular:	A detailed look at the reaction mechanisms of substituted carbenes with water
Ciudad y fechas:	Manuscrito sometido el 18 de noviembre de 2012. La versión final del manuscrito con las correcciones sugeridas por los evaluadores se sometió el 27 de diciembre de 2012.
Participantes:	Sara Gómez, Doris Guerra, José G. López, Alejandro Toro-Labbé, Albeiro Restrepo.
Sitio de información.:	
Formas organizativas:	Grupo de Química Teórica y Computacional de la Universidad del Valle.

Tipo de producto:	Ponencia en formato póster en evento científico nacional.
Nombre General:	I Escuela Colombiana de Teoría y Computación en las Ciencias Moleculares y IV Encuentro Nacional de Químicos Teóricos y Computacionales.
Nombre Particular:	Estudios de dinámica directa de las reacciones de intermediarios altamente reactivos: reactividad de radicales carbeno e iones nitrenio.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, Universidad del Valle, 28 de abril a 1 de mayo de 2012.
Participantes:	Sara Gómez, Doris Guerra, José G. López, Albeiro Restrepo.
Sitio de información.:	http://www.yoque.ch/mp2/wiki/lib/exe/fetch.php?media=carteles_def.pdf
Formas organizativas:	Grupo de Química Teórica y Computacional de la Universidad del Valle.



Tipo de producto:	Ponencia en formato póster en evento científico internacional. <i>OK</i>
Nombre General:	XXXVII Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina.
Nombre Particular:	Estudios de Reacciones de Intermedios Altamente Reactivos: Reactividad de Radicales Carbeno e Iones Nitrenio.
Ciudad y fechas:	Riviera Maya, Mexico. 4-9 de Diciembre del 2011
Participantes:	Sara Gómez, Doris Guerra, Albeiro Restrepo, José G. López,
Sitio de información.:	http://mty.cimav.edu.mx/quitel2011/memorias/posters.pdf <i>OK página</i>
Formas organizativas:	Grupo de Química Teórica y Computacional de la Universidad del Valle.

Tipo de producto:	Ponencia en formato póster en evento científico internacional
Nombre General:	Workshop on Electronic Properties of Complex Systems. PASI (Panamerican Advanced Studies Institute).
Nombre Particular:	A theoretical study of gas-phase carbene radical reactions with water.
Ciudad y fechas:	Cartagena de Indias 6-17 de junio de 2011.
Participantes:	Sara Gómez, Matthew Siebert, Doris Guerra, William L. Hase, José G. López, Albeiro Restrepo.
Sitio de información.:	http://www.cursopasi.unal.edu.co/attendees.html
Formas organizativas:	Grupo de Química Teórica y Computacional de la Universidad del Valle.

3. Equipos:

El desarrollo de este proyecto no requirió la compra de equipos adicionales a los que el grupo de Química Teórica y Computacional tiene.

4. Impactos:

Impacto esperado	Plazo	Indicador verificable	Supuestos*
Ciencia básica	corto	Un artículo sometido en revista internacional A1	Lograr una mejor comprensión de los mecanismos que gobiernan a las reacciones de iones nitrénio y de radicales carbenos con agua
Competitividad	corto	Artículo sometido en revista internacional A1 y presentación de resultados en tres eventos internacionales y uno nacional	El sometimiento y la publicación esperada de un artículo en una revista de alto impacto y la presentación de resultados en eventos especializados durante los años que duró el proyecto ayuda en la visibilidad de la universidad a nivel nacional e internacional
Productividad	corto	Un artículo sometido a revista internacional A1	La publicación esperada de un artículo en revista A1 según el índice de Colciencias ayudará a mejorar los indicadores de productividad de la Universidad del Valle
Educación	corto	Formación de estudiantes	Enseñanza en las aulas de clase de pregrado y postgrado de temas científicos actualizados

Impacto ambiental del proyecto:

Debido a su carácter puramente teórico y computacional este proyecto no presentó ningún impacto ambiental.

Por favor presente su informe por escrito y en formato digital.