

# REACTIVIDAD DE COMPUESTOS AROMÁTICOS EN COMBUSTIÓN CON OXÍGENO ATÓMICO

Juan F. Orrego<sup>1</sup>, Thanh Truong<sup>2</sup> & Fanor Mondragón<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Universidad de Antioquia

<sup>2</sup>Henry Eyring Center for Theoretical Chemistry, University of Utah  
jforrego@hotmail.com

*Recibido para evaluación: 11 de Septiembre de 2007*

*Aceptación: 6 de Noviembre de 2007*

*Entrega de versión final: 20 de Noviembre de 2007*

## Resumen

Este trabajo presenta un análisis sistemático de la reacción de una serie de hidrocarburos aromáticos (benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno y naftaceno) con un átomo de oxígeno en su estado basal triplete y posterior migración de un átomo de hidrógeno para dar lugar a un grupo funcional -OH. Los cálculos de estructura electrónica se realizaron con el funcional híbrido B3LYP y el conjunto base 6-311G(d) usando el paquete comercial Gaussian\_03. Se evaluaron en total 34 reacciones: 17 reacciones de adición de O(<sup>3</sup>P) al hidrocarburo aromático y 17 de migración. Los parámetros energéticos de cada reacción se usaron para obtener las constantes de velocidad y parámetros cinéticos usando la Teoría del Estado de Transición (TST), donde se les realizó la corrección por efecto túnel a las reacciones de adición. Además se evaluó la variación de la energía libre de reacción ( $DG_{rxn}$ ) con la temperatura a cada una de las reacciones estudiadas.

*Palabras Clave:* Reacciones de combustión, hidrocarburos aromáticos policíclicos, oxígeno atómico, migración de hidrógeno.

## Abstract

A systematic analysis of the reaction of a series of aromatic hydrocarbons (benzene, naphthalene, anthracene, phenanthrene, pyrene and naphthalene) with atomic oxygen O(<sup>3</sup>P) and the following hydrogen migration is presented. Electronic structure calculations were carried out using the B3LYP density functional theory method with 6-311G(d) bases set using the commercial package, Gaussian\_03. A total of 34 reactions were evaluated: seventeen O(<sup>3</sup>P) additions to aromatic hydrocarbons, and seventeen hydrogen migrations. We used the B3LYP/6-311G(d) information to calculate thermal rate constants and kinetic parameters for each reaction using Transition State Theory (TST) with one-dimensional Eckart tunneling correction only for addition reactions. We also evaluated the variation of the reaction free energy ( $DG_{rxn}$ ) with the temperature.

*Keywords:* Combustion reaction, polycyclic aromatic hydrocarbons, atomic oxygen, hydrogen migration.

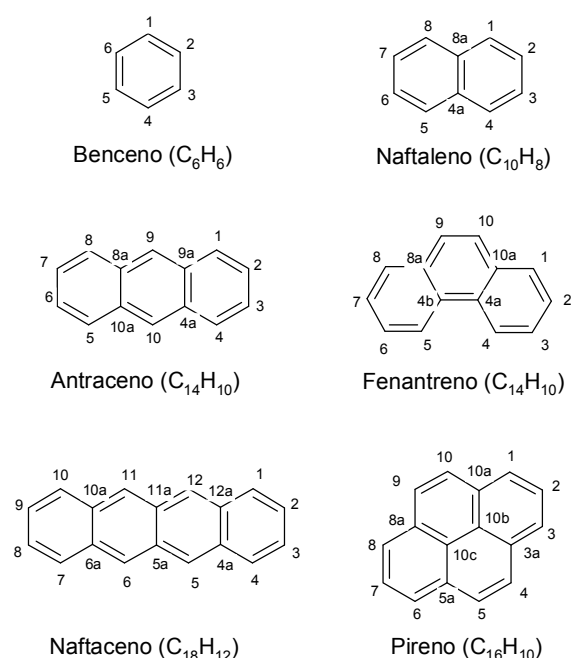
## 1. INTRODUCCIÓN

Las reacciones del oxígeno atómico en su estado basal triplete con hidrocarburos alifáticos y aromáticos tienen un interés considerable puesto que estas reacciones están involucradas en procesos de combustión, química atmosférica y contaminación fotoquímica. Es bien sabido que en el proceso de combustión, la pirólisis de compuestos aromáticos tiene alta tendencia a la producción de hollín e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH de sus siglas en inglés). Por lo tanto el estudio de los mecanismos de combustión de hidrocarburos aromáticos se hace necesario para su entendimiento y control de dichos procesos. Ha habido gran número de reportes de estudios cinéticos de reacciones con alcanos y alquenos con oxígeno atómico, contrario al número de trabajos publicados con hidrocarburos aromáticos, los cuales se limitan al benceno como estructura modelo.<sup>1-4</sup> La reacción del benceno con O(<sup>3</sup>P) se ha estudiado por varias técnicas experimentales.<sup>1,3,5-8</sup> Algunos estudios realizados a temperaturas menores a 1000 K coinciden en afirmar que el paso inicial de reacción entre C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + O(<sup>3</sup>P) consiste en la adición del átomo de oxígeno al anillo, dando lugar a la formación de un birradical triplete de larga vida (aducto) como lo muestra la ecuación (1).



Experimentalmente se ha observado la formación de •OH en estudios realizados a altas energías de colisión, lo que simula experimentos a temperaturas lo suficientemente altas para sobreponerse a la endotermicidad de la reacción de abstracción de hidrógeno por el O(<sup>3</sup>P) (32\_kJ/mol), ecuación (2). Adicionalmente, se han publicado algunos estudios teóricos que apoyan estos resultados experimentales<sup>2,4,9,10</sup> y proponen otros caminos de reacción que explican la formación y descomposición de intermedios tales como los radicales fenoxi, fenil y ciclopentadienil entre otros, los cuales han sido identificados en la combustión del benceno. El radical •OH, detectado en los sistemas de combustión es más reactivo<sup>4,11</sup> que el O(<sup>3</sup>P), •H y •HO<sub>2</sub>, y por lo tanto muchos de los reportes de la interacción de PAH's con especies radicalarias han centrado su atención en este radical. Dado que uno de los objetivos de la ciencia computacional es predecir observables donde los

experimentos no han sido aun realizados o existen dificultades para llevarlos a cabo, en este estudio se pretende usar métodos computacionales para estudiar el mecanismo inicial de reacción de algunos hidrocarburos aromáticos, además del benceno, con oxígeno atómico O(<sup>3</sup>P). Específicamente nos enfocaremos en la ruta de adición del O(<sup>3</sup>P) y la migración de un átomo de hidrógeno para formar el grupo funcional -OH, como primera etapa de la reacción. Los hidrocarburos aromáticos empleados en este estudio se reportan en la Figura 1 con su correspondiente nomenclatura IUPAC.



**Figura 1.** Lista de hidrocarburos aromáticos policíclicos empleados.

## 2. METODOLOGÍA

**Método computacional:** Todos los cálculos de las optimizaciones de la geometría y frecuencias de vibración fueron realizadas con Gaussian\_03.<sup>12</sup> La optimización de las geometrías se realizó con el funcional híbrido B3LYP (Funcional de intercambio no-local de 3 parámetros de Becke, con la función de correlación no-local de Lee, Yang y Parr) de la teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT),<sup>13,14</sup> y el conjunto base 6-311G(d). Se ha demostrado en la literatura que los métodos DFT proporcionan energías exactas de hidrocarburos aromáticos y sus radicales,<sup>15,16</sup>

y además la contaminación de spin no es un problema significativo como ocurre con el nivel de teoría Hartree-Fock. Aunque en general el funcional B3LYP tiene un buen desempeño en cuanto al cálculo de energías de reacción, geometrías y frecuencias de vibración, se conoce que B3LYP subestima las energías de activación. El tamaño de las especies moleculares consideradas en este estudio nos impide obtener energías de transición más confiables con métodos más correlacionados. Se calcularon las frecuencias de vibración para cada punto estacionario con el objetivo de confirmar si cada estructura corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial o un punto silla.

**Cálculos cinéticos:** Las energías y frecuencias de vibración de los reactivos y estados de transición se usaron para calcular las constantes de velocidad de cada una de las reacciones estudiadas utilizando la teoría del estado de transición (TST) de acuerdo a la Ecuación (3) usando el programa VKLab “Virtual Kinetic Laboratory”,<sup>17</sup> con la corrección por el efecto túnel de Eckart,  $G(T)$ , solo para el caso de las reacciones de adición, puesto que en esta reacción se observó un efecto muy marcado a bajas temperaturas.

$$k(T) = \Gamma(T) \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}^\ddagger(T)}{Q_A(T) Q_B(T)} e^{-E_0/RT} \quad (3)$$

Donde  $Q$  son las funciones de partición totales para el estado de transición, y los reactivos A y B respectivamente,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $h$  la constante de Planck. La dependencia de la temperatura de estas reacciones se evaluó, calculando las constantes de velocidad en el rango de 300-3000 K y luego se ajustó a la expresión de Arrhenius para determinar la energía de activación  $E_a$  y el factor preexponencial  $A$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reactividad global de cada una de las moléculas mostradas en la Figura 1, se determinó utilizando el concepto de dureza ( $\eta$ ), basados en el formalismo teórico de la DFT, ver Tabla 1.

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \approx \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_H}{2} \quad (4)$$

Donde  $m$  es potencial químico,  $N$  número total de electrones,  $\varepsilon_H$  y  $\varepsilon_L$  la energía del HOMO y LUMO respectivamente. La dureza  $h$  es una propiedad global del sistema y mide la resistencia impuesta por este al cambio en su distribución electrónica.

Tabla 1. Valores de dureza.

PAH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Antra.	Fenan.	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>
$\eta$ (eV)	3.36	2.40	1.80	2.35	1.39	1.92

Según los resultados de  $h$ , el orden de reactividad de mayor a menor es: C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> > Antra. > C<sub>16</sub>H<sub>10</sub> > Fenan. > C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, donde se confirma la gran estabilidad del benceno y la gran reactividad que tienen las estructuras lineales del tipo aceno como el antraceno y el naftaceno.<sup>18,19</sup> Esta secuencia en reactividad es confirmada por el tipo de estructuras que se encuentran en el carbón en el cual predomina el fenantreno sobre el antraceno.

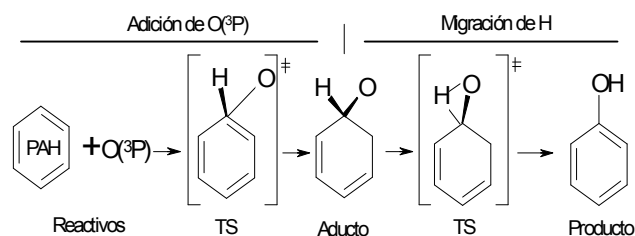


Figura 2. Esquema general de reacción

Las 34 reacciones estudiadas en este trabajo se muestran en las Tablas 2 y 3, para la adición del O(<sup>3</sup>P) al PAH y la migración de hidrógeno respectivamente. En la Figura 2 se muestra el esquema de reacción general para la adición del O(<sup>3</sup>P) al benceno y posterior migración de hidrógeno. Nuestros cálculos con B3LYP/6-311G(d) muestran que los aductos tienen un estado basal triplete y los productos singlete. Sin embargo, todas las energías están reportadas sobre la superficie de energía potencial triplete y no se calculó la velocidad de conversión de estas especies de estado triplete a singlete, puesto que se ha sugerido que en los sistemas de combustión el tiempo de vida media de estos intermedios es muy corto a las temperaturas de operación de dichos sistemas.<sup>2</sup>

**Tabla 2.** Reacciones de adición del oxígeno atómico O(<sup>3</sup>P) a los hidrocarburos aromáticos, valores de energía respecto a los reactivos corregidos con ZPE y parámetros cinéticos.

Reacción: Adición de O( <sup>3</sup> P)		$\Delta(E^0)_{inter}$	$\Delta(E^0)^\ddagger$	$\Delta(E^0)_{rxn}$	A <sup>a</sup>	n <sup>a</sup>	Ea/R <sup>a</sup>	Ea <sup>a</sup>	A <sup>b</sup>	Ea <sup>b</sup>
		(kcal/mol)			(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		(kcal/mol)		(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	(kcal/mol)
					$k(T)=A*(T^n)*EXP[-Ea/RT]$				$k(T)=A*EXP[-Ea/RT]$	
R1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + O( <sup>3</sup> P) ? C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	-0.45	2.44	-13.36	3.714E-16	1.61	949.21	1.89	4.248E-11	4.74 (4.9) <sup>c</sup>
R2	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> + O( <sup>3</sup> P) ? 1*C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	-3.40	-2.59	-23.36	9.550E-16	1.57	-116.03	-0.23	8.285E-11	2.57
R3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> + O( <sup>3</sup> P) ? 2*C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	-3.14	-1.30	-18.22	9.570E-16	1.59	-111.00	-0.22	9.304E-11	2.61
R4	Antra + O( <sup>3</sup> P) ? 1*Antra-O	-4.03	-2.94	-27.43	8.306E-16	1.53	-168.93	-0.34	5.230E-11	2.40
R5	Antra + O( <sup>3</sup> P) ? 2*Antra-O	-3.99	-2.99	-22.54	1.629E-15	1.57	-93.59	-0.19	1.350E-10	2.61
R6	Antra + O( <sup>3</sup> P) ? 9*Antra-O	-----	-----	-34.26	-----	-----	-----	-----	-----	-----
R7	Fenan + O( <sup>3</sup> P) ? 1*Fenan-O	-3.23	-1.89	-21.42	1.179E-15	1.56	-114.97	-0.23	9.156E-11	2.55
R8	Fenan + O( <sup>3</sup> P) ? 2*Fenan-O	-3.26	-0.61	-16.85	3.183E-16	1.57	-133.88	-0.27	2.777E-11	2.54
R9	Fenan + O( <sup>3</sup> P) ? 3*Fenan-O	-3.07	-1.15	-12.73	1.013E-15	1.57	-136.14	-0.27	8.293E-11	2.52
R10	Fenan + O( <sup>3</sup> P) ? 4*Fenan-O	-3.30	-2.15	-20.80	1.258E-15	1.54	-125.50	-0.25	8.032E-11	2.49
R11	Fenan + O( <sup>3</sup> P) ? 10*Fenan-O	-3.84	-3.04	-22.81	1.778E-15	1.54	-98.39	-0.20	1.154E-10	2.55
R12	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> + O( <sup>3</sup> P) ? 1*C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O	-4.44	-4.63	-27.53	2.679E-15	1.56	-75.26	-0.15	2.064E-10	2.63
R13	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> + O( <sup>3</sup> P) ? 2*C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O	-4.44	-4.09	-25.89	2.212E-15	1.56	-87.11	-0.17	1.754E-10	2.61
R14	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> + O( <sup>3</sup> P) ? 12*C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O	-----	-----	-38.16	-----	-----	-----	-----	-----	-----
R15	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> + O( <sup>3</sup> P) ? 1*C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	-3.91	-3.49	-26.81	4.723E-16	1.54	-111.35	-0.22	3.138E-11	2.53
R16	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> + O( <sup>3</sup> P) ? 2*C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	-----	0.68	-13.57	2.090E-16	1.58	97.64	0.19	1.897E-11	3.01
R17	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> + O( <sup>3</sup> P) ? 10*C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	-3.93	-3.24	-23.72	1.827E-15	1.54	-94.30	-0.19	1.177E-10	2.55

<sup>a</sup> Valores obtenidos con TST/Eckart usando los datos de energías y frecuencias calculadas con B3LYP/6-311g(d)

<sup>b</sup> Valores corregidos, sumandole la diferencia entre la Constante de Velocidad-TST/Eckart calculada con los datos B3LYP/6-311g(d) y los datos experimentales de J. M. Nicovich et al.<sup>6</sup> y Taeho Ko et al.<sup>3</sup>

<sup>c</sup> Energía de activación experimental de Nicovich et al.<sup>6</sup> (5.1 kcal/mol) Ko et al.<sup>3</sup>

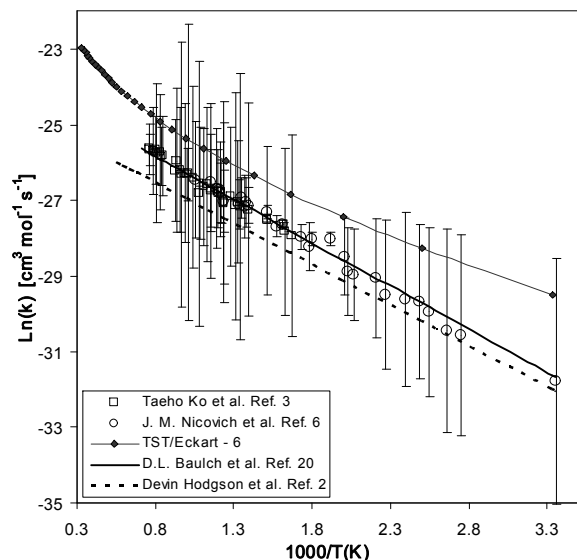
**Tabla 3.** Reacciones de migración de hidrogeno en los hidrocarburos aromáticos, valores de energía corregidos con ZPE y parámetros cinéticos.

Reacción: Migracion de hidrogeno		$\Delta(E^0)^\ddagger$ <sup>a</sup>	$\Delta(E^0)_{rxn}$ <sup>a</sup>	A <sup>b</sup>	n <sup>b</sup>	Ea/R <sup>b</sup>	Ea <sup>b</sup>	A <sup>b</sup>	Ea <sup>b</sup>
		(kcal/mol)		(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		(kcal/mol)		(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	
				$k(T)=A*(T^n)*EXP[-Ea/RT]$				$k(T)=A*EXP[-Ea/RT]$	
R18	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O ? C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	21.66	-11.06	9.894E+11	0.55	17984.20	35.73	7.755E+13	36.64
R19	1*C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O ? 1*C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH	6.73	-36.23	9.877E+11	0.52	15476.20	30.75	6.205E+13	31.61
R20	2*C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O ? 2*C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH	12.36	-36.04	7.737E+11	0.59	15741.70	31.28	8.588E+13	32.26
R21	1*Antra-O ? 1*Antra-OH	-2.38	-54.66	8.121E+11	0.45	12871.50	25.58	2.925E+13	26.32
R22	2*Antra-O ? 2*Antra-OH	1.97	-54.82	5.666E+11	0.52	12601.90	25.04	3.760E+13	25.91
R23	9*Antra-O ? 9*Antra-OH	-10.07	-55.07	8.970E+11	0.42	12436.50	24.71	2.558E+13	25.41
R24	1*Fenan-O ? 1*Fenan-OH	10.01	-34.42	1.080E+12	0.55	16170.50	32.13	9.011E+13	33.05
R25	2*Fenan-O ? 2*Fenan-OH	15.65	-33.12	1.137E+12	0.58	16733.30	33.25	1.126E+14	34.20
R26	3*Fenan-O ? 3*Fenan-OH	12.31	-34.30	7.518E+10	0.95	12891.80	25.62	1.461E+14	27.19
R27	4*Fenan-O ? 4*Fenan-OH	12.01	-31.84	1.378E+12	0.50	16839.00	33.46	7.511E+13	34.29
R28	10*Fenan-O ? 10*Fenan-OH	6.77	-35.12	9.060E+11	0.53	15218.40	30.24	6.318E+13	31.12
R29	1*C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O ? 1*C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> OH	-8.55	-67.99	3.148E+11	0.52	9722.45	19.32	1.973E+13	20.18
R30	2*C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O ? 2*C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> OH	-5.73	-67.96	6.821E+11	0.46	10379.90	20.62	2.597E+13	21.38
R31	12*C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O ? 12*C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> OH	-19.09	-67.68	3.306E+11	0.48	9751.95	19.38	1.594E+13	20.18
R32	1*C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O ? 1*C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> OH	-1.22	-48.94	3.397E+11	0.68	16891.30	33.56	3.302E+13	26.93
R33	2*C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O ? 2*C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> OH	19.37	-47.47	6.844E+11	0.48	13148.80	26.13	8.040E+13	34.70
R34	10*C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O ? 10*C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> OH	6.32	-48.03	6.302E+11	0.52	13795.30	27.41	3.941E+13	28.27

<sup>a</sup> Valores de energía corregidos con ZPE y relativos a los reactivos de la Tabla II. Energías y frecuencias calculadas con B3LYP/6-311g(d)

<sup>b</sup> Valores reportados con TST

Adicionalmente, en la Tabla 2 se muestra la energía de una especie intermedia estable, de menor energía que los reactivos, dado que se forma por la interacción entre el orbital p semi-lleño del oxígeno  $^3P$  y la nube electrónica  $\delta$  de hidrocarburo aromático.



**Figura 3.** Comparación de la constante de velocidad de la reacción de adición de  $O(^3P)$  al benceno de diferentes autores<sup>20</sup> y este trabajo.

Los parámetros cinéticos de cada una de las reacciones de adición de  $O(^3P)$  se muestran en la columna 3 y 4 de la Tabla 2. La columna 4 corresponde a la variación de las constantes de velocidad con la temperatura, cuyos

valores no se ajustan a una línea recta al graficar  $\ln k$  vs  $1/T$  como lo muestra el perfil de la Figura 3 de la constante de velocidad de la adición al benceno. Las energías de activación  $E_a$  de R2-R17 en este caso presentan signos negativos, y por lo tanto se tomó la determinación de buscar y aplicar un factor de corrección, cuyos valores se hallaron ajustando la constante de velocidad obtenida con los datos de DFT y los resultados experimentales más relevantes para esta reacción. Se escogió R1 como reacción principal para hallar el factor de corrección, ya que es la única reacción para la que se dispone de resultados experimentales confiables y conocidos por nosotros. Después de aplicar dicho factor de corrección a las reacciones R1–R17 se encontraron perfiles que se ajustaron perfectamente a la ecuación de Arrhenius, y se encontraron valores de  $E_a$  mucho más cercanos a los valores experimentales, como lo muestra la columna 4 de la Tabla 2. Los parámetros cinéticos de las reacciones R18-R34 de migración de H no tienen ninguna corrección y se ajustaron perfectamente a la ecuación de Arrhenius.

Los resultados de la evaluación del cambio en la energía libre de reacción con respecto a la temperatura se muestran en la Tabla 4. Estos resultados sugieren que la reacción de adición se ve desfavorecida al aumentar la temperatura, no solo para R1 como ya lo habían sugerido algunos estudios experimentales, si no también para los demás hidrocarburos estudiados.

**Tabla 4.** Variación de la energía libre de reacción con la temperatura.

$\Delta G_{rxn}$ (kcal/mol) para la adición de $O(^3P)$ al hidrocarburo aromático																	
T(K)	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17
300	-6.9	-17.1	-11.9	-21.3	-16.4	-28.1	-15.3	-10.7	-6.7	-14.4	-16.7	-21.6	-19.8	-32.2	-20.6	-7.4	-17.6
700	2.4	-8.0	-2.9	-12.4	-7.6	-19.0	-6.5	-2.0	2.2	-5.1	-7.9	-12.9	-11.1	-23.4	-11.7	1.4	-8.7
1400	17.8	7.2	12.1	2.5	7.3	-3.6	8.2	12.7	17.6	10.4	6.9	1.7	3.5	-8.3	3.4	16.0	6.3
2000	30.7	19.8	24.7	14.8	19.6	9.3	20.3	24.9	30.6	23.4	19.2	13.9	15.7	4.3	15.9	28.0	18.7
$\Delta G_{rxn}$ (kcal/mol) para la migración de H																	
T(K)	R18	R19	R20	R21	R22	R23	R24	R25	R26	R27	R28	R29	R30	R31	R32	R33	R34
300	1.6	-13.1	-17.7	-27.1	-32.1	-20.9	-13.3	-16.5	-21.7	-11.5	-13.2	-40.1	-41.8	-28.8	-22.0	-33.8	-23.5
700	-0.8	-14.3	-18.3	-27.4	-32.2	-21.7	-14.3	-17.8	-22.8	-13.0	-15.5	-40.0	-41.8	-28.2	-22.3	-34.2	-23.0
1400	-5.9	-16.9	-19.7	-28.2	-32.8	-23.5	-16.6	-20.5	-25.9	-16.2	-19.9	-40.0	-41.8	-27.7	-23.2	-35.2	-22.5
2000	-10.3	-19.2	-20.9	-28.8	-33.2	-25.0	-18.6	-22.9	-28.7	-19.0	-23.8	-40.0	-41.8	-27.3	-23.9	-36.0	-22.1

También se observa que, contrario a la reacción de adición, la migración de hidrógeno es favorecida con el aumento en la temperatura. La reacción de adición de O(<sup>3</sup>P) a PAHs también es favorecida dependiendo de la posición en el PAH que se de la adición,<sup>21</sup> siendo las reacciones R4, R6, R12, R13, R14 y R15 las mas favorecidas

#### 4. CONCLUSIONES

Se lograron obtener parámetros cinéticos de la reacción de adición de O(<sup>3</sup>P) a una serie de PAHs y posterior migración de H para formar el grupo funcional –OH, sobrellevando las limitaciones impuestas por el tamaño de los sistemas estudiados con un buen ajuste a los resultados experimentales disponibles. Además los resultados sugieren que la adición del O(<sup>3</sup>P) al benceno, R1, no es una buena elección de reacción modelo, en el sentido de querer asemejar los parámetros energéticos y cinéticos de R1 con la reacción de hidrocarburos aromáticos con O(<sup>3</sup>P).

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia la financiación del programa Sostenibilidad. J. F. Orrego expresa sus agradecimientos a COLCIENCIAS y la Universidad de Antioquia por la beca doctoral otorgada.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Sibener, S. J., et al. 1980. Journal of Chemical Physics, 78. pp 4341-4349.
- [2] Hodgson, D., et al. [2001]. The Journal of Physical Chemistry A, 105. pp 4316-4327.
- [3] Ko, T., et al. 1991. The Journal of Physical Chemistry, 95. pp 8745-8748.
- [4] Barckholtz, C., et al. 2001. The Journal of Physical Chemistry A, 105. pp 140-152.
- [5] Atkinson, R., et al. 1975. The Journal of Physical Chemistry, 79. pp 295-297.
- [6] Nicovlch, J. M., et al. 1982. The Journal of Physical Chemistry A, 86. pp. 1684-1690.
- [7] Bonanno, R., et al. 1972. The Journal of Chemical Physics, 57 pp 1377-1380.
- [8] Colussi, A. J., et al. 1975. The Journal of Physical Chemistry, 79. pp 1900-1903.
- [9] Tokmakov, I. V., et al. 2005. Journal of Physical Chemistry A, 109. pp. 6114-6127.
- [10] Fadden, M. J., et al. 2000. Journal of Physical Chemistry A, 104. pp. 3004-3011.
- [11] Berndt, T., et al. 1999. Chemical Physics Letters, 314. pp 435-442.
- [12] Frisch, M. J., et al. 2003. Gaussian 03, Revision B.02, Pittsburgh PA,
- [13] Becke, A. D. 1993. Journal of Chemical Physics, 98. pp 1372-1377.
- [14] Lee, C., et al. 1988. Physical Review B, 37. pp 785-789.
- [15] Barckholtz, C., et al. 1999. Journal of the American Chemical Society, 121. pp. 491-500.
- [16] Fadden, M. J., et al. 2000. Journal of Physical Chemistry A, 104. pp 8121-8130.
- [17] Zhang, S., et al. 2001. VKLab, 1.0, University of Utah, <http://www.cseo.net/>.
- [18] Aihara, J. 1999. -i., Phys. Chem. Chem. Phys., 1. pp 3193-3197.
- [19] Schleyer, P. v. R., et al. 2001. Organic Letters, 3. pp 3643-3646.
- [20] NIST, 2000. Chemical Kinetics Database on the Web. Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>.
- [21] Lundstedt, S. 2003. Analysis of PAHs and their Transformation Products in Contaminated Soil and Remedial Processes. SWEDEN: Copyright © 2003 Staffan Lundstedt.