



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Estudio y descripción de mecanismos de
policondensación de superelectrófilos

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA E

INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

ANGÉLICA ESTRELLA RAMOS PEÑA

TUTOR: Dr. SERGUEI FOMINE



MÉXICO, D. F.

JUNIO 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I.	RESUMEN	2
II.	INTRODUCCIÓN	4
III.	OBJETIVOS.....	15
IV.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	16
	IV.1. PRIMERA ETAPA.....	16
	IV.2. SEGUNDA ETAPA.....	17
V.	FUNDAMENTO TEÓRICO.....	19
	V.1. APROXIMACIÓN DE BORN-OPENHEIMER	19
	V.2. TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD	21
	V.3. BASES	31
	V.4. FUNCIONES DE FUKUI.....	33
	V.5. ÍNDICE DE ELECTROFILICIDAD	41
	V.6. ELECTROFILICIDAD GLOBAL	42
	V.7. ELECTROFILICIDAD LOCAL.....	43
	V.8. POTENCIAL DE IONIZACIÓN	44
	<u>V.8.1.</u> <i>Potencial de ionización vertical:</i>	44
	<u>V.8.2.</u> <i>Potencial de ionización adiabático:</i>	44
	V.9. AFINIDAD ELECTRÓNICA.....	44
	V.10. POTENCIAL QUÍMICO	45
	V.11. DUREZA QUÍMICA	45
VI.	METODOLOGÍA	51
	VI.1. INFRAESTRUCTURA	53
VII.	RESULTADOS.....	54
	VII.1. MECANISMO DE REACCIÓN.....	55
	VII.2. CAMINOS DE REACCIÓN.....	78
	VII.3. ÍNDICES DE REACTIVIDAD	93
VIII.	CONCLUSIONES.....	104
IX.	APÉNDICE A	107
	IX.1. MÉTODO PSEUDOESPECTRAL.....	107
	IX.2. FUNCIÓN DE ACIDEZ DE HAMMETT	109
X.	APÉNDICE B	111
	X.1. OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍA	111
	X.2. CÁLCULOS TERMOQUÍMICOS	114
	X.3. DETERMINACIÓN DE ESTADOS DE TRANSICIÓN.....	114
	X.4. MODELADO DE LA INTERACCIÓN ENTRE LA MOLÉCULA Y EL DISOLVENTE.....	116
	X.5. ORBITALES EN DFT	117
XI.	REFERENCIAS	118

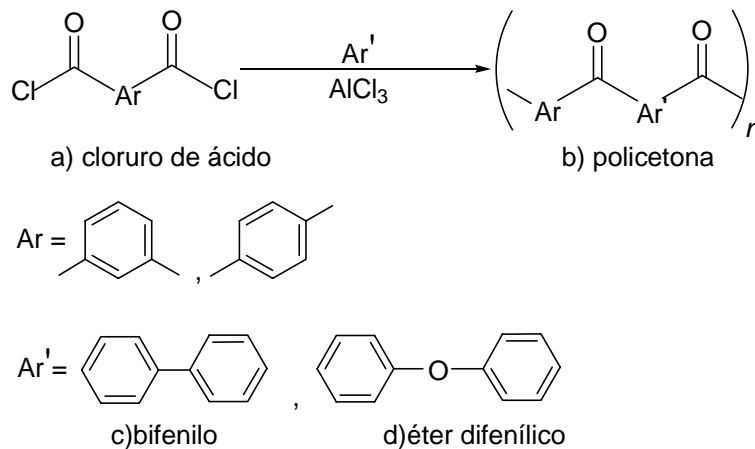
Resumen

En este trabajo se estudia el mecanismo de policondensación superelectrofílica de 2,2,2-trifluoroacetofenona con bifenilo en el medio ácido trifluorometansulfónico (triflico) *TFH*. El sistema en estudio es una reacción modelo de un superelectrófilo en una *policondensación*. En la primera etapa del trabajo se explora el efecto de los grupos electroatrayentes (*activadores*) vecinos al fragmento carbonílico de las especies electrofílicas participantes en una reacción de policondensación sobre la reactividad de diferentes especies en reacciones de sustitución electrofílica aromática. Se estudian las reacciones de acetofenona, 2,2,2-trifluoroacetofenona, fluorenona y dinitrofluorenonas con bifenilo y 4,4'-difenoxibenzofenona en *TFH*. En la segunda etapa se estudian todas las posibles rutas de reacción para la policondensación superelectrofílica de 2,2,2-trifluoroacetofenona y bifenilo en el mismo medio *TFH*. Éste es un estudio teórico hecho dentro del marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). El nivel de teoría utilizado para el estudio de la reactividad es B3LYP/cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G* y para el estudio de las rutas de reacción posibles el nivel de teoría empleado es el B3LYP/aug-cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G*. Con respecto a la reactividad se encontró que el introducir un grupo electroaceptor en un compuesto carbonílico reduce tanto la energía de activación como la energía total de la reacción de sustitución electrofílica aromática. El incremento de la reactividad de los compuestos carbonílicos asociada a los grupos electroaceptores se debe a la baja energía del *LUMO* (orbital molecular desocupado de más baja energía) con respecto a valores encontrados para los compuestos carbonílicos que no tienen grupos electroaceptores. Los electrófilos que tienen orbitales *LUMO* muy deslocalizados son menos activos en la reacción de sustitución electrofílica aromática debido al descenso local de densidad en dichos orbitales en el centro de reacción. Las gráficas de reacción revelan la existencia de cuatro rutas diferentes para la policondensación. El análisis de las trayectorias de

reacción indica que las rutas más favorecidas cinéticamente involucran la reacción sucesiva entre 2,2,2-trifluoroacetofenona y el oligómero neutro. Los índices de reactividad que muestran una mejor correlación con los parámetros cinéticos y termodinámicos estudiados son aquellos basados en la diferencia de energía entre el potencial de ionización del nucleófilo y la afinidad electrónica del electrófilo, mostrando coeficientes de correlación superiores a 0.95. Estos índices de reactividad pueden ser usados en la predicción de la trayectoria de reacción en procesos de policondensación superelectrofilica. Los cálculos establecen reglas básicas para el diseño eficiente de monómeros utilizables en reacciones de policondensación superelectrofilica.

Introducción

Las reacciones de **sustitución electrofílica aromática** son importantes en el área de la química orgánica.^{1,2} Desde hace mucho tiempo estas reacciones son utilizadas en la síntesis de polímeros aromáticos.^{3,4} En el esquema II.1 se muestran como ejemplo las reacciones de *dicloruros de ácidos aromáticos* con moléculas aromáticas *activadas* tales como el *bifenilo* y el *éter bifenílico*, entre otros. Los polímeros que se obtienen son *policetonas*, que son polímeros termoestables susceptibles a ser modificados reduciendo los grupos carbonílicos presentes en la molécula dando lugar a *polihidrocarburos*.^{5,6,7} Los *superelectrófilos* representan una especie más *electrofílica* que un *carbocatión* convencional y por tanto tienen una reactividad mayor en reacciones de sustitución electrofílica aromática.

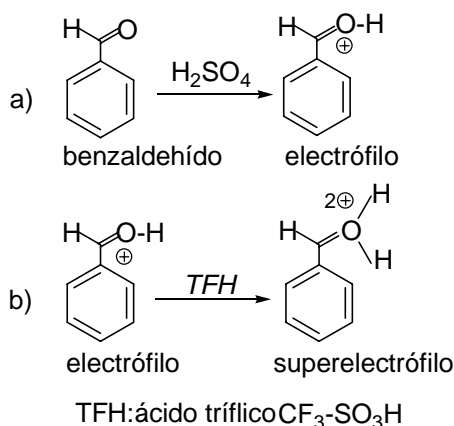


Esquema II.1 Reacción de *dicloruros de ácidos aromáticos* con moléculas aromáticas activadas de *bifenilo* y *éter bifenílico*. Los productos de reacción son *policetonas*

La química de *superelectrófilos* está íntimamente ligada con *superácidos*. Un

superácido se define como un ácido más fuerte que el *ácido sulfúrico* y por lo tanto puede *protonar* especies ya *protonadas* dando lugar a *superelectrófilos*.^{8,9,10,11} En este estudio el superácido utilizado es el ácido tríflico, corresponde al ácido trifluorometansulfónico y de aquí en adelante será mencionado por las siglas *TFH* en su forma protonada y *TF* en su forma desprotonada. Su fórmula química es **CF₃-SO₃H**, **pKa(H₂O)=-14**, **H₀=-13** y **ε=77.4**¹²

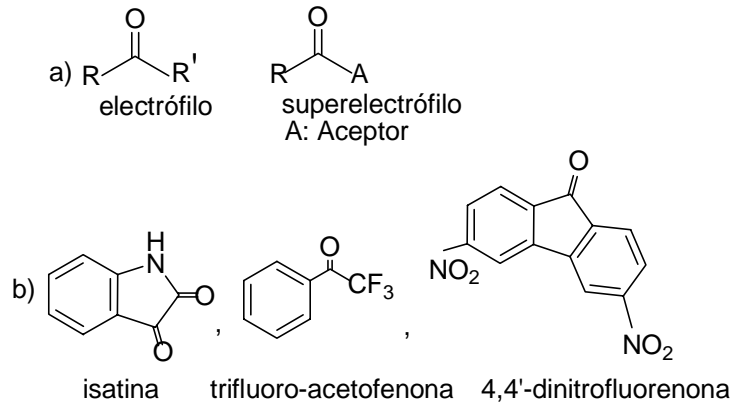
En el esquema II.2 se muestra como ejemplo de la química de superelectrófilos la *diprotonación* de *benzaldehído* por medio de *TFH*. En comparación con un *monocación* convencional, el *dicación* generado en este proceso es mucho más *electrofilico* en reacciones de sustitución electrofílica que el *monocación* convencional.



Esquema II.2 a) Formación de un *electrófilo* a partir de la reacción entre *benzaldehído* con ácido. b) Formación de un *superelectrófilo* a partir de la reacción entre un *electrófilo* con ácido tríflico (ácido trifluorometansulfónico *TFH*)

Otras especies que pueden considerarse *superelectrofilicas* son aquellas moléculas que contienen grupos *carbonilo* adicionalmente *activados* con

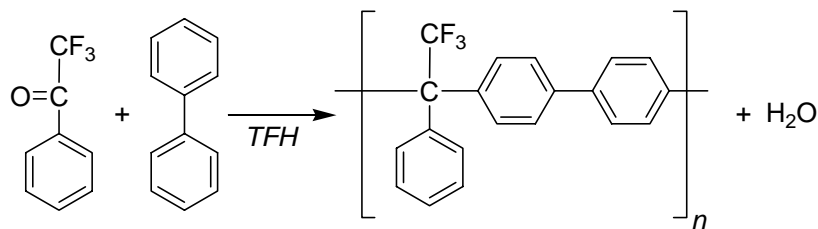
grupos *electroaceptores*, ejemplos de tal activación se pueden observar en el esquema II.3, donde se muestran las estructuras de las moléculas de *isatina*, *trifluoro acetofenona* y *4,4'-dinitrofluorenona*.



Esquema II.3 a) Estructura general de un *electrófilo* y un *superelectrófilo*; A representa cualquier especie aceptora de electrones. La presencia de este grupo proporciona a la molécula mayor reactividad química frente a un proceso de sustitución electrofílica aromática; b) Moléculas que pueden ser consideradas *superelectrofílicas* debido a la presencia de grupos *carbonilo* adicionalmente activados con grupos *electroaceptores*

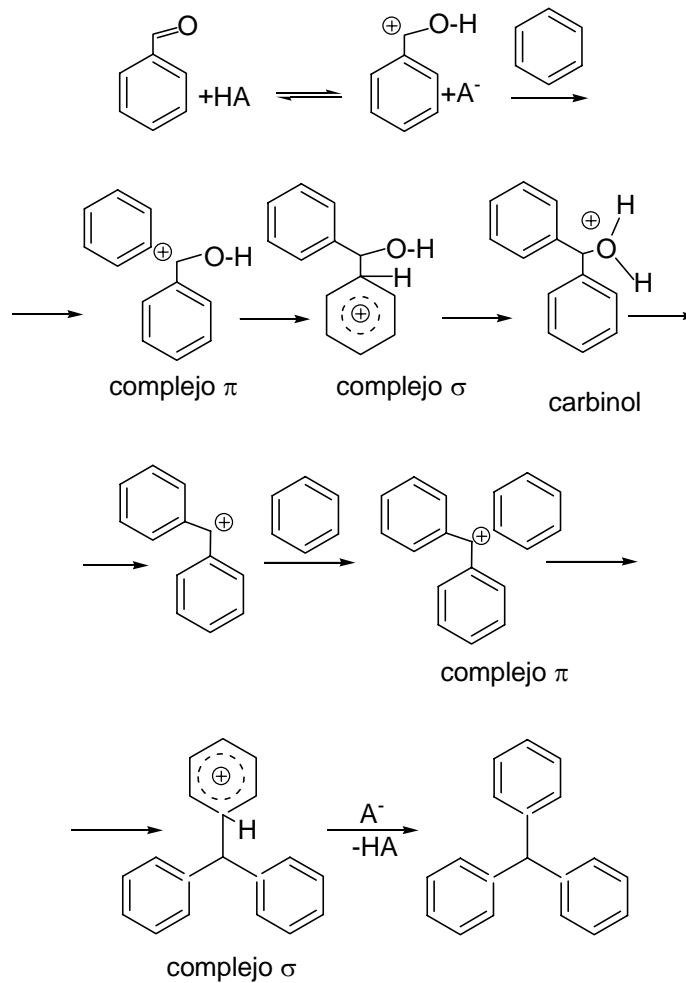
En presencia de *superácidos* los compuestos *carbonílicos* activados participan en reacciones de *policondensación* con moléculas aromáticas donadoras de electrones tales como el *bifenilo*, el *bifeniloxilo*, entre otras, dando lugar a *poli-cetonas* con alto peso molecular. Por otro lado, las reacciones entre compuestos *carbonílicos* no activados se llevan a cabo dando lugar a moléculas con bajo peso molecular.

En el esquema II.4 se representa la reacción entre *bifenilo* con un compuesto carbonílico en presencia de *TFH* que da lugar a un polímero de alto peso molecular.



Esquema II.4 Reacción de bifenilo con un hidrocarburo aromático activado debido a la presencia de los átomos de flúor que da lugar a la formación de un polímero de alto peso molecular. La reacción se lleva a cabo en presencia de *TFH*

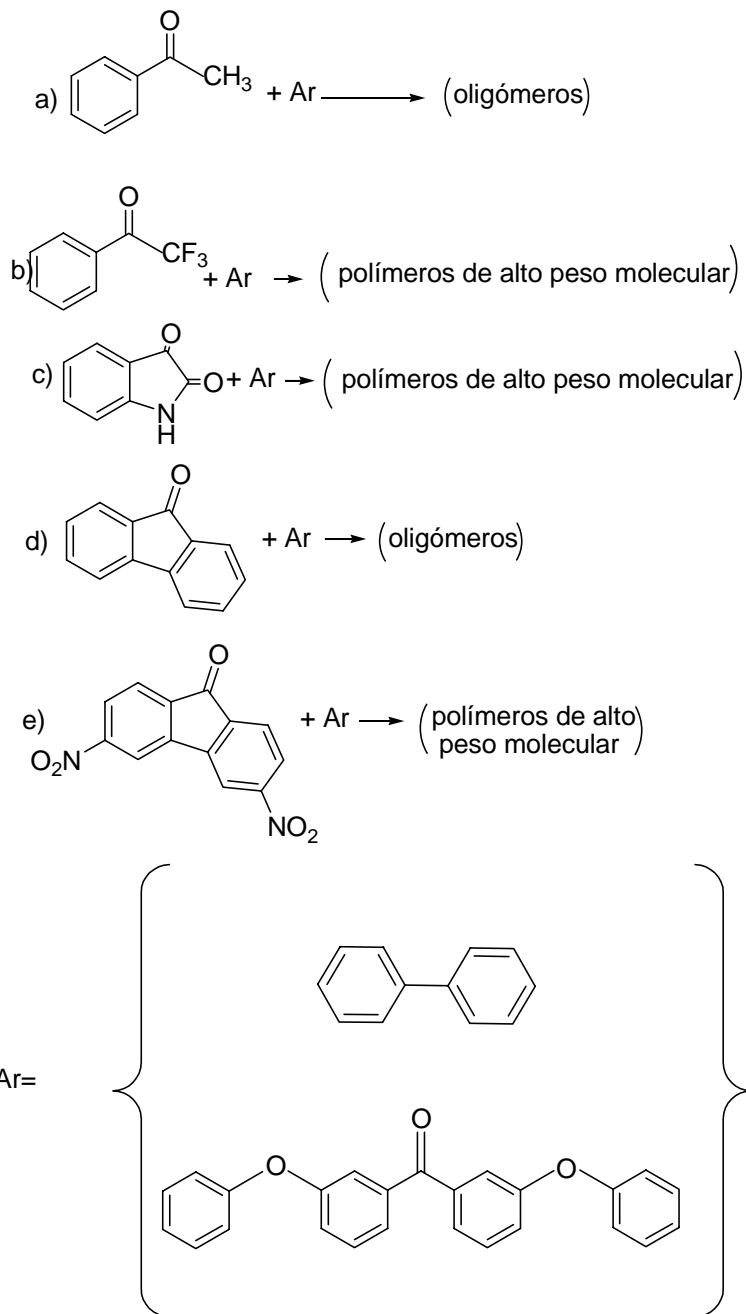
El mecanismo de **sustitución electrofílica aromática** es conocido y se muestra en el esquema II.5. A grandes rasgos consiste en la formación de un complejo π que se transforma a un complejo σ , en el último paso se forma un *carbinol* con la transferencia de un protón de la molécula aromática hacia el *carbonilo*. Llegado el momento, el complejo así formado puede perder una molécula de agua dando lugar a un nuevo catión que puede ser atacado por la siguiente molécula aromática. Terminado el proceso, se ha adicionado una molécula más. Esto puede repetirse muchas veces y formarse un polímero de alto peso molecular.



Esquema II.5 Mecanismo de sustitución electrofílica aromática. Un complejo π se transforma a un complejo σ y en el último paso, con la transferencia de un protón de la molécula aromática hacia el *carbonilo* se forma un *carbinol*. El resultado final es la obtención de un polímero de alto peso molecular

De acuerdo con la *teoría de policondensación* es esencial tener *monómeros bifuncionales* donde la reactividad de un grupo (la formación de enlace de un sitio) no afecte al otro. Desde este punto de vista el grupo *carbonilo* puede considerarse como un *intermediario difuncional* y la posibilidad de formación de un polímero de alto peso molecular quedará determinada por la facilidad de reacción del grupo *carbonílico* con dos moléculas aromáticas. Si la

primera reacción (*formación del complejo*) es mucho más rápida que la segunda (*formación del carbinol*) el resultado será un polímero con bajo peso molecular. Si la segunda reacción (*formación del carbinol*) se lleva a cabo más fácilmente, el producto principal de *policondensación* será un polímero de alto peso molecular. Los datos experimentales demuestran que las moléculas *carbonílicas* que no tienen grupos *activadores (electroaceptores)* producen polímeros con bajo peso molecular (se producen solamente *oligómeros*); mientras que las moléculas con un sitio electrofílico activado conducen la reacción hacia polímeros con alto peso molecular. Hasta la fecha no existe una explicación satisfactoria de este fenómeno. La búsqueda de monómeros que produzcan polímeros de alto peso molecular es totalmente empírica. En el esquema II.6 se muestran diferentes monómeros que dan lugar a polímeros de alto o bajo peso molecular, según sea el caso.



Esquema II.6 Reacciones de sustitución electrofílica aromática que dan lugar a polímeros de alto o bajo peso molecular dependiendo de las características de los monómeros de partida. Cuando el monómero está activado debido a la presencia de grupos electroaceptores, el resultado es un polímero de alto peso molecular. Cuando el monómero no está activado, el resultado es un oligómero.

En las últimas dos décadas ha habido un marcado interés en la preparación de polímeros aromáticos fluorados debido a que éstos muestran propiedades únicas y funcionan adecuadamente a altas temperaturas. La incorporación de átomos de flúor (o grupos de átomos que contengan flúor) en macromoléculas produce polímeros que son más solubles, que tienen temperatura de transición vítrea, estabilidad térmica y resistencia química mayores y, al mismo tiempo, desciende tanto su capacidad de captación de humedad, como el valor de la constante dieléctrica y su color.¹³

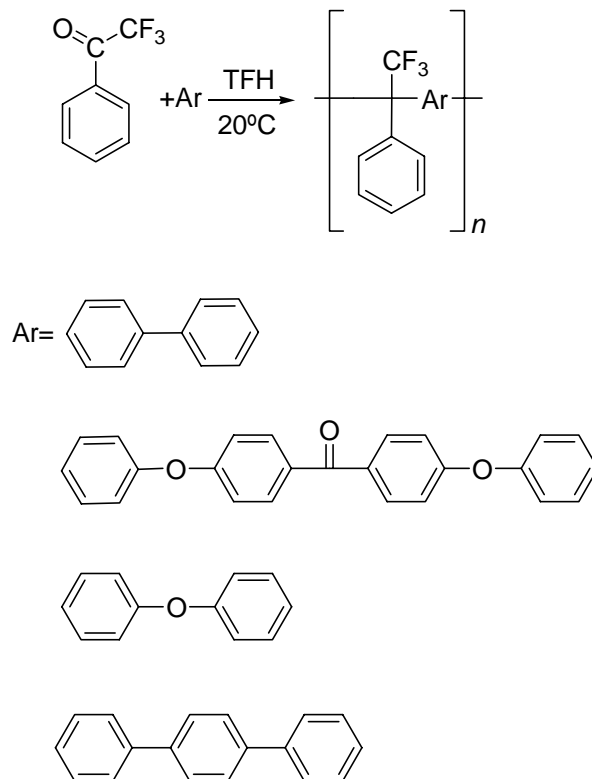
En muchos de los casos, los monómeros que contienen flúor son muy costosos y sólo unos pocos de ellos están disponibles comercialmente. Por esta razón, disponer de síntesis de polímeros aromáticos fluorados sencillas y confiables con el mínimo número de pasos de reacción es de gran importancia.

A este respecto, la teoría de la activación superelectrofílica propuesta por Olah⁶ para explicar la gran reactividad de algunos electrófilos en soluciones superácidas abre muchas posibilidades para proponer nuevas reacciones.

Recientemente, se reportó la primera preparación de un polímero lineal de alto peso molecular por reacción de 2,2,2-trifluoroacetofenona con un hidrocarburo aromático no activado usando *TFH* como disolvente-catalizador.¹⁴

Una preparación sencilla y práctica, que se lleva a cabo en un sólo paso y libre de metales abre amplias posibilidades para construir nuevos polímeros a partir de monómeros comercialmente disponibles. También es importante señalar que, de acuerdo con los datos de caracterización y, particularmente

por la baja viscosidad para fundirse, los polímeros son promisorios candidatos para la ingeniería de plásticos de alto rendimiento. Por ejemplo, 2,2,2-trifluoroacetofenona reacciona con diferentes moléculas aromáticas bajo estas condiciones para dar polímeros en forma de película de alto peso molecular. Estas reacciones se muestran en el esquema II.7.



Esquema II.7 Reacción de 2,2,2-trifluoroacetofenona con hidrocarburos aromáticos que da lugar a la formación de películas poliméricas de alto peso molecular

Debido a la gran utilidad que puede representar el diseño de monómeros adecuados para ser usados en reacciones de policondensación superelectrofilica, es de fundamental importancia estudiar los factores que potencialmente mejoran el comportamiento de dichos monómeros al ser

usados en este tipo de reacciones.

En este estudio se explora cuál es el efecto sobre la reactividad de compuestos carbonílicos al introducir grupos electroaceptores en reacciones de sustitución electrofílica aromática.

El presente trabajo está dividido en seis secciones; inicia con una introducción al proceso de policondensación electrofílica aromática y cómo la teoría de la química de superelectrófilos puede relacionarse con dicha reacción. Se plantea el problema, y se exponen los objetivos del trabajo. A grandes rasgos dichos objetivos consisten en explorar el mecanismo de la reacción de 2,2,2-trifluoroacetofenona con algunos hidrocarburos aromáticos en presencia de *TFH*; Dicha reacción se muestra en el esquema II.7. En la sección relativa al planteamiento del problema se explica cómo se dividirá el mismo y cuál es la estrategia de búsqueda para alcanzar los objetivos planteados. En el apartado del fundamento teórico se hace una breve recapitulación de las características elementales de la *Teoría de los Funcionales de la Densidad*, que de aquí en adelante será mencionada por sus siglas en inglés (DFT), así como también se explica cuáles fueron el funcional y las bases utilizadas y se hace un análisis de las principales ventajas y limitaciones de esta teoría. Se incluye también una sección donde se discuten algunos de los conceptos utilizados por los químicos que han encontrado expresión matemática formal dentro de la teoría de los funcionales de la densidad. Se discuten algunos índices de reactividad, tales como las funciones de Fukui y la electrofilicidad. Se definen tanto el potencial de ionización, la afinidad electrónica, el potencial químico y la dureza

química. En el apartado relativo a la metodología se explica el modelo químico y el paquete de cómputo utilizados. Se explica cómo se modela el efecto del disolvente y cómo fueron calculados los índices de reactividad determinados y analizados en este trabajo. En la sección referente a la infraestructura se especifican tanto el lugar en el que se realizó el trabajo como todos los implementos de cómputo utilizados.

En la sección designada a los resultados se muestran y analizan los resultados relevantes para este estudio, los datos numéricos se muestran en tablas y siempre que sea posible se mostrarán esquemas y figuras que ayuden a comprender los datos mostrados.

Las conclusiones derivadas del análisis anterior se muestran en forma específica para cada parte del estudio a manera de lista en el apartado denominado del mismo modo. Todas las referencias y citas utilizadas en la realización de este trabajo están plasmadas en la bibliografía. Finalmente, en los apéndices anexados a este trabajo se explica *grosso modo* la manera de operar del paquete de cómputo para calcular geometrías de equilibrio, estados de transición, estimación de propiedades termodinámicas, modelado de la interacción entre la molécula y el disolvente, entre otras cosas.

Objetivos

- Estudiar el efecto de los grupos electroaceptores en la reactividad de compuestos carbonílicos en el transcurso de la condensación con hidrocarburos aromáticos en medio superácido (*TFH*) usando las herramientas de la mecánica cuántica en sistemas modelo.
- Predecir cuáles serán los monómeros propicios para producir polímeros de alto peso molecular en una reacción de policondensación.
- Estudiar el efecto provocado por la introducción de grupos electroatrayentes dentro del compuesto carbonílico participante en la reacción de sustitución electrofílica aromática.
- Estudiar el incremento de la reactividad de los compuestos carbonílicos influenciada por la presencia de grupos electroatrayentes.
- Estudiar todas las posibles rutas de reacción para determinar los intermediarios a través de los cuales se lleva a cabo la policondensación de 2,2,2 trifluoroacetofenona con bifenilo en medio (*TFH*).
- Establecer algunas reglas para el diseño de monómeros eficientes para la policondensación superelectrofílica.

Planteamiento del problema

El trabajo se divide en dos partes: En la primera etapa se estudia la influencia de los grupos electroatrayentes vecinos al centro carbonílico sobre la reactividad de las moléculas participantes en el proceso de policondensación superelectrofílica. Se hace una comparación entre la reactividad de las especies activadas y la de las especies no activadas en reacciones de policondensación catalizada por superácido. Se busca lograr el diseño de un índice para la adecuada predicción de reactividad de los monómeros propicios para una reacción general de policondensación electrofílica aromática. Para lograrlo, en el estudio se lleva a cabo lo siguiente:

Primera Etapa

- Se hace una estimación de propiedades electrónicas y energéticas para todas las moléculas contenidas en el estudio con el fin de establecer una correlación entre valores termodinámicos (ΔG) y cinéticos (E_{activ}) con la estructura química de especies *carbonílicas*.
- Como moléculas modelo se usan varias especies que poseen grupos aceptores y donadores de electrones.
- Como especies *carbonílicas* (donadoras de electrones) se estudian *acetofenona*, *2,2,2-trifluoroacetofenona*, *2,7* y *3,6-dinitrofluorenona*.

Planteamiento del problema

- Como *monómeros* comunes en síntesis de polímeros resultado de reacciones de sustitución electrofílica aromática se estudiarán *bifenilo* y *difenoxibenzofenona*.
- Para conocer estados de transición e intermediarios de la reacción de sustitución electrofílica aromática se pretende generar los perfiles energéticos haciendo un estudio sistemático de superficie de energía potencial.
- Se relaciona la forma de los orbitales frontera con los índices locales de reactividad de Fukui f^+ , con las energías de activación y con los valores termodinámicos de las reacciones involucradas en los procesos para crear un indicador sencillo que permita relacionar la reactividad de los monómeros con su estructura.

Segunda Etapa

- Se llevó a cabo el estudio de todas las posibles rutas de reacción para la policondensación de *2,2,2-trifluoroacetofenona* con *bifenilo* en medio superácido (*TFH*). Para conseguirlo se realizó lo siguiente:
- Estimación de propiedades energéticas (ΔG y E_{activ}) para todas las posibles rutas de reacción con el fin de determinar a los intermediarios a través de los cuales se lleva a cabo la policondensación.
- Estimación de índices de reactividad para los intermediarios clave tales como: potencial de ionización (PI), afinidad electrónica (AE), electrofilicidad global (ω), funciones de Fukui asociadas a sitios electrofílicos (f^+) y nucleofílicos (f^-)

Estos índices son calculados con el fin de determinar cuáles son los factores de reactividad preponderantes en la caracterización de las etapas elementales del mecanismo de reacción.

- Correlación entre los índices de reactividad mencionados con los parámetros cinéticos y termodinámicos de todas las reacciones involucradas en las diferentes rutas de reacción.

Fundamento Teórico

Existen muchas maneras de buscar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger. Una de ellas es la *Teoría de los Funcionales de la Densidad* (*DFT*, por sus siglas en inglés), herramienta que se usará en los cálculos energéticos y de estructura electrónica involucrados en este proyecto. En esta sección se discutirán las características básicas de esta teoría. Además, se explicará en qué consisten las funciones de Fukui,¹ y se explican algunos conceptos de interés químico debido a que han sido utilizados en el análisis del sistema en estudio.

Aproximación de Born-Openheimer

Antes de iniciar la discusión sobre la teoría de los funcionales de la densidad es necesario traer a colación la primera aproximación que es de uso común en el contexto de la química cuántica, se trata de la aproximación de Born-Openheimer, y se basa en el hecho de que los electrones son mucho más ligeros que los núcleos, éstos se mueven mucho más rápido que los núcleos y se puede considerar que éstos últimos se encuentran fijos en el espacio.² De esta manera, es posible separar el movimiento electrónico del nuclear y así el hamiltoniano se simplifica para obtener la siguiente ecuación:

$$(H_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el} \quad 0.1.$$

Donde el hamiltoniano puramente electrónico tiene la forma:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 0.2.$$

y

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad 0.3.$$

En donde V_{NN} es la repulsión entre los núcleos y $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β . La energía U es la suma de la energía electrónica y la repulsión internuclear. V_{NN} se puede considerar una constante para una configuración nuclear dada, así, V_{NN} puede ser omitida de la ecuación (V.1.2.) quedando la siguiente expresión:

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad 0.4.$$

Donde E_{el} es la energía puramente electrónica y se relaciona con la energía total U cuando se añade el término V_{NN} , que puede calcularse a partir de la posición de los núcleos:

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad 0.5.$$

La ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear puede aproximarse por:

$$H_N \Psi_N = E_N \Psi_N \quad 0.6.$$

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U \quad 0.7.$$

Donde las variables de la ecuación nuclear de Schrödinger son las coordenadas nucleares q_{α} . La energía E en la ecuación V.1.6 es la energía total de la molécula y el hamiltoniano incluye tanto los operadores para la energía nuclear como la electrónica.

Teoría de los Funcionales de la Densidad^a

En 1964, Hohenberg y Kohn probaron un teorema que establecía que para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x, y, z)$, por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_0 es funcional (función de una función) de la densidad electrónica

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad 0.8.$$

Si se considera el hamiltoniano de una molécula de N electrones y usando unidades atómicas se tiene:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad 0.9.$$

$$V(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad 0.10.$$

Donde $V(r_i)$ es la energía potencial entre el electrón i y los núcleos, que depende de las coordenadas (r) del electrón i y de las coordenadas nucleares. Al utilizar un sistema con núcleos fijos (aproximación de Born-Oppenheimer), las coordenadas nucleares dejan de ser variables y la energía potencial $V(r_i)$ sólo depende de las coordenadas electrónicas, lo que se conoce como el potencial externo que actúa sobre el electrón i , ya que tiene un origen externo al sistema de electrones.³

^a La estructura, organización y contenido de esta sección fueron tomadas del texto *Introducción a la Química Computacional*, Cuevas, G., Cortés, F. Fondo de Cultura Económica, pág. 103, 2003

Para un sistema de N electrones, el potencial externo $V(r_i)$ determina completamente el hamiltoniano, de esta forma, N y $V(r_i)$ determinan la función de onda del estado basal (y por tanto, la densidad electrónica) y todas las propiedades del estado base. Existen dos potenciales externos V y V' diferentes a través de los cuales se llega a la misma densidad $\rho_0(x, y, z)$.

Si esto es posible, entonces la densidad electrónica no garantiza que se describirá de manera única el estado basal del sistema. Dos potenciales diferentes implican que hay dos hamiltonianos diferentes, H y H' , y dos funciones de onda para el estado basal Ψ y Ψ' . Tomando a Ψ' como una función de onda aproximada para H y usando el principio variacional:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &> E_0 \\
 \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle &> E_0 \\
 E_0' + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle &> E_0 \\
 E_0' + \int \rho(r)(V - V') dr &> E_0
 \end{aligned}
 \tag{0.11}$$

De forma similar, tomando ahora a Ψ como una función de onda aproximada para H' se tiene:

$$E_0 - \int \rho(r)(V - V') dr > E_0' \tag{0.12}$$

Sumando V.2.11. y V.2.12. se obtiene $E_0' + E_0 > E_0 + E_0'$, lo cual es una contradicción. En otras palabras, para el estado basal, hay una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo y entre el hamiltoniano y la energía. En el lenguaje de la teoría de los funcionales de la densidad, la energía es un funcional de la densidad electrónica, $E[\rho]$.

La energía total puede escribirse de la siguiente manera:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad 0.13.$$

$T[\rho]$ es la energía cinética,

$V_{ne}[\rho]$ es la energía potencial debida a la interacción entre núcleos y electrones,

$V_{ee}[\rho]$ es la energía potencial repulsiva debida a la interacción entre electrones y $F_{HK}[\rho]$ es el funcional de Hohenberg y Kohn,

$$F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad 0.14.$$

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + NC \quad 0.15.$$

$J[\rho]$ es el operador de Coulomb para las interacciones electrostáticas entre electrones y NC es una contribución a la energía que no corresponde a una interacción clásica, se le denomina energía de intercambio y correlación.

Desafortunadamente, el teorema de Hohenberg y Kohn no indica cómo calcular E_0 a partir de $\rho(r)$ o cómo encontrar $\rho(r)$ sin encontrar antes la función de onda electrónica molecular. En esta búsqueda Kohn y Sham⁴ en 1965 obtuvieron una ecuación que expresa E_0 en función de las tres cantidades siguientes: la densidad electrónica en el estado fundamental $\rho(x,y,z)$, un conjunto de orbitales de Kohn-Sham $\{\varphi_{K,S,i}\}$ y un funcional $E_{ic}[\rho]$ denominado energía de intercambio y correlación.

El teorema de Hohenberg y Kohn establece que es posible obtener un funcional universal para la energía en términos de la densidad electrónica.

Para una función de prueba $\rho(r)$ tal que $\rho(r) \geq 0$ y que

$$\int \rho(r)dr = N, \quad 0.16.$$

se tiene:

$E_0 \leq E[\rho]$, donde $E[\rho]$ es el funcional de energía. El teorema de Kohn y Sham es el principio variacional aplicado a la teoría de los funcionales de la densidad. Este principio establece que una función de onda aproximada tendrá una energía mayor que la energía del estado basal, y sólo la función de onda exacta producirá la energía del estado basal. En el contexto de la teoría de los funcionales de la densidad, el usar una densidad electrónica de prueba producirá una energía mayor a la energía del estado basal.

Del primer teorema se sabe que $\rho'(r)$ determina el potencial $V'(r)$, hamiltoniano H' y función de onda Ψ' , que puede ser tomada como función de prueba y sujeta al potencial externo $V'(r)$. De esta forma, calculando el valor esperado de H , tenemos:

$$\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \int \rho'(r)V(r)dr + F_{HK}[\rho'] = E[\rho'] \geq E[\rho] \quad 0.17.$$

que es lo que se quería demostrar.

$F_{HK}[\rho]$ se define independientemente del potencial externo $V(r)$; esto significa que $F_{HK}[\rho]$ es un funcional universal de $\rho(r)$. Una vez que se tiene la forma explícita (aproximada o exacta) para $F_{HK}[\rho]$, este método puede aplicarse a cualquier sistema.

Kohn y Sham desarrollaron un procedimiento para encontrar ρ_0 y E_0 a partir de una densidad de prueba. Debido a que el término F_{HK} de la ecuación V.2.13. no está determinado, el método de Kohn y Sham debe ser aproximado.

Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado por el subíndice s) de N electrones no interactuantes que experimentan el mismo potencial externo $V_s(r_i)$, donde $V_s(r_i)$ es tal que hace la densidad electrónica del estado base $\rho_s(r)$ del sistema de referencia igual a la densidad electrónica exacta del estado base $\rho_0(r)$, es decir, $\rho_s(r) = \rho_0(r)$. Para tal fin, Kohn y Sham reescribieron la ecuación V.2.13 de la siguiente manera:

$$E_0 = E[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ic}[\rho] \quad 0.18.$$

E_{ic} es el funcional de energía de intercambio y correlación dado por la siguiente expresión:

$$E_{ic}[\rho] \equiv \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad 0.19.$$

donde $\Delta T[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho]$, es la diferencia en la energía cinética promedio del estado basal entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes. Los funcionales $\Delta T[\rho]$ y $\Delta V_{ee}[\rho]$ no están determinados.

Se define también el funcional ΔV_{ee} como:

$$\Delta V_{ee}[\rho] \equiv V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2, \quad 0.20.$$

donde r_{12} es la distancia entre dos puntos determinados. La integral es la expresión clásica para la repulsión electrostática suponiendo que los electrones están sumergidos en una distribución continua de densidad de carga (ρ).

El procedimiento de solución para la ecuación V.2.18 usa un conjunto de orbitales con el único propósito de representar la densidad electrónica de un sistema de electrones no interactuantes que tiene la misma densidad que el

sistema real. En la práctica, estos orbitales son muy parecidos a los obtenidos mediante el método de Hartree-Fock, pero han sido modificados para incluir efectos de correlación electrónica.

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^N |\varphi_{KS,i}|^2 \quad 0.21.$$

Los orbitales $\varphi_{K,S,i}$ de Kohn-Sham se encuentran resolviendo las ecuaciones monoeléctricas $F_{H,K} \varphi_{K,S,i} = \epsilon_{K,S,i} \varphi_{K,S,i}$. El operador de Kohn-Sham $F_{H,K}$ es cierto operador monoeléctrico compuesto de varios términos, uno de los cuales, el potencial de intercambio-correlación se puede encontrar a partir de $E_{ic}[\rho]$.

El problema en el método de Kohn y Sham es que no se conoce la forma de $E_{ic}[\rho]$, por lo que se deben introducir aproximaciones para su determinación.

Los métodos para describir $E_{ic}[\rho]$ son:

- Aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés), que se aplica a sistemas de capa cerrada.
- Aproximación de la densidad local de espín (LSD, por sus siglas en inglés), que se aplica a sistemas de capa abierta y,
- Aproximación de gradiente corregido (GGA, por sus siglas en inglés).

Las aproximaciones LDA y LSD se basan en el modelo del gas de electrones uniforme, el cual es adecuado para sistemas donde ρ varía lentamente con la posición.

Para la aproximación LDA, el funcional de intercambio-correlación está dado por:

$$E_{ic}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{ic}(\rho) dr, \quad 0.22.$$

Donde la integral corre a través de todo el espacio y, $\varepsilon_{ic}(\rho)$, es la energía de intercambio y de correlación por electrón para el gas de electrones homogéneo y con densidad ρ . Este gas, denominado “jellium”, es un sistema hipotético, eléctricamente neutro, de volumen infinito y con un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose en el espacio. A través del gas, la carga positiva es continua y está distribuida de manera uniforme. Dentro de esta aproximación se puede separar E_{ic} como la suma de la parte de intercambio y la de correlación:

$$\varepsilon_{ic}(\rho) = \varepsilon_i(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad 0.23.$$

$\varepsilon_i(\rho)$ está definida por la relación siguiente:

$$\varepsilon_i(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad 0.24.$$

La parte de correlación ha sido calculada numéricamente y los resultados han sido parametrizados por Vosko, Wilk y Nussar en la función ε_c^{VWN} , con $\varepsilon_i(\rho)$ y ε_c^{VWN} definidos, se puede encontrar ε_{ic} por la ecuación V.2.23.

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación LSD ofrece mejores resultados que la LDA. El término “densidad de espín” se refiere a que el modelo considera explícitamente la existencia del espín. Mientras que en LDA los electrones con espines apareados ocupan el mismo orbital espacial, la aproximación LSD permite que los dos electrones que ocupan un orbital estén descritos por funciones diferentes.

El funcional LDA sólo es función de ρ , mientras que el funcional para la

aproximación LSD es función de ρ^α y ρ^β , es decir, la densidad de electrones con espín α y espín β , respectivamente. Con esta idea, E_{ic} se convierte en un funcional que depende de las dos densidades $E_{ic} = E_{ic}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, y con éste se logra obtener el potencial buscado. Aunque la aproximación LSD da momentos dipolares y frecuencias vibracionales precisas, da energías de disociación bastante imprecisas.

Los funcionales que corrigen los funcionales LSD son los GGA, que incluyen los gradientes de ρ^α y ρ^β , y están dados por la siguiente ecuación:

$$E_{ic}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad 0.25.$$

Donde f es una función de la densidad de espín y sus gradientes.

Se han desarrollado varias aproximaciones a estos funcionales de intercambio y correlación corregidos por gradientes, haciendo algunas consideraciones teóricas y en algunos casos incorporando algunos parámetros empíricos. Algunos de los funcionales de intercambio corregidos por gradientes son el de Perdew-Wang de 1986, que no tiene parámetros empíricos (PW86), el de Becke de 1988 (B88) y el de Perdew-Wang de 1991 (PW91).

Los funcionales E_c^{GGA} más utilizados son los de Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew de 1986 (P86), Perdew-Wang 1991 (PW91) y Becke (B96).

Los funcionales híbridos de intercambio y correlación son ampliamente usados. En éstos se mezclan los funcionales de intercambio y correlación corregidos por gradientes con otro tipo de expresiones. El funcional B3LYP se define como⁵:

$$E_{ic}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_i^{LSDA} + a_0E_i^{HF} + a_xE_i^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad 0.26.$$

Donde E_i^{HF} es la energía de intercambio Hartree-Fock y los parámetros a_0 , a_x y a_c fueron elegidos de manera tal que los cálculos concordaran con los datos experimentales. Este funcional es híbrido porque se mezclan funcionales que dependen de la densidad con una expresión Hartree-Fock. Debido a que están parametrizados, los funcionales híbridos proporcionan buenos resultados en las geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, así como en la energía de atomización.

Con el uso del funcional B3LYP se predicen energías de correlación aceptables para átomos, iones y en algunos casos para superficies metálicas.⁶ Este funcional es adecuado para predecir propiedades como la densidad y las energías de enlace para moléculas y sólidos.

Las principales ventajas de los métodos modernos de funcionales de la densidad con respecto a los métodos tradicionales (HF) y a las aproximaciones correlacionadas (post-HF) son:

- Las energías calculadas y los parámetros espectroscópicos no son muy sensibles a la selección de la base.⁷
- Las energías moleculares de enlace en LDA se sobreestiman en un 20-30%; éstos son errores alrededor de un orden de magnitud mayores que los aceptables en aplicaciones químicas. Sin embargo, debido a recientes implementaciones en las aproximaciones LDA, como las correcciones por gradientes y otras, se ha reducido este error por un factor alrededor de dos en la precisión química

- necesaria.⁸
- Se obtienen resultados confiables para sistemas que contienen metales de transición.⁷ Éstos son difíciles de tratar con métodos HF y post-HF.
 - Las geometrías optimizadas son bien reproducidas usando aproximaciones locales a la densidad, y con la posibilidad de usar los modernos funcionales de intercambio y correlación que incluyen corrección por gradientes, las energías de enlace son muy cercanas a los valores experimentales.⁷ Como en el caso de MP2, los modelos que emplean funcionales DFT puros tienden a predecir distancias de enlace que son mayores a las observadas experimentalmente. Los modelos que usan funcionales híbridos producen errores cuyo signo es menos predecible pero generalmente son más pequeños en magnitud que aquellos de los funcionales puros; sus valores son comparables o más precisos que los de predicciones MP2 para todas las distancias de enlace que se han calculado que no incluyan al flúor.⁹
 - Las frecuencias de vibración de un cálculo LDA simple, son razonablemente precisas (típicamente ~10% de error).⁸ El reciente desarrollo de métodos analíticos para estimar la primera y segunda derivadas de la energía en DFT ha facilitado el hecho de que para moléculas orgánicas, DFT proporcione frecuencias de vibración que son consistentemente mejores que las de Hartree-Fock y de precisión comparable a las de MP2.¹⁰

Algunas de las principales limitaciones de DFT son:

- DFT, con las primeras aproximaciones para el intercambio y la correlación (especialmente en las aplicaciones LDA) es una teoría de modesta precisión⁸ y, la falta de un procedimiento sistemático para mejorar E_{ic} es uno de los principales inconvenientes de esta teoría.¹¹
- Para cúmulos, la mayor deficiencia es el error en la aproximación LSD para proporcionar un límite adecuado para átomos separados.¹²
- LSD falla al cancelar efectos de autointeracción. Una consecuencia de esto es que LSD no puede generar iones negativos estables.¹²
- Por último, cabe mencionar el hecho de que hace unos veinte años, un distinguido químico teórico, Robert Parr, ha desarrollado las potencialidades de DFT en la química, no sólo como herramienta de cómputo sino también en la elucidación y racionalización de conceptos químicos.⁸ Muchos de los conceptos cualitativos de la química estructural como la electronegatividad de Mulliken, la dureza y blandura de Pearson y los índices de reactividad de Fukui aparecen naturalmente en DFT.¹³

Bases

Las bases utilizadas son: 6-31G*¹⁴ y aug-cc-PVTZ(-f).¹⁵

6-31G* es una base de Pople en la que cada orbital del core se describe por una contracción de 6 funciones primitivas de tipo Gaussiana (*GTO* Gaussian type orbitals, por sus siglas en inglés) y cada capa de valencia se describe por 2 contracciones, una contracción con 3 funciones primitivas y otra con 1

función primitiva. El * indica que se ha añadido un conjunto de funciones de polarización d primitivas para los átomos diferentes al hidrógeno.

aug-cc-PVTZ(-f) es una base de Dunning.¹⁶ Estas bases tienen como característica el hecho de que las funciones fueron optimizadas para obtener un buen rendimiento con cálculos correlacionados, su uso es muy popular para realizar cálculos correlacionados de alta precisión; *aug* corresponde al acrónimo *augmented*, indica que se han incluido funciones difusas. Las bases con funciones difusas también se llaman bases aumentadas. Son necesarias para describir interacciones a grandes distancias, como las de tipo van der Waals. Comúnmente, el efecto de añadir funciones difusas es cambiar las energías relativas de varias geometrías asociadas con un sistema. Estas funciones difusas son funciones primitivas con exponentes pequeños, con esto se logra que las funciones decrezcan lentamente; y debido a ello describen la forma de la función de onda lejos de los núcleos. Estas funciones son necesarias para describir aniones, moléculas con pares electrónicos no compartidos, estados excitados, moléculas con elevada carga negativa, sistemas con potenciales de ionización bajos, etcétera.³ “cc” denota *correlation consistent basis* y pVTZ indica *polarized triple zeta valence*, es decir, las funciones tienen 3 contracciones para los electrones de valencia y la base incluye funciones de polarización, que le dan a la función de onda la flexibilidad para cambiar de forma. Con el uso de funciones de polarización comúnmente se logra el descenso de la energía variacional total casi en la misma proporción del decrecimiento logrado al añadir otra contracción. Sin embargo, el cambio de energía es casi completamente

sistemático, de manera que los cambios de energía relativa son pequeños. Usar dichas funciones de polarización comúnmente da como resultado geometrías y frecuencias vibracionales más precisas.

Funciones de Fukui

Los conceptos emanados de la teoría de los funcionales de la densidad han hecho posible el entendimiento de algunos aspectos de la estructura molecular y la reactividad química. Con el fin de establecer índices de reactividad, esta teoría hace uso de cantidades en términos locales y globales. Así, el potencial químico y la dureza global, entre otros, son cantidades fundamentales para estudiar reacciones químicas. Por otra parte, ha sido posible introducir conceptos locales que permiten diferenciar regiones moleculares y que están asociados con la selectividad con la que ocurren algunas reacciones. Estas cantidades locales son la función de Fukui, la blandura y dureza locales.³ Todos estos conceptos serán definidos a continuación.

Para un sistema de N electrones, de densidad $\rho(r)$ y con un potencial externo $V(r)$, la energía puede escribirse como una función cuyas variables son el número de electrones N y el potencial externo $V(r)$, $E = E(N, V(r))$ las primeras derivadas de la energía serán:¹⁷

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} = \mu = -\chi \quad 0.27.$$

donde μ es el potencial químico y χ corresponde a la electronegatividad; y

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V(r)} \right)_N = \rho(r) \quad 0.28.$$

El potencial químico es un parámetro global, pues caracteriza a todo el sistema y describe la tendencia de los electrones a escapar de una nube electrónica. En el contexto de la teoría de los funcionales de la densidad, la electronegatividad de Pauling se identifica con el valor negativo del potencial químico.¹⁸

Las segundas derivadas de la energía serán:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{V(r)} = -\left(\frac{\partial \chi}{\partial N}\right)_{V(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V(r)} = \eta \quad 0.29.$$

donde η es la dureza química y

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial V(r)}\right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V(r)}\right)_N = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N}\right)_{V(r)} = f(r) \quad 0.30.$$

donde $f(r)$ es la función de Fukui.

La dureza química η describe la resistencia del sistema al intercambio de carga electrónica con el ambiente, es decir, la resistencia del sistema a sufrir un cambio o deformación. En analogía con el potencial químico, la dureza es una propiedad global que caracteriza al sistema como un todo y que señala la resistencia a la redistribución de los electrones de dicho sistema.³

Las funciones de Fukui describen cómo cambia la densidad electrónica $\rho(r)$ en cada punto r cuando cambia el número total de electrones, esto es fundamental, ya que una reacción química implica un cambio en la densidad electrónica $\rho(r)$, y este término permite definir el cambio en la densidad electrónica $\rho(r)$ en una región determinada cuando cambia el número de electrones N , o la sensibilidad del potencial químico μ debido a una perturbación externa $V(r)$ en un punto particular r .¹⁹

Debido a la posible discontinuidad de la función, se introducen derivadas por la derecha y por la izquierda, dichas derivadas deben insertarse para un número dado de electrones $N=N_0$.

$$f^+(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{N} \right)_{V(r)} \quad 0.31.$$

y

$$f^-(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{N} \right)_{V(r)} \quad 0.32.$$

Estas funciones han sido propuestas como índices de reactividad ante la posibilidad de ataques de tipo nucleofílico, cuando N se incrementa $f^+(r)$, y ataques de tipo electrofílico cuando N disminuye $f^-(r)$.³

Para reactivos neutros (radicales, por ejemplo), la función de Fukui ha sido propuesta como un promedio de las derivadas anteriores:

$$f^0(r) = \frac{1}{2} [f^+(r) + f^-(r)] \quad 0.33.$$

En la aproximación por diferencias finitas, $f^+(r)$ y $f^-(r)$ se reducen a los índices de Fukui originales:

$$\begin{aligned} f^+(r) &= \rho_{N_0+1}(r) - \rho_{N_0}(r) = \rho_{LUMO}(r) \\ f^-(r) &= \rho_{N_0}(r) - \rho_{N_0-1}(r) = \rho_{HOMO}(r) \end{aligned} \quad 0.34.$$

donde ρ_{HOMO} y ρ_{LUMO} corresponden a las densidades electrónicas del orbital molecular más alto ocupado y más bajo desocupado, respectivamente. Los términos $\rho_{N_0}(r)$, $\rho_{N_0+1}(r)$ y $\rho_{N_0-1}(r)$ son funciones de densidad electrónica de los sistemas N_0 , N_{0+1} y N_{0-1} electrones, respectivamente, manteniendo la misma geometría; de esta forma, $f^0(r)$ es:

$$f^0(r) = \frac{1}{2} [\rho_{N_0+1}(r) - \rho_{N_0-1}(r)] = \frac{1}{2} [\rho_{LUMO}(r) - \rho_{HOMO}(r)] \quad 0.35.$$

Yang³ y colaboradores han propuesto una simplificación para evaluar estas cantidades en términos de la carga atómica, suponiendo que en la cercanía de un átomo A, $\rho(r)$ puede ser aproximada usando la carga atómica disponible a partir de cualquier análisis de población. De esta manera, el índice de Fukui condensado sobre un átomo A es:

$$\begin{aligned} f_A^+ &= q_A(N_0 + 1) - q_A(N_0) \\ f_A^- &= q_A(N_0) - q_A(N_0 - 1) \\ f_A^0 &= \frac{1}{2} [q_A(N_0 + 1) - q_A(N_0 - 1)] \end{aligned} \quad 0.36.$$

La función de Fukui es un índice de reactividad local importante dado que involucra variaciones en la densidad electrónica producto de cambios en los orbitales frontera.

R.R. Contreras, y su grupo²⁰ han propuesto un esquema muy sencillo para calcular las funciones de Fukui que sólo involucra el cálculo de un sólo punto de la estructura electrónica, sin recurrir a cálculos adicionales de especies iónicas o de diferente multiplicidad de espín. La ecuación que sirve como punto de partida para el cálculo de las funciones de Fukui es:

$$f^\alpha(r) \approx f_S^\alpha(r) = |\Phi_f^\alpha(r)|^2, \quad 0.37.$$

en esta aproximación $f_S^\alpha(r)$ es la función de Senet-Fukui²¹ construida a partir de contribuciones orbitales.

Esta ecuación se obtiene suponiendo que el potencial de Kohn-Sham (ver el apartado de *DFT*) permanece constante. Esta condición se alcanza solamente si tanto el potencial externo, la repulsión electrónica y el potencial

de intercambio y correlación se mantienen fijos en el proceso de derivar la densidad electrónica con respecto al número de partículas.

La variable α representa el tipo de ataque:

$$\alpha = - (\Delta N < 0, \text{ o ataque electrofílico}) \quad 0.38.$$

$$\alpha = + (\Delta N > 0, \text{ o ataque nucleofílico}) \quad 0.39.$$

El subíndice f indica que se trata de uno de los orbitales moleculares de frontera (HOMO ó LUMO, respectivamente).

Al expandir el orbital molecular de frontera etiquetado con α en términos de las funciones de base se obtiene:

$$f^\alpha(r) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu\alpha} c_{\nu\alpha}^* \chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}^*(r) \quad 0.40.$$

Si esta ecuación se integra sobre las coordenadas espaciales para cumplir con la condición de normalización para $f^\alpha(r)$ y tomando en cuenta que el conjunto base debe ser considerado real y normalizado, pero no necesariamente ortogonal, la expresión para la función de Fukui puede escribirse en términos de la integral de traslape $S_{\mu\nu}$ como:

$$f_{\mu}^{\alpha} = |c_{\mu\alpha}|^2 + c_{\mu\alpha} \sum_{\nu \neq \mu} c_{\nu\alpha} S_{\mu\nu} \quad 0.41.$$

Donde

$$S_{\mu\nu} = \int \sum_{\mu} \chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}^*(r) dr \quad 0.42.$$

De la ecuación V.4.41. se define la función de Fukui atómica o condensada en el sitio k como sigue:

$$f_k^{\alpha} = \sum_{\mu \in k} f_{\mu}^{\alpha}, \quad 0.43.$$

Esta aproximación formalmente es equivalente al procedimiento de diferencias finitas construido en el contexto de los orbitales frontera. Este procedimiento, como ya ha sido comentado, provee un procedimiento directo para evaluar las funciones de Fukui condensadas en el átomo k . Para ilustrar la aplicación de este método vamos a analizar la basicidad experimental²⁰ en fase gas de una serie de alquil-aminas (ΔG^0 , kJ/mol) y las funciones de Fukui condensadas en el nitrógeno calculadas por el grupo de Contreras²⁰ a partir de la ecuación V.4.41. y comparar los resultados con los reportados por Yang y Portier.²²

Tabla V.1 Basicidades experimentales en fase gas (ΔG^0 , kJ/mol) y funciones de Fukui condensadas en nitrógeno para una serie de alquil-aminas*

Amina	ΔG^0	f_N^-	
		Yang-Mortier [22]	Contreras <i>et al</i> [20]
NH ₃	-818	--	0.9480
			0.9764
CH ₃ NH ₂	-861	0.3173	0.8416
			0.8135
CH ₃ CH ₂ NH ₂	-872	0.3105	0.8161
			0.7731
(CH ₃) ₂ CHNH ₂	-883	0.3091	0.7846
			0.7414
(CH ₃) ₂ NH	-890	0.3017	0.7799
			0.7401
(CH ₃) ₃ CNH ₂	-891	0.3077	0.7713
			0.7183
(CH ₃) ₃ N	-909	0.2902	0.7459
			0.6891

* Funciones de Fukui calculadas a partir de funciones de onda HF/STO-3G (primera entrada) y HF/6-311G (segunda entrada).

Los valores encontrados por la aproximación de diferencias finitas del grupo de Yang-Mortier²² siguen la misma tendencia que las funciones de Fukui calculadas por el grupo de Contreras,²⁰ y están en acuerdo con las basicidades experimentales de la serie de aminas analizadas. Es interesante

discutir la partición de la función de Fukui del grupo de Contreras²⁰ en términos de los coeficientes para el nitrógeno y los términos de traslape. Esta partición se presenta en la tabla V.2

Tabla V.2 Partición de la función de Fukui f_N^- para la serie de alquil-aminas*

Amina	f_N^-	$\sum_{\mu \in k} c_{\mu h} ^2$	$\sum_{\mu \in k} \sum_{v \neq \mu} c_{\mu h} c_{vh} S_{\mu v}$
NH ₃	0.9480	0.9994	-0.0514
CH ₃ NH ₂	0.8416	0.9073	-0.0657
CH ₃ CH ₂ NH ₂	0.8161	0.8848	-0.0687
(CH ₃) ₂ CHNH ₂	0.7846	0.8511	-0.0665
(CH ₃) ₂ NH	0.7799	0.8632	-0.0833
(CH ₃) ₃ CNH ₂	0.7713	0.8361	-0.0648
(CH ₃) ₃ N	0.7459	0.8396	-0.0937

*Funciones de Fukui condensadas sobre el átomo de nitrógeno, evaluadas usando la función de onda STO-3G y la geometría estándar.

Como era de esperarse, la principal contribución proviene del primer término de la ecuación ($\sum_{\mu \in k} |c_{\mu h}|^2$). El traslape ($\sum_{\mu \in k} \sum_{v \neq \mu} c_{\mu h} c_{vh} S_{\mu v}$) tiene una contribución negativa, y se incrementa al incrementarse las ramificaciones debidas a la sustitución: en este caso, la contribución de este término va del 5% hasta el 9%, aproximadamente. A pesar de ser una pequeña contribución, no es despreciable, debido a que en los casos de (CH₃)₃CNH₂ y (CH₃)₃N, al tomar en cuenta la contribución principal se predice la misma

basicidad para ambas especies. El término de traslape en este caso ayuda a discriminar adecuadamente la basicidad observada para ambas especies.

Índice de electrofilicidad

Considerar un ligante electrofílico inmerso en un mar de electrones libres a temperatura cero y potencial químico cero. Esto puede ser una aproximación para el ambiente enlazante en una proteína, cadena de DNA o una superficie. El ambiente puede llegar a estar saturado de electrones hasta un punto tal que el potencial químico del ligante se incremente hasta llegar al cero, igual al potencial químico del ambiente. A segundo orden, el cambio de energía ΔE debido a la transferencia ΔN satisface la fórmula²³:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v dN - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v (dN)^2 + \dots \quad 0.44.$$

Si:

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N} \text{ y } \eta = \frac{\partial^2 E}{\partial N^2}, \quad 0.45.$$

entonces:
$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \quad 0.46.$$

Si el ambiente provee suficientes electrones, el ligante se satura con electrones cuando $\frac{\Delta E}{\Delta N} = 0$ (cuando ΔE ya no cambia al cambiar ΔN). En este punto, hay que deducir una expresión para ΔN_{\max} , el máximo flujo de electrones, para ello:

$$E_i = E_i^0 + \mu_i^0 (N_{\max} - N) + \eta_i (N_{\max} - N)^2 + \dots \quad 0.47.$$

y
$$\mu_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial N} \right)_v = \mu_i^0 + 2\eta_i (N_{\max} - N) + \dots \quad 0.48.$$

en el equilibrio:

$$\begin{aligned} \mu_i^0 + 2\eta_i(N_{\max} - N) + \dots &= \mu_{\text{medio}}^0 + 2\eta_{\text{medio}}(N_{\max} - N) + \dots \\ 2[\eta_i - \eta_{\text{medio}}](N_{\max} - N) + \dots &= \mu_{\text{medio}}^0 - \mu_i^0 \\ N_{\max} - N &= \frac{\mu_{\text{medio}}^0 - \mu_i^0}{2[\eta_i - \eta_{\text{medio}}]} \end{aligned} \quad 0.49.$$

como se trata del ambiente (mar de electrones): $\mu_{\text{medio}} = 0, \eta_{\text{medio}} = 0$

$N_{\max} - N = \frac{-\mu_i^0}{2\eta_i}$, finalmente: $\Delta N_{\max} = \frac{-\mu}{2\eta}$ De tal manera que:

$$\Delta E = -\frac{\mu^2}{2\eta}. \quad 0.50.$$

Debido a que la dureza siempre es mayor que cero y ΔE es menor que cero, el proceso de transferencia de carga es favorable. Se propone:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad 0.51.$$

como una medida de la electrofilicidad del ligante. Este índice mide la disminución de energía de un ligante debida al máximo flujo de electrones entre el donador y el aceptor, donde el ligante es visto como el aceptor.

Electrofilicidad global

En el apartado anterior se propuso $\omega = \mu^2 / 2\eta$ como la medida de la electrofilicidad de un ligante, o *electrofilicidad global*; cuantifica el efecto del cuadrado de la electronegatividad medido por la tendencia del sistema a adquirir una cantidad adicional de carga electrónica del medio ambiente, y la contribución de la dureza química actuando como una resistencia al cambio

electrónico. Describe la estabilización en energía total cuando el sistema adquiere una cantidad máxima de carga electrónica dada por:

$$\Delta N_{m\acute{a}x} = -(\mu / \eta). \quad 0.52.$$

Puede interpretarse como la propensión del sistema a “empaparse” de electrones.²⁴

Electrofilicidad local

El concepto de electrofilicidad se ha generalizado para definir la electrofilicidad local,²⁴ ω_k condensada en el átomo k en la molécula:

$$\omega_k = \frac{\mu^2}{2\eta_k^+} \text{ ó } \omega_k = \frac{\mu^2}{2} s_k^+, \quad 0.53.$$

donde
$$s_k^+ = \frac{1}{\eta_k^+} \quad 0.54.$$

es la blandura local. Se puede escribir la blandura local (suavidad) con la función local de Fukui f_k^+ y la blandura global S:

$$s_k^+ = f_k^+ S. \quad 0.55.$$

Mientras
$$\omega_k = \frac{\mu^2}{2} s_k^+ \quad 0.56.$$

predice que el sitio de mayor poder electrofílico debe ser el sitio más suave en el electrófilo, la expresión

$$\omega_k^+ = \omega f_k^+ \quad 0.57.$$

para la electrofilicidad local predice que la electrofilicidad global debe distribuirse siguiendo la función de Fukui del electrófilo. También predice que

el valor máximo de la función de Fukui electrofílica corresponde al sitio electrofílico más favorable (el sitio activo del electrófilo).³

Potencial de Ionización

El teorema de Koopmans establece que la energía del nivel más alto ocupado es igual al negativo de la energía necesaria para arrancar un electrón del sistema,²⁵ Es decir:

$$PI = -E_{HOMO} \quad 0.58.$$

I.1.1. Potencial de ionización vertical:

No se permite que la estructura se relaje (cambie de configuración) al cambiar el número de electrones. Este valor puede compararse con el valor encontrado en un experimento de fotoexcitación, el proceso es tan rápido, que la molécula no tiene tiempo de cambiar su configuración.

I.1.2. Potencial de ionización adiabático:

Se hace una optimización de geometría a la molécula cuando se le ha quitado un electrón. Este valor corresponde al encontrado en un experimento redox, en el que el proceso es lento y las moléculas cambian su configuración.

Afinidad Electrónica

Sólo puede ser adiabática, porque la captación de un electrón necesariamente es un proceso lento que requiere que la molécula cambie su configuración para poder aceptar un electrón extra, en la aproximación de

core congelado corresponde a la energía del nivel más bajo desocupado

$$AE = -E_{LUMO}^3 \quad 0.59.$$

Potencial Químico

En la sección referente a los índices de Fukui (pág. 33) fue definido este concepto. El potencial químico indica la dirección y cantidad de transferencia de carga durante una interacción química.^{1,3} Es una constante, a través del espacio, para el estado basal de un átomo, molécula, o sólido, y es igual a la pendiente de la curva de una gráfica de E vs. N a un $v(r)$ constante.

Dentro de la aproximación de diferencias finitas para $\frac{\partial E}{\partial N}$ dada una especie, el potencial químico puede aproximarse como¹⁸:

$$\mu \approx -\frac{(PI + AE)}{2} \quad 0.60.$$

Donde *PI* y *AE* representan el potencial de ionización y la afinidad electrónica de una especie dada.

Dureza Química

Describe la resistencia del sistema a intercambiar carga electrónica con el ambiente.

$$\eta = PI - AE \quad 0.61.$$

En la definición original de ácidos y bases duros y blandos, un ácido duro es un átomo aceptor con carga altamente positiva. La carga atómica es usada como una medida de la dureza local, y esencialmente ambas cuantifican la

reactividad en reacciones controladas por carga ó pasos de reacción. Las cargas obtenidas de un análisis *NPA* (natural population analysis, por sus siglas en inglés)³ pueden ser usadas como una aproximación a la dureza local $\eta_k \approx |q_k|$.

A continuación, y para finalizar este capítulo, vamos a mostrar un ejemplo que ilustra cómo se aplican todos los conceptos antes mencionados a un problema de interés químico.

P. Pérez en su estudio *Theoretical Evaluation of the Global and Local Electrophilicity Patterns of Singlet Carbenes*,²⁴ estudia el patrón de electrofilicidad global de carbenos, usa una escala absoluta basada en índices de reactividad y una extensión de éstos para describir el poder de electrofilicidad local de las moléculas que se analizan.

En la tabla V.3 se muestran valores teóricos para el potencial de ionización y la afinidad electrónica de una serie de carbenos considerados electrófilos, a partir de estos valores se han calculado tanto el potencial químico μ , la afinidad electrónica η , el máximo flujo de electrones ΔN_{\max} , así como la electrofilicidad global ω .

Tabla V.3 Electrofilicidad global ω teórica y experimental para una serie de carbenos, todos los datos se presentan en eV, excepto ΔN_{\max}

	PI_{teo}	AE_{teo}	μ^a	η^b	ω	ω^c	ΔN_{\max}
CH ₂ -T	10.45	0.23	-5.34	10.22	1.4	1.56	0.523
MeCF	9.71	0	-4.85	9.71	1.21	--	0.5
MeCCl	9.16	0.68	-4.92	8.49	1.43	--	0.58
CF ₂	12.31	-0.02	-6.15	12.34	1.53	1.49	0.498
CHF	10.7	0.47	-5.59	10.22	1.53	1.47	0.546
MeCBr	8.99	0.91	-4.95	8.08	1.52	--	0.612
PhCF	8.59	1.11	-4.85	7.47	1.57	--	0.649
PhCCl	8.18	1.51	-4.85	6.66	1.76	--	0.727
PhCBr	8.06	1.67	-4.86	6.4	1.85	--	0.760
CCl ₂	10.16	1.46	-5.81	8.7	1.94	1.93	0.668
MeCCN	9.44	2.12	-5.78	7.33	2.28	--	0.789
PhCCN	8.28	2.37	-5.33	5.92	2.4	--	0.900

$$^a \mu = -\frac{PI + AE}{2}$$

$$^b \eta = PI - AE$$

^cSe tomaron valores experimentales disponibles para PI y AE ²⁴

Al comparar el índice de electrofilicidad global estimado a partir de resultados experimentales (ver columna 7) con el índice calculado a partir de datos teóricos²⁴ (ver columna 6) se observa que se producen valores confiables para ω para las especies CF₂, CHF y CCl₂. Estos resultados están en completo acuerdo con lo encontrado en la escala de electrofilicidad experimental de Moss *et al.*²⁴ Cabe hacer notar que los carbenos *electrofílicos*

listados tienen una capacidad de transferencia de carga (ΔN_{\max}) de 0.5 a 0.9 electrones.

Otro aspecto relacionado con el patrón de electrofilicidad global de los carbenos listados es el análisis del efecto inducido de los sustituyentes en la activación o desactivación electrofílica. El patrón activación/desactivación debe discutirse con respecto a la electrofilicidad global del estado triplete del metileno ($:\text{CH}_2\text{T}$) como estado de referencia y descrito por la cantidad $\Delta\omega = \omega_{\text{carbeno}} - \omega_{:\text{CH}_2\text{T}}$. El metileno está en el estado basal triplete y exhibe un patrón de electrofilicidad global de 1.40 eV. El resultado se muestra en la tabla V.4, en la última columna.

Tabla V.4 Electrofilicidad global y local, funciones de Fukui electrofílicas y electrofilicidades relativas de carbenos. Todos los datos se presentan en eV

	ω	ω_c^a	f_c^+	$\Delta\omega^b$
CH ₂ -T	1.4	1.4	1.0000	0.00
MeCF	1.21	1.03	0.8499	-0.19
MeCCI	1.43	1.13	0.7927	0.03
CF ₂	1.53	1.34	0.8753	0.13
CHF	1.53	1.41	0.9222	0.13
MeCBr	1.52	1.18	0.7800	0.12
PhCF	1.57	0.72	0.4554	0.17
PhCCI	1.76	0.81	0.4615	0.36
PhCBr	1.85	0.85	0.4583	0.45
CCl ₂	1.94	1.48	0.7636	0.54
MeCCN	2.28	1.38	0.6055	0.88
PhCCN	2.4	0.98	0.4085	1.00

$$^a \omega_c = \omega f_c^+$$

$$^b \Delta\omega = \omega_{\text{carbeno}} - \omega_{\text{CH}_2\text{T}}$$

Con la serie de carbenos estudiada, con excepción de MeCF, la sustitución química en el carbón provoca la activación electrofílica ($\Delta\omega > 0$) para toda la serie. La sustitución de un átomo de hidrógeno por un átomo de flúor ocasiona que el índice de electrofilicidad cambie de 1.40 eV para el metileno hasta 1.53 eV para el fluorocarbano. Al reemplazar al hidrógeno del metileno

por un átomo de flúor en CF_2 la tendencia es la misma a la predicha por la monosustitución (ver tabla V.4). La doble sustitución de átomos de hidrógeno en metileno provoca un incremento de la activación electrofílica en diclorocarbeno (de 1.4 eV a 1.94 eV), de acuerdo con los resultados experimentales.²⁴

Metodología

Todos los cálculos se hicieron con el paquete Jaguar 5.5.¹ Las optimizaciones de geometría se realizaron usando el funcional híbrido B3LYP sin restricciones a la geometría. El nivel de teoría B3LYP/6-31G* ha demostrado tener éxito en el modelado de moléculas orgánicas.² Se realizaron cálculos de frecuencias para todas las estructuras al mismo nivel de teoría para asegurar que fueran localizados ya sea el estado de transición (un modo imaginario de vibración) o mínimo (ningún modo imaginario de vibración), para hacer la corrección de punto cero de energía (ZPE por sus siglas en inglés) y el cálculo de propiedades termodinámicas. El efecto del disolvente fue considerado utilizando el método de Poisson-Boltzmann^{a,3,4} implementado en Jaguar 5.5, considerando los efectos de solvatación en las moléculas estudiadas en el medio *TFH* ($\epsilon=77.4$) con el nivel de teoría B3LYP/aug-cc-PVTZ(-f).^{b,5} En otras palabras, las estructuras no fueron reoptimizadas en presencia del disolvente ya que se ha demostrado previamente que la reoptimización tiene un efecto muy limitado en las energías calculadas.⁶ Además, de manera general, se sabe que el cálculo de la geometría de una molécula no es muy sensible a la selección de la base; al elegir el modelo químico, es de uso aceptado hacer la optimización de geometría en cierto nivel de teoría y el cálculo de propiedades (un solo punto de energía) a un nivel de teoría más alto (con una base mayor).⁷

^a Para ver una recapitulación del modelo consultar el apéndice B

^b Para modelar la interacción con el disolvente es necesario usar una base mayor para tomar en cuenta las interacciones de largo alcance que se dan entre el medio y la molécula

Los potenciales de ionización verticales (PI), afinidades electrónicas (AE), índices de electrofilicidad global (ω) y funciones de Fukui locales (f_i) de los intermediarios de reacción fueron calculados al nivel B3LYP/6-31G*. Tanto los PI como las AE se obtuvieron como $E_{n-1}-E_n$ y E_n-E_{n+1} , respectivamente, donde E_n es la energía electrónica total de un sistema de n electrones y E_{n-1} y E_{n+1} son las energías de los sistemas con $n-1$ y $n+1$ electrones, respectivamente.

De acuerdo a lo propuesto por Parr y colaboradores,^{¡Error! Marcador no definido.} se

calculó ω como $\mu^2/2\eta$, donde μ es el potencial químico, aproximado como

$-\frac{(PI + AE)}{2}$ y η es la dureza química aproximada como $(PI-AE)$. En la

primera etapa las funciones locales de Fukui en el sitio para agentes electrofílicos se calcularon mediante el uso de la ecuación V.4.41:

$$f_{\mu}^{\alpha} = |c_{\mu\alpha}|^2 + c_{\mu\alpha} \sum_{v \neq \mu} c_{v\alpha} S_{\mu v}$$

donde μ representa el sitio en el que es evaluada

la función de Fukui para sistemas con $\alpha=n-1$ electrones. En la segunda etapa, las funciones locales de Fukui en el sitio para agentes nucleofílicos o electrofílicos, la carga se aproxima por la carga natural q en el sitio k , (k =átomo) para sistemas con $n+1$ y $n-1$ electrones, respectivamente, donde n es el número de electrones en las especies estudiadas como

$$f_k^+ = q_k(n+1) - q_k(n) \text{ y } f_k^- = q_k(n) - q_k(n-1).$$

^{¡Error! Marcador no definido.}

Infraestructura

El trabajo se desarrolló en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, para ello se cuenta con 7 computadoras personales con procesadores Intel Pentium IV, de 3.8 GHz, con memoria RAM de 4GB y dos discos duros de 120 GB cada uno. El estudio de todas las moléculas consideradas en el proyecto se hizo dentro de la aproximación de la *Teoría de los Funcionales de la Densidad*, usando los programas implementados en los paquetes de cálculos de estructura electrónica molecular *Jaguar v*,¹ que permite el cálculo de sistemas de gran tamaño gracias al método pseudoespectral.^{c,1} El funcional utilizado para todos los cálculos fue el B3LYP.^{¡Error! Marcador no definido.} Se utilizó la base 6-31G*^{¡Error! Marcador no definido.} en todos los casos (para optimizaciones de geometría), los cálculos *SP* (un solo punto de energía), se realizaron con la base aug-cc-pvtz(-f).^{d,¡Error! Marcador no definido.}

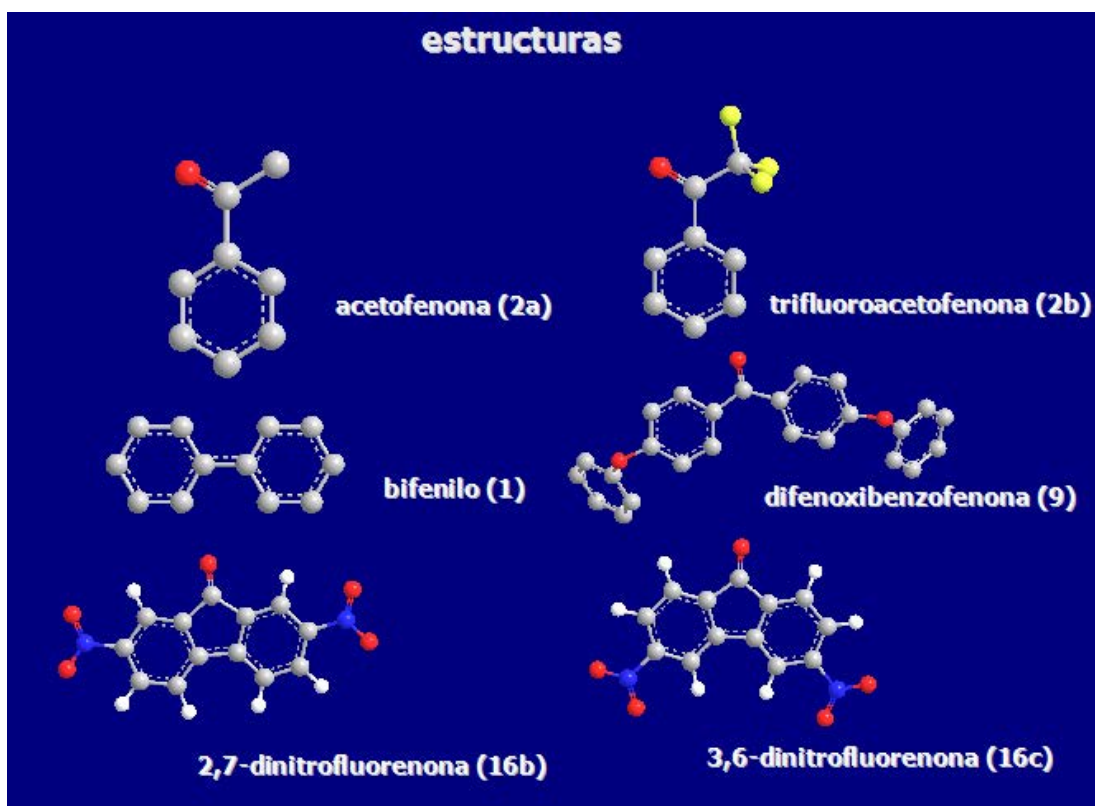
En el apéndice A se hace una breve descripción del método pseudoespectral utilizado por Jaguar para disminuir el tiempo de cómputo. En el apéndice B se describe la filosofía de los cálculos realizados.

^c En el apéndice A se explica a grandes rasgos en qué consiste el método

^d Para modelar la interacción con el disolvente es necesario usar una base mayor para tomar

Resultados

Los resultados presentados en este trabajo ya han sido publicados.¹ Las estructuras de las moléculas estudiadas se presentan a continuación:

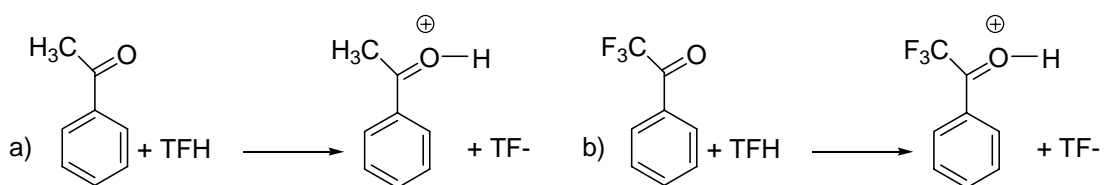


Mecanismo de reacción

En el esquema VII.1 se muestran los caminos de reacción para los polímeros modelados. Los esquemas VII.2 y VII.3 ilustran los pasos fundamentales de las reacciones de policondensación de diferentes moléculas que contienen al grupo carbonilo con moléculas aromáticas. Bajo condiciones superácidas² se ha especulado que las especies diprotonadas son responsables de la gran reactividad de las moléculas que contienen carbonilos hacia algunos hidrocarburos aromáticos; tal parece que las especies carbonílicas diprotonadas juegan un papel muy importante en las reacciones bajo consideración. A pesar de ello, los datos experimentales muestran^{Error!} **Marcador no definido.** que la policondensación es posible debido a la presencia de los grupos electroaceptores próximos al grupo carbonilo, no así la diprotonación. Un estudio teórico³ sobre el incremento en la reactividad de las especies diprotonadas en reacciones de sustitución electrofílica aromática revela que las moléculas carbonílicas diprotonadas que contienen grupos electroatrayentes no participan en reacciones con hidrocarburos aromáticos debido a la extremadamente positiva energía de formación de Gibbs para la segunda protonación.

La diprotonación difícilmente acelera la reacción de policondensación ya que la presencia de los grupos electroaceptores (el flúor en el caso de la 2,2,2-trifluoroacetofenona, y los grupos nitro en el caso de las dos dinitrofluorenonas) reduce la constante de equilibrio de protonación. En la figura VIII.1 se muestra la reacción de protonación para acetofenona y

trifluoroacetofenona

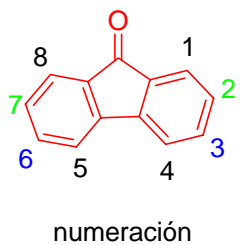
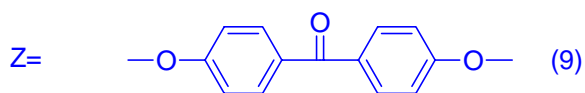
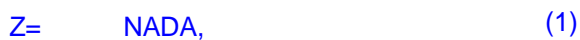
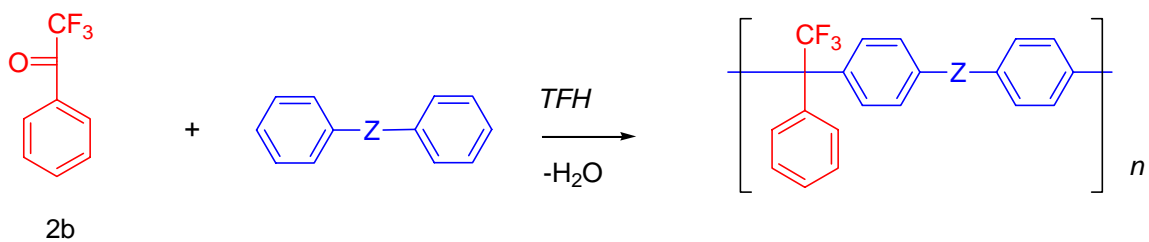
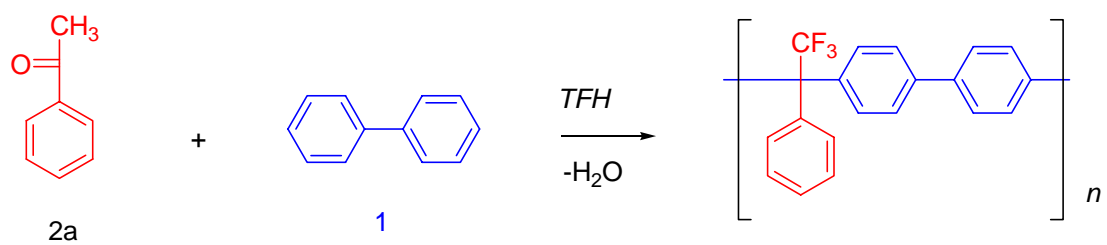


$$k_{\text{acetofenona}} > k_{\text{trifluoroacetofenona}}$$

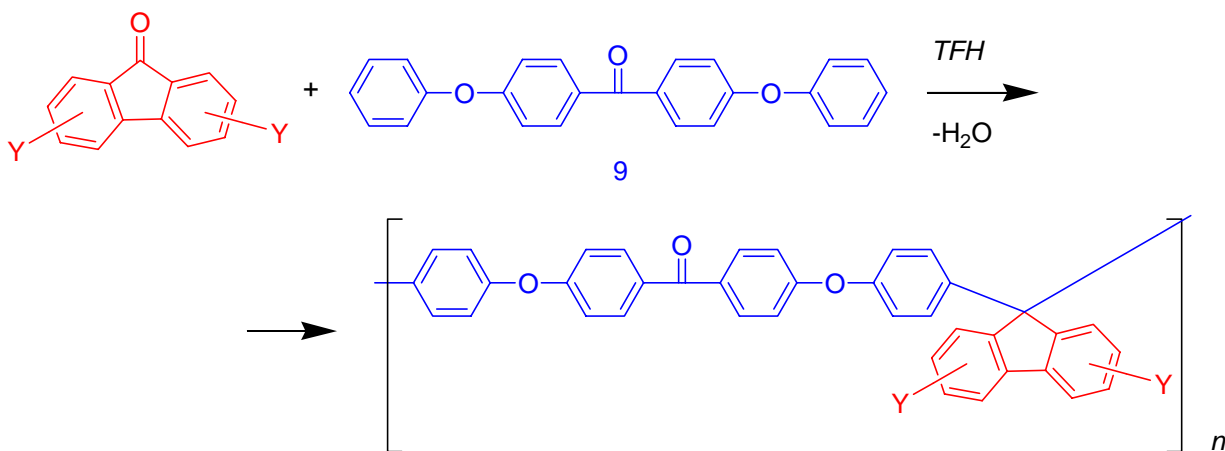
Figura VII.1 Reacciones de protonación para acetofenona y trifluoroacetofenona

De acuerdo con todo lo expuesto, consideramos que la especie carbonílica monoprotonada es el modelo más adecuado para las especies electrofílicas participantes en la policondensación.

Resultados



- Y=H, 16a
- Y=3,6-Dinitro, 16b
- Y=2,7-Dinitro, 16c



Esquema VII.1 Estructura general de las reacciones de policondensación

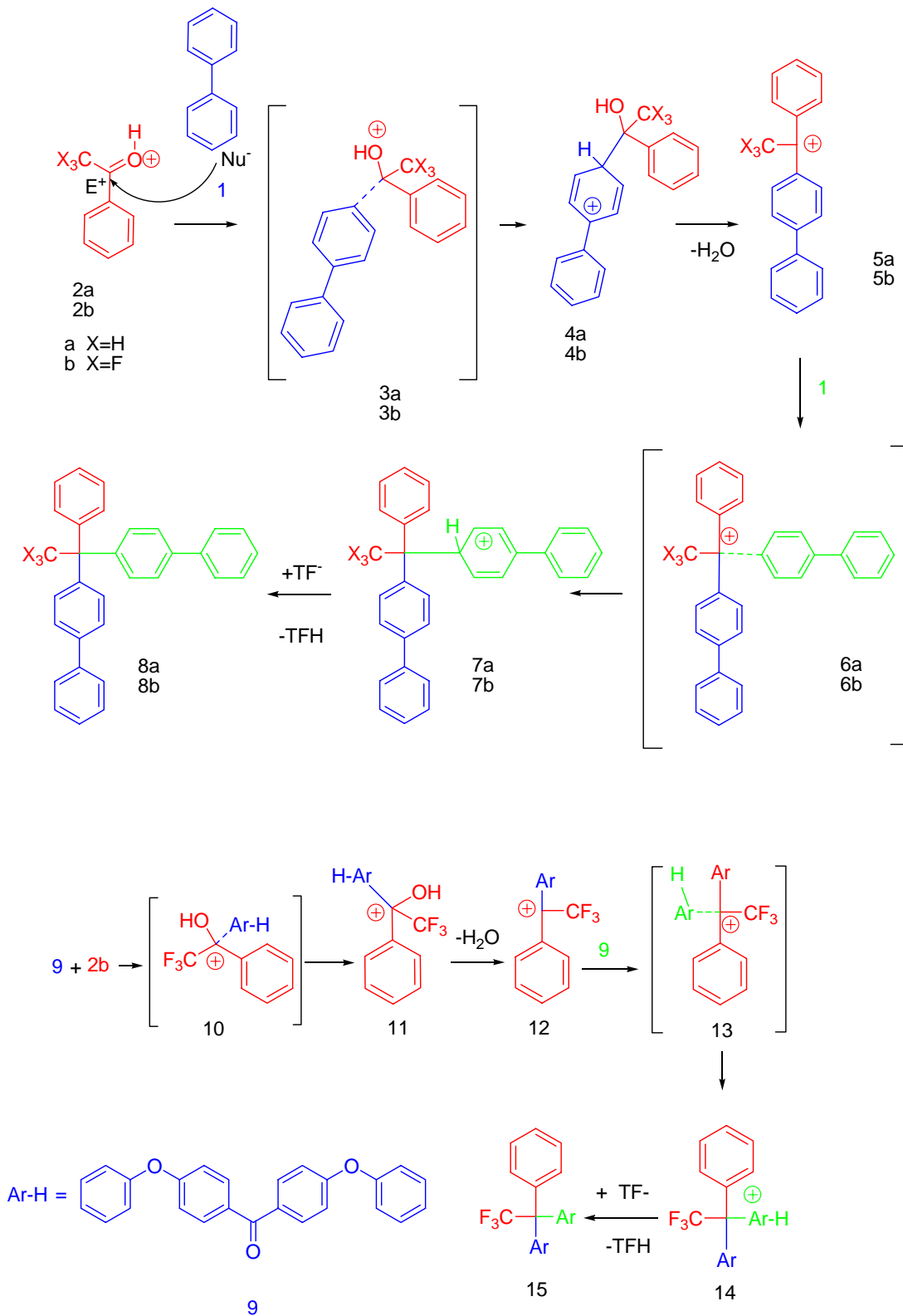
La reacción de sustitución electrofílica aromática ha sido objeto de diversos estudios teóricos.^{4,5,6} Está bien establecido que los pasos de la reacción involucran la formación de un complejo entre el electrófilo y el hidrocarburo aromático que se transforma a un intermediario σ . El intermediario σ pierde un protón para recuperar la aromaticidad. Esto sugiere que el paso determinante de la reacción es la formación del intermediario σ^7 , debido a esto, sólo se busca el estado de transición para la transformación del intermediario σ , de esta manera se ahorra tiempo de cómputo. La previa formación del aducto π no se toma en cuenta debido a las siguientes razones:

La formación del complejo débil se gobierna por interacciones de dispersión que no se describen adecuadamente por *DFT*.⁸ Los altos niveles de teoría que describen adecuadamente los fenómenos de dispersión son prohibitivos debido al tamaño de las moléculas estudiadas. Además, los cálculos disponibles de energías de enlace para aductos π en la reacción de intercambio de protón y metilación de benceno no exceden 4 kcal/mol.⁶ El interés de este trabajo es el estudio de la reactividad relativa de los electrófilos involucrados en las reacciones de policondensación superelectrofílica, para ello es necesario conocer las energías de activación relativas, no las absolutas. Considerando que las energías de interacción de los complejos π involucrados serán similares y pequeñas, dichas energías de interacción se cancelarán casi por completo al calcular energías de activación relativas. El orden de magnitud para la energía de activación (considerada como la diferencia de energía entre los reactivos y la energía

Resultados

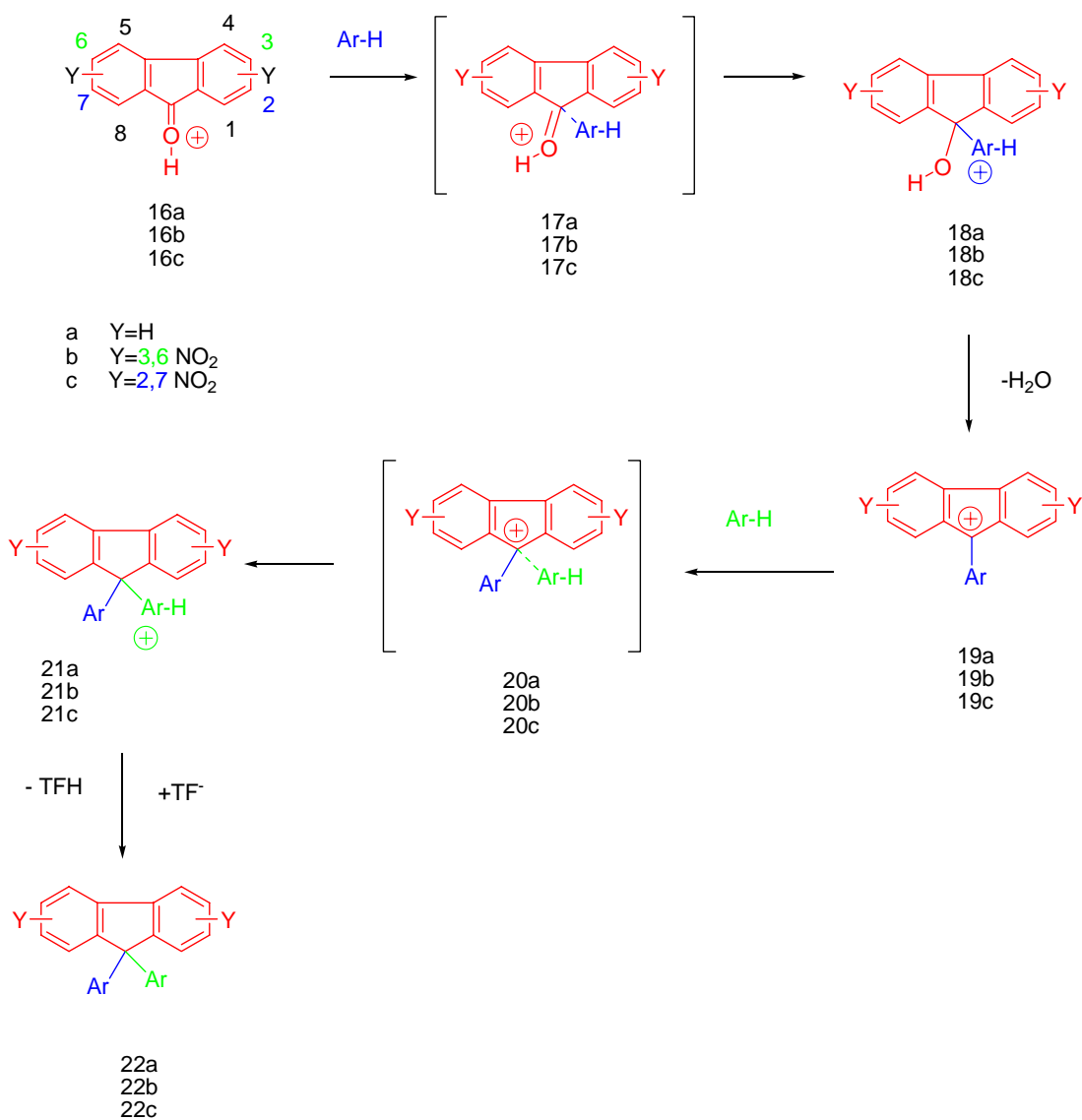
del estado de transición) es de aproximadamente 30 kcal/mol, el error sistemático cometido siempre será del orden de 4 kcal/mol, lo cual significa que las energías de activación relativas tendrán un error mucho menor a 4 kcal/mol.

Mecanismo de policondensación de superelectrófilos



Esquema VII.2 Mecanismo de policondensación para acetofenona, 2,2,2-trifluoroacetofenona y 4,4'-difenoxyacetofenona

Resultados



Esquema VII.3 Mecanismo de policondensación para fluorenona, 2,7-dinitrofluorenona y 3,6-dinitrofluorenona

La tabla VII.1 muestra tanto las energías de reacción como las de solvatación (medio *TFH* $\epsilon=77.4$) para los intermediarios de reacción estudiados.

Tabla VII.1 Energías de reacción y de activación (en kcal/mol) calculadas al nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G* en fase gaseosa (ΔE_g , E_{ag}) y en solución (medio TFH, ΔE_s , E_{as})

	Reacción	ΔE_g	E_{ag}	ΔE_s	E_{as}
I	1+2a=4a	13.52	--	28.53	--
II	1+2b=[3]=4b	-0.57	1.68	11.21	15.58
III	4a=5a +H ₂ O	-20.95		-26.26	
IV	4b=5b +H ₂ O	-11.80		-15.83	
V	1+5a=[6a]=7a	21.81	25.60	24.86	30.59
VI	1+5b=[6b]=7b	16.33	17.37	18.21	23.77
VII	7a+TF ⁻ =8a+TFH	-92.99		-11.59	
VIII	7b+TF ⁻ =8b+TFH	-101.91		-18.58	
IX	9+2b=[10]=11	-3.68	6.00	10.93	19.22
X	11=12+H ₂ O	-10.79		-14.65	
XI	9+12=[13]=14	9.52	17.24	13.01	24.54
XII	14+TF ⁻ =15+ TFH	-90.87		-	
XIII	9+16a=[17a]=18a	9.69	12.77	22.19	26.13
XIV	9+16b=[17b]=18b	-1.96	3.61	10.93	18.46
XV	9+16c=[17c]=18c	-3.25	2.72	13.52	20.07
XVI	18a=19a+H ₂ O	-20.94		-23.99	
XVII	18b=19b+H ₂ O	-13.76		-15.84	
XVIII	18c=19c+H ₂ O	-14.69		-18.23	
XIX	9+19a=21a	18.06		19.91	
XX	9+19b=[20b]=21b	12.14	27.68	18.58	39.29
XXI	9+19c=[20c]=21c	11.00	18.40	16.30	32.10
XXII	21a +TF ⁻ =22a+ TFH	-83.75		-2.80	
XXIII	21b +TF ⁻ =22b+ TFH	-96.01		-11.42	
XXIV	21c +TF ⁻ =22c+ TFH	-93.90		-12.40	

No fue posible calcular la energía de solvatación para la especie 15, esto se debe a la forma de la molécula, se produce un error en la generación de la

cavidad cuando se calcula la energía con el modelo de Poisson-Boltzmann. Esta energía tuvo que ser estimada con el modelo de Onsager en el programa Gaussian. ¡Error! Marcador no definido.

Los perfiles de energía correspondientes a los intermediarios de reacción y a los estados de activación estudiados se muestran en las figuras VII.2 y VII.3. El efecto de los grupos electroaceptores se observa claramente en los perfiles de reacción mostrados. Las energías de activación y de reacción en el caso de las cetonas con bifenilo disminuye cuando está presente el grupo CF_3 . Para ambas dinitro-fluorenonas, la presencia de los grupos nitro hace disminuir las energías de activación y de reacción tanto para la sustitución 2,7 como para la sustitución 3,6 con respecto a la fluorenona sin sustitución. El segundo paso de la reacción es notablemente más difícil que el primero, tanto para cetonas como para fluorenonas, la formación del segundo intermediario σ es menos favorable tanto cinética como termodinámicamente con respecto al primer intermediario σ .

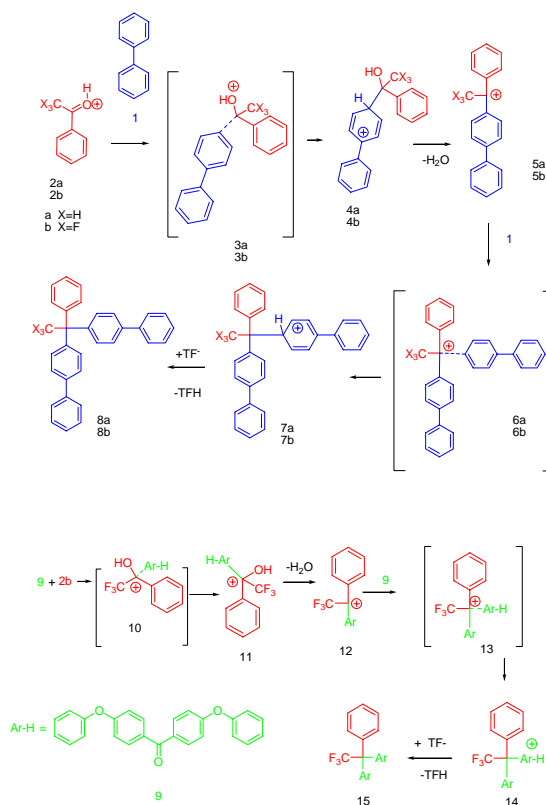
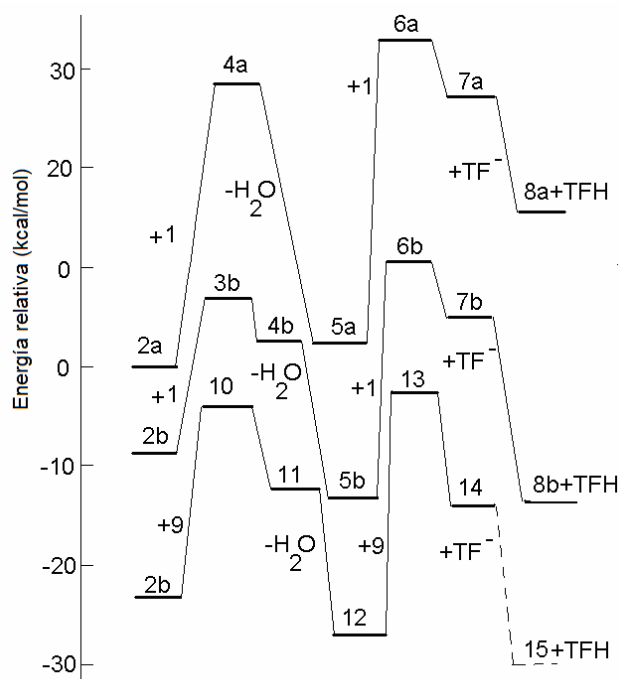


Figura VII.2 Perfiles de energía para la reacción de condensación de los electrófilos de acetofenona. La energía de solvatación de la reacción, $14+TF^- = 15+TFH$ fue estimado aproximadamente (línea punteada)

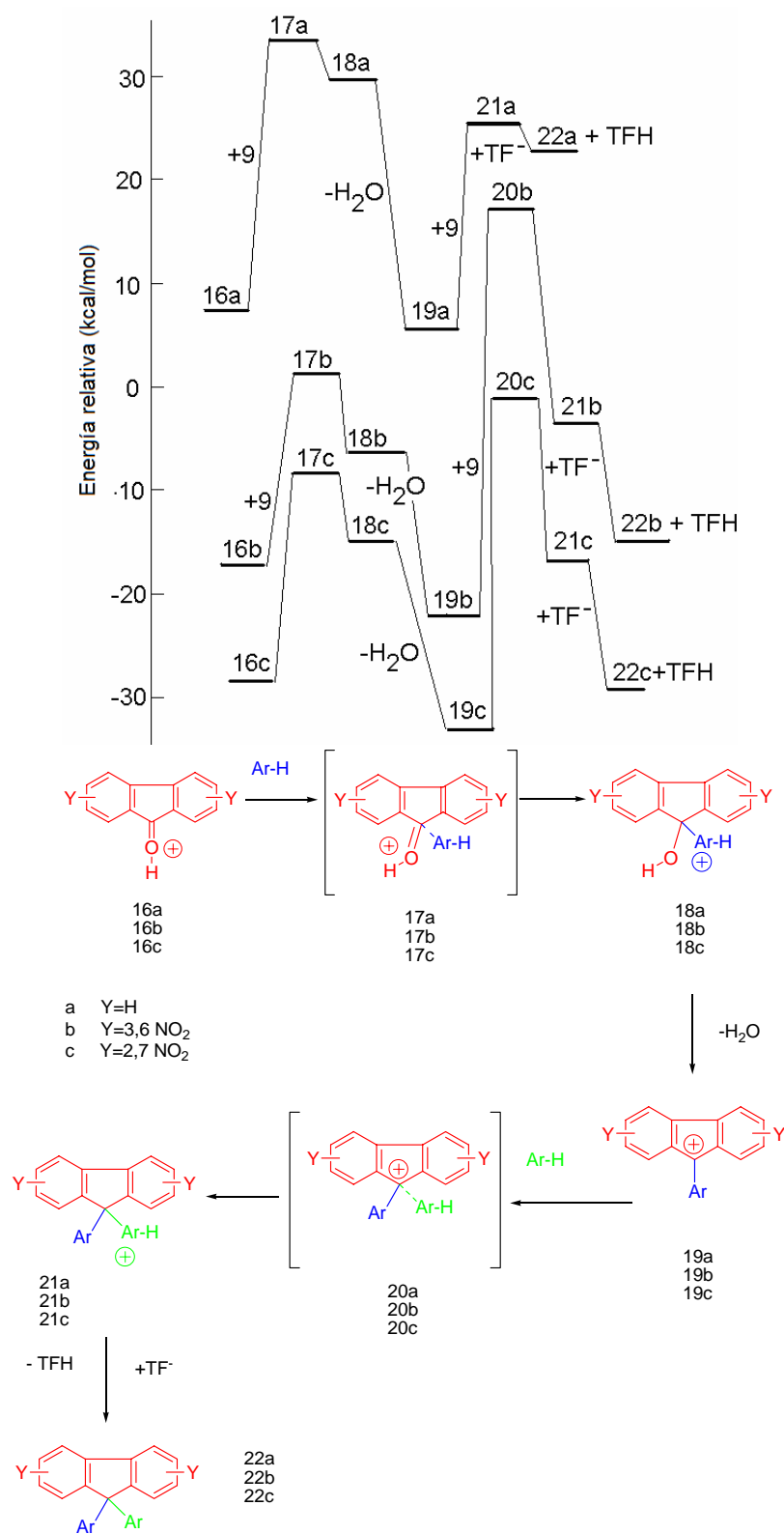
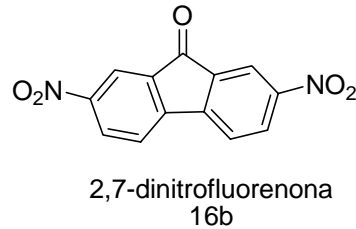
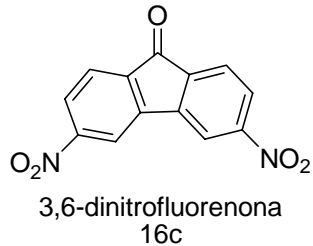


Figura VII.3 Perfiles de energía para la reacción de policondensación que involucra electrófilos de fluorenona

Se esperaría que 16c (3,6-dinitrofluorenona) fuera más reactivo que 16b (2,7-

dinitrofluorenona), debido a que los grupos nitro en 16c están en posición para respecto al carbonilo, y esta sustitución aumenta la electrofilicidad del carbonilo.



Al analizar los datos de energía de reacción no se encuentra diferencia de reactividades entre ambos compuestos.

Para comprender los factores electrónicos responsables del incremento de la reactividad de los compuestos carbonílicos con la introducción de grupos electroaceptores, se recurre al uso de la teoría de ácidos y bases duros y blandos. *Error! Marcador no definido.* La teoría de ácidos y bases duros y blandos indica que los carbocationes pueden ser considerados ácidos blandos, y su reactividad está sometida a control orbital. La reactividad de estas moléculas puede analizarse suponiendo que los compuestos 16a,b,c son electrófilos; como electrófilo el orbital utilizado como primera aproximación para entender su reactividad química será el LUMO, el electrófilo interactúa con el nucleófilo a través de los orbitales HOMO y LUMO respectivos, para que esta interacción sea efectiva el ΔE entre el orbital HOMO del nucleófilo y el LUMO del electrófilo debe ser pequeño, es decir, la energía de activación debe ser pequeña. En otras palabras, la reacción debe estar favorecida tanto cinética como termodinámicamente.

La presencia de grupos electroaceptores hace que la energía de todos los

orbitales de la molécula disminuyan, esto implica que tanto la energía de ionización como la afinidad electrónica suben, porque es más difícil arrancar electrones y más fácil ponerlos. La presencia de grupos electroaceptores baja la energía del LUMO. Cuando no está presente el grupo electroceptor la molécula no presenta este efecto, la afinidad electrónica de las especies que no contienen un grupo electroceptor vecino al carbonilo es menor que la de las especies que sí lo contienen.

La tabla VIII.2 muestra las energías HOMO–LUMO para los intermediarios de reacción calculados al nivel de teoría HF/cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G*.

Como puede verse en la tabla VII.2, la introducción de grupos electroaceptores en los compuestos carbonílicos está asociada con un descenso en la energía LUMO del electrófilo (2a y 2b, 5a y 5b, 16a,16b, y 16c,19a,19b, y 19c). Existe una clara correlación entre la reactividad de los compuestos estudiados y la energía LUMO.

Tabla VII.2 Energías HOMO y LUMO asociadas calculadas al nivel de teoría HF/cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G* (u.a.). Funciones de Fukui locales (f^+)

Molécula	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$f^+^{(*)}$
1	-0.30082	0.05486	-
2a	-0.50336	-0.14421	0.348
2b	-0.52328	-0.17669	0.327
5a	-0.41795	-0.14452	0.286
5b	-0.42943	-0.16956	0.260
9	-0.31851	0.04903	-
12	-0.38178	-0.15981	0.287
16a	-0.45386	-0.16122	0.245
16b	-0.49096	-0.20666	0.223
16c	-0.50173	-0.1958	0.228
19a	-0.3746	-0.15474	0.237
19b	-0.37008	-0.19142	0.210
19c	-0.37686	-0.17914	0.216

^(*) La función de Fukui está localizada sobre el átomo de carbono del grupo carbonilo

^(**) $\sum C_i^2$, donde C_i son los coeficientes de las funciones base localizados en los enlaces de los átomos que contribuyen en el nivel LUMO calculados en el nivel de teoría HF/cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G*.

Como ya ha sido mencionado antes, de los perfiles de energía mostrados en las figuras VII.2 y VII.3, puede verse que el segundo paso de sustitución es más difícil que el primero (mayores energías de activación y de reacción). De la tabla VII.2 puede verse que las especies electrofílicas involucradas en el segundo paso de sustitución tienen energías asociadas al nivel LUMO

comparativamente más altas que aquellas de las especies electrofílicas involucradas en el primer paso de sustitución, con una excepción, el par 2a, 5a, en concordancia con la teoría de ácidos y bases duros y blandos, que considera que las especies intermediarias reactivas que participan en la policondensación son ácidos y bases blandas.

Sin embargo, la energía orbital caracteriza a la molécula entera, mientras que la distribución de densidad electrónica en la molécula generalmente no es uniforme. Para rastrear la reactividad de los sitios de reacción en intermediarios electrofílicos se puede hacer uso de las funciones de Fukui (f^+), que tienen el sentido físico de representar la densidad electrónica virtual del LUMO en los átomos que forman el enlace del intermediario electrofílico. **Error! Marcador no definido.** Por tanto, se interpretan como una medida de la electrofilicidad de un sitio. En la tabla VII.2 se observa que los electrófilos participantes en el segundo paso de la sustitución siempre tienen asociadas funciones de Fukui pequeñas, comparadas con las de los electrófilos participantes en el primer paso de sustitución. La electrofilicidad del sitio decrece para el segundo paso de sustitución.

Este efecto puede comprenderse en términos de una gran deslocalización del LUMO para los segundos electrófilos, decreciendo así la amplitud del LUMO en el sitio de reacción. En la figura VII.4 puede observarse la forma (en el apéndice B hay una discusión sobre orbitales dentro de la teoría de los funcionales de la densidad) de las funciones LUMO asociadas a los electrófilos involucrados en las reacciones de policondensación.

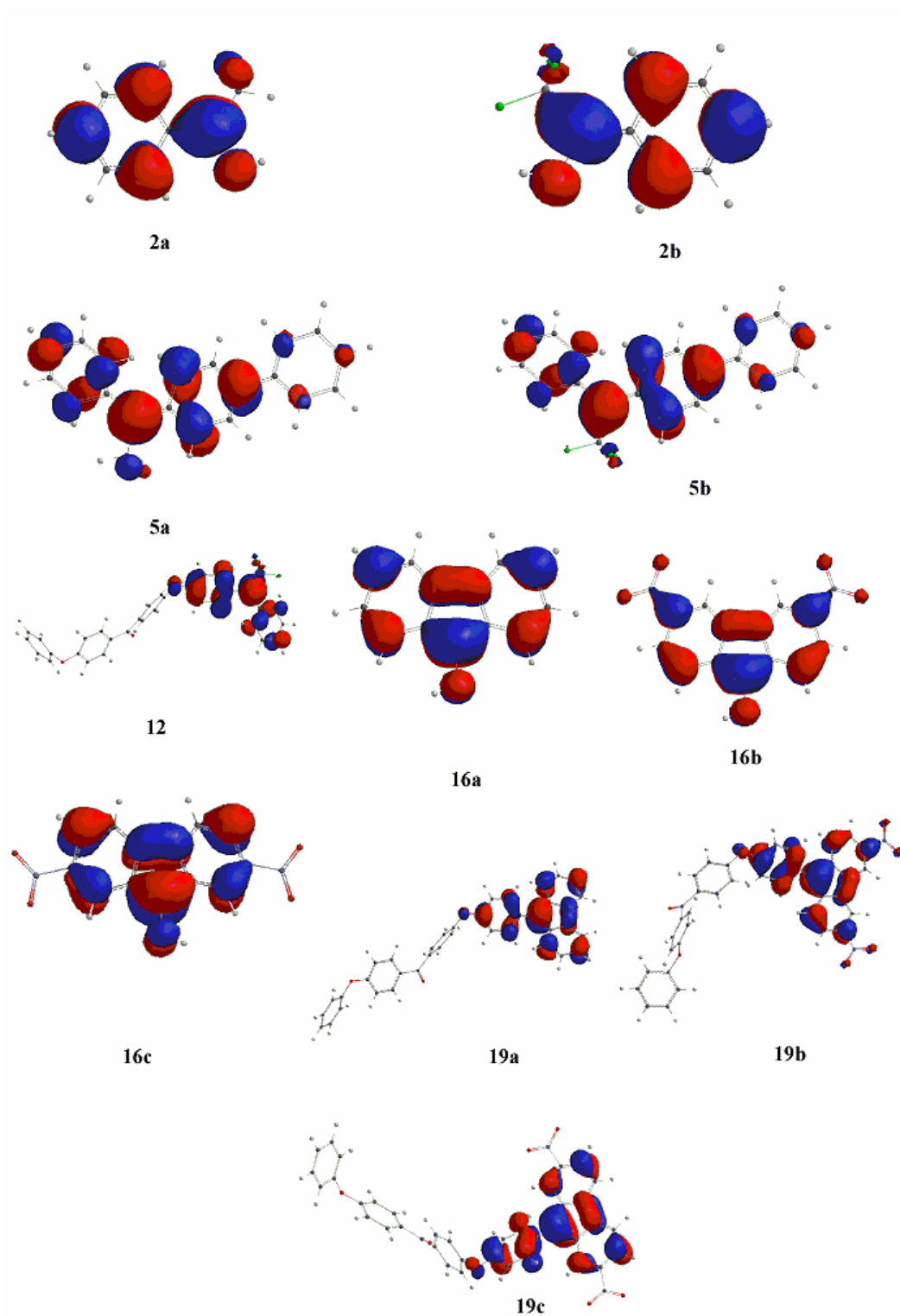
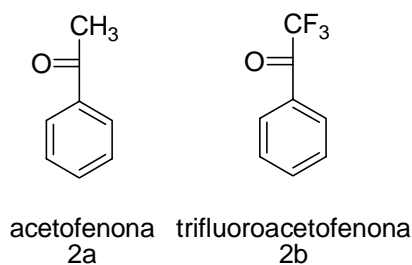


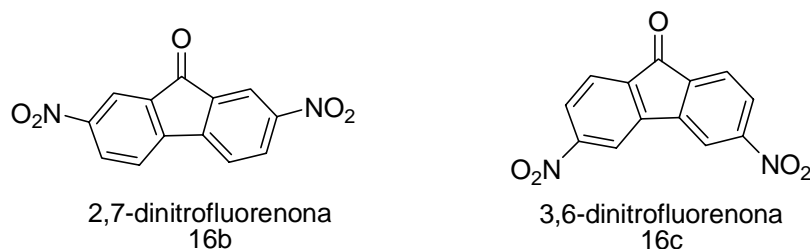
Figura VII.4 LUMO de especies electrofílicas calculadas al nivel de teoría HF/cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G*

Resultados

Por otro lado, el valor de las funciones de Fukui de 2a, 5a (0.348 y 0.286, respectivamente) y 16a,b (0.245 y 0.223, respectivamente) son grandes comparadas con aquellas para 2b, 5b (0.327 y 0.260, respectivamente) y 16b,c. (0.223 y 0.228, respectivamente). Esto sugiere que la reactividad de los electrófilos estudiados está definida primariamente por la energía del LUMO. Al comparar el índice de Fukui para 2a (0.348) con el de 2b (0.327), se predice que el mejor electrófilo es 2a, lo cual no está de acuerdo con los resultados encontrados en el análisis cinético y termodinámico ni con las suposiciones de reactividad hechas al inicio de este estudio.



Lo mismo sucede con el par 16b (0.245) y 16c (0.228), se esperaba que 16c (3,6-dinitrofluorenona) fuera mejor electrófilo que 16b (2,7-dinitrofluorenona).



Las funciones de Fukui no presentan una tendencia clara, por tanto, no deben ser utilizadas como criterio único para evaluar la reactividad del sitio.

De acuerdo con los resultados encontrados, la reactividad de los electrófilos estudiados está definida primariamente por la energía del orbital LUMO y las funciones de Fukui son de importancia secundaria.

Para poder evaluar la electrofilicidad de las especies estudiadas es necesario tomar en cuenta ambos factores, la función de Fukui puede interpretarse como la posibilidad de *fluir* para los electrones, pero como tal necesita que exista una pendiente con la inclinación adecuada, dicha inclinación puede ser dada (como si se tratase de un tubo), por la energía en el nivel LUMO. Para tomar en cuenta tanto la energía del LUMO como la función de Fukui se propone el término $-(E_{LUMO} \times f^+)$.

Las figuras VII.5 y VII.6 muestran la correlación entre $-(E_{LUMO} \times f^+)$ y las energías de activación y reacción para las reacciones de especies catiónicas como bifenilo y 4,4'-difenoxibenzofenona, respectivamente.

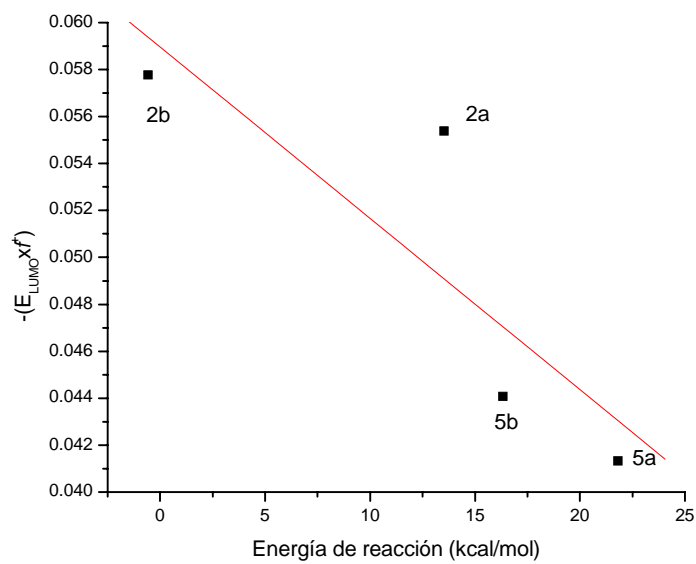
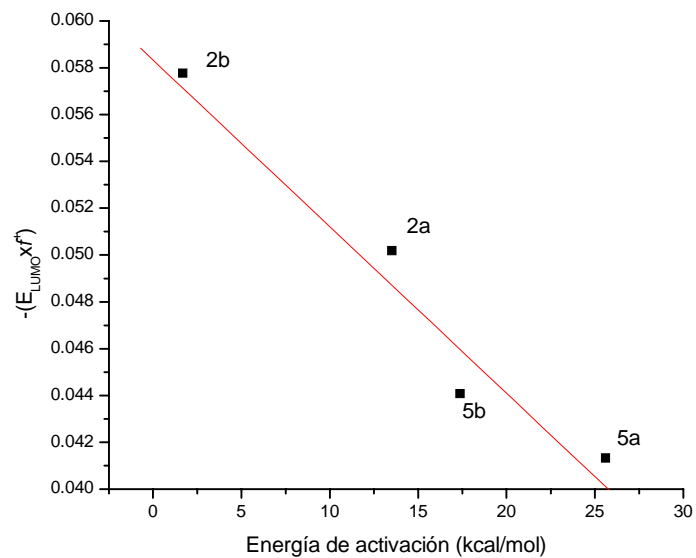


Figura VII.5 Correlación entre $-(E_{LUMO} \times f^+)$ con las energías de activación y reacción de las especies catiónicas con bifenilo

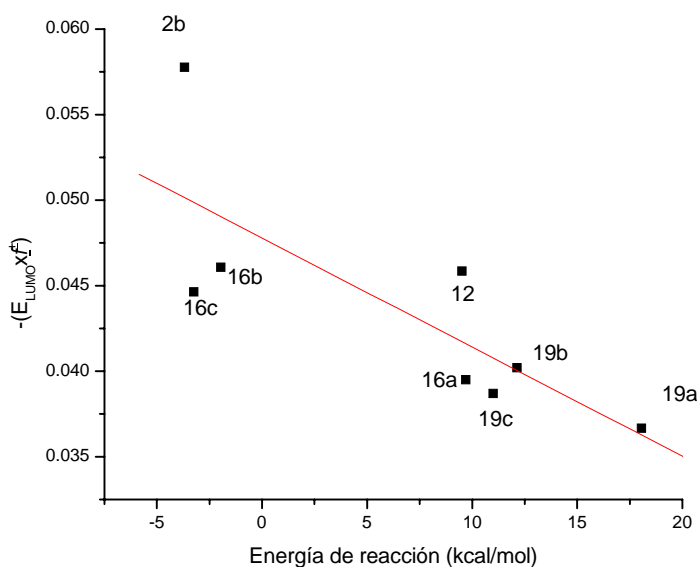
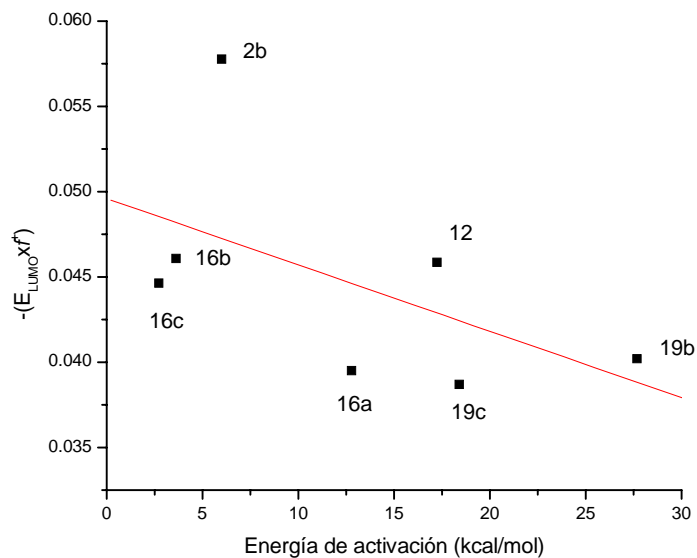


Figura VII.6 Correlación entre $-(E_{LUMO} \times f^+)$ con las energías de activación y reacción de las especies catiónicas con 4,4'-difenoxibenzofenona

En la tabla VII.3 se muestran los coeficientes de correlación del ajuste lineal

Resultados

calculados entre la energía de reacción (ΔE), la energía de activación (E_a) y el índice de reactividad $-(E_{LUMO} \times f^+)$ para las reacciones de las especies catiónicas con bifenilo y con 4,4'-difenoxibenzofenona.

Tabla VII.3 Coeficientes de correlación calculados (en fase gas)

	ΔE	E_a
Bifenilo	0.97	0.98
4,4'-difenoxibenzofenona	0.77	0.66

Existe una buena correlación entre la reactividad y el parámetro $-(E_{LUMO} \times f^+)$ en la reacción con bifenilo ($r=0.98$ para ΔE y $r=0.85$ para E_a). El catión 2b es el electrófilo más activo, mientras que el menos activo es 5a. En las reacciones con 4,4'-difenoxibenzofenona, el mejor electrófilo es 2b y el peor es 19a. En este caso, la correlación no es tan buena ($r=0.78$ para ΔE y $r=0.54$ para E_a) como para las reacciones con bifenilo, pero sigue siendo válida.

El parámetro diseñado proporciona una rápida estimación de la reactividad de electrófilos para poder ser utilizados en reacciones de sustitución electrofílica aromática.

En la figura VII.7 se muestra la geometría optimizada de los estados de transición localizados, que, como puede verse, muestran un total acuerdo con el postulado de Hammond⁹: Las reacciones que están favorecidas termodinámicamente (ver tabla VII.1) muestran estados de transición tempranos (el estado de transición tiene una estructura parecida a los

reactivos), mientras que aquellas reacciones que están menos favorecidas muestran estados de transición tardíos (la estructura del estado de transición es más parecida a los productos).

Los estados de transición tempranos aparecen si el electrófilo es muy reactivo, la carga positiva del anillo aromático (nucleófilo, en el caso de acetofenona es el bifenilo y para la fluorenona es difenoxibenzofenona) es pequeña y, como resultado, la interacción con el sustituyente es relativamente débil. Con un electrófilo menos reactivo el estado de transición aparece después (el estado de transición tiene una sustancial formación de enlace σ). El enlace entre el electrófilo y el anillo aromático está casi completamente formado y hay una carga positiva importante sobre el anillo. Esta situación da como resultado que existen fuertes efectos del sustituyente. Si el estado de transición es menos denso (la distancia entre los átomos que formarán el enlace es más larga) los factores estéricos no serán importantes. Es decir, habrá menos *tensión* y menos compactación en el estado de transición.

Dado que las reacciones de policondensación son fuertemente afectadas por factores estéricos, la introducción de grupos electroatrayentes en el compuesto carbonílico reduce adicionalmente la energía de activación de la reacción debido a la estructura relajada de los estados de transición, disminuyendo así el impedimento estérico para dichos estados.

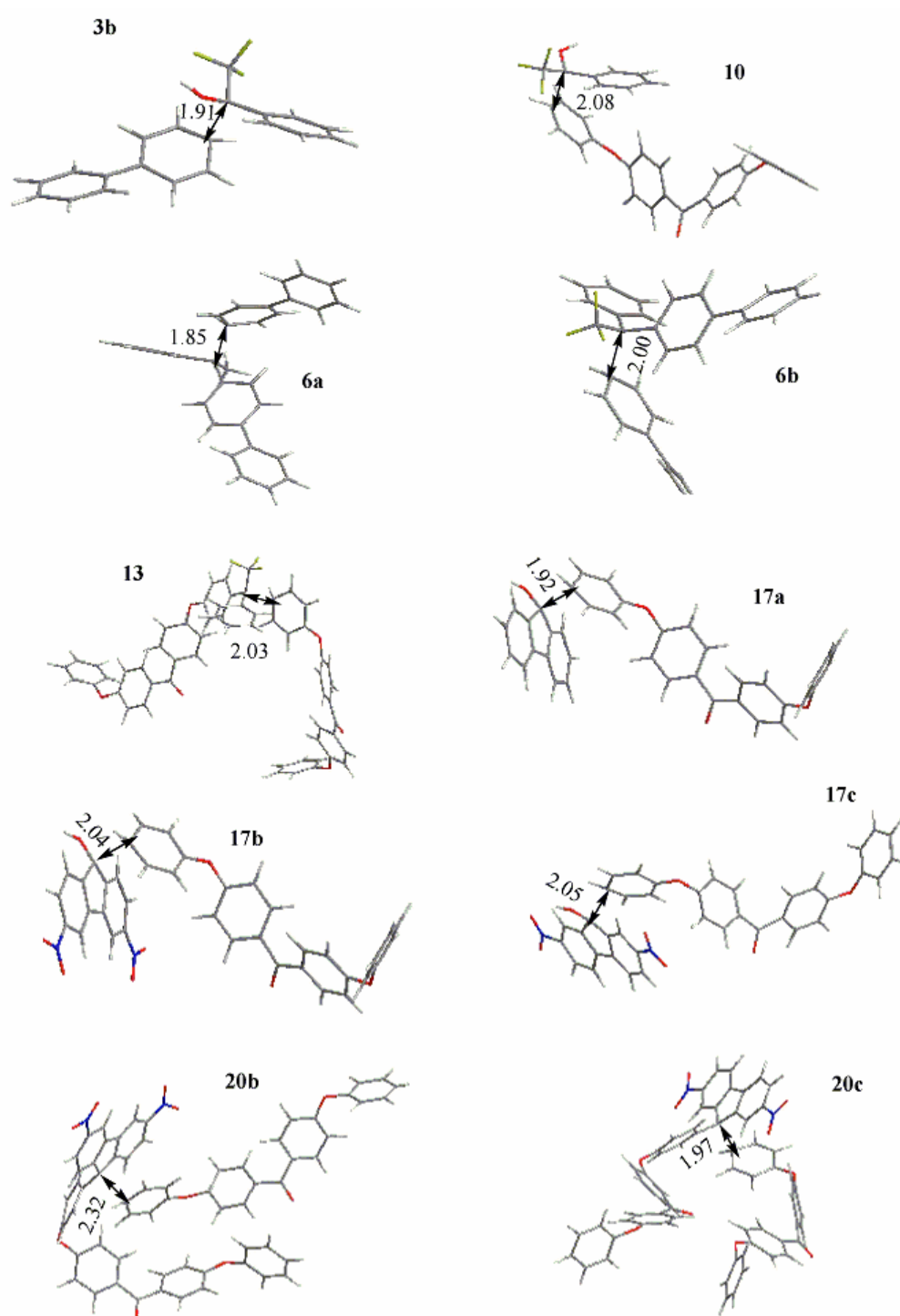


Figura VII.7 Geometrías de los estados de transición localizados optimizados al nivel de teoría B3LYP/6-31G*

Caminos de reacción

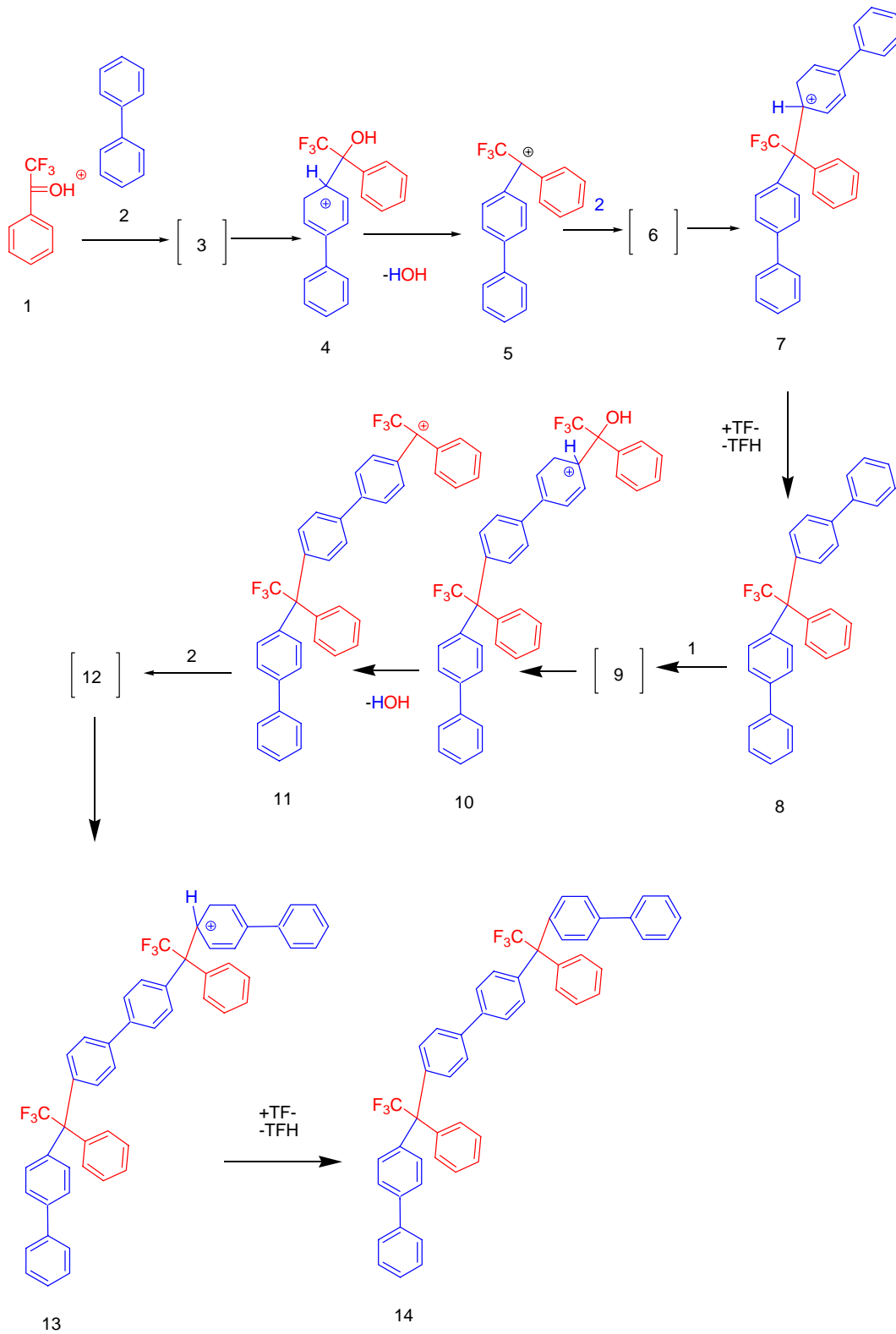
Como ya ha sido mencionado antes, la especie carbonílica monoprotonada (1) es considerada la aproximación más adecuada para las especies electrofílicas participantes en la policondensación (ver página 55). Debido a que la reacción se lleva a cabo en solución de *TFH* es razonable sugerir que el anión de dicho ácido es el responsable de la desprotonación de las especies aromáticas durante el ciclo de reacción.

Los diferentes caminos de reacción para la policondensación de bifenilo y 2,2,2-trifluoroacetofenona se muestran en los esquemas VII.11-VII.14.

De nuevo, para ahorrar tiempo de cómputo, sólo se busca el estado de transición para la formación del complejo σ . La previa formación del aducto π no se toma en cuenta por las razones expuestas arriba (ver página 58).

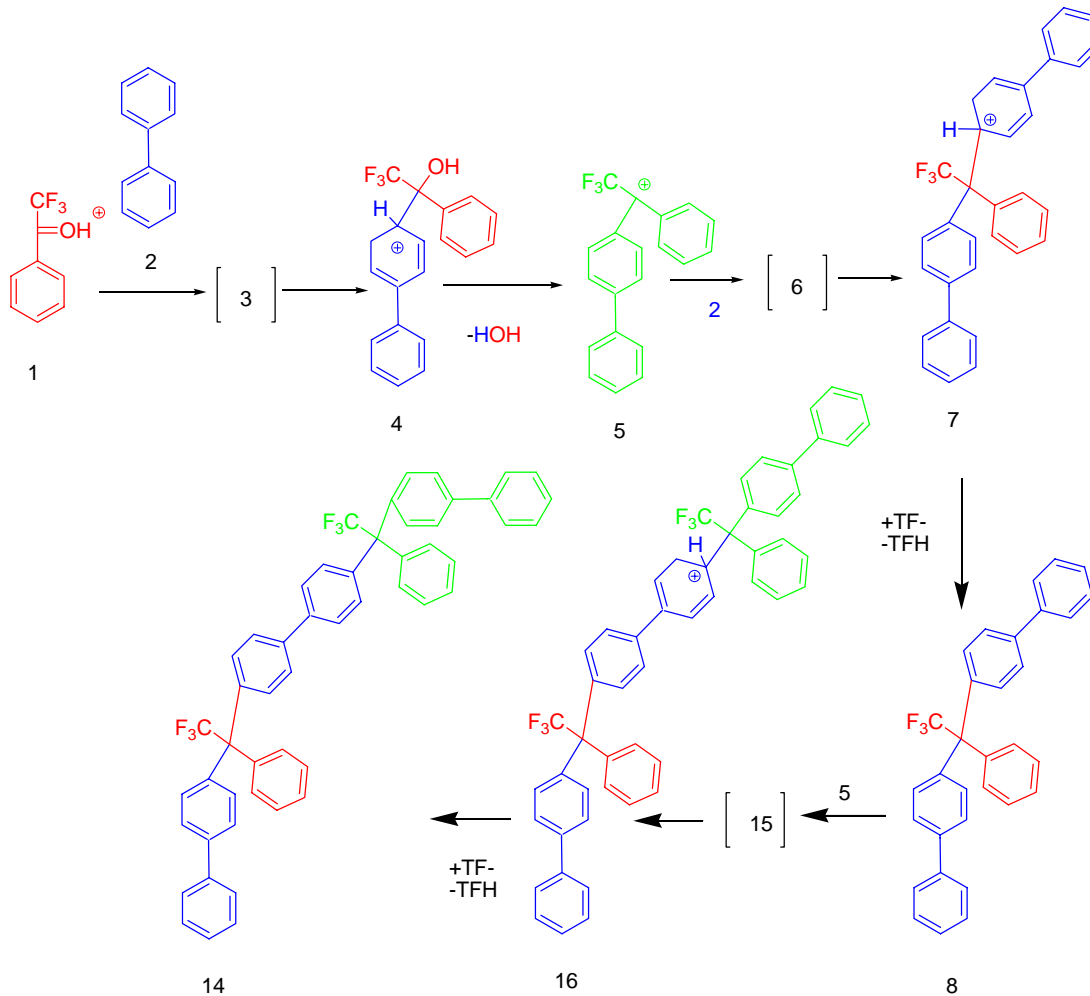
El oligómero modelo que se busca construir en todos los casos es el compuesto (14). Existen cuatro caminos diferentes de reacción para alcanzar la molécula (14). Como puede verse en el esquema **VII.11**, el primer camino de reacción está construido por reacciones consecutivas de crecimiento de la cadena de polímero neutro con 2,2,2-trifluoroacetofenona protonada (1).

Resultados



Esquema VII.11 Ruta de reacción 1. Los intermediarios en paréntesis son los estados de transición

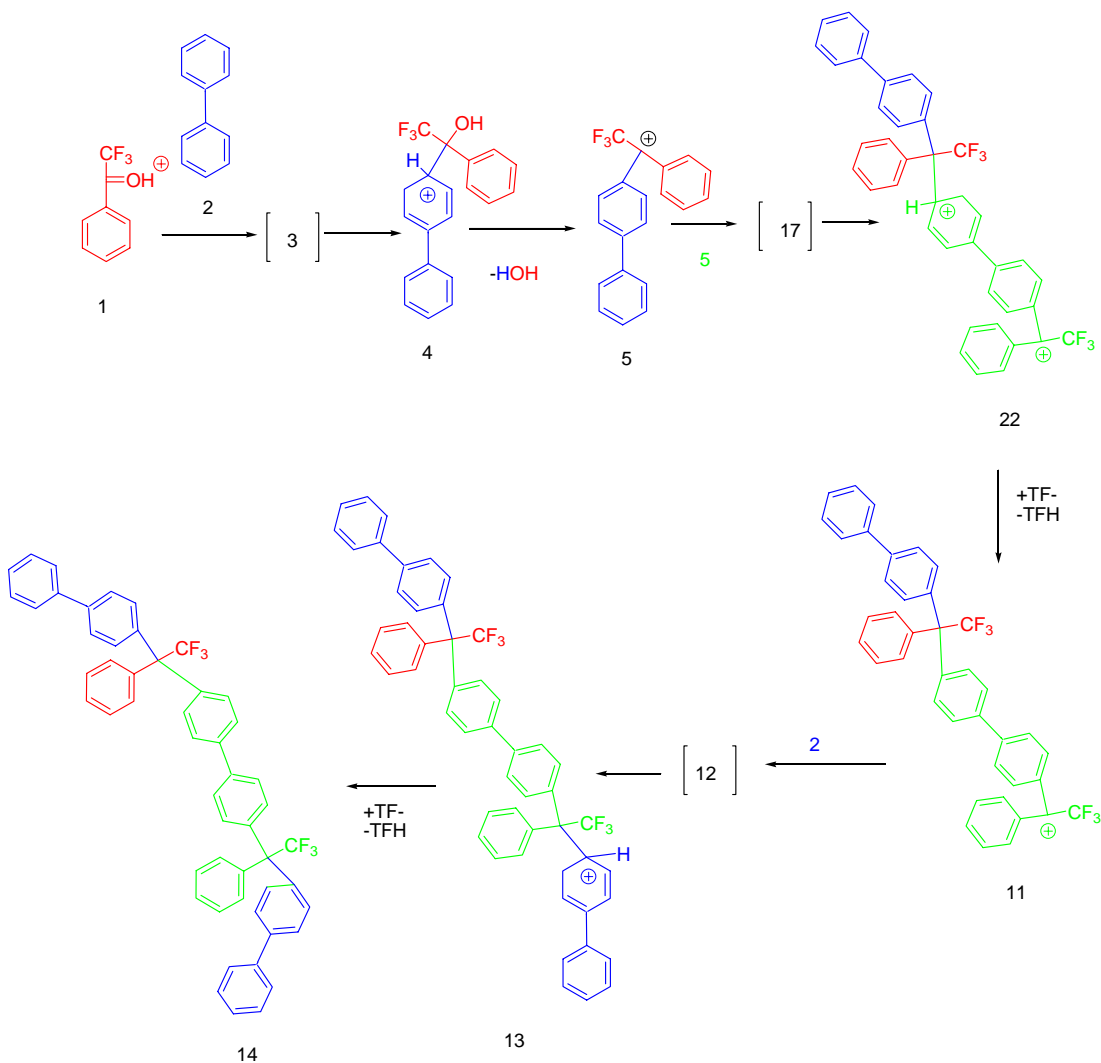
El segundo camino de reacción se presenta en el esquema VII.12, éste sigue al esquema VII.11 hasta la formación del carbocatión (5), el cuál ataca a bifenilo para dar la molécula neutra (8), seguido por la reacción con el carbocatión (5) para llegar finalmente a (14).



Esquema VII.12 Ruta de reacción 2. Los intermediarios en paréntesis son los estados de transición

La tercera ruta de reacción está representada en el esquema VII.13, esta ruta sigue a los esquemas VII.11 y VII.12 hasta la formación del intermediario (5). La dimerización del carbocatión (5) permite obtener el dicatión (22), el cual es transformado en el catión (11) en la desprotonación seguido por la

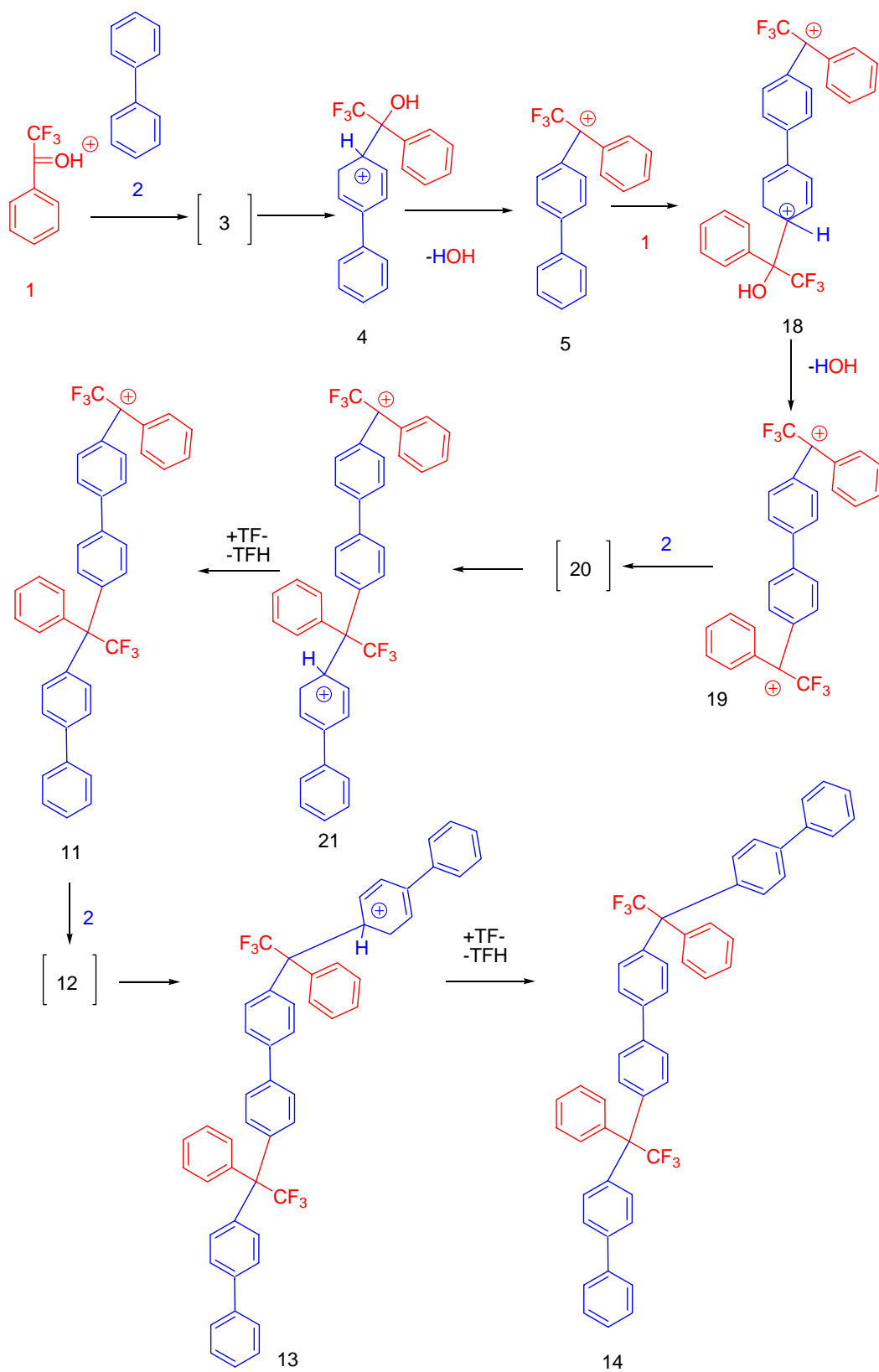
reacción con bifenilo para formar el oligómero objetivo (14).



Esquema VII.13 Ruta de reacción 3. Los intermediarios en paréntesis son los estados de transición

La cuarta ruta de reacción está representada en el esquema VII.14, envuelve la reacción del intermediario (5) con 2,2,2-trifluoroacetofenona protonada (1) formándose el dicatión (19), el cual reacciona sucesivamente con dos moléculas de bifenilo formándose el oligómero (14).

Mecanismo de policondensación de superelectrófilos



Esquema VII.14 Ruta de reacción 4.

Debido a que los puntos de partida y los puntos finales de todas las rutas de reacción son los mismos, desde el punto de vista termodinámico no existe diferencia entre las cuatro trayectorias de reacción mostradas. En la tabla VII.4 se presentan los valores calculados en fase gas tanto para la energía de reacción de Gibbs como para la energía de activación de Gibbs. Asimismo, se muestran las energías de reacción en solución y las energías de activación para los intermediarios involucrados en los esquemas de reacción VII.11-VII.14.

Tabla VII.4 Energía libre de Gibbs de reacción y de activación calculadas al nivel B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*. Energías de reacción y de activación calculadas al nivel B3LYP/aug-cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G*, en medio *TFH*. Todos los valores se representan en kcal/mol

Reacción	ΔG_{gas}	$\Delta G_{\text{a gas}}$	ΔE_{sol}	$\Delta E_{\text{a sol}}$
1+2=[3]=4	21.7	25.0	12.2	16.2
4=5+H ₂ O	-18.6	–	-18.9	–
5+5=[17]=22	37.7	44.0	28.4	34.2
5+2=[6]=7	28.0	33.4	19.3	24.4
22+TF ⁻ =11+TFH	-25.9	–	-26.4	–
7+TF ⁻ =8+TFH	-18.7	–	-18.1	–
8+1=[9]=10	23.1	27.8	12.7	17.2
10=11+H ₂ O	-17.5	–	-18.6	–
11+2=[12]=13	20.3	32.6	12.6	23.4
8+5=[15]=16	26.8	35.1	15.7	23.8
16+TF ⁻ =14+TFH	-13.0	–	-12.4	–
13+TF ⁻ =14+TFH	-8.9	–	-10.1	–
5+1=18	35.2	–	26.1	–
18=19+H ₂ O	-21.6	–	-22.6	–
19+2=[20]=21	16.9	27.6	6.5	16.8
21+TF ⁻ =11+TFH	-15.6	–	-14.8	–

En la tabla VII.5 se muestran las energías electrónicas totales^a (E_{sol}) calculadas en el medio *TFH* al nivel B3LYP/aug-cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G* y la energía libre de Gibbs (G_{gas}) en fase gas calculadas al nivel B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*. A partir de esta tabla fueron calculados los datos reunidos en la tabla VII.4.

Para elegir cuál es la trayectoria de reacción más favorable es necesario localizar la ruta que tenga la menor energía de activación en las bifurcaciones de cada ruta. La figura VII.8 muestra la gráfica de las rutas de reacción. Para facilitar el análisis se incluye un diagrama con las 4 rutas de reacción, se muestran las energías de activación en negritas y las energías de reacción en cursivas, estos datos fueron tomados de la tabla VII.4.

^a Corrección de punto cero a la energía (ZPE, por sus siglas en inglés)

Tabla VII.5 Corrección electrónica total ZPE (E_{sol}) B3LYP/aug-cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G* y energía libre de Gibbs (G_{gas}) B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*. Los valores se reportan en unidades atómicas

Intermediario	E_{sol}	G_{gas}
1	-683.133107	-682.9246995
2	-463.275997	-463.1659037
3	-1146.383348	-1146.050847
4	-1146.389646	-1146.055998
5	-1069.962916	-1069.665965
6	-1533.199970	-1532.778711
7	-1533.208151	-1532.787248
8	-1532.844918	-1532.41616
9	-2215.950637	-2215.296553
10	-2216.309096	-2215.665756
11	-2139.530576	-2138.912358
12	-2602.769302	-2602.026255
13	-2602.786482	-2602.045928
14	-2602.410367	-2601.659325
15	-2602.769934	-2602.026123
16	-2602.782806	-2602.039391
17	-2139.871335	-2139.261822
18	-1753.054361	-1752.534541
19	-1676.633528	-1676.149309
20	-2139.882698	-2139.271217
21	-2139.899091	-2139.288238
22	-2139.871335	-2139.261822
TF	-1037.517690	-1037.234804
TF ⁻	-1037.125542	-1036.83399
H ₂ O	-76.456858	-76.41962954

Resultados

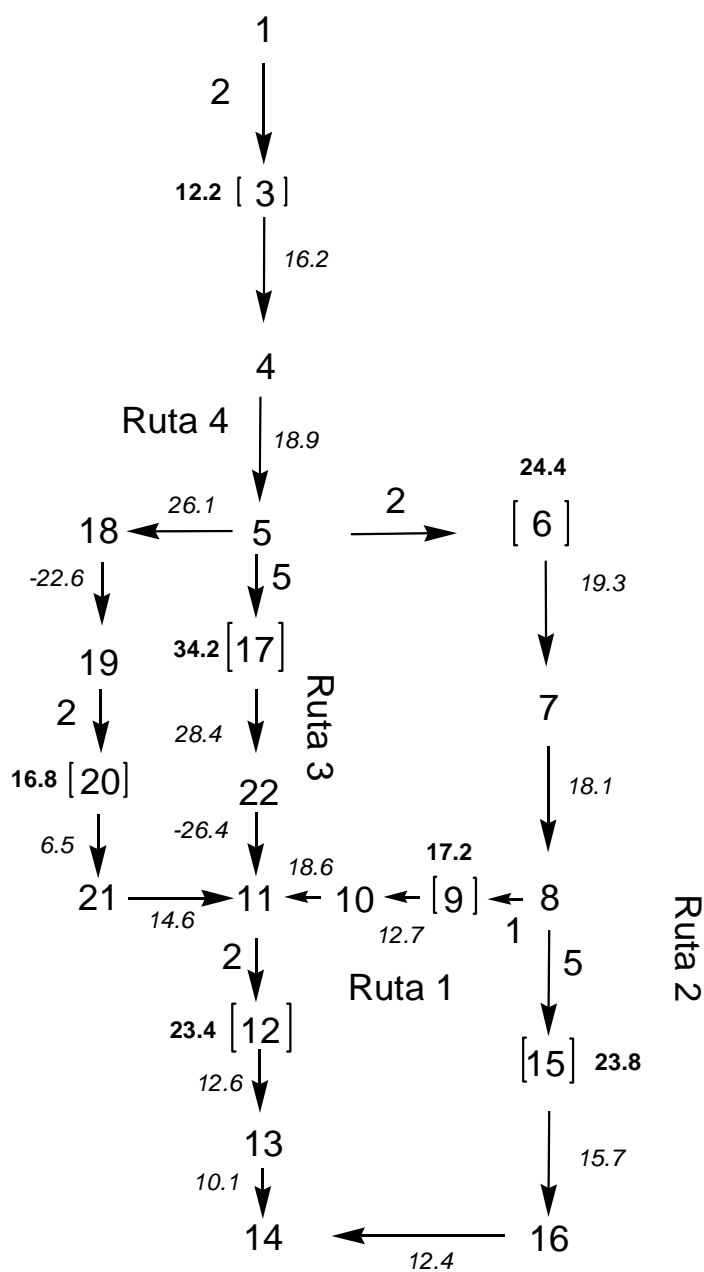
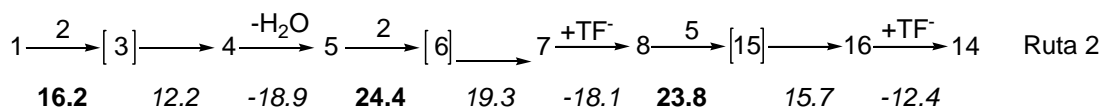


Figura VII.8 Gráfica de las posibles rutas que sigue la reacción. Los números grandes sobre flecha representan a la molécula que se adicionará, en cursivas representan la energía de reacción y los números en negritas la energía de activación.

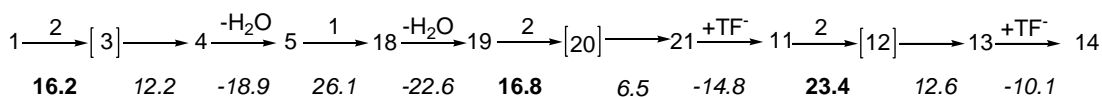
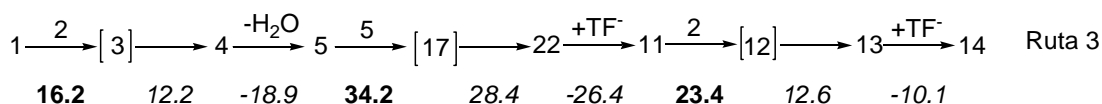
La gráfica de la figura VII.8 presenta dos encrucijadas. Una de ellas corresponde al intermediario de reacción (5) que tiene tres posibilidades de reacción ($5+1=18$, $5+5=22$ y $5+2=6$).

La segunda encrucijada ocurre para el intermediario (8), que tiene dos posibles rutas para reaccionar ($8+5=16$, $8+1=11$).

Tanto la energía de activación y la energía libre de Gibbs de activación son las más favorables para el paso de reacción $5+2=6$, que se presenta en la ruta 2,^b



Las rutas 3 y 4



Ruta 4

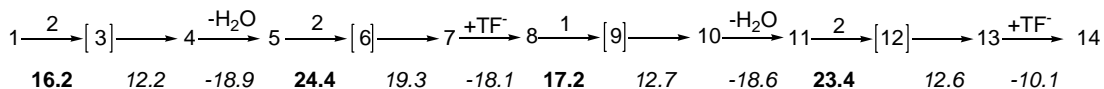
pueden descartarse como posibles rutas de reacción para la policondensación de los monómeros 1 y 2.

Como puede verse en la figura VII.8, existe otra desviación en la vía que va desde 1 hasta 14 con el intermediario 8. Debido a que las rutas 3 y 4 se descartaron, las únicas rutas posibles para llegar al producto final 14 serán las rutas 1 y 2, mostradas en los esquemas VII.11y VII.12, respectivamente. El primer camino será 8-11-14 y el segundo será 8-16-14. El primer paso para la ruta 1 es la reacción $8+1=10$ y el primer paso para la ruta 2 es la reacción $8+5=16$. Como se observa en la tabla VII.4, la primera ruta está

^blos datos sobre flechas en negritas representan energías de activación, los datos en cursivas representan energías de reacción.

Resultados

favorecida tanto cinética como termodinámicamente. De acuerdo con el análisis, el camino de reacción más favorable desde el punto de vista cinético nos lleva desde los monómeros 1 y 2 al oligómero 14. Se trata de la ruta 1,^c



Todas las demás rutas de reacción pueden ordenarse de manera descendente de acuerdo con su accesibilidad, seguiría la ruta 2, después, la ruta 4 y, finalmente, la ruta 3. Cabe aclarar que no fue posible detectar estado de transición en la ruta 4 para el paso 5+1=18, esto puede deberse a que la estructura y por lo tanto también la energía del complejo y del estado de transición son muy parecidos y no se pueden separar. Sólo están disponibles la energía total de reacción y la energía libre de Gibbs. Sin embargo, creemos, de acuerdo con el postulado de Hammond,⁹ que la estructura y la energía del estado de transición para la reacción 5+1=18, debe ser muy cercana a la del intermediario 18 (situación que se presenta en la reacción 5+5=22). La figura VII.9 muestra las geometrías optimizadas de todos los estados de transición localizados.

^c los datos sobre flechas en negritas representan energías de activación, los datos en cursivas representan energías de reacción.

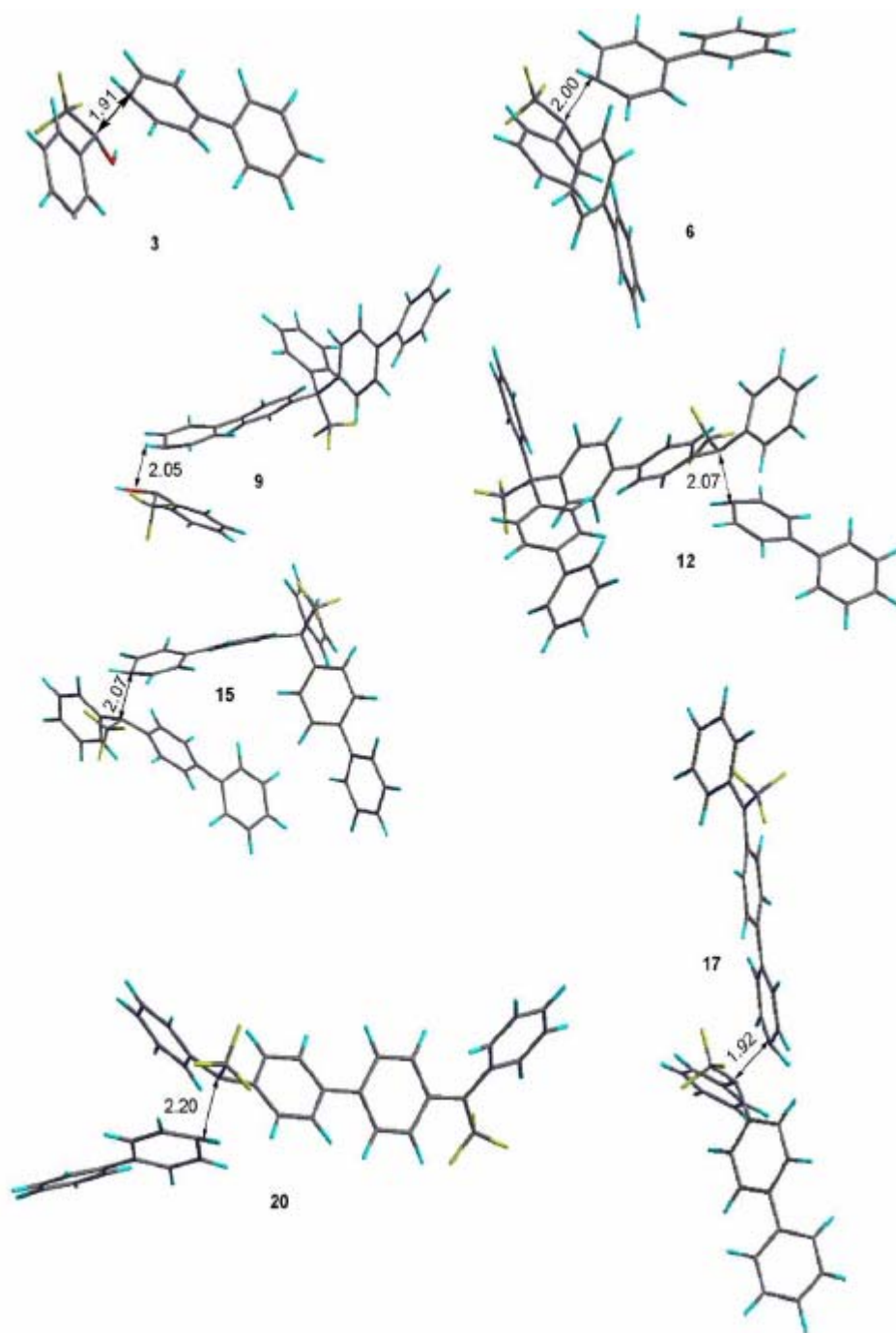


Figura VII.9 Geometría molecular de los estados de transición optimizada al nivel de teoría B3LYP/6-31G*

Para predecir con certeza el camino de reacción más favorable es necesario examinar el perfil energético completo de las rutas de reacción. La figura VII.10 muestra los perfiles energéticos para las cuatro posibles rutas de

Resultados

reacción al nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G*. Para facilitar la comprensión del análisis expuesto, se presentan nuevamente los cuatro esquemas de reacción.

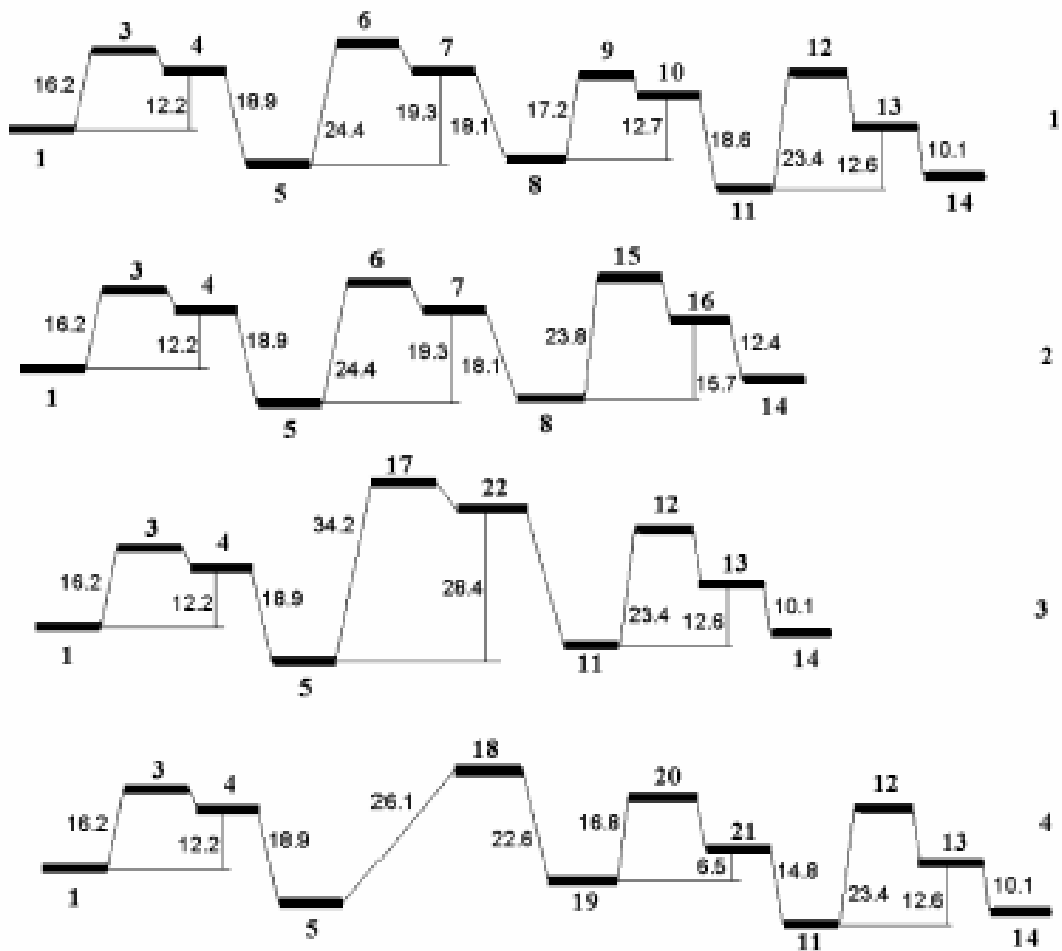
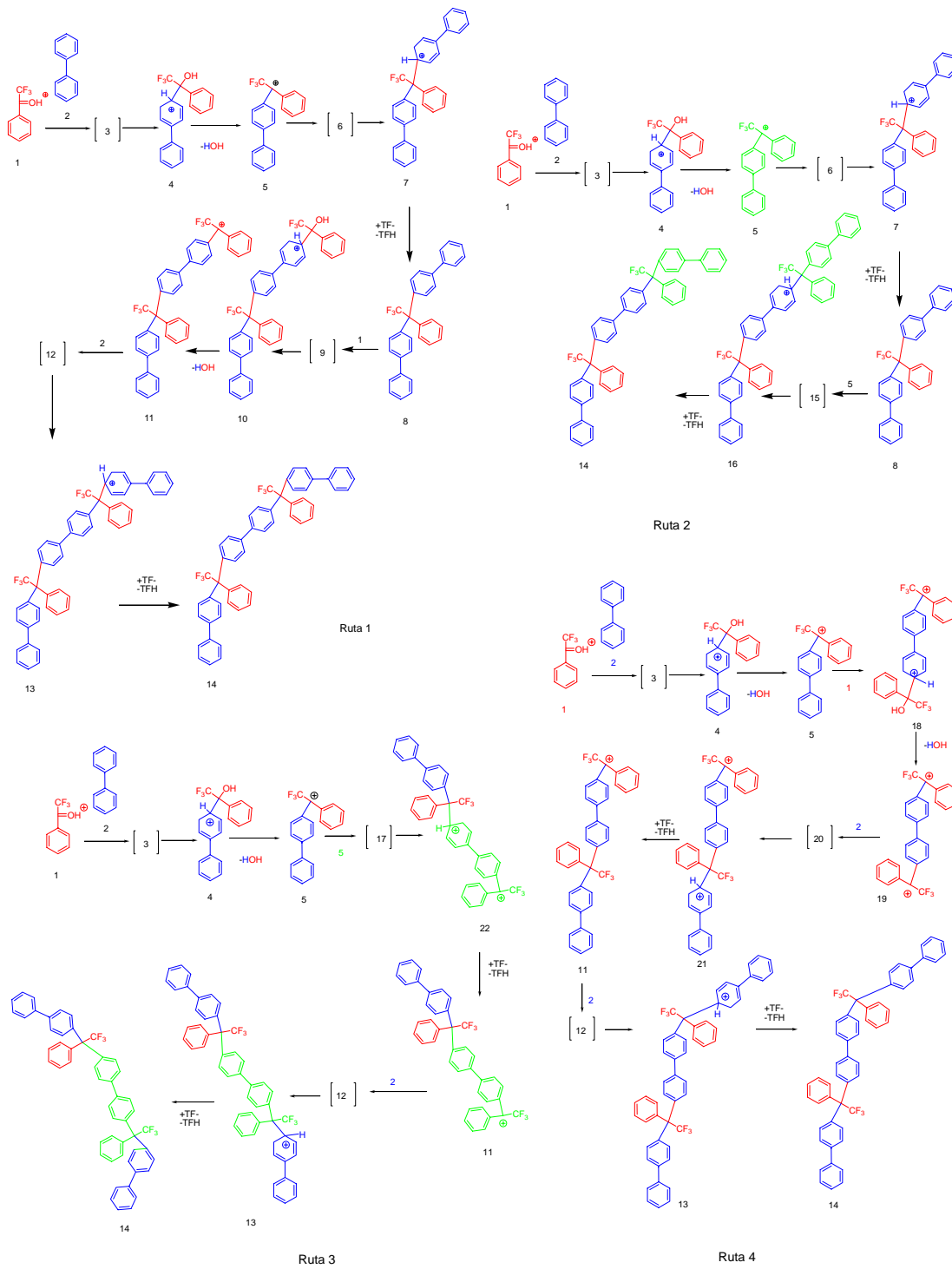


Figura VII.10 Perfiles de reacción (kcal/mol) para cuatro diferentes caminos de reacción calculados al nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pvtz(-f)//B3LYP/6-31G*

Mecanismo de policondensación de superelectrófilos



Como puede observarse en los perfiles de energía, las encrucijadas de los caminos de reacción corresponden justamente a los valores más grandes de energías de activación para cada ruta. El perfil de reacción para las energías

Resultados

libres de Gibbs es muy similar. La ruta más favorecida desde el punto de vista cinético es la ruta 1, que consiste en la reacción entre la molécula neutra con el electrófilo 1. La diferencia entre las rutas 1 y 3 es la dimerización del catión 5 en lugar de la reacción con 2. La ruta 4 implica la reacción de 5 con 1 en la desviación.

La comprensión de la reactividad de los intermediarios de reacción puede alcanzarse usando índices de reactividad para los intermediarios clave.

Índices de reactividad

La tabla VII.6 muestra varios índices de reactividad calculados para algunos intermediarios de reacción seleccionados. En la figura VII.11 se muestra el sitio en el que fue evaluada la función de Fukui para dichos intermediarios.

Tabla VII.6 Potenciales de ionización verticales (PI), afinidades electrónicas (AE), índice de electrofilicidad global (ω) (u.a.) y funciones locales de Fukui de electrofilicidad (f^-) y nucleofilicidad (f^+) (e) para los intermediarios de reacción seleccionados calculadas al nivel de teoría B3LYP/6-31G**/B3LYP/6-31G*

	PI	AE	ω	f^{+a}	f^{-a}
5	0.414389	0.22219	0.26355	0.15816	0.13324
1	0.52051	0.22874	0.24051	0.23442	-
11	0.33784	0.21993	0.32983	0.15085	-
19	0.50593	0.32346	0.47124	0.105315	-
2	0.28752	-0.3877	0.02370	0.12491	0.13491
8	0.26607	-0.01134	0.02924	0.06069	0.068995

^a Las funciones de Fukui fueron evaluadas en el sitio de reacción (ver figura VII.11)

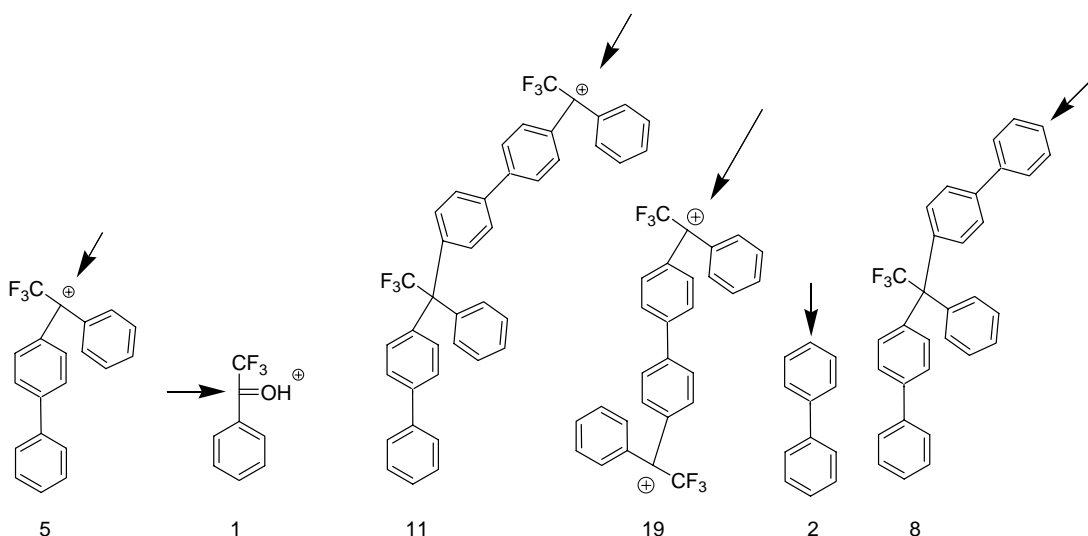
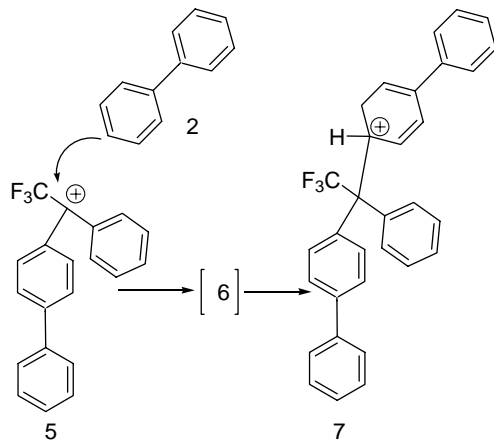
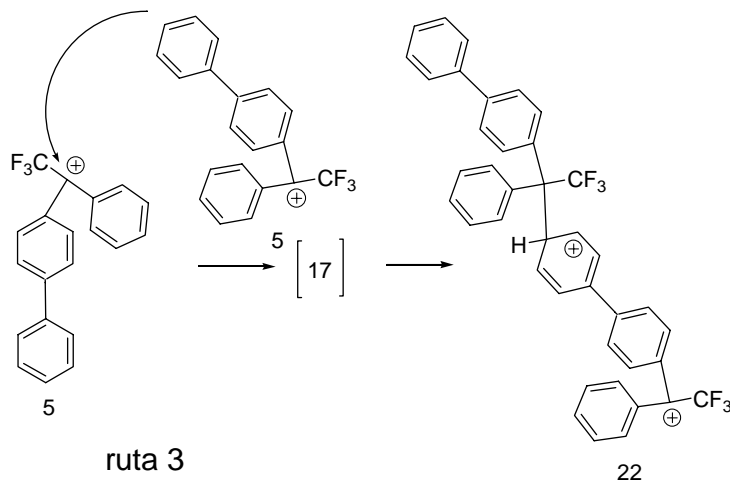


Figura VII.11 Sitio en el que se evalúa la función de Fukui para los intermediarios analizados

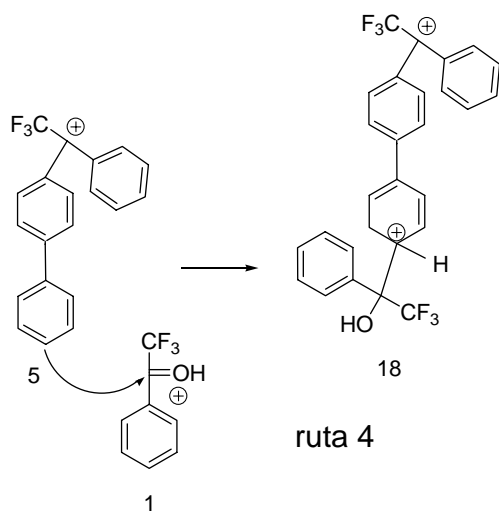
Es interesante evaluar si es posible predecir cinéticamente el camino de reacción más favorable sin laboriosos cálculos de los pasos elementales del mecanismo de reacción. De esta manera, hay que analizar qué es lo que sucede con la reactividad de los intermediarios en las bifurcaciones de las cuatro diferentes rutas. Así, en la figura VII.8 se observa que en la primera bifurcación es necesario distinguir entre tres reacciones: 5+2 (ruta 1) 5+5 (ruta 3) y 5+1 (ruta 4). En la primera reacción el catión 5 es el electrófilo, en la segunda el catión 5 es un electrófilo y un nucleófilo al mismo tiempo y en el último caso el catión 5 es un nucleófilo. En la figura VII.12 se muestran las reacciones en las que participa la molécula 5 en las tres rutas que estamos discutiendo.



ruta 1



ruta 3



ruta 4

Figura VII.12 Reacciones de la molécula 5 en las tres rutas de reacción discutidas.

De nuevo, para tomar una decisión lo más sencillo es recurrir a la teoría de ácidos y bases duros y blandos. En una reacción ácido base, podemos medir el carácter básico del nucleófilo analizando la energía del orbital HOMO asociado. Del mismo modo, para el electrófilo su comportamiento como ácido puede interpretarse a partir de la energía del orbital LUMO asociado; Dado que las reacciones entre moléculas aromáticas están sometidas a control orbital, serán nucleófilos y electrófilos suaves; el $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ entre el HOMO del nucleófilo y el LUMO del electrófilo en una reacción ácido-base es un criterio para discernir cuál es la reacción más favorecida desde el punto de vista de la teoría de ácidos y bases duros y blandos. Si una reacción está controlada por los orbitales, la mejor interacción entre dos especies será aquella en la que la diferencia de energía entre el orbital HOMO del donador y el LUMO del aceptor sea lo más pequeña posible, de esta manera, habrá un traslape muy efectivo entre el orbital del electrófilo y el del nucleófilo.

Al trabajar dentro de la aproximación de los orbitales moleculares de frontera, la mejor descripción del valor de las energías HOMO está dada por el potencial de ionización PI , y para la energía del nivel LUMO la energía se evalúa a través de la afinidad electrónica AE . Al utilizar los datos de la tabla VIII.6 se obtienen diferencias $PI-AE$ de 0.06533 para la reacción 5+2(ruta 1), 0.192199 para la reacción 5+5 (ruta 2) y 0.185649 para la reacción 5+1(ruta 4), en unidades atómicas.

Resultados

La diferencia $PI-AE$ más pequeña corresponde a la reacción que tiene la menor energía de activación (5+2, ruta 1 $E_a=24.4$ kcal/mol).

	$PI-AE$	E_a
5+2 (ruta1)	0.06533	24.4
5+5 (ruta 3)	0.192199	34.2
5+1 (ruta 4)	0.185649	26.1

La siguiente bifurcación ocurre con las reacciones posibles para el intermediario 8, donde se necesita distinguir entre las reacciones 8+1 (ruta 1) y 8+5 (ruta 2), donde 8 es el nucleófilo y 5 y 1 son electrófilos. En la figura VII.13 se muestran las dos reacciones en las que está involucrada la molécula 8.

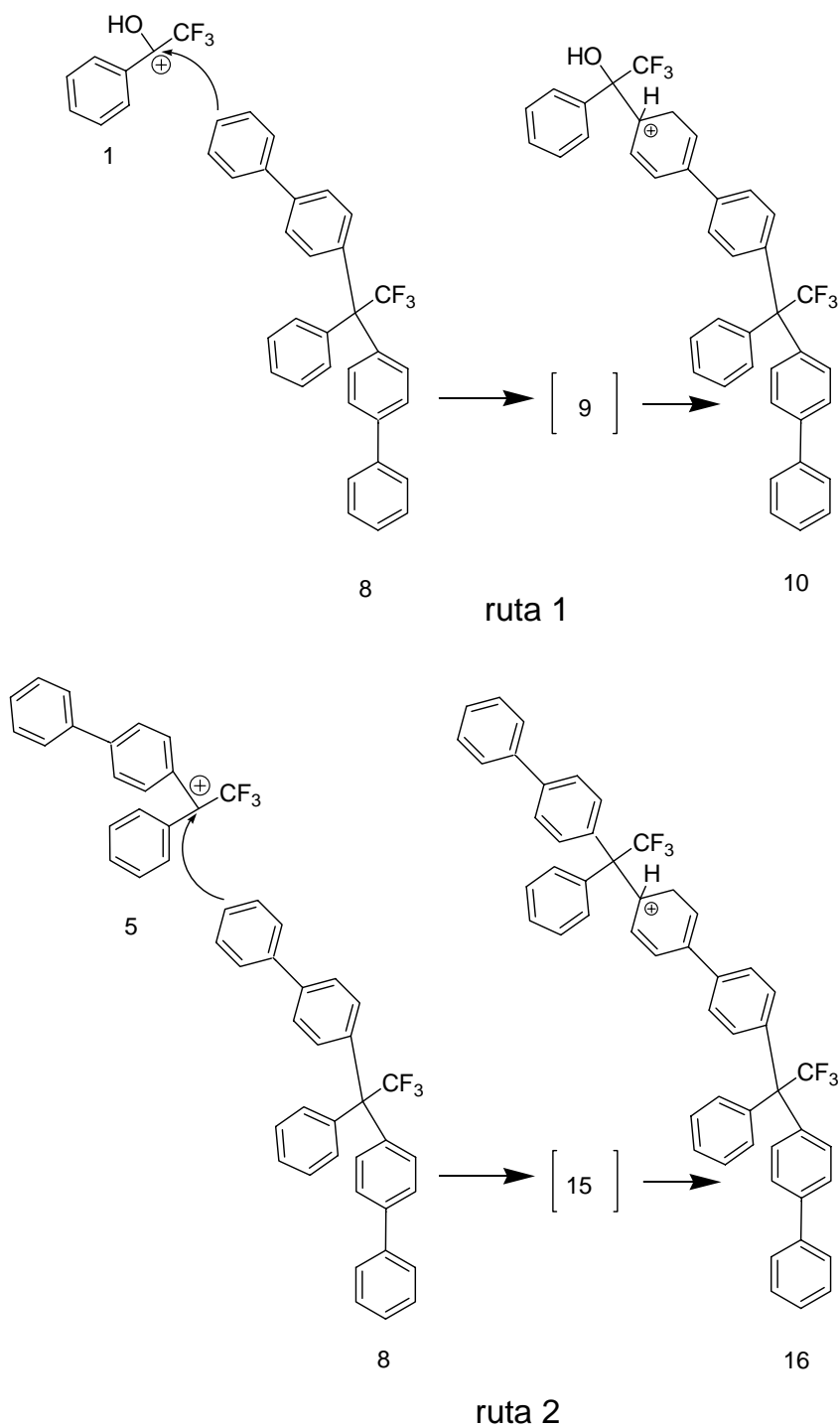


Figura VII.13 Reacciones para la molécula 8 en las dos rutas de reacción discutidas antes

La diferencia $PI-AE$ para la reacción 8+1(ruta 1), es 0.03733 y para la reacción 8+5 (ruta 2) 0.04388, en unidades atómicas. De nuevo, este

Resultados

resultado está en acuerdo con lo encontrado con la energía de activación. La diferencia $PI-AE$ más pequeña corresponde a la reacción que tiene la menor energía de activación (8+1, ruta 1 $E_a=17.2$ kcal/mol).

	$PI-AE$	E_a
8+1 (ruta1)	0.03733	24.4
8+5 (ruta 2)	0.04339	34.2

Como había sido propuesto, la diferencia $PI-AE$ entre el nucleófilo y el electrófilo permite predecir el camino de reacción más favorable sin hacer cálculos más elaborados. Es interesante comparar la efectividad de estos índices de reactividad en otras reacciones estudiadas así como el desempeño de otros índices de electrofilicidad comúnmente aceptados para las reacciones de interés. La tabla VII.6 muestra los índices de reactividad calculados para intermediarios de reacción tales como la nucleofilicidad local de Fukui (f^-) y la electrofilicidad local de Fukui (f^+), la electrofilicidad global (ω), AE , PI para los electrófilos y para los dos nucleófilos participantes en el proceso de polimerización. La tabla VII.7 muestra los índices de reactividad complejos $PI - AE$, $\frac{PI - AE}{f^+ f^-}$ y $\Delta\omega$.

Ya ha sido discutido antes cuál es el sentido de evaluar la diferencia $PI - AE$, entre menor sea éste, la interacción entre el nucleófilo y el electrófilo será más efectiva. El término $\frac{PI - AE}{f^+ f^-}$ intenta tomar en cuenta propiedades locales a través de los índices de Fukui evaluados en el sitio de reacción, de tal manera que el potencial de ionización y la afinidad

electrónica se *reducen* (a través de este índice) al sitio en el que ocurre la interacción. $\Delta\omega$ representa la diferencia entre la electrofilicidad global del electrófilo y el nucleófilo participantes en las reacciones de formación de los complejos σ calculados con los datos cinéticos y termodinámicos.

Tabla VII.7 Índices de reactividad complejos para las reacciones seleccionadas al nivel de teoría B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*

Reacción	PI-AE	(PI-AE)/(f^+)(f^-)	$\Delta\omega$
5+5=[17]=22	0.192199	9.12053	0
5+2=[6]=7	0.06533	3.06177	0.23985
5+1=18	0.185649	5.94379	0.02304
8+1=[9]=10	0.03733	2.30805	0.21127
8+5=[15]=16	0.04388	4.02117	0.23431
2+1=[3]=4	0.05878	1.85862	0.21681
11+2=[12]=13	0.06759	3.32118	0.30613
19+2=[20]=21	-0.03594	-2.52955	0.44754

PI (u.a.) y f^- (e) fueron calculados para el nucleófilo
AE(u.a) y f^+ (e) fueron calculados para el electrófilo
 $\Delta\omega$ es la diferencia entre la electrofilicidad global de un electrófilo y un nucleófilo.

La tabla VII.8 representa los coeficientes de correlación del ajuste lineal entre la energía de activación (E_a), la energía electrónica total (ΔE), la energía libre de Gibbs de activación (G_a) y la energía libre de Gibbs de reacción (ΔG) (listados en la tabla VII.4) con los índices de reactividad complejos (listados en la tabla VII.7).

Tabla VII.8 Coeficientes de correlación entre los índices de reactividad complejos calculados y los parámetros cinéticos y termodinámicos de las reacciones estudiadas

Índice de reactividad	E_a	ΔE	G_a	ΔG
AE	0.58	0.80	0.29	0.70
ω	0.30	0.78	0.57	0.76
$PI-AE$	0.86	0.95	0.80	0.92
$(PI-AE)/(f^-)(f^+)$	0.88	0.92	0.86	0.91
$\Delta\omega$	0.72	0.93	0.69	0.93

Los coeficientes de correlación para AE y ω fueron calculados para las reacciones de cuatro diferentes electrófilos (1, 5, 11 y 19) con bifenilo (2). En la figura VII.14 se muestra la estructura de los cuatro electrófilos consideradas en este cálculo y de bifenilo (2).

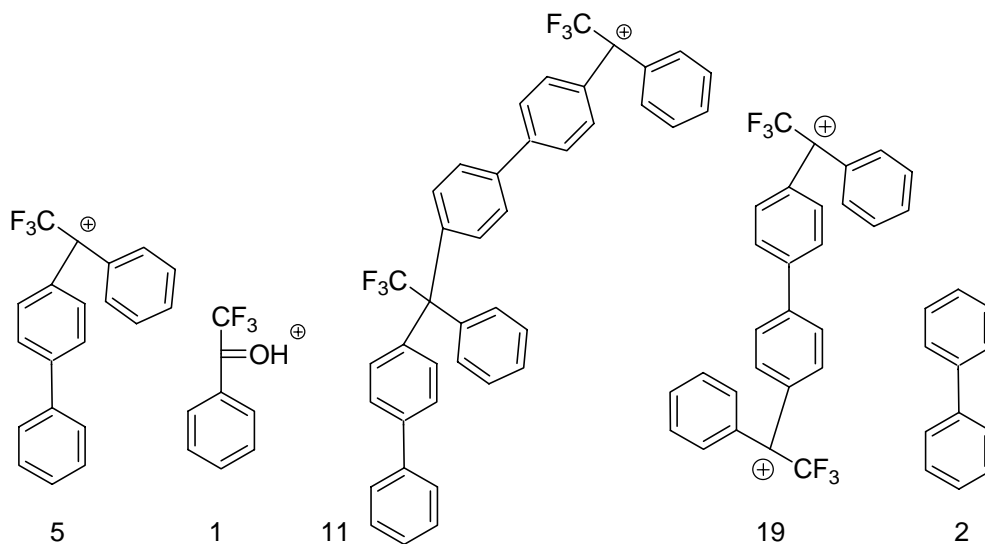


Figura VII.14 Estructura de los 4 electrófilos a los que se buscó correlación entre AE y ω con los parámetros cinéticos y termodinámicos de la tabla VII.8

Como se mencionó antes, para el cálculo de los coeficientes de correlación

para $PI - AE$, $\frac{PI - AE}{f^+ f^-}$ y $\Delta\omega$ se usaron los datos de la tabla VII.7

Se pueden extraer varias conclusiones inspeccionando la tabla VII.8:

- Es mejor la correlación entre los índices de reactividad y los parámetros termodinámicos que la encontrada entre dichos índices y los parámetros cinéticos.
- Los coeficientes de correlación son similares para los datos obtenidos con base en la energía electrónica total (ΔE).
- La energía libre de Gibbs (ΔG) no muestra una preferencia clara por alguno de los índices de reactividad.
- La afinidad electrónica muestra un coeficiente de correlación con la energía de activación y de reacción muy parecido, tal y como el más sofisticado índice de electrofilicidad global, al menos para los sistemas estudiados.
- El uso de cantidades locales en lugar de globales tiene sólo un pequeño efecto en el coeficiente de correlación.
- El índice de correlación complejo $\frac{PI - AE}{f^+ f^-}$ que incluye información del nucleófilo y del electrófilo muestra mejor correlación con la energía de activación y la energía de reacción.
- De manera general, el índice complejo que muestra mejor desempeño es el que está basado en la diferencia de PI y AE , como el mejor de sus análogos (tabla VII.8) mostrando un coeficiente de correlación en

el intervalo de 0.8-0.95 para todas las energías calculadas, tanto de reacción como de activación. De acuerdo con lo anterior, $PI - AE$ diferencia entre el PI del nucleófilo y AE del electrófilo, puede tener éxito en el propósito de predecir cuál será el mejor monómero para ser usado en una reacción de policondensación superelectrofílica.

Conclusiones

El primer estudio computacional acerca de la reactividad de compuestos carbonílicos útiles en reacciones de policondensación superelectrofílica permite sacar algunas conclusiones importantes sobre las características de los monómeros con grupos carbonílicos adecuados para su uso en policondensaciones de tipo Friedel-Crafts.

- La mejor reactividad de los monómeros con la introducción de grupos electroaceptores se debe a la disminución de la energía del LUMO.
- Los compuestos carbonílicos que contienen grupos electroaceptores muestran la pronta aparición de estados de transición, en comparación con aquellos compuestos que no están activados, en concordancia con el postulado de Hammond. De acuerdo con lo encontrado, debido a la estructura relajada de los estados de transición, los factores estéricos no son de importancia al evaluar la reactividad de los monómeros.
- Los electrófilos que tienen orbitales LUMO muy deslocalizados son menos reactivos en la sustitución electrofílica aromática debido al descenso local de la amplitud del LUMO en el centro de reacción.
- De acuerdo con los cálculos, la trayectoria de reacción cinéticamente favorecida es aquella que envuelve la reacción de 2,2,2-trifluoroacetofenona protonada y el crecimiento del oligómero neutro (ruta 1, esquema VII.11). Esta situación, sin embargo, sólo es posible al inicio del proceso de policondensación, cuando en la mezcla de

- reacción la concentración del monómero es grande. En un estado posterior de polimerización el camino de reacción más probable es el seguido en la ruta 2 (esquema VII.12) donde la molécula del oligómero neutro reacciona con un macrocatión.
- Las reacciones entre dos cationes (rutas 3 y 4, esquemas VII.13 y VII.14, respectivamente) son prohibitivas debido a la alta energía de activación.
 - Entre los diferentes índices de reactividad evaluados para predecir el camino de reacción más favorable, el más efectivo es aquel basado en la diferencia entre el potencial de ionización del nucleófilo y la afinidad electrónica del electrófilo ($PI-AE$). De todos los índices estimados, el mayor coeficiente de correlación (0.95) se presenta entre la energía de reacción y ($PI-AE$). Este resultado puede comprenderse en términos de interacciones orbitales. La diferencia entre PI y AE se aproxima por la diferencia de energía HOMO-LUMO. Al disminuir la diferencia HOMO-LUMO las fuertes interacciones orbitales hacen que decrezca la energía de activación.
 - Los cálculos establecen reglas básicas para el diseño eficiente de monómeros adecuados para ser usados en reacciones de policondensación superelectrofílica. Por ejemplo, para predecir si una reacción de policondensación superelectrofílica tendrá éxito, antes de hacer costosos experimentos una posibilidad sería hacer un cálculo que nos permita evaluar $PI-AE$ para una serie de monómeros, de esta serie, los más adecuados serán los que presenten los menores

valores de ($PI-AE$). Otro criterio será el dado por la energía de activación. Aquellas especies que presenten la menor energía de activación serán también los mejores monómeros.

Apéndice A

Método pseudoespectral

Es una aproximación numérica¹ cuyos algoritmos fueron desarrollados originalmente para simulaciones hidrodinámicas de turbulencia. La idea básica es usar las bases Gaussianas convencionales en química cuántica en conjunto con una malla numérica. Todos los términos son evaluados usando métodos analíticos estándar con excepción de un conjunto de términos repulsivos (integrales bielectrónicas) las cuales se calculan usando una malla numérica. Gracias al uso de algoritmos especializados en ajustes de mínimos cuadrados es posible obtener resultados de gran precisión a partir de un pequeño número de puntos de malla por átomo. Como las integrales bielectrónicas constituyen el mayor tiempo de CPU para cualquier molécula mayor que unos cuantos átomos, la ganancia en eficiencia es sustancial.

En DFT los métodos numéricos para obtener soluciones son análogos al método HF; la densidad electrónica se expande en términos de un conjunto de "orbitales" (ecuaciones de Kohn-Sham) y se forma el operador de Fock (el operador K en DFT es diferente al operador K en HF), y la solución es iterada hasta alcanzar la autoconsistencia.

Para los cálculos GGA en DFT no es necesario evaluar el operador no local K. en este caso, el cálculo importante es la evaluación eficiente del operador de Coulomb. Para los métodos convencionales para resolver integrales bielectrónicas, como Gaussian DFT, hay poco ahorro. En el método pseudoespectral, el esfuerzo computacional está en el cálculo del operador

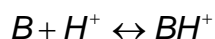
K, entonces, al calcular solamente J por los métodos GGA se produce una disminución sustancial en el tiempo de cómputo sin aplicar los métodos de aceleración de cálculo llamados multipolos rápidos, los cuales pueden utilizarse en la aproximación de las integrales bielectrónicas.

El propósito del método **Error! Marcador no definido.** es reducir la dependencia formal de M^4 de los operadores de Coulomb y de intercambio en la representación de la base (integrales bielectrónicas) a M^3 . Esto puede acompañarse cambiando la representación entre la malla en el espacio físico (el espacio cartesiano en 3D) y la representación espectral en el espacio de funciones (la base). La reducción de la escala formal de $M^4 \sim M^3$ viene del hecho de que las sumas involucran GM^4 operaciones, G es el número de puntos de la malla, las cuales típicamente son linealmente dependientes del número de funciones base M, es decir, $GM^2 \sim M^3$. Desafortunadamente la malla no trabaja bien a menos que se utilice un número de puntos de la malla muy grande. Esto se debe a un efecto conocido como "aliasing"; el operador de Coulomb actuando sobre las funciones base produce resultados que pueden salir de la base.

El método provee energías de la misma precisión que los métodos analíticos. Para sistemas de tamaño mediano, la ganancia a nivel HF puede ser un factor de 2-5, pero el factor de escala M^3 hace que dichos métodos sean significativamente más rápidos que los métodos integrales completos (M^4).

Función de acidez de Hammett

Muchos compuestos orgánicos requieren disolventes orgánicos fuertemente ácidos o básicos que están fuera de la escala común de pH en solución acuosa. Es necesario extender el concepto de pH a sistemas no acuosos usando bases débiles como indicadores de la habilidad de protonación de ácidos fuertes (actividad de H^+).



La acidez efectiva o “poder de protonación” aumenta de forma notable en disoluciones muy concentradas. Para cuantificar el poder de protonación de las disoluciones concentradas, se ha definido una propiedad que se conoce como “función de acidez”. Esta es una propiedad característica de cada medio y proporciona una medida cuantitativa de la capacidad dadora de protones del medio. La función de acidez mejor conocida es la de Hammett,² que se desarrolló utilizando una serie de bases débiles que sólo se protonan en medios sumamente “ácidos”. La proporción de formas protonadas y sin protonar de la base indicadora en un medio determinado se mide casi siempre por espectrofotometría. La función de acidez de Hammett H_0 , se puede determinar a partir del pK del indicador y el logaritmo negativo de la proporción de especies protonadas y sin protonar, por la expresión siguiente:

$$H_0 = pK(BH^+) - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

En disoluciones diluidas H_0 es igual al pH de la disolución.

En la tabla IX.1 se da una relación de las funciones de acidez de Hammett para algunas disoluciones de ácido sulfúrico. Obsérvese que la acidez

efectiva del ácido sulfúrico aumenta en $10^{1.59}$ ó 39 veces al pasar del ácido sulfúrico 30% al del 50% y por un factor de $10^{3.11}$ ó 1288 veces al pasar del ácido sulfúrico 70% al del 90%.

Tabla IX.1 H_0 para mezclas de ácido sulfúrico en agua

$\%H_2SO_4$	H_0
5	-0.02
10	-0.43
30	-1.82
50	-3.41
70	-5.92
90	-9.03
95	-9.73
98	-10.27
99	-10.57
100	-11.94

Esta escala es útil en el caso de la clasificación de superácidos. Un superácido es un ácido más fuerte que H_2SO_4 100% (ácido de Brønsted) ó $AlCl_3$ (ácido de Lewis).

La escala logarítmica de Hammett (H_0) se extendió de -12 para H_2SO_4 100% a -25 en el caso del ácido mágico (ácido fluoroantimónico).

Como en fase condensada el protón siempre está solvatado, en un sistema superácido (HF, HSO_3F) los cationes protonados (H_2F^+ , $H_2SO_3F^+$) están presentes con sus contraiones. Los aniones generalmente están asociados a través de puentes de fluoruro para formar aniones oligoméricos. Esto ayuda a deslocalizar la carga negativa y aumenta la habilidad como donador de protones del medio. ¡Error! Marcador no definido.

Apéndice B

Dos de las propiedades moleculares que se obtienen directamente de un cálculo son la energía y la geometría. El primer cálculo a realizar debe ser la optimización de la geometría de la molécula, después, es necesario asegurarse de que se trata de un estado estacionario y no de un estado de transición y para ello es necesario hacer un cálculo de frecuencias de vibración. Además, debido a que en este proyecto se busca identificar intermediarios de un mecanismo de reacción, es necesario encontrar estados de transición, la energía y geometría de los mismos se determina mediante un cálculo denominado QST. **¡Error! Marcador no definido.** Finalmente, para estudiar el efecto del disolvente en la energía y estabilidad de las moléculas es necesario calcular la energía de solvatación de todas las especies estudiadas, para hacer esto se hace uso del método llamado Poisson-Boltzmann. En la siguiente sección se explicará brevemente en qué consisten todos estos cálculos.

Optimización de geometría

Por lo general, un cálculo se inicia con una geometría de partida, construida con base en datos geométricos disponibles. Esta geometría se optimiza de tal manera que se encuentra un punto estacionario en la superficie de energía potencial. **¡Error! Marcador no definido.** El proceso de optimización permite localizar puntos estacionarios en una función, por ejemplo, aquellos puntos donde la primera derivada de la función es cero. En un proceso de

optimización de geometría generalmente se buscan puntos estacionarios de mínima energía, que se caracterizan porque todas sus segundas derivadas tienen signo positivo. Si se busca un estado de transición, el punto a localizar debe ser un punto silla de primer orden, que presenta una segunda derivada de signo negativo.

En la aproximación de Born-Oppenheimer es posible tener una superficie de energías potenciales obteniendo la energía electrónica para cada conjunto de arreglos nucleares.

La superficie de energías potenciales (a cada punto de la superficie le corresponde un valor de energía potencial), describe la energía de la molécula en función de su geometría: longitudes de enlace, ángulos de valencia, ángulos torsionales o cualquier otro parámetro para definir la geometría.

En un punto crítico, la diagonalización de la matriz de fuerza genera las frecuencias vibracionales y los modos normales de vibración. El número de valores propios negativos en el Hessiano (matriz de segundas derivadas de la energía) es el número de segundas derivadas en la diagonal de la matriz que son negativas. El número de frecuencias imaginarias en un punto estacionario se denomina índice del punto crítico. Un índice de uno señala que el punto estacionario analizado en la superficie de energía potencial corresponde a un punto silla o estado de transición. Los puntos de silla son máximos en una dirección, por lo que en esa dirección la segunda derivada es negativa; en el resto de las direcciones el punto de silla es un mínimo, por lo que las segundas derivadas son positivas.

El vector propio del Hessiano correspondiente al valor propio de signo negativo, o el modo normal de vibración asociado a la frecuencia imaginaria, representa el movimiento a lo largo de la trayectoria de reacción y se denomina vector de transición. Encontrar una geometría de equilibrio en la superficie de energía potencial requiere la optimización completa sin restricciones a la geometría. Los algoritmos de optimización de funciones no lineales se dividen en tres grandes grupos: Basados en la energía, basados en el gradiente o basados en segundas derivadas. En general, la superficie se modela como un polinomio cuadrático:

$$E(q) = E(q^0) + \sum A(q_i - q_i^0) + \frac{1}{2} \sum B_{ij}(q_i - q_i^0)(q_j - q_j^0)$$

Inicialmente se hace una estimación burda de los coeficientes de este polinomio.

El objetivo de este algoritmo es encontrar un mínimo en la superficie de energía potencial mediante la determinación de una serie de puntos que permitan explorarla y continuar progresivamente hasta encontrar el mínimo local.

Con el fin de asegurar que las moléculas estudiadas están localizadas en mínimos y no en puntos silla, se hace un cálculo de frecuencias buscando que no existan modos de vibración imaginarios.

Cálculos termoquímicos

El cálculo de frecuencias³ lleva implícito el modelar a la molécula como un gas ideal, en el que las vibraciones de los núcleos son conformadas como un oscilador armónico y las rotaciones como un rotor rígido, asumiendo que los movimientos rotacional, vibracional y electrónico son independientes. Estos modelos se utilizan para calcular las contribuciones a la energía vibracional y traslacional y con ellas construir las funciones de partición rotacional y traslacional. Además, se debe incluir una corrección a la energía electrónica que toma en cuenta los efectos de las vibraciones de la molécula que persisten aún a 0 K. Estas vibraciones se deben a que la energía en el modelo del oscilador armónico es $h\nu(n + \frac{1}{2})$, cuando $n=0$, la ecuación describe la energía del estado fundamental y ésta es $\frac{1}{2}h\nu$, es decir, existe una energía de punto cero que debe ser considerada.

Una vez que se construyen las funciones de partición vibracional, rotacional y electrónica es posible hacer una estimación de los valores de la entropía, así como de los potenciales termodinámicos de las moléculas estudiadas.

Determinación de estados de transición

El método de tránsito cuadrático sincrónico (QST^{Error! Marcador no definido.} “quadratic synchronous transfer” por sus siglas en inglés) maximiza la energía a lo largo del eigenvector de menor frecuencia del Hessiano y la minimiza a lo largo de todas las demás coordenadas. Este proceso está bien definido

cuando el Hessiano tiene una frecuencia negativa, indicando que la estructura está cerca de un punto silla) este eigenvalor negativo algunas veces se conoce como coordenada de reacción, o vector de transición.

La trayectoria de reacción se describe mediante una parábola o curva cuadrática que conecta a reactivos y productos. El máximo en esta trayectoria es relativamente fácil de determinar. El método tiene la ventaja de que requiere sólo del cálculo de la energía y se puede usar aún cuando no se disponga del gradiente.

Existe otra aproximación para determinar estados de transición, la aproximación denominada de tránsito lineal sincrónico, **Error! Marcador no definido**. considera que la trayectoria de reacción es una línea recta que conecta a los reactivos y productos. Con esta consideración, la estructura del estado de transición es un mínimo a lo largo de la trayectoria. Lo anterior ocasiona que este punto tenga una energía mayor a la del estado de transición verdadero, o igual, si por casualidad o simetría la relación entre reactivos y productos es en verdad lineal. Para corregir esta primera determinación se puede optimizar la energía respecto a todas las coordenadas perpendiculares a la trayectoria de reacción. El punto obtenido es menor en energía que el punto verdadero.

Modelado de la interacción entre la molécula y el disolvente

El método de Poisson-Boltzmann^{Error! Marcador no definido.} es un modelo continuo en el que la cavidad se modela a partir de la densidad electrónica calculada autoconsistentemente. La energía de solvatación se calcula como la diferencia en energía entre la estructura optimizada en fase gas y la energía de la estructura solvatada.

En el método SCRF usado por Jaguar, se calcula la función de onda Ψ y a partir de ésta el potencial electrostático, el potencial se ajusta a un conjunto de cargas atómicas. Estas cargas sirven para determinar el campo de reacción solucionando numéricamente las ecuaciones de Poisson-Boltzmann y representa al disolvente como una frontera continua de un dieléctrico. Estas cargas puntuales de disolvente se usan para recalculer la función de onda Ψ incorporando las cargas del disolvente. Este proceso se repite hasta alcanzar la autoconsistencia.

El utilizar la ecuación de Poisson implica que el disolvente es completamente homogéneo, sin embargo, al introducir la ecuación de Boltzmann el disolvente puede tener una significativa separación de carga.

Orbitales en DFT

Los orbitales de Kohn-Sham son orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, de manera que, estrictamente hablando, estos orbitales no tienen otro significado físico que el permitir que se calcule ρ del estado fundamental molecular exacto. **Error! Marcador no definido.**

La función de onda molecular del funcional de la densidad no es un determinante de Slater de espín-orbitales. De hecho, no hay función de onda molecular DFT. Por esta razón, cuando se desea analizar la “forma” de los orbitales, es de uso aceptado que éstos deben ser los obtenidos por el método Hartree-Fock. Sin embargo, en la práctica, se obtiene que los orbitales ocupados de Kohn-Sham se pueden usar (como se usan los orbitales Hartree-Fock) en las discusiones de orbitales moleculares cualitativas de las propiedades moleculares y reactividades. Estrictamente hablando, los orbitales de Hartree-Fock tampoco tienen significado físico, ya que se refieren a un sistema ficticio modelo en el que cada electrón experimenta una especie de campo medio de los otros electrones.

REFERENCIAS

- G. A. Olah, ed., *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Wiley: New York, **1964**, Vol.2.
- J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley: New York, **1992**.
- C. P. Tsonis; G. Allen; J. C. Bevington, Eds.; *Comprehensive Polymer Science*; Pergamon: **1989**; Vol. 5, Chapter 26, pp 455–464.
- C. P. Tsonis; Salamone, J. C., Ed. In *Polymeric Materials Encyclopedia*; CRC: Boca Raton, FL, **1996**; pp 407–416.
- G. A. Olah; H. C. Germain; H.C. Lin; D. A. Forsyth; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2928.
- G. A. Olah; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 767.
- G. A. Olah; H. C. Germain; H. C. Lin; D. A. Forsyth; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2928.
- Y. Sato; M. Yato; T. Ohwada; S. Saito; K. Shudo; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3037.
- D. A. Klumpp, *Recent Res. Dev. Organic. Chem.* **2001**, 5, 193.
- T. Yamazaki; S. Saito; T. Ohwada; K. Shudo; *Tetrahedron Letters* **1995**, 36, 5749.
- D. A. Klumpp; D. N. Baek; G. K. S. Prakash; G. A. Olah; *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6667.
- E.F. Sefanovich, T. N. Truong, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 244,65-74
- (a) F W Harris; SLC Hsu; *High Perform Polym* 1989;1:3.
- (b) P E Cassidy; TM Aminabhavi; JM Fartley; *J Macromol Sci Rev,Macromol Chem Phys* **1989**; 29:365.
- (c) A A Goodwin, F W Mercer, M T McKenzie; *Macromolecules* **1997**;30:2767.
- (d) M W Hellums, K J Koros, G R Husk, D R Paul; *J Membr Sci* **1989**;46:93.
- (e) K Ghosal, B D Freeman; *Polym Adv Technol* **1994**; 5:673.
- (f) S. Banerjee , G. Maier *Chem Mater* **1999**; 11:2179.
- (g) G. Maier, *Prog Polym Sci* **2001**;26:3.

Referencias

(h) B J Liu, W Hu, C H Chen, Z H Jiang, W J Zhang, Z W Wu; *Polym Adv Technol* **2003**;14:221.

(i) C D Simone, D A Scola; *Macromolecules* **2003**;36:6780.

(j) S-U Kim, C. Lee, S. Sundar, W Jang, S-J Yang, H Han; *J Polym*

M. G. Zolotukhin; S. Fomine; R. Salcedo; L. Khalilov; *Chem. Commun.* **2004**, 1030.

F. Jensen, *Introduction to Computacional Chemistry*, John Wiley and Sons, **1999**.

Levine, I. N. *Química Cuántica*, 5ª ed. Pág. 359, Prentice Hall, **2001**.

Cuevas, G., Cortés, F. *Introducción a la Química Computacional*, Fondo de Cultura Económica, **2003**.

W. Kohn, y L. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.

G.A. Petersson and M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6081.

A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.

J. M. Seminario, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry*, vol. 4, Elsevier Science B. V., **1996**, pp. 745.

D. P. Chong, *Recent Advances in density Functional Methods*. Part I, World scientific Publishing Co. **1995**, vii-ix.

J. M. Seminario, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry*, vol. 4, Elsevier Science B. V., **1996**, pp. 681.

R. Fournier and I. Pápai, *Infrared Spectra and Binding energies of Transition Metal Monoligand complexes*, in *Recent Advances in Density Functional Methods*. Part I, D.P.Chong (ed), World Scientific Publishing Co., **1995**, pp. 221.

I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5ª ed., Prentice Hall, **2001**, pag. 560.

S. B. Trickey *Conceptual Trends in Quantum Chemistry*, The Status of Density Functional Theory for Chemical Physics. Kluwer Academic Publishers, ed. E.S. Kryachko, J. L. Calais, **1994**, pp. 87-99.

A. Hinchliffe, *Modelling Molecular Structure*, John Wiley & Sons, England, **1996**, pp. 55.

Gaussian 03, Revision A.1., M.J. Frish, G. W. Trucks, H.B. Schlegel,

Referencias

G.E.Scuseria, M.A. Robb, J. R.Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Menucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakahima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P.Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, y muchos otros. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

Jensen, F. *Introduction to Computacional Chemistry*, pp. 162, John Wiley and Sons, **1999**.

T. H. Dunning, Jr., K. A. Peterson, D. E. Woon, *Encycl. Comput. Chem.* **1**, 88 **1998**.

P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793-1873.

R. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, pp. 74, Oxford University Press, **1989**

R. G. Parr, R. G. Pearson; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.

R. R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galván, P. Pérez; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 304, 405-413

P. Senet, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 2516.

W. Yang, W. J. Mortier; *J Am Chem Soc* **1986**;108:5708.

R. G. Parr, L. V. Szentpály, S. Liu; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121:1922.

P. Pérez; *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 522-525.

F. Jensen; *Introduction to Computacional Chemistry*, pp. 64, John Wiley and Sons, **1999**.

Jaguar 5.5 Schrödinger, L.L.C. Portland, O.R. **2003**.

J. B. Foresman, Æ. Frisch, en *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, **1993**, pp. 118-119.

D. J. Tannor, B. Marten, R. Murphy, R. A. Friesner, D. Sitkoff, A. Nicholls, *et al. J Am Chem Soc* **1994**;116:11875.

B. Marten, K. Kim, C. Cortis, R. A. Friesner, R. B. Murphy, M. N. Ringnalda, *et al. J Phys Chem* **1996**;100:11775.

Jensen, F. *Introduction to Computacional Chemistry*, pp. 162, John Wiley and Sons, **1999**.

Referencias

- (a) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi; *J Chem Phys* **1997**;107:3210.
- (b) I. Cacelli, A. Ferretti *J Chem Phys* **1998**;109:8583.
- (c) S. Creve, H. Oevering, B. B. Coussens; *Organometallics* **1999**;18:1907.
- (d) F. Bernardi, A. Bottoni, G. P. Miscone *Organometallics* **1998**;17:16.
- (e) C. S. Pomeli, J. Tomasi, M. Sola; *Organometallics* **1998**;17:3164.
- J. B. Foresman, Æ. Frisch, en *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc. Pithsburgh, PA, **1993**, pp. 146-150.
- a) E. Ramos, M.Zolotukhin, S. Fomine, *Macromolecules* **2004**, 37, 6227-6235
- b) E. Ramos, M. Zolotukhin, S. Fomine, *Polymer* **2005**, 46, 7494–7503
- S. Saito, T. Ohwada, K. Shudo; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4836.
- A. L. Lira, M.G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, *Macromol. Theory Simul.* **2007**, 16,227-239
- P. M. Esteves, Walkimar de M., J. Carneiro, S. P. Cardoso, A. G. H. Barbosa, K. Laali, G. Rasul, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4836.
- K. J. Szabo, A. B. Hornfeldt, S. Gronowitz; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6827.
- A.M. Vos; R. A. Schoonheydt, F. De Proft; P. J. Geerlings, *Catal.* **2003**, 220, 333.
- T. W. G. Solomons, *Fundamentals of Organic Chemistry*, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, **1997**.
- G. Chalasinski; M. M. Szczesniak, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4227.
- G. S. Hammond; *J Am Chem Soc* **1955**;77:334.
- R. A. Friesner, R. Murphy, M. Ringnalda, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, vol. 3, pp. 2290.
- A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Química Orgánica*, 3ª ed., McGraw Hill, **1989**, cap. 25, pag. 835-836
- I. N. Levine, *Fisicoquímica*, 4ª ed. Vol. 2, McGraw Hill, **1996**, cap. 2, pag. 745-746.