



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**NOMBRE DE LA TESIS**

**ESTUDIO TEÓRICO DE ACTIVACIÓN  
SUPERELECTROFÍLICA DE ALDEHÍDOS Y CETONAS  
CON MÚLTIPLES CENTROS DE PROTONACIÓN, CON  
IMPLICACIONES EN SÍNTESIS DE POLÍMEROS**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

**INGENIERÍA QUÍMICA - FACULTAD DE QUÍMICA**

**P R E S E N T A:**

**NOMBRE DEL ALUMNO**

**Daniel Romero Nieto**

**TUTOR:**

**Dr. SERGEI FOMINE**

**2010 México, D.F.**





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.



## Jurado Asignado

Presidente: Dr. José Jesus Carlos Quintanar Sierra

Secretario: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

1er Vocal: Dra. María del Pilar Carreón Castro

1er Suplente: Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy

2° Suplente: Dr. Mikhail G. Zolotukhin

### **Lugar donde se realizó la tesis:**

Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

### **TUTOR DE TESIS:**

NOMBRE

**Dr. Serguei Fomine**

---

Firma



## Agradecimientos

A MIS PADRES

A MI FAMILIA

A MIS AMIGOS

A MI JURADO

A MI TUTOR

AL IIM

A CONACYT

AL POSGRADO



## Artículos publicados

D. Romero, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine,. **No estequiométrico Polycondensation reaction A Theoretical Study** (Accepted for publication)

M. T. Guzmán-Gutiérrez, M. G. Zolotukhin, D. Romero-Nieto, G. Cedillo and E. Fregoso. **Novel Fluorinated Aromatic Polymers**. (in preparation)

D. Romero, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine,. **Superacid mediated hydroxyalkylation reaction of 1,2,3-indanetrione: a Theoretical Study**. J. Phys. Org. Chem. (2010), 23, 1.

D. Romero, S. Fomine, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, M. Gutierrez. **Superelectrophilic Activation of N-Substituted Isatins. Implications for Polymer Synthesis. A Theoretical Study**. Macromol. Theory Simul. (2009), 18, 138.

## Abstract en conferencias

M. T. Guzmán-Gutiérrez, M. G. Zolotukhin, D. Romero-Nieto, G. Cedillo and E. Fregoso. **Novel Fluorinated Aromatic Polymers**. In 'Polycondensation 2010' Conference, (Netherlands): September 5-8, 2010.

## Presentación de artículos en conferencias

D. Romero, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine,. **Superacid mediated hydroxyalkylation reaction of 1,2,3-indanetrione: a Theoretical Study**. J. Phys. Org. Chem. (2010), 23, 1. In The 6th International Conference on Theory of Atomic and Molecular Clusters (**TAMC VI-UNAM**), from the 13th to the 17th of June, 2010. In Mexico City.

D. Romero, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine,. **Superacid mediated hydroxyalkylation reaction of 1,2,3-indanetrione: a Theoretical Study**. J. Phys. Org. Chem. (2010), 23, 1. In 50 anniversary of **Sanibel Symposium**, February 24 -March 2, (2010), St. Simons Island, Georgia-US.

D. Romero, S. Fomine, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, M. Gutierrez. **Super-electrophilic Activation of N-Substituted Isatins. Implications for Polymer Synthesis. A Theoretical Study.** *Macromol. Theory Simul.* (2009), 18, 138. In 13th International **IUPAC** Conference on Polymers and Organic Chemistry. July 5-9, (2009) Montreal, Canada.

D. Romero, S. Fomine, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, M. Gutierrez. **Superelectrophilic Activation of N-Substituted Isatins. Implications for Polymer Synthesis. A Theoretical Study.** *Macromol. Theory Simul.* (2009), 18, 138. 1st National Congress of Membranes, Science, Technology and Applications University **Iberoamericana**. (2009).

D. Romero, S. Fomine, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, M. Gutierrez. **Superelectrophilic Activation of N-Substituted Isatins. Implications for Polymer Synthesis. A Theoretical Study.** *Macromol. Theory Simul.* (2009), 18, 138. In 1st US-Mexico Symposium on Advances in Polymer, **Macromex** 2008.



# Tabla de contenido

<b>RESUMEN</b>	<b>x</b>
<b>TABLA DE CONTENIDO</b>	<b>xv</b>
<b>1. Capítulo 1</b>	<b>1</b>
1.1. INTRODUCCIÓN . . . . .	1
1.2. OBJETIVO GENERAL . . . . .	9
1.2.1. Objetivos específicos . . . . .	10
<b>2. Capítulo 2</b>	<b>11</b>
2.1. POLIHIDROXIALQUILACIÓN SUPERELECTROFILICA . . . . .	11
2.1.1. Esquema general . . . . .	11
2.1.2. Reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática (SEA) . . . . .	12
2.1.3. Reacciones de Friedel y Crafts, acilación y alquilación . . . . .	14
2.1.4. Reacción de hidroxialquilación . . . . .	17
2.1.5. Superelectrófilos . . . . .	18
2.1.5.1. Carbocaciones . . . . .	19
2.1.6. Superácidos . . . . .	19
2.1.7. Activación superelectrofílica . . . . .	20
2.1.8. Importancia de cálculos mecánico cuánticos . . . . .	21
2.1.9. Reacciones de Polihidroxialquilación superelectrofílica . . . . .	22
2.1.9.1. Polímeros en base a monómero de Isatina y sus derivados . . . . .	22
2.1.9.2. Polímeros en base a monómero de Trifloroacetofe- nona y sus derivados . . . . .	26
2.1.9.3. Polímeros en base a monómero de 2,7- dinitroflu- orenona y 2,7-dinitro-9-fluorenona y sus derivados	28
2.1.9.4. Estudio teórico, predicción de mecanismo de reac- ción y reactividad de monómeros . . . . .	28

2.1.9.5.	Modelo teórico . . . . .	32
2.1.9.6.	Polímeros en base a monómero de Acenaftenoquinona	34
2.1.9.7.	Polímeros Fluorados . . . . .	39
2.1.9.8.	Polímeros en base a monómero de Heterociclohexanos . . . . .	45
2.1.10.	Resumen del estado del arte . . . . .	48
<b>3.</b>	<b>Capítulo 3</b>	<b>49</b>
3.1.	ESTUDIO TEORICO . . . . .	49
3.1.1.	Detalles computacionales . . . . .	49
3.1.2.	Determinación de propiedades termoquímicas . . . . .	49
3.1.3.	Optimización de la geometría y cálculo de la energía . . . . .	50
3.1.4.	Determinación de energías bajo la influencia del disolvente . . . . .	51
3.1.5.	Validación del método teórico elegido . . . . .	51
3.1.6.	Determinación de índices de reactividad . . . . .	52
3.1.7.	Determinación de contribución de especies . . . . .	52
<b>4.</b>	<b>Capítulo 4</b>	<b>55</b>
4.1.	RESULTADOS . . . . .	55
4.1.1.	Resultados de Isatina . . . . .	55
4.1.1.1.	Resumen . . . . .	55
4.1.1.2.	Abstract . . . . .	56
4.1.1.3.	Mecanismo de reacción base para Isatina . . . . .	57
4.1.1.4.	Monoprotonación . . . . .	58
4.1.1.5.	Diprotonación . . . . .	60
4.1.1.6.	Formación de complejo- $\sigma$ . . . . .	62
4.1.1.7.	Índices de reactividad . . . . .	70
4.1.2.	Resultados de 1,2,3-Indanetriona (Ninhidrina) . . . . .	72
4.1.2.1.	Resumen . . . . .	72
4.1.2.2.	Abstract . . . . .	73
4.1.2.3.	Mecanismo de reacción base para Ninhidrina . . . . .	74
4.1.2.4.	Monoprotonación y Diprotonación . . . . .	74
4.1.2.5.	Cinética de reacción . . . . .	77
4.1.2.6.	Formación de complejo- $\sigma$ . . . . .	82
4.1.2.7.	Mecanismo de isomerización . . . . .	84
<b>5.</b>	<b>Capítulo 5</b>	<b>91</b>
5.1.	CONCLUSIONES Y DISCUSIONES . . . . .	91
5.1.1.	Isatina y sus N-sustituyentes . . . . .	91
5.1.2.	1,2,3-Indanetriona (Ninhidrina) . . . . .	92
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>93</b>

<b>A. Apéndice A</b>	<b>101</b>
A.1. SIMULACIÓN MOLECULAR . . . . .	101
A.1.1. Métodos computacionales . . . . .	101
A.1.2. Modelos químicos . . . . .	102
A.1.3. Conjunto Base . . . . .	103
A.1.4. Superficie de energía potencial . . . . .	104
A.1.5. Propiedades moleculares . . . . .	106
A.1.6. Optimización de geometría . . . . .	106
A.1.7. Determinación de estados de transición . . . . .	107
A.1.8. Calculo termoquímico . . . . .	108
A.1.9. Modelado de la interacción entre la molécula y el disolvente	108
<b>B. Apéndice B</b>	<b>111</b>
B.1. FUNDAMENTO TEÓRICO . . . . .	111
B.1.1. Teoría de estructura electrónica <sup>[85,91,90]</sup> . . . . .	111
B.1.2. Ecuación de Shrödinger . . . . .	113
B.1.3. Aproximación de Born-Openheimer . . . . .	114
B.1.4. Métodos y aproximaciones . . . . .	114
B.1.5. Aspectos generales de la Teoría de Funcionales de la Densidad- DFT <sup>[90,92]</sup> . . . . .	115
B.1.6. Ventajas de DFT . . . . .	117
<b>C. Apéndice C</b>	<b>119</b>
C.1. ASPECTOS QUÍMICOS . . . . .	119
C.1.1. Función de acidez de Hammet . . . . .	119
C.1.2. Potencial de Ionización . . . . .	120
C.1.3. Potencial de ionización vertical . . . . .	121
C.1.4. Potencial de ionización adiabático . . . . .	121
C.1.5. Afinidad electrónica . . . . .	121
C.1.6. Potencial químico . . . . .	121
C.1.7. Dureza química . . . . .	121



# Índice de figuras

1.1. Mecanismo de sustitución electrofílica aromática . . . . .	2
1.2. Reacción de Hidroxialquilación . . . . .	2
1.3. Estructura general de un electrófilo y un superelectrófilo . . . . .	3
1.4. Ejemplos de electrófilos y superelectrófilos de los cuales se derivan: <b>A:</b> R= H, alquilo; <b>B:</b> X = Cl, Br, I; R = H, alquilo. . . . .	3
1.5. Moléculas que pueden ser monoprotonadas y diprotonadas . . . . .	4
1.6. Polihidroxialquilación superelectrofílica . . . . .	5
1.7. Policondensación de Isatina en medio TFSA, con nucleófilos aromáti- cos. . . . .	5
1.8. Reacción de 1,2,3-Indanetriona en agua. . . . .	6
1.9. Reacción de Ninhidrina con compuestos aromáticos en diferente medio ácido. . . . .	6
2.1. Mecanismo de sustitución electrofílica aromática. . . . .	12
2.2. Reacciones de sustitución electrofílica aromática: (1) Nitración, (2) Halogenación, (3) Sulfonación, (4 y 5) Reacciones de Friedel-Crafts (Alquilación y Acilación). . . . .	13
2.3. Reacción de Alquilación de Friedel y Crafts . . . . .	14
2.4. Reacción de Acilación de Friedel y Crafts. . . . .	15
2.5. Reacción de hidroxialquilación. . . . .	16
2.6. Síntesis de bisfenol A . . . . .	16
2.7. Formación de superelectrófilo (a) . . . . .	19
2.8. Formación de superelectrófilo (b) . . . . .	20
2.9. Reacción de Isatina con árenos . . . . .	21
2.10. Reacción de polioxindoles (Compuesto 1) . . . . .	22
2.11. Reacción de Isatina con difenoxibenzoilo . . . . .	23
2.12. Estructura de polímeros hiperramificados usando monómero Isati- na, $A_2 + B_3$ . . . . .	24
2.13. El monómero $AB_2$ de la Isatina, obteniendo poliarilenoxindoles hiperramificados . . . . .	24
2.14. Síntesis y modificación de poliarilenoxindoles hiperramificados . . . . .	25

2.15. Reacción 2,2,2-Trifloroacetofenona y bifenilo en TFSA . . . . .	26
2.16. Acetofenóna con Benceno y Tolueno . . . . .	26
2.17. Reacción de 2,7-Dinitrofluoruenona con Difenoxibenzofenona en medio superácido (TFSA). . . . .	27
2.18. Perfil de reacción (Kcal/mol) para 4 diferentes rutas en solución TFSA . . . . .	28
2.19. Reacción de modelo teórico . . . . .	31
2.20. Especies monoprotionadas de diferentes grupos electroattractores .	32
2.21. Reacción 2,2,2-Trifloroacetofenona y bifenilo en TFSA . . . . .	32
2.22. Moléculas monocarbonílicas con diferentes grupos electroattractores	33
2.23. Cetonas cíclicas . . . . .	33
2.24. Reacción de Acenaftenoquinona con hidrocarburos aromáticos . .	34
2.25. Hidrocarburos aromáticos usados en reacción de Acenaftenoquinona	35
2.26. Polifluorosilano . . . . .	39
2.27. Polímeros ramificados, Etileno-propileno fluorado (FEP) . . . . .	40
2.28. Polímeros fluorados ramificados, Etileno-propileno fluorado (FEP)	40
2.29. Policondensación de polímeros fluorados de 2,2,2-Trifluoroacetofenona, 1,1,1-Trifluoroacetofenona, 2,3,4,5,6-Pentafluoro-benzaldehído, Octafluoro- benzaldehído . . . . .	41
2.30. Esquema general de la reacción de Pentafluorobenzaldehído (PF- BA) con hidrocarburos arómaticos. . . . .	42
2.31. Sulfatación de PFBA y formación de ionómeros . . . . .	44
2.32. Esquema general de la reacción de 4-heterociclohexanos . . . . .	45
2.33. Esquema general de la reacción de 4-heterociclohexano <b>1b</b> y Ciclo- hexanóna <b>1a</b> con Benceno en TFSA. . . . .	46
4.1. Polihidroxiálquilación de Isatina con hidrocarburos aromáticos TF- SA . . . . .	53
4.2. Scheme of TSFA-mediated polycondensation of Isatin with aromati- c nucleophiles. . . . .	54
4.3. Mecanismo de sustitución superelectrofilica aromática de Isatina con hidrocarburos aromáticos. . . . .	55
4.4. Isatina y sus derivados . . . . .	56
4.5. Reacciones de monoprotionación de Isatina en TFSA. . . . .	58
4.6. Monoprotionación de especies intermedias más estables. . . . .	59
4.7. Diprotionación de especies intermedias, más estable <b>8c</b> y menos es- table <b>11c</b> . . . . .	59
4.8. Especies intermedias diprotionadas . . . . .	60
4.9. Reacciones de diprotionación de Isatina en TFSA . . . . .	60
4.10. Reacciones de formación de complejo- $\sigma$ entre derivados de Isatina protonados y bifenilo. Primer paso de la reacción . . . . .	61

4.11. Protonación de Isatinas más reactivas . . . . .	62
4.12. Especies diprotonadas . . . . .	62
4.13. Proceso de protonación de la molécula 5a→6a. . . . .	64
4.14. Especies diprotonadas más estables . . . . .	64
4.15. Reacciones de formación del complejo- $\sigma$ entre Isatina mono y dica- tionica con bifenilo. Segundo paso de la reacción. . . . .	66
4.16. Especies donadora 15b y especie electroattractora 15c . . . . .	67
4.17. Reacción de 1,2,3- Indanetriona con compuestos aromáticos en medio superácido (TFSA) . . . . .	71
4.18. Figure 60. Scheme of TSFA Mediated polycondensation of carbonyl compound with aromatic nucleophiles. . . . .	71
4.19. Mecanismo de Reacción de sustitución superelectrofilica aromática.	72
4.20. Energía de Gibbs de protonación Gp (kcal/mol) de 1,2,3-Indatriona en TFSA. . . . .	73
4.21. Reacción de 1,2,3-Indanetriona en agua. . . . .	74
4.22. Cinética de reacción . . . . .	76
4.23. Comportamiento cinético de primera etapa de reacción. . . . .	76
4.24. Comportamiento cinético de segunda etapa de reacción. . . . .	77
4.25. Primer paso de Hidroxialquilación de 1,2,3-Indatriona. . . . .	79
4.26. Segundo paso de la hidroxialquilación de 1,2,3-Indanetriona. . . .	80
4.27. Distribución de orbitales LUMO en moléculas 10a y 10b. . . . .	81
4.28. Participación de intermedios diprotonados (DP) en la isomerización de 2,2diaril-1,3-Indanediona a 3-(diarilmetileno) isobenzofurano, de acuerdo con Klumpp <sup>[16a]</sup> . . . . .	82
4.29. Dos posibles mecanismos de isomerización de la especie <b>12a</b> a <b>13a</b> , involucrando especies intermedias mono y diprotonadas. . . . .	84
4.30. Perfil de energía libre de Gibbs de las especies <b>12a</b> a <b>13a</b> de iso- merización involucrando especies intermedias mono y diprotonadas.	86
A.1. Superficie de energía potencial ( <b>SEP</b> ) . . . . .	102
B.1. Hamiltoniano molecular . . . . .	109



# Índice de Tablas

2.1. Características de Polioxindoles $1a - g(R^1 = H)$ . . . . .	22
2.2. Solubilidad <sup>a</sup> de polímeros <b>3a - 3l</b> . . . . .	36
2.3. Propiedades térmicas de polímeros <b>3a - 3l</b> . . . . .	37
2.4. Caracterización de polímeros <b>3a - 3l</b> . . . . .	37
2.5. Caracterización de polímeros <b>1a - 1f</b> . . . . .	43
4.1. Cálculo de Energía libre de Gibbs de Protonación ( $\Delta G_p$ ) de diferentes moléculas en TFSA (kcal/mol). . . . .	57
4.2. Cálculo de energía libre de Gibbs de Activación ( $G_a$ ) de diferentes moléculas en TFSA (kcal/mol). . . . .	63
4.3. Afinidad electrónica EA de electrófilos de Isatina, eV . . . . .	69
4.4. Coeficiente de correlación R entre el índice de reactividad EA y la energía libre de Gibbs de activación $G_a$ de las reacciones estudiadas. . . . .	70
4.5. Energías de Gibbs de activación $G_a$ de reacción $\Delta G$ de protonación $G_p$ y energías de formación de complejo- $\sigma$ (kcal/mol) . . . . .	78
4.6. Cálculo de energías de Gibbs de reacción y energías de Gibbs de activación (entre parentesis) en diferentes medios ácidos. (kcal/mol) . . . . .	83
C.1. $H_o$ , para mezclas de ácido sulfúrico en agua . . . . .	116



## Resumen

El trabajo que se describe en esta tesis se realizó para entender el comportamiento de moléculas policarbonílicas en reacciones de policondensación, con base a estudios teóricos detallados en donde se analizó el proceso de protonación de las reacciones de hidroxialquilación de compuestos de cetonas cíclicas di-tri-carbonílicas con múltiples sitios de protonación, así como la reactividad de las especies formadas en el medio de reacción, estableciendo la especie dominante en solución acida, teniendo implicación en síntesis de polímeros.

Para abordar a las moléculas policarbonílicas electrofílicas se trabajaron 2 moléculas, **Isatina y sus derivados** y **1,2,3-Indanetriona**, en medio superácido, utilizando el ácido triflorometanosulfónico (TFSA).

En esta investigación se exploró el efecto de la estabilidad y reactividad de mono y multiprotonación en medio superácido (TFSA) de los diferentes sitios reactivos así como la identificación de la especie intermedia que participa en la reacción de sustitución electrofílica aromática de los derivados de las moléculas Isatina y 1,2,3-Indanetriona, así como la isomerización de 2,2-diaril-1,3-indanediones a 3-(diarilmetileno) isobenzofurano. Los cálculos se realizaron con el nivel de teoría PBE0/aug-cc-pvtz//PBE0/6-31+G\*\* en fase gas y fase solución, catalizadas por ácido triflorometanosulfónico (TFSA), teniendo como objetivo entender su comportamiento bajo condiciones de polimerización superelectrofílica.

Este estudio fue realizado dentro del marco de la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT, siglas en inglés). De acuerdo con los cálculos, las especies intermedias monocatiónicas son las principales especies reactivas en la reacción de hidroxialquilación de los derivados de la Isatina en presencia de TFSA, los sustituyentes electroattractores del átomo de nitrógeno incrementan la reactividad de los electrófilos contenidos en la Isatina con hidrocarburos aromáticos, de acuerdo con la influencia electrónica esperada. Por otro lado, los cálculos, demostraron que la basicidad de grupos carbonilo en la molécula 1,2,3-Indanetriona, es extremadamente baja debido a la influencia mutua de los grupos carbonilo con el carbonilo 2 siendo el menos básico, sin embargo se observa que es el más reactivo de acuerdo con datos experimentales. También se obtuvo que las especies intermedias monoprotionadas son las principales especies reactivas en la reacción de hidroxialquilación de 1,2,3-Indanetriona e Isatina en (TFSA). Finalmente se propuso un nuevo mecanismo de isomerización de 2,2-diaril-1,3-indanediones a 3-(diarilmetileno) isobenzofuranos en (TFSA), en donde se demuestra que sólo las especies intermedias monoprotionadas son las especies involucradas, lo cual está de acuerdo con los datos experimentales y teóricos que se han obtenido anteriormente.

Cabe destacar que la aportación de este trabajo es la contribución al diseño de nuevos monómeros brindando diversos tipos de electrófilos de diferentes grupos funcionales, contribuyendo a la química de polímeros, mediante reacciones de tipo Friedel y Crafts.

El trabajar con mecanismos de reacción y conocer la especie predominante, involucrará conocer sus propiedades termodinámicas (si se puede llevar a cabo o no la reacción) y cinéticas (velocidad de la reacción), obteniendo las bases para realizar modificaciones químicas.

Es fundamental complementar los resultados experimentales con los análisis teóricos para un conocimiento integral en la síntesis polimérica.

# Capítulo 1

## 1.1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de tecnología moderna y producción de nuevos materiales, la economía y restricciones ambientales hacen a la investigación en el área de la química de polímeros una parte esencial y necesaria de nuestra vida. El desarrollo de nuevos productos de polímeros sigue siendo un reto prometedor en esta área; en la cual se tienen dos direcciones diferentes. La primera consiste en nuevas reacciones de los grupos funcionales, la segunda, en la cual nos enfocamos, comprende en el aumento del potencial sintético de reacciones ya conocidas, empleando nuevos catalizadores y/o nuevos monómeros. En gran medida se relaciona con el problema de desarrollo de métodos de síntesis simples, versátiles, eficaces y baratas para polímeros funcionales y de alto procesamiento.

En este trabajo se profundiza en el análisis teórico de reacciones de policondensación; ésta teoría considera que es necesario 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 carbonilo puede considerarse como un intermediario bifuncional y la posibilidad de formación de polímero, él *peso molecular* está determinado por la facilidad de reacción del grupo carbonílico con dos moléculas aromáticas. Dentro de las reacciones de policondensación se estudian específicamente reacciones de *sustitución electrofílica aromática*, en donde se sabe que el principio de estas reacciones es la transferencia de electrones del orbital molecular de más alta energía ocupado (HOMO) al orbital molecular de menor energía desocupado (LUMO), en donde están correlacionados la energía de los orbitales HOMO-LUMO con la energía de activación ( $E_a$ ). Se ha demostrado teóricamente y experimentalmente que entre menor ( $E_a$ ), se favorece la cinética de la reacción.

El mecanismo de sustitución electrofílica aromática es bastante conocido, dicho mecanismo se muestra en la **Figura 1.1**, éste consiste en la formación de especies protonadas por ácido formando electrófilos que reaccionan con nucleófilos

por el cual se forma el complejo  $\pi$  (intermediario) y este se transforma en complejo  $\sigma$  y rompe la aromaticidad del anillo; en la siguiente etapa el átomo de hidrogeno reacciona con el anión del ácido recuperando la aromaticidad del anillo, 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. En la siguiente etapa el mecanismo se repite adicionando una molécula más. Al repetirse este proceso varias veces se formara el compuesto final, como se puede ver en la **Figura1.1**.

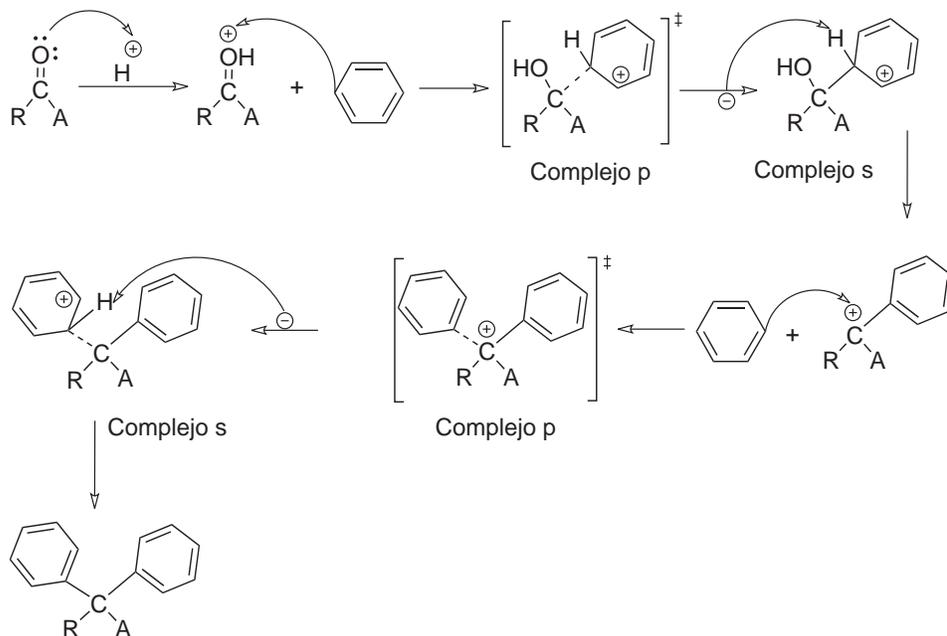


Figura 1.1: Mecanismo de sustitución electrofílica aromática

Dentro de las reacciones de sustitución electrofílica aromática, se estudió la reacción de condensación de anillos aromáticos con cetonas catalizada por ácidos, también llamada *hidroxialquilación*, la cual ha sido ampliamente usada en síntesis orgánica, teniendo aplicaciones importantes a nivel industrial, ver **Figura1.2**.



Donde R y  $R_1$  son: H, grupos alquilo ó arilo

Figura 1.2: Reacción de Hidroxialquilación

La hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática, del tipo Friedel-Crafts en donde la reacción procede a través de intermediarios electrofílicos, siendo catalizada por ácidos de Lewis. En esta área se ha tenido un progreso muy notable en los últimos años (sobre todo en lo que respecta a la química de carbocationes), debido a la investigación intensiva desarrollada por G. A. Olah, lo que lo hizo acreedor al premio Nobel de química en 1994; también desarrolló un nuevo concepto denominado *superelectrofilicidad*, la cual consiste en la activación superelectrofílica que puede ocurrir cuando un catión electrofílo reacciona con un ácido de Brönsted o un ácido de Lewis para dar un dicatión superelectrofílo, algunos ejemplos de electrofílos y superelectrofílos, se muestran en las siguientes **Figuras 1.3,1.4.**<sup>[1]</sup>

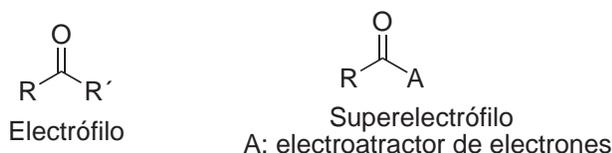


Figura 1.3: Estructura general de un electrofílo y un superelectrofílo

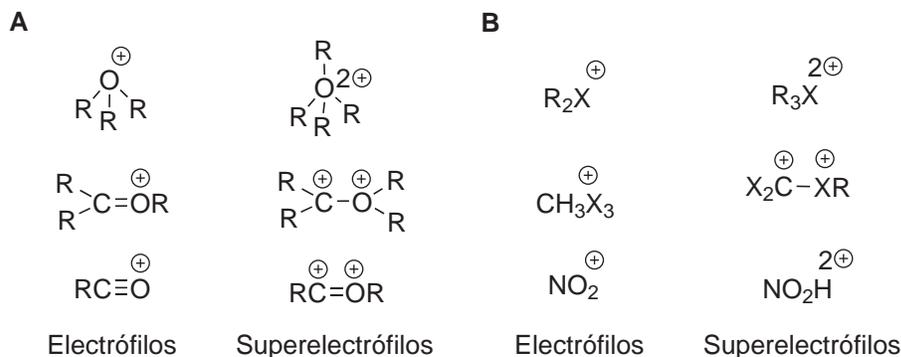


Figura 1.4: Ejemplos de electrofílos y superelectrofílos de los cuales se derivan: **A:** R = H, alquilo; **B:** X = Cl, Br, I; R = H, alquilo.

La activación superelectrofílica ha sido propuesta en reacciones de tipo Friedel-Crafts de grupos 1,2 dicarbonilo,<sup>[2]</sup> aldehídos,<sup>[3]</sup> nitrilos,<sup>[4]</sup> fenantrenos y sulfuros orgánicos<sup>[5]</sup>. Por su naturaleza el compuesto carbonilo es un electrofílo, es decir es un electroattractor de electrones, en donde por un lado el átomo de carbono como centro electrofílo atacable por nucleófilos y el oxígeno como centro nucleófilo atacable por electrofílos. Se ha demostrado que una forma efectiva de generar

superelectrófilos es usando un medio de reacción altamente ácido o superácido como el ácido metanosulfónico  $CH_3SO_3H$  y triflorometanosulfónico  $CF_3SO_3H$ ; los superácidos se han definido como ácidos más fuertes que el ácido sulfúrico al 100 %. Otra manera de definir a un superácido es por su nivel de Pka; para que se considere superácido debe tener un Pka no menor de -12. Se ha demostrado que la aplicación de los superácidos como catalizadores, tanto en la reacción de Friedel-Crafts como en hidroxialquilaciones, ha sido muy exitosa.<sup>[1-5]</sup>

Recientemente se descubrió la polihidroxialquilación catalizada por superácidos de aldehídos y cetonas que contienen grupos electroattractores con hidrocarburos aromáticos no activados o relativamente cerca del centro carbocatión proporcionando polímeros lineales de alto peso molecular.<sup>[6,7]</sup> Se ha demostrado de forma teórica y experimental que la reactividad de compuestos carbonilo aumenta por la catálisis superácida y a la presencia de grupos electroattractores de electrones que jalan la densidad de carga por efecto inductivo, disminuyendo la energía de activación ( $E_a$ ), originando la desestabilización de su orbital molecular libre más bajo (LUMO).<sup>[8]</sup> Los datos experimentales demuestran que las moléculas carbonílicas que no tienen grupos activadores electroaceptores no reaccionan, mientras que las moléculas con sitio electrofilico activado conducen la reacción hacia polímeros con alto peso molecular. Por otro lado en la literatura existe una diversidad de moléculas que pueden ser consideradas como superelectrofilicas, siendo ineludible estudiar los factores que mejoran el comportamiento de dichas moléculas a través de un análisis teórico, reduciendo tiempos experimentales en el análisis del diseño de moléculas que puedan ser usadas en la polihidroxialquilación superelectrofilica dando polímeros de alto peso molecular. En la **Figura 1.5**. Se muestra sólo algunos ejemplos de especies que pueden ser superelectrofilicas.

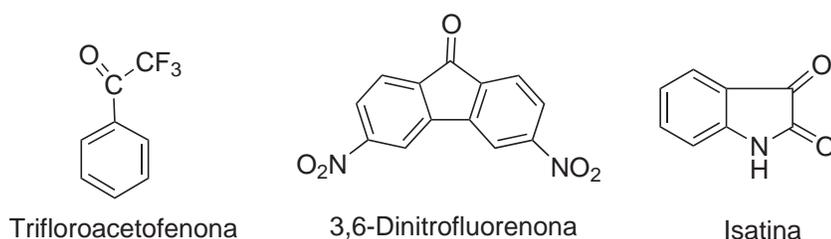


Figura 1.5: Moléculas que pueden ser monoprotonadas y diprotonadas

En el caso de la polihidroxialquilación catalizada con ácido triflorometanosulfónico (TFSA) de aldehídos y cetonas se ha observado que el incremento de la reactividad de especies diprotonadas no es suficiente para compensar la alta energía de Gibbs que se necesita para la formación de esta especie, en donde la es-

pecie intermedia monocatiónica es la principal especie reactiva.<sup>[6-9]</sup> en la siguiente **Figura 1.6**. Se observa la síntesis que nos interesa, la polihidroalquilación super-electrofilica, destacando que es la primera reacción desarrollada por esta síntesis, obteniendo un polímero lineal de alto peso molecular, con excelentes rendimientos. También es importante decir que es la primera vez que se utiliza el bifenilo como monómero nucleofílico en la síntesis de polihidroalquilación superelectrofilica.

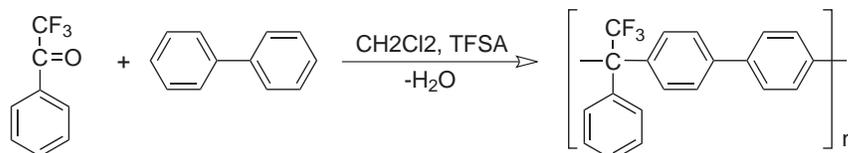


Figura 1.6: Polihidroalquilación superelectrofilica

Por otro lado la existencia de moléculas carbonílicas diprotonadas en superácido ha sido comprobadas experimentalmente<sup>[10]</sup> en donde el sitio alternativo para la segunda protonación está disponible como heteroátomos o electrones de doble enlace.

Estudios recientes se han comprobado la condensación catalizada por TFSA de 3-piridinadicarboxaldehído con compuestos aromáticos desactivados en donde se ha observado al dicatión a baja temperatura por NMR,<sup>[10]</sup> en el cual los resultados obtenidos demuestran la reactividad de los electrófilos dicatiónicos e indican que la protonación es fuerte en un sitio de base cercano, el cual puede activar un grupo funcional electrofilico tal como un ion carboxonio. Un parámetro interesante que brindan los cálculos es la validación de la hipótesis de la existencia de medios reactivos diprotonados en solución de TFSA de 4 N-heterociclohexanos donde tanto el oxígeno del carbonilo como los heteroátomos son protonados.<sup>[11]</sup>

Una de las moléculas policarbonílicas prometedoras para la polimerización superelectrofilica es la Isatina. Esto se mostró por primera vez en 1998, donde la Isatina reacciona ligeramente con compuestos aromáticos resultando, 3,3 diariloxindoles,<sup>[2b]</sup> ver **Figura 1.7**.

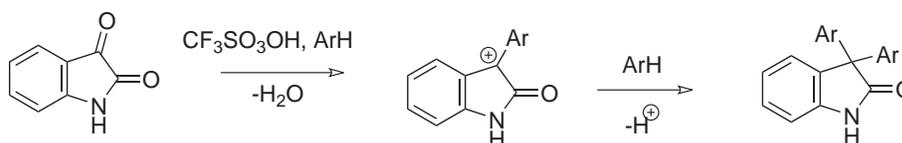


Figura 1.7: Policondensación de Isatina en medio TFSA, con nucleófilos aromáticos.

Se ha comprobado que la molécula de Isatina puede formar polímero lineal<sup>[12]</sup> y también polímero hiperramificados,<sup>[13]</sup> estos se obtuvieron usando la reacción de polihidroalquilación de Isatina y sus derivados.

Otro de los estudios es la aproximación A(2)+B(3) que permite obtener un poliarilenoindol hiperramificado,<sup>[14]</sup> demostrando el gran potencial sintético de monómeros de Isatina en la polihidroalquilación catalizada por superácidos.<sup>[15]</sup> Otro interesante ejemplo de moléculas policarbonílicas es 1,2,3-indanetriona, como se puede ver en la **Figura 1.8**. La cual forma hidratos estables conocido como Ninhidrina.

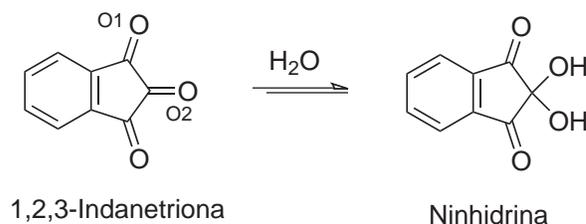


Figura 1.8: Reacción de 1,2,3-Indanetriona en agua.

Nuevos estudios han demostrado que la Ninhidrina reacciona con compuestos aromáticos en solución ácida para dar productos condensados en altos rendimientos, en donde la Ninhidrina puede producir 2,2 diaril-1,3-indanediona en medio ácido con ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  y si se hace reaccionar en medio superácido TFSA con arenos produce; 3-(Diarilmetileno) Isobenzofurano, como se muestra en la **Figura 1.9**.<sup>[16]</sup>

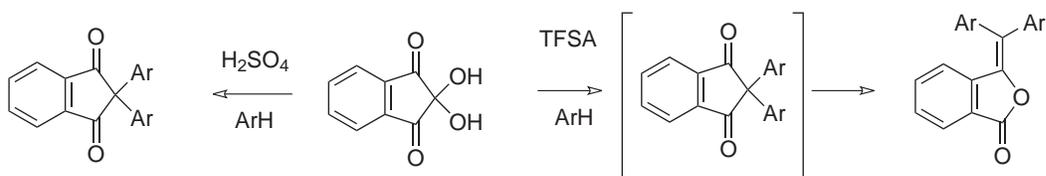


Figura 1.9: Reacción de Ninhidrina con compuestos aromáticos en diferente medio ácido.

La Ninhidrina es un compuesto que fue reportado por primera vez en la literatura en 1910.<sup>[17a]</sup> La Ninhidrina se ha usado como un compuesto en química orgánica, bioquímica, analítica y en ciencia forense.<sup>[17b]</sup> Tiene varias aplicaciones cualitativas y cuantitativas como aminoácido en trabajo bioanalítico y para la visualización de huellas digitales en ciencia forense.

La investigación de la química de la Ninhidrina se ha estudiado extensamente y está relacionada con la reacción de aminas. También se ha encontrado que la Ninhidrina reacciona con nucleófilos en base oxígeno, azufre y carbono.<sup>[18]</sup> Estos compuestos policarbonílicos se pueden considerar como especies superelectrofílicas debido a que contienen grupos carbonilo adicionalmente activados con grupos electroattractores, lo cual los convierte en compuestos interesantes para la investigación con implicación en síntesis de polímeros. Por lo tanto la Isatina y 1,2,3-Indanetriona o Ninhidrina son monómeros potencialmente valiosos para las reacciones de polihidroalquilación superelectrofílica aromática para producir polímeros de alto peso molecular y altos rendimientos. Sin embargo las reacciones de derivados de Isatina y Ninhidrina con componentes nucleofílicos han sido conocidas desde hace mucho tiempo. No obstante la química de los compuestos policarbonílicos en medio superácido ha sido muy poco explorada teórica y experimentalmente.

Por otro lado estos polihidrocarburos aromáticos han presentado excelentes propiedades, como alta resistencia química y térmica, entre otras, pueden ser candidatos promisorios a las posibles aplicaciones en el campo de membranas para la separación de gases,<sup>[7,19]</sup> a la óptica no lineal,<sup>[19a]</sup> en el área de Diodos Orgánicos de Emisión de Luz (OLED por sus siglas en inglés).<sup>[19b]</sup>

**Propiedades de la óptica no lineal:** Actualmente, en el área de los polímeros, el interés en la óptica no lineal ha ido en aumento debido a sus diferentes aplicaciones como: dispositivos de comunicaciones, sensores, celdas orgánicas fotovoltaicas, imágenes holográficas, almacenaje de datos de forma óptica, así como los llamados limitadores ópticos (“*optical limiters*”, por sus siglas en inglés) que consisten en materiales usados para la protección de ojos y sensores de intensos pulsos de luz. La gran ventaja que ofrecen los poliarilenoindoles (polímeros con monómero de Isatina) es su fácil obtención, una gran solubilidad y su capacidad de poder ajustar su estructura a los parámetros requeridos, estas ventajas los convierten en materiales interesantes a nivel industrial y con un futuro halagüeño para usarse en las diferentes aplicaciones del área correspondiente a la óptica no lineal.

**Propiedades de OLED:** La investigación llevada a cabo durante la última década ha demostrado las oportunidades comerciales asociadas a la implementación de OLED: pantallas de televisión, pantallas de computadora, pantallas de dispositivos portátiles (teléfonos móviles, reproductores MP3.), indicadores de información o de aviso, etc. Cabe mencionar que el uso de los segmentos aromáticos fluorados en los OLED puede disminuir la tendencia de agregación y prevenir la formación de dímeros excitados resultando en un aumento de la electroluminiscencia a voltajes reducidos.

**Propiedades de transporte:** En los últimos 20 años, la separación de gases ha llegado a ser la principal aplicación industrial de la tecnología de membranas, entre los campos actuales podemos mencionar: la separación de hidrógeno-nitrógeno y hidrógeno-hidrocarburos en procesos petroquímicos; el enriquecimiento de nitrógeno del aire; la remoción de dióxido de carbono del gas natural, así como la remoción de vapores orgánicos de corrientes de aire y nitrógeno; la deshidratación del aire y del gas natural, etc. Es imprescindible que se cumplan 3 factores en el material: 1.- Que tenga una buena solubilidad en diferentes disolventes orgánicos. 2.- Presente alta temperatura de transición vítrea y 3.- Se descomponga a altas temperaturas, es decir, presente una alta termoestabilidad.

La presencia de grupos laterales favorece su solubilidad, aún para aquellos polímeros con el grupo bifenilo en su cadena principal y la presencia de estructuras rígidas en la cadena principal aumenta las temperaturas de descomposición y su temperatura vítrea ( $T_g$ ) llegando incluso éstas últimas a ser mayores a 400 °C. La combinación tanto de microporosidad como de grupos funcionales dentro de la estructura polimérica ayudan a aumentar tanto la selectividad como la permeabilidad del material.

Tendiendo como plus, que las reacciones de polihidroalquilación se hacen en un solo paso y que son libres de metales, obteniendo altos rendimientos en una fácil preparación de productos, estas reacciones pueden ser consideradas como un ejemplo de reacciones de proceso fácil (“click reaction” por sus siglas en inglés).<sup>[20]</sup> la cual genera amplias posibilidades de construir nuevos polímeros a partir de monómeros comercialmente disponibles.

La estructura de esta tesis está dividida en seis partes, la primera parte es un resumen, se describe brevemente en un esquema general el enfoque de la investigación; la segunda parte está compuesta por la introducción de la teoría de policondensación y el uso de la catálisis superácida, se plantea el problema y se exponen los objetivos del trabajo, a grandes rasgos dichos objetivos consisten en explorar el proceso de protonación de las reacciones de hidroxialquilación de compuestos policarbonílicos en medio superácido (TFSA). Dichas reacciones se muestran en el apartado de Isatina y Ninhidrina. En la tercera parte se describe el estado del arte de las reacciones de polihidroalquilación superelectrofílica, mediante una cronología del avance que se ha tenido en el área experimental y teórica. En la cuarta parte se describe la metodología que se lleva a cabo para alcanzar dichos objetivos, explicando el modelo químico y el paquete de cómputo utilizado, se explica cómo se modela el efecto del disolvente y como fueron calculados los energías de protonación, activación y de formación. La quinta parte son

resultados, la cual está dividida en 2 etapas. La primera etapa (a), en donde se analizó el proceso de protonación de derivados de Isatina, en medio superácido proponiendo la especie intermedia más reactiva que participó en la hidroxialquilación de la Isatina. En una segunda etapa (b), se exploró la energía de protonación de 1,2,3-Indanetriona y la reactividad de los intermediarios protonados con bifenilo, un monómero común para la síntesis de polímeros por la reacción de polihidroxialquilación en medio superácido, ya que gracias a la reactividad de este compuesto aromático puede participar en la reacción de sustitución electrofílica aromática, analizando el efecto de nucleofilicidad de los sustratos en la polihidroxialquilación dando lugar a policetonas con alto peso molecular. Posteriormente se estudió el mecanismo de isomerización de 2,2-diaril-1,3-indanediones a 3-(Diarilmetileno) Isobenzofuranos teniendo lugar en medio superácido (TFSA).

La sexta parte son las conclusiones del análisis anterior, se muestran en forma específica para cada parte del estudio. Todas las referencias y citas realizadas en este trabajo están en la bibliografía. En la parte final de la tesis se anexan 3 apéndices, en el apéndice (a) se describen conceptos de simulación molecular, en el apéndice (b) se describe el fundamento teórico, y finalmente el apéndice (c) los aspectos químicos involucrados en esta investigación.

## 1.2. OBJETIVO GENERAL

El objetivo de este proyecto es estudiar teóricamente el proceso de protonación de las reacciones de hidroxialquilación de compuestos policarbonílicos (cetonas) en medio superácido. Así como la reactividad de las especies formadas en el medio de reacción. Lo cual ayudará a entender su comportamiento bajo condiciones de polimerización superelectrofílica.

Para ello se emplean los siguientes objetivos específicos.

### 1.2.1. Objetivos específicos

- Determinar energías de mono y multiprotonación de cetonas policarbonílicas derivados de Isatina y Ninhidrina en medio superácido, cada una de estas moléculas tiene características muy específicas, que usaremos para establecer qué especies son dominantes en solución ácida.
- Estudiar la reactividad de especies mono y multiprotonadas formadas con bifenilo, como reacción modelo de polimerización superelectrofílica.
- Calcular las energías libres de Gibbs de activación y de formación para las reacciones de grupos policarbonílicos, Isatina y Ninhidrina con bifenilo.

- Estimar la contribución de cada una de las especies protonadas a la cinética de reacción para entender el mecanismo de activación del grupo carbonílico en polimerización superelectrofílica por protonación de sitios alternativos.
- Estudiar el mecanismo de isomerización de 2,2-diaril-1,3-indanediones a 3-(Diarilmetileno) Isobenzofuranos teniendo lugar únicamente en medio superácido (TFSA).

# Capítulo 2

## 2.1. EL ESTADO DEL ARTE DE LA POLIHIDROXIALQUILACIÓN SUPERELECTROFILICA

### 2.1.1. Esquema general

En este capítulo se reportan los avances de las reacciones de hidroxialquilación de polímeros lineales e hiperramificados funcionales de alto rendimiento y alto peso molecular con propiedades muy interesantes, enfatizando las principales ventajas, la clasificación de acuerdo con la literatura existente y sus posibles aplicaciones de los polímeros sintetizados por polihidroxialquilación superelectrofílica.

Todos los ejemplos que se mostrarán a continuación demuestran que el alcance de la polihidroxialquilación es muy amplio y se puede emplear para el diseño de una nueva arquitectura polimérica que no esté disponible por otros métodos o que requieran varios pasos de síntesis. Así la reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos presenta una poderosa herramienta para la preparación de polímeros funcionales de alto rendimiento.

Este tipo de reacción de sustitución de Friedel y Crafts, procede selectivamente a temperatura ambiente en medio superácido (TFSA), para dar polímeros lineales e hiperramificados de alto peso molecular.

Las preeminencias que destacan estas reacciones de compuestos carbonilo con hidrocarburos aromáticos no activados son su facilidad de procesamiento y su pureza, que son en un solo paso y libres de metales, por estas cualidades se pueden considerar reacciones muy atractivas para el sector industrial. Este tipo de reacciones abren un camino extenso para construir nuevos polímeros.

Teniendo en cuenta la diversidad de polímeros, y sus aplicaciones en la vida diaria como; electrólitos en celdas de combustible, como agentes de liberación de medicina, diodos orgánicos de emisión de luz (OLED), fotovoltaicos orgánicos y finalmente los que funcionan en el área de las membranas para efectuar separaciones gas-liquido, gas-gas, pervaporación, membranas de nanofiltración, membranas de ósmosis inversa, membranas para reducir emisiones contaminantes, son los elementos clave de la tecnología innovadora moderna. La gran mayoría de las aplicaciones mencionadas se llevan a cabo por medio de polimerización por etapas (policondensación).

### 2.1.2. Reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática (SEA)

Entre las diferentes reacciones químicas que pueden darse en las reacciones de polimerización por etapas podemos mencionar a las reacciones de sustitución electrofílica aromática (SEA). Cuyo uso dentro de la policondensación puede ser muy prometedor ya que normalmente pueden usarse con ellas monómeros comerciales y económicamente accesibles, algunos ejemplos de estas reacciones son la reacción de sustitución de Friedel y Crafts de Acilación, Alquilación e hidroxialquilación.

El principio de las reacciones de sustitución electrofílica aromática, cualquiera que sea el reactivo específico involucrado, se producen por un solo mecanismo. Para el reactivo YZ, esto se observa en la siguiente **Figura 2.1**.

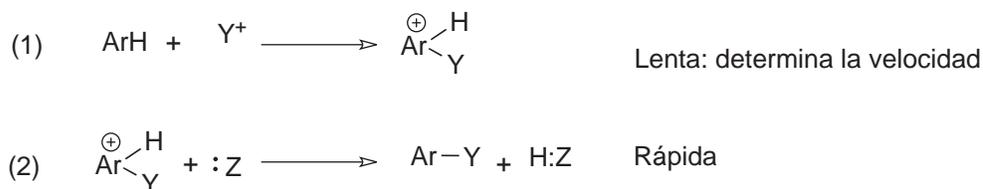


Figura 2.1: Mecanismo de sustitución electrofílica aromática.

El mecanismo comprende dos pasos esenciales. (1) El ataque de un electrófilo al anillo para formar un carbocatión, y (2) La extracción de un protón al carbocatión por alguna base. En cada caso hay una reacción ácido-base preliminar que genera la partícula atacante; sin embargo la verdadera sustitución está contenida en estos 2 pasos; en donde la etapa lenta establece la velocidad y ésta a su vez está determinada por la reactividad y la orientación. La reactividad relativa se crea por grupos que activen o desactiven el anillo aromático; esto depende de la tendencia de un grupo sustituyente a la liberación de electrones, (Grupos activadores y

desactivadores). Las reacciones características del Benceno presentan sustitución, en las que conserva su sistema anular estabilizado por resonancia, manteniendo núcleos de carbono unidos, los electrones  $\pi$  están sueltos y disponibles, por lo que la nube electrónica es una fuente de electrones y actúa como una base. Los compuestos con los que reacciona son electrónicamente deficientes: son reactivos electrófilos. Como pueden ser: alquenos, alquinos, compuestos de doble o triple ligadura.

En este tipo de reacciones se da el ataque al anillo bencénico por un reactivo electrofílico, el cual acepta un par de electrones del anillo aromático actuando este último como nucleófilo.<sup>[21]</sup> Algunos tipos de reacciones que se consideran del tipo (SEA). Pueden observarse en la siguiente **Figura 2.2**.

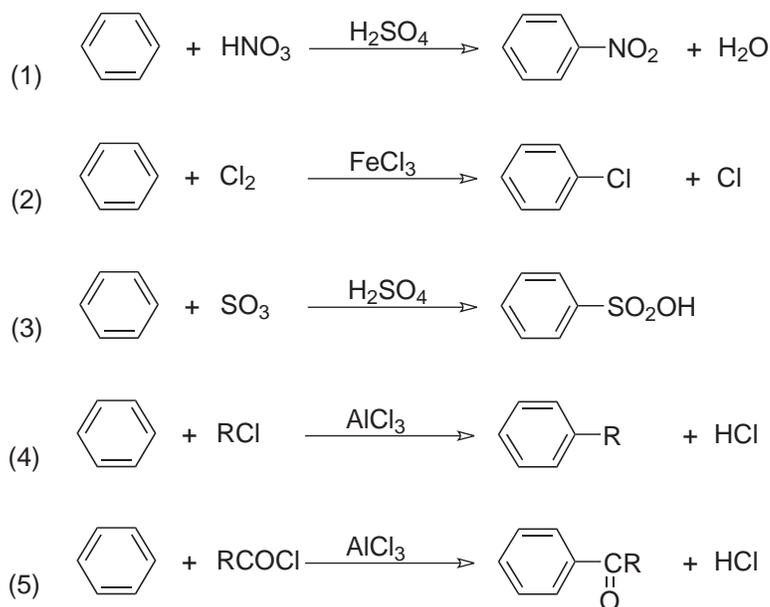


Figura 2.2: Reacciones de sustitución electrofílica aromática: (1) Nitración, (2) Halogenación, (3) Sulfonación, (4 y 5) Reacciones de Friedel-Crafts (Alquilación y Acilación).

### 2.1.3. Reacciones de Friedel y Crafts, acilación y alquilación

Una de las síntesis que tienen un futuro prometedor para la obtención de nuevos polímeros lineales y de alto peso molecular es la reacción de Acilación y Alquilación de Friedel y Crafts.<sup>[9]</sup> ver **Figura 2.3**.

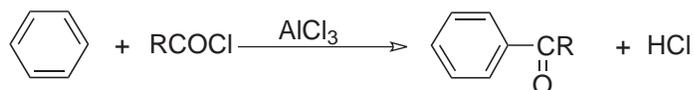


Figura 2.3: Reacción de Alquilación de Friedel y Crafts

Se puede variar cada uno de los componentes del ejemplo anterior: el halogenuro de alquilo puede tener un grupo más complejo que el metilo y otro halógeno distinto del cloro, en algunos casos se utilizan alcoholes o especialmente en la industria, alquenos; también pueden usarse halogenuros de alquilo sustituidos, como cloruro de bencilo  $C_6H_5CH_2Cl$ . El anillo aromático al que se une la cadena lateral puede ser Benceno, o bien, ciertos Bencenos sustituidos (principalmente grupos alquilo sustituidos). En donde las especies más importantes son los carbocationes. En el caso del cloruro de aluminio puede utilizarse otros ácidos de Lewis. Principalmente  $BF_3$ ,  $HF$  y  $P_2O_5 : H_3PO_4$ .

La reacciones de Alquilación de Friedel y Crafts es el método más importante para unir cadenas laterales alquílicas con anillos aromáticos; esta reacción fue descubierta en 1877, en la Universidad de Paris, por los químicos Charles Friedel y James Crafts.<sup>[21]</sup> La reacción procede por simple mezcla de los tres componentes, generalmente los únicos problemas que surgen se relacionan con la necesidad de moderar la reacción por refrigeración y fijar el halogenuro de hidrogeno gaseoso. Puesto que la unión de una cadena lateral alquílica hace al anillo más susceptible a un ataque posterior, es preciso adoptar medidas para limitar la sustitución a la monoalquilación. Un ejemplo de ello es el caso de la halogenación de alcanos, en esta reacción se consigue la monoalquilación empleando un exceso del hidrocarburo ya que en tales condiciones el carbocatión en busca de un anillo aromático tiene mayor posibilidad de encontrar uno no sustituido que uno sustituido.

El mecanismo de Friedel y Crafts, consiste en 3 pasos. El (1<sup>er</sup>) paso: El alquilo reacciona con el ácido de Lewis para formar un carbono más electrofílico (carbocatión  $C^+$ ). (2<sup>o</sup>) paso: los electrones  $\pi$  de los aromáticos, actúan como nucleófilos atacando al electrófilo (carbocatión  $C^+$ ). Este paso destruye la aromaticidad dando un catión intermediario, ciclohexano. (3<sup>er</sup>) paso: se remueve el protón  $sp^3$  dando el grupo alquilo forma a  $C=C$  y su aromaticidad al sistema, generando cloruro de hidrógeno y regenerando la catálisis activa.

Por otro lado otra reacción de Friedel y Crafts de suma importancia es la Acilación. En la cual, se utiliza los cloruro de ácido en vez de los halogenuros de alquilo. Un grupo acilo ( $RCO-$ ) se une al anillo aromático para formar una cetona. Como es usual en la reacción de Friedel y Crafts, el anillo aromático que

sufre la sustitución debe ser, por lo menos, tan reactivo como el de un haloBenceno; además de que requiere la catálisis con cloruro de aluminio u otro ácido de Lewis,<sup>[6]</sup> en la **Figura 2.4**. Se puede observar el mecanismo de reacción de la Acilación de Friedel y Crafts.

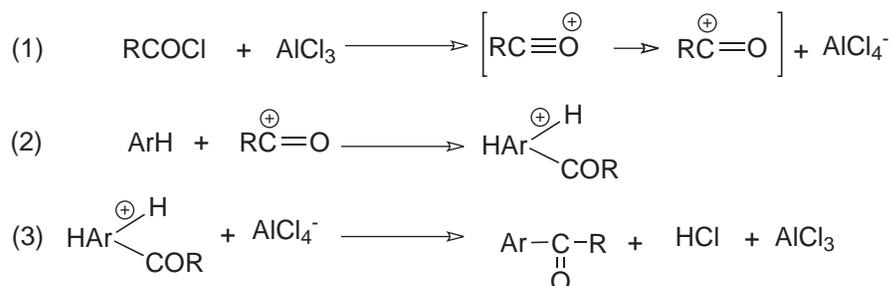


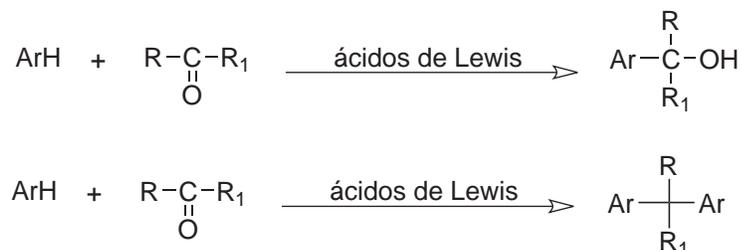
Figura 2.4: Reacción de Acilación de Friedel y Crafts.

Este tipo de reacciones se caracterizan por tener un buen rendimiento ya que no se presenta el caso de transposiciones, aunque el catalizador utilizado para la formación del ion acilo es preferentemente el tricloruro de aluminio, también pueden emplearse otro ácidos de Lewis como: el cloruro de hierro (III), cloruro de estaño (IV), cloruro de cinc, fluoruro de boro, ácido fluorhídrico anhidro, ácido sulfúrico concentrado o ácido fosfórico.

La gran variedad de aplicaciones de polímeros que se pueden obtener a partir de monómeros que están comercialmente disponibles y a un bajo costo en el mercado ha incentivado en los últimos años a que varios grupos de investigación tengan gran interés en el estudio de esta área. La reacción de Friedel y Crafts fue considerada no regioselectiva. Esta reacción puede presentar algunos inconvenientes debido a que se puede generar una mezcla de isómeros, requiere grandes cantidades de catalizador, induciendo la contaminación de polímeros, dificultando la eliminación del catalizador, principalmente en las reacciones en las cuales se emplea el tricloruro de aluminio, por lo que en mucho tiempo las reacciones de Friedel y Crafts no fueron consideradas porque daban bajos rendimientos y oligómeros como productos. Sin embargo durante la última década han sido reportados polímeros lineales de alto peso molecular preparados por medio de las reacciones de Friedel y Crafts e incluso se han desarrollado tecnologías comerciales para algunos como el “Xilo” (un alquilenol polihidroxiarileno), y “Decla”, “Stila” y “Ultrapek” (policetonas aromáticas).<sup>[6]</sup> Esto confirma el gran potencial de las síntesis de Friedel y Crafts en la química de polímeros. En general son de alto costo, es por ello que es necesario el diseño de nuevos polímeros por Friedel y Crafts.

### 2.1.4. Reacción de hidroxialquilación

La hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática, del tipo Friedel y Crafts, como se ilustra en la **Figura 2.5**. En donde la reacción procede a través de intermediarios electrofílicos (carbocationes) siendo catalizada por un ácido de Lewis o ácidos protónicos (como el  $H_2SO_4$ ).<sup>[22]</sup>



Donde R y R1 son: H, grupos alquilo, arilo, alifático, aromático

Figura 2.5: Reacción de hidroxialquilación.

Así podemos definir la hidroxialquilación como la adición de grupos alquilo a un anillo bencénico para formar grupos hidroxilo, en presencia de un ácido de Lewis como catalizador. En esta área se ha observado un notable progreso en los últimos años (sobre todo en lo que respecta a la química de los carbocationes), de acuerdo a la intensa investigación desarrollada por; G.A. Olah, por su formulación del concepto *superreactividad*. El cual lo hizo acreedor al premio Nobel en 1994, por su explicación de la gran reactividad de estos intermediarios en las reacciones de sustitución electrofílica, vía formación de superelectrófilos, como los dicaciones.<sup>[23]</sup> Las reacciones de hidroxialquilación de aldehídos y cetonas catalizadas por ácido no han sido estudiadas a detalle como las correspondientes que involucran alcoholes, halogenuros de alquilo y arilo. La razón principal para lo anterior es que las reacciones que involucran compuestos carbonílicos no puedan ser generadas por otro medio. Un ejemplo de esta síntesis comercial es bisfenol A, un monómero importante en la síntesis de polímeros y en especial en la síntesis de los policarbonatos; la reacción consiste en transformar el fenol con acetona en catálisis ácida como se muestra en la **Figura 2.6**.

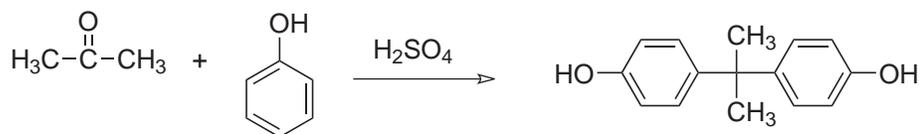


Figura 2.6: Síntesis de bisfenol A

Otro ejemplo importante es la reacción entre formaldehído y fenol, en la producción de baquelita, siendo el primer polímero sintético en comercializarse.<sup>[24]</sup> Es importante notar que en las reacciones antes mencionadas se utilizan compuestos muy reactivos como el fenol o anilina. A pesar de lo importante que es esta reacción, *“no se han encontrado reportes en donde se sinteticen polímeros lineales de alto peso molecular, obtenidos vía reacciones de condensación de compuestos carbonílicos con anillos aromáticos desactivado”*. Debido a esto se cree que el desarrolló de un método de preparación simple, confiable y en un solo paso para la preparación de polímeros usando compuestos carbonílicos y anillos aromáticos es de gran importancia en la química de polímeros y ciencia de materiales.

Sin embargo, las reacciones de aldehídos y cetonas con hidrocarburos aromáticos pueden ser candidatos importantes para el desarrolló de estas síntesis para la formación de polímeros.

### 2.1.5. Superelectrófilos

Debido a la gran importancia de los intermediarios, un electrófilo se puede definir como una especie deficiente de electrones, estas especies son de fundamental importancia en la química. A través del tiempo se han generado diferentes definiciones de estas especies. El concepto de nucleófilo (donador de electrones) y electrófilo (aceptor de electrones) fue sugerido por Ingold, la siguiente definición fue planteada por Lapworth describiendo como reactivos al anión y catión. Los conceptos de Robinson y la teoría de Lewis como: base (donador de electrones) ácido (aceptor de electrones).<sup>[25]</sup> Para profundizar en los intermediarios electrófilos y superelectrófilos utilizamos la teoría desarrollada por Olah, en la cual describe que la gran diferencia de un electrófilo y un superelectrófilo es el incremento de reactividad.<sup>[26]</sup> En esta teoría especifican la formación de los superelectrófilos en 2 grupos, de acuerdo a la distancia entre un carbocatión y otro; *“gitonic”*(cercanos) y *“distonic”*(distantes). En donde los superelectrófilos distantes, tienen los centros de las cargas positivas separados por 2 o más átomos de carbonos o heteroátomos, mientras que los superelectrófilos cercanos, se caracterizan por su carga positiva, ésta es muy próxima a la otra. Sin embargo en esta última no hay ninguna referencia en donde demuestren la existencia de estas especies.

Una protonación parcial de una interacción débil donador-aceptor con ácido de Lewis, es una solvatación electrofílica, la cual puede activar un electrófilo a producir un superelectrófilo. En las investigaciones sobre superelectrófilos se tiene como evidencia estudios cinéticos que sugieren el grado de protonación en estado de transición involucrando superelectrófilos.<sup>[27a,b]</sup> Para muchos superelectrófilos no ha sido posible la observación directa de las especies aun con los métodos

espectroscópicos más sofisticados. Se ha propuesto en muchos estudios que los superelectrófilos son formados en bajas concentraciones.

Los resultados experimentales y teóricos sustanciales que se han acumulado en años recientes ayudan a la comprensión a la química de superelectrófilos, enfocándolos a las distintas áreas de aplicación como son; la industria farmacéutica, petroquímica y muy recientemente en la química de polímeros<sup>[26]</sup>.

### 2.1.5.1. Carbocatiónes

Los primeros datos que se tienen de la química de los carbocationes fueron en el año 1901, con los reportes de ionización de trifenil-metil-alcohol en ácido sulfúrico concentrado y terfenil-metil-cloro con aluminio y cloruro de estaño<sup>[28]</sup>. Varios estudios posteriores fueron realizados por químicos como: Meerwin, Ingold, Hughes, Whitmore, Roberts, Winstein, Schleyer y otros, usando cinética, estereoquímica y varios métodos experimentales; los carbocationes electrófilos ayudaron a reconocer los intermediarios en las reacciones. El gran trabajo desarrollado por Olah fue el crear nuevos métodos para preparar y estudiar cómo alargar la vida de los carbocationes; sin embargo, se han realizado estudios cinéticos con el fin de describir la reacción que incluye superelectrófilos. Algunas reacciones que comprenden electrófilos son: Adición de Michael, amino-alquilación, catalización-paladio y Acilación, Alquilación de Friedel - Crafts, entre otras.<sup>[29]</sup>

### 2.1.6. Superácidos

Se ha estudiado la química de los superácidos para analizar las especies electrofílicas y superelectrofílicas; estos estudios han permitido la preparación y análisis de prolongación de vida de los electrófilos catiónicos como: carbocationes; acilo, cationes carboxonio y la variedad de iones; onium, oxónio, sulfonio, halonio, nitronio y iones azonio. En donde estas especies electrofílicas reaccionan fácilmente con disolventes donadores de electrones.

Por otra parte, Gillespie proporciono la definición de un superácido definiéndolo como un ácido más fuerte que el ácido sulfúrico al 100 %, ( $H_o \leq -12$ ) y la acidez de un superácido se puede medir con la acidez de Hammet. ( $H_o$ ) ( $H_o \leq -12$ )<sup>[30]</sup>. El ácido Triflorometanosulfónico ( $CF_3SO_3H$ , TFSA), es un ácido estable no oxidante con propiedades: ( $mp$  :  $-40^\circ C$ ;  $bp$  :  $161 - 162^\circ C$ ). Con acidez de Hammet igual a -14 (2 órdenes de magnitud más que el ácido sulfúrico al 100 %)<sup>[30]</sup>. El ácido Triflorometanosulfónico ( $CF_3SO_3H$ ) y el ácido fluorosulfúrico ( $FSO_3H$ ) son considerados los ácidos más fuertes entre todos los monoácidos orgánicos que se conoce.<sup>[31]</sup> Debido a sus propiedades el TFSA es el más efectivo

y el más ampliamente usado como catalizador y como agente activador en superelectrófilos. La acidez del TFSA higroscópico significativamente decrece con el agua, es importante destilarlo antes de usarlo. Los superácidos pueden reaccionar con bases débiles como electrones de carbonilos y otros grupos como los electrones  $\pi$ , de los grupos insaturados como (alquenos, alquinos y arenos) y también con electrones  $\sigma$ , de alcanos. Aunque los electrófilos de carbonos monocatiónicos han sido involucrados en reacciones químicas por muchos años, los electrófilos de cargas múltiples en reacciones orgánicas como dicaciones, tricaciones han sido muy poco estudiados.<sup>[32]</sup> De acuerdo a lo anterior en esta investigación se trabajó con monómeros de cargas múltiples.

### 2.1.7. Activación superelectrofilica

El termino de *activación superelectrofilica* propuesta por Olah en los años 70,<sup>[33]</sup> se denominó debido a la reactividad de los electrófilos “gitonic” y “distonic”, y posteriormente en 1973, Brouwer y Kiffen reportaron resultados de reacciones catalizadas por superácidos entre la prolongación de aldehídos y cetonas con alquenos.<sup>[34]</sup> La activación superelectrofilica está soportada por medio de cálculos termodinámicos.<sup>[35]</sup>

Podemos entender como *activación superelectrofilica* a la generación de un electrófilo, mediante el ataque de un par de electrones libres que atacan al hidrógeno del superácido. Existen 2 caminos para incrementar la fuerza electrofilica. (1) Cuando el grupo carbonilo ya es catión y se forma un dicatión. (2) Cuando un grupo es muy electronegativo tiene alta capacidad para donar electrones, catalizado por un superácido genera un ataque y forma un superelectrófilo y dependerá de la basicidad para la generación de un polímero.

La formación de un superelectrófilo es por las interacciones a largo alcance de un catión convencional con ácido de Lewis o Brønsted (protosolvatación). Un ejemplo es el catión carboxonio como se puede ver en la **Figura 2.7**.

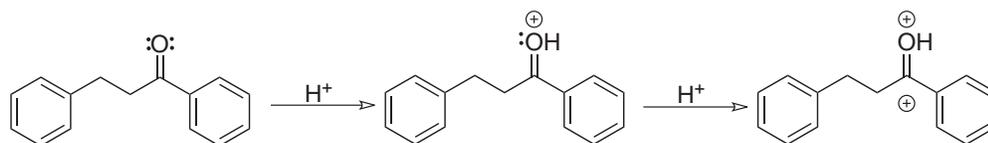


Figura 2.7: Formación de superelectrófilo (a)

Otra forma de generar un superelectrófilo es por los sustituyentes electronegativos cerca del centro reactivo, lo que resulta una activación superelectrofílica.

**Figura 2.8.**<sup>[10]</sup>

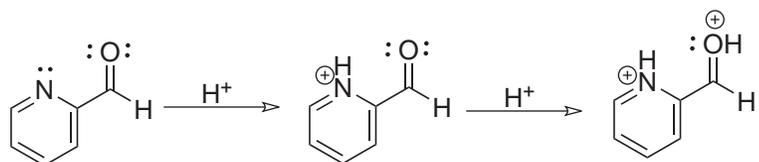


Figura 2.8: Formación de superelectrófilo (b)

Podemos decir que la activación superelectrofílica es la formación de un superelectrófilo a través de la reacción de equilibrio ácido-base. El proceso de activación superelectrofílica se da cuando existen especies con doble deficiencia electrónica, con un ácido de Lewis/Bronsted, o superácidos.

La activación superelectrofílica se ha aplicado en reacciones orgánicas, inorgánicas y bioquímicas,<sup>[36]</sup> debido a la inusual reactividad de los superelectrófilos se ha podido explotar en reacciones sintéticas y estudios mecanísticos.

Los superelectrófilos han sido materia de numerosas investigaciones teóricas y algunas se han observado directamente con métodos físicos (espectroscopia, métodos en fase-gas, etc.). Los resultados cinéticos de los superelectrófilos son el soporte de la activación superelectrofílica, debido a esto se ha aplicado esta teoría de catálisis superácida a la química macromolecular. Sin embargo la hidroxialquilación de aldehídos y cetonas con compuestos aromáticos activados ha sido el mejor logro.<sup>[37]</sup>

### 2.1.8. Importancia de cálculos mecánico cuánticos

Los métodos mecánico cuánticos son una parte complementaria de la química de estas reacciones; por ejemplo algunos cálculos se han realizado para estudiar la energía de activación para la formación de las especies dicatiónicas. Otros cálculos con un nivel alto de teoría se usaron para estimar la cantidad de la carga positiva de cada átomo relevante de un superelectrófilo para después comparar el carácter electrofílico y nucleofílico con técnicas experimentales, con el objetivo de entender la química de los superelectrófilos.<sup>[38]</sup>

Sin embargo todos los cálculos que se han realizado de superelectrófilos son aplicados a la química orgánica, dejando un gran camino por estudiar en la

química macromolecular. En nuestro grupo de investigación se tomó la síntesis de la reacción de *hidroxialquilación* y la teoría de la *activación superelectrofílica* para desarrollar nuevos polímeros con propiedades muy prometedoras.

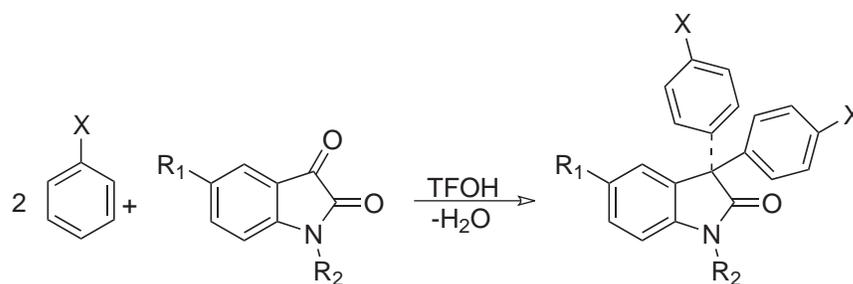
### 2.1.9. Reacciones de Polihidroxialquilación superelectrofílica

Los avances de las reacciones de hidroxialquilación de polímeros lineales e hiperramificados funcionales de alto rendimiento y alto peso molecular se describirán a continuación, enfatizando en las aportaciones de cada investigación, con el objetivo de dar un panorama de cómo fue evolucionando, así como la situación actual y las tendencias de la polihidroxialquilación superelectrofílica.

Los electrófilos han sido satisfactoriamente usados para la síntesis de compuestos macromoleculares.<sup>[39–44,7,8]</sup> Apoyándose de cálculos de mecánica cuántica de reacciones de policondensación de diferentes cetonas activadas con aromáticos en presencia de ácido Triflorometanosulfónico (TFSA) como catalizador.<sup>[8]</sup>

#### 2.1.9.1. Polímeros en base a monómero de Isatina y sus derivados

La primera síntesis química de polímeros de sustitución electrofílica aromática con catálisis superácida fue con el monómero de Isatina con compuestos aromáticos en presencia de TFSA, como catalizador, como se puede ver en la **Figura 2.9**. Dando como producto polioxindoles.

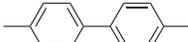
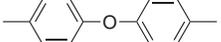
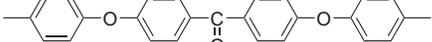
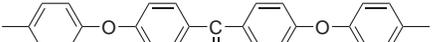
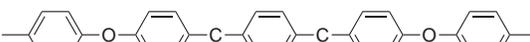
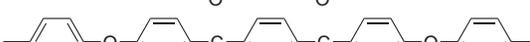


X = H, Me, Cl; R1 = H, NO<sub>2</sub>; R2 = H, Ph.

Figura 2.9: Reacción de Isatina con árenos

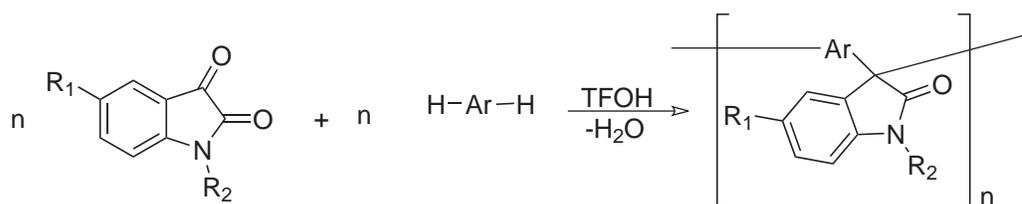
Compuesto heterocíclico 1,2 dicarbonílico, el cual es protonado con ácido Triflorometanosulfónico, resultando un superelectrófilo, que se condensa en seguida con compuestos aromáticos para dar 3,3-diariloxindoles, con altos rendimientos

y buena regioselectividad “sustitución-para.”<sup>[45]</sup> Las características de la Isatina con compuestos aromáticos en medio superácido TFSA se muestran en la siguiente **Tabla 2.1** y **Figura 2.10**.<sup>[12]</sup>

Compuesto <b>1</b>	<b>Ar</b>	<b>R</b>	$\eta_{inh}/dLg^{-1}$ 1 ver a*	$T_g/^\circ C$	$T_d/^\circ C$ (en aire)
a		H	0.31	>400	-
b		H	0.73	>400	490
c		H	0.64	337	460
d		H	1.8	264	485
e		Ph	1.24	231	525
f		H	1.04	243	200
g		H	1.11	225	490

a\* En N,N-dimetilacetamida

Tabla 2.1: Características de Polioxindoles  $1a - g$  ( $R^1 = H$ )



$R_1 = R_2 = H$ ;  $R_1 = H, R_2 = Ph$ ;  $R_1 = Br, R_2 = H$ .

Figura 2.10: Reacción de polioxindoles (Compuesto 1)

Tomando en cuenta la reacción de 3,3-Diariloxindoles, se llevó a cabo la primera policondensación de la Isatina y sus derivados con 4,4'-Difenoxibenzofenona en TFSA, dando polioxindoles de alto peso molecular.<sup>[12]</sup> Los resultados

de los polímeros de **1a-c**, no tienen alta selectividad, sin embargo destacan los polímeros **1d-g** que tienen altos rendimientos. En general todos los polímeros de **1a-g** exhiben alta viscosidad, buenas características térmicas, son insolubles en hidrocarburos y en hidrocarburos clorados, pero son solubles en disolventes dipolares, en n-Metilpirrolidona. Así como en ácidos fuertes. Sin embargo debido a estos resultados y a la versatilidad de síntesis y de modificación que tiene la Isatina se han realizado polímeros hiperramificados con un 100 % de ramificación ver **Figura 2.11**.<sup>[13]</sup>

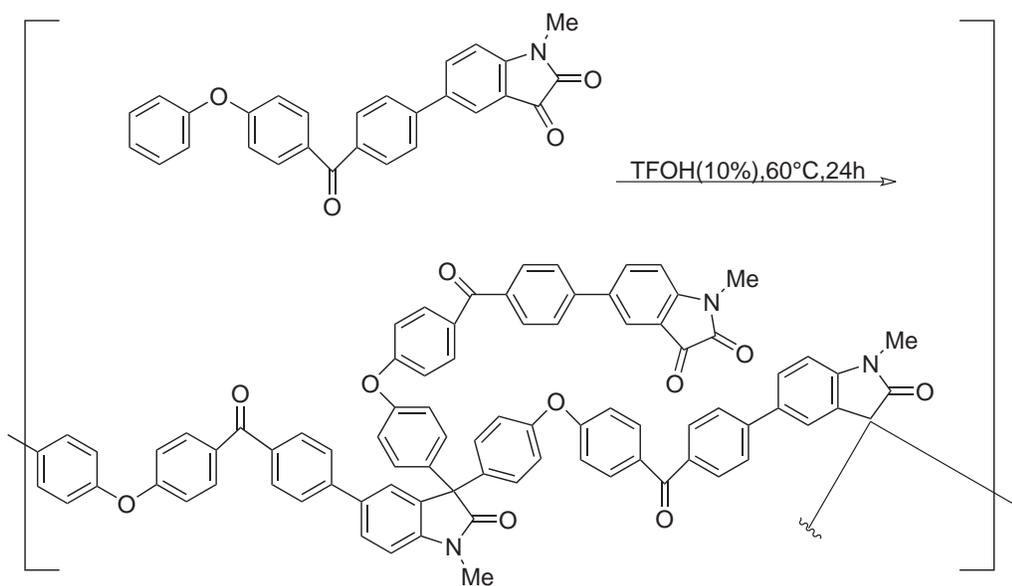


Figura 2.11: Reacción de Isatina con difenoxibenzoilo

Considerando a la Isatina como un monómero  $AB_2$ . Se obtienen como resultados  $M_n$ : 7100  $M_w$ : 20 000,  $T_g$ : 190 °C. Soluble en Cloroformo, Diclorometano, y Tolueno, comparando estos resultados con los polímeros lineales antes mencionados son muy bajos.<sup>[12]</sup> Estos polímeros permiten que sea fácil y extensiva la funcionalización en la periferia, la cual abre un sinnúmero de posibilidades para modificar sus propiedades físicas y mecánicas. Ya que la síntesis actual tiene problemas para producir el polímero a grandes escalas.

El siguiente desafío de esta investigación es la modificación estructural de la Isatina, diseñando una nueva síntesis para diseñar polímeros hiperramificados  $A_2 + B_3$ , dando polioxindoles hiperramificados obteniendo polímeros con diferentes propiedades, ver **Figura 2.12**.<sup>[14]</sup>

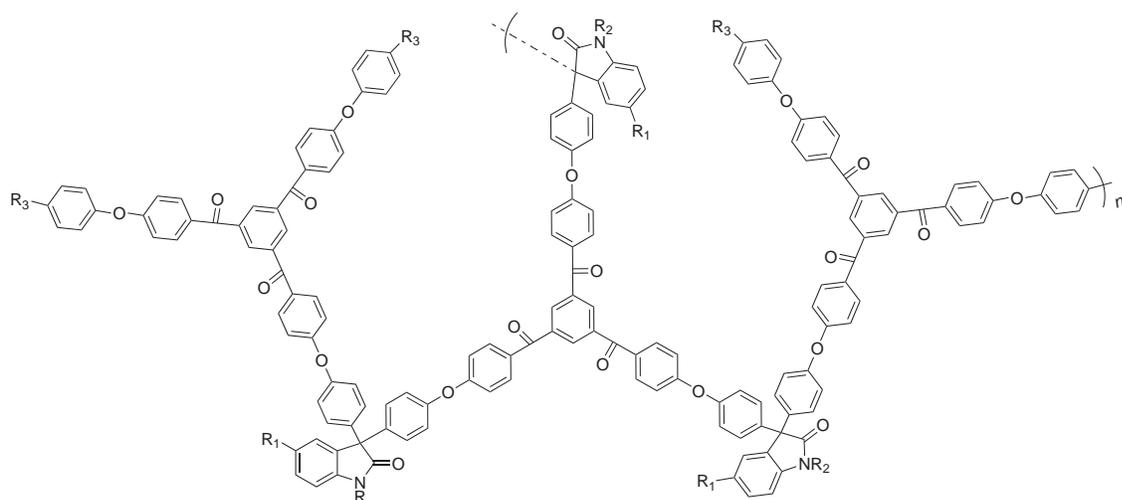


Figura 2.12: Estructura de polímeros hiperramificados usando monómero Isatina,  $A_2 + B_3$

Debido a su reactividad la Isatina es un candidato para polímeros hiperramificados. Obteniendo un  $M_n$ : 15 400 y una polidispersidad de 1.87, debido al gran éxito obtenido de los poliarilenoindoles hiperramificados, Se Sintetizo el monómero y se modificó la Isatina, para dar polímeros hiperramificados.<sup>[15]</sup>

El siguiente polímero hiperramificado fue plenamente utilizado para la construcción de nanocontenedores ver **Figura 2.13**.<sup>[46]</sup>

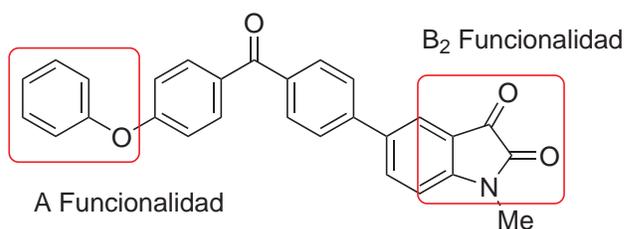


Figura 2.13: El monómero  $AB_2$  de la Isatina, obteniendo poliarilenoindoles hiperramificados

La síntesis se llevó a cabo sin el uso de compuestos organometálicos tóxicos y sin purificación cromatográfica. Estas estructuras solubles en agua son capaces de encapsular un tinte hidrofóbico, y si son solubles en disolventes apolares son capaces de encapsular un tinte hidrofílico. En la actualidad se han realizado más

modificaciones de grupos funcionales con miras a la construcción de nanomateriales y simulación biológica de (Biomimicking).

Biomimicking se considera actualmente un área de investigación en la que el análisis de los materiales naturales proporcionará una indicación en el diseño de nuevos materiales artificiales, dando lugar a estructuras superiores capaces de resistir las exigencias impuestas a los materiales avanzados, ver **Figura 2.14**.<sup>[13]</sup>

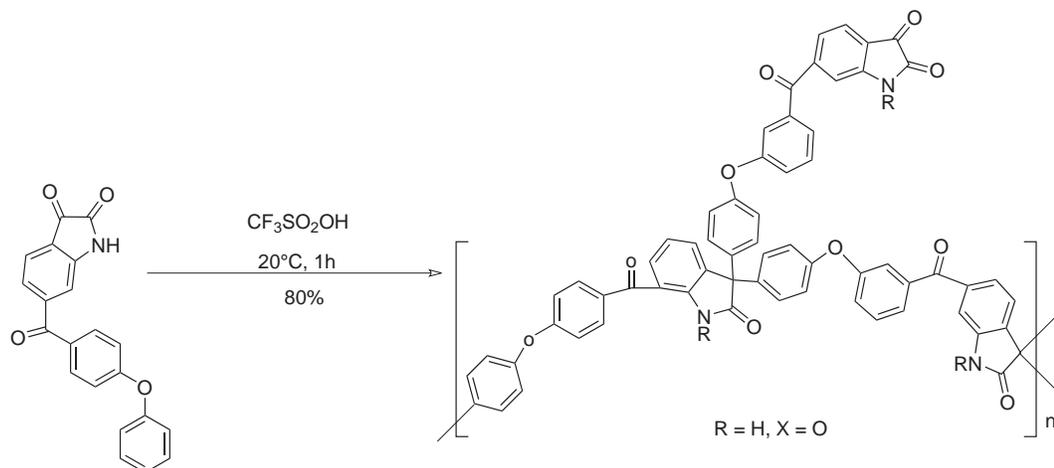


Figura 2.14: Síntesis y modificación de poliarilenoindoles hiperramificados

Otro ejemplo de modificación de la Isatina es la síntesis de Difenoxiacetileno con Isatina,<sup>[47]</sup> en donde se utilizan modificaciones de grupos Diacetilenos. Estos polímeros son insolubles en disolventes clorados pero solubles en disolventes dipolares como NMP, DMSO. Debido a sus propiedades son candidatos a la aplicación de materiales optoelectrónicos. Sin embargo la  $T_g$ :  $92^\circ\text{C}$ , es más baja con respecto a los anteriores,  $M_w$ : 11000 y polidispersidad: 1.581.

### 2.1.9.2. Polímeros en base a monómero de Trifluoroacetofenona y sus derivados

Las reacciones de aldehídos y cetonas con arenos han sido ampliamente usadas en síntesis orgánica.<sup>[37,48]</sup> Sin embargo el primer ejemplo en que se introdujo con éxito el monómero de bifenilo en la policondensación de Friedel y Crafts ha sido reportado recientemente en la reacción equimolar de 2,2,2-Trifluoroacetofenona y bifenilo en presencia de superácido TFSA en condiciones de temperatura ambiente; obteniendo polímeros lineales de alto peso molecular, con una viscosidad  $\eta_{inh}$ :  $0.32 \text{ dL g}^{-1}$  y una temperatura de transición vítrea,  $T_g$ :  $326^\circ\text{C}$ , con un rendimiento del 97%, ver **Figura 2.15**.<sup>[49]</sup>

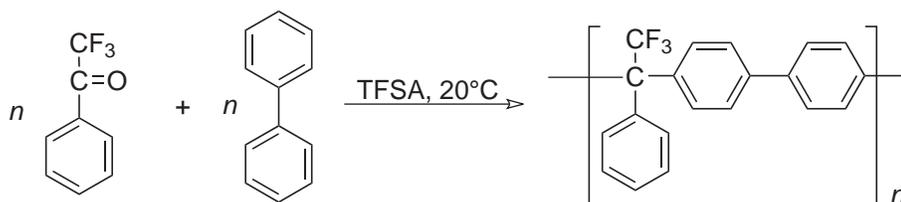


Figura 2.15: Reacción 2,2,2-Trifloroacetofenona y bifenilo en TFSA

Este material tiene la característica de tener una permeabilidad dieléctrica muy baja, esto es debido a que contiene fragmentos de naturaleza hidrofóbica y a que no contiene grupos polares, además de su un gran volumen libre de la molécula.

Se ha comprobado teórica<sup>[11]</sup> y experimentalmente<sup>[49]</sup> que los compuestos carbonilos que contengan sustituyentes electroattractores pueden generar intermediarios reactivos en medio superácido (TFSA), facilitando el camino de reacción en la polihidroalquilación superelectrofilica. Asimismo se comprobó que la acetofenóna no reacciona con Benceno ni con Tolueno, en medio superácido (TFSA), el fracaso de estas síntesis puede ser explicado debido a la alta estabilidad y a la baja reactividad de los cationes formados, ver **Figura 2.16**.

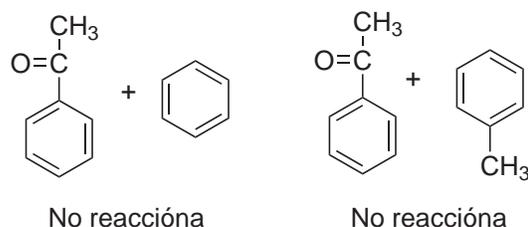


Figura 2.16: Acetofenóna con Benceno y Tolueno

Sin embargo se encontró que la agitación equimolar de 2,2,2- Trifloroacetofenona con 4,4'- Difenoxibenzofenona en medio superácido (TFSA), a temperatura ambiente por 10h da un polímero lineal de alto peso molecular. Con una viscosidad  $\eta_{inh}$ : 0.28 dL g<sup>-1</sup> y una temperatura de transición vítrea,  $T_g$  : 175 °C. Con un rendimiento del 100 %.<sup>[49]</sup> Estos polímeros pueden ser procesados en disolventes orgánicos comunes y formar películas flexibles. De igual manera la reacción de 2,2,2- Trifloroacetofenona con 4,4'- Difenoxibenzofenona en medio superácido (TFSA), también participó en las reacciones de sulfonación y fosforilación para obtener sistemas sustituyentes protogénicos.<sup>[50]</sup> De acuerdo a los datos de NMR de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C , estos polímeros de peso molecular alto presentan un orden de estructura lineal. Existe una notable mejora en la reactividad de los compuestos carbonilo para la polimerización con hidrocarburos aromáticos no activados.

### 2.1.9.3. Polímeros en base a monómero de 2,7- dinitrofluorenona y 2,7-dinitro-9-fluorenona y sus derivados

Otra de las reacciones que se han estudiado es la 2,7-Dinitrofluorenona con Difenoxibenzofenona en medio superácido (TFSA); ver **Figura 2.17**. Sin embargo se comprobó experimentalmente que la 9-Fluorenona, como la acetofenóna, no reacciona con 4,4'- Difenoxibenzofenona en medio superácido (TFSA).<sup>[6]</sup> Debido a la estructura de grupos voluminosos, estos polímeros se consideran como; “*cardo polymers*” (polímeros con grupos voluminosos).<sup>[51–53]</sup>

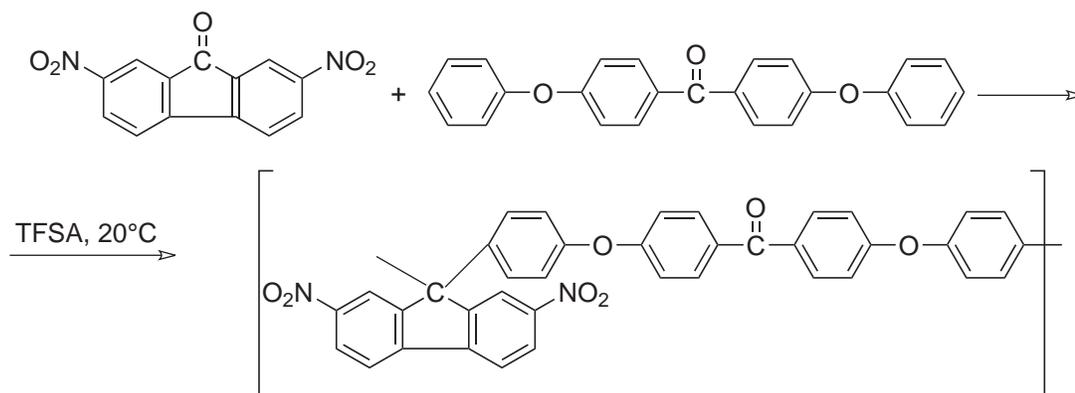


Figura 2.17: Reacción de 2,7-Dinitrofluorenona con Difenoxibenzofenona en medio superácido (TFSA).

Estos polímeros lineales de alto peso molecular presentan buenos rendimientos con una viscosidad  $\eta_{inh}$ : 0.38 dL g<sup>-1</sup> y una  $T_g$ : 270 °C. Con un rendimiento del 95 %. Flexibles, transparentes. Claramente la presencia de los sustituyentes electroattractores (grupos Nitro), es característico para la activación del grupo carbonilo, se puede predecir que los compuestos carbonílicos podrían ser usados para reacciones con hidrocarburos aromáticos. Con este estudio se demuestra la mejora de la reactividad en compuestos carbonilo, debido a los grupos electroattractores cerca del carbocatión.

### 2.1.9.4. Estudio teórico, predicción de mecanismo de reacción y reactividad de monómeros

Se estudió el primer mecanismo de policondensación de forma teórica, se calcularon varias alternativas de mecanismo de reacción de policondensación de Trifluoroacetofenona con bifenilo en TFSA, ver **Figura 2.18**<sup>[54]</sup>.

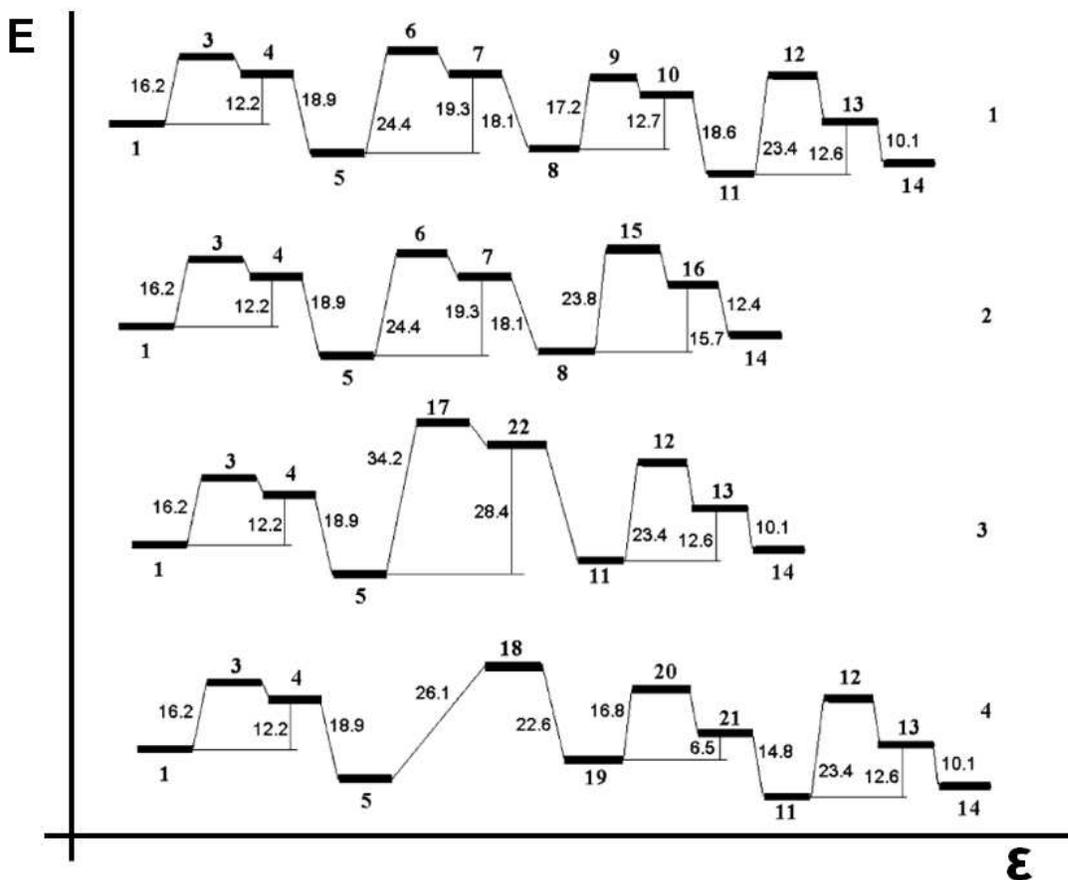


Figura 2.18: Perfil de reacción (Kcal/mol) para 4 diferentes rutas en solución TFSA

En estas 4 posibles rutas se expone cinética y termodinámicamente cuál es la ruta más favorable. La selección de la ruta más favorable se basa en el índice de reactividad entre la diferencia del potencial de ionización (PI) del nucleófilo (arenos) y la afinidad electrónica (AE) (aldehídos y cetonas), teniendo un coeficiente de correlación de 0.95, este índice de reactividad puede ser satisfactorio para la predicción más favorable de la reacciones de policondensación superelectrofílica, identificando la primera ruta del mecanismo de reacción como la más favorecida tanto cinética y termodinámicamente. También se comprobó que al introducir grupos electroattractores cerca del carbonilo se reduce la energía de activación, ayudando a desarrollar el conocimiento básico del diseño de monómeros para la policondensación superelectrofílica.

Los cálculos se llevaron a cabo dentro de la aproximación de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), usando los programas implementados en los paquetes de cálculo de estructura electrónica molecular Jaguar V 7.5,<sup>[62]</sup> que permite el cálculo de sistemas de gran tamaño gracias al método pseudoespectral.<sup>[63]</sup> Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría B3LYP/6-31G\*\*//B3LYP/aug-cc-PVTZ(-f). Se utilizó un funcional híbrido con una base tipo Pople para optimizaciones y cálculos energéticos en fase gas, en fase solución se aumentó la base para mayor precisión a una base triple zeta. Para calcular el efecto de solvatación en superácido TFSA se usó el modelo de solvatación de Possion-Boltzman.<sup>\*1</sup>

Se estableció el mecanismo de reacción de policondensación de compuestos carbonilos con hidrocarburos aromáticos en medio superácido (TFSA) y se determinó algunos factores para el diseño de monómeros que pueden ser usados en la polihidroxicilación superelectrofilica. Como la diferencia menor entre el PI-AE y la energía de activación ( $E_a$ ) menor entre las especies, serían los mejores candidatos para la reacción.

Los cálculos Mecánico Cuánticos de intermedios reactivos que involucran a la policondensación de Benceno y bifenilo con compuestos carbonílicos en medio superácido (TFSA) son los primeros que se han realizado en la reacción modelo de la Acetofenona y Trifluoroacetofenona con bifenilo, en el cual se obtuvieron los siguientes resultados: Los grupos electroattractores favorecen la formación del complejo sigma, incrementan la estabilidad y reduce la energía de activación, también se encontró que incrementan la electrofilicidad del carbocatión. Se demostró que en medio superácido las monocatiónes son la especie más importante y que los super-electrófilos dicatiónicos pueden ser especies intermedias. Los cálculos demostraron que aunque las dicatiónes son más reactivas, la energía de formación es mucho más alta que la energía de activación, involucrando estos superelectrófilos<sup>[54]</sup>. Los factores que incrementan la reactividad de los compuestos carbonílicos en la policondensación con hidrocarburos aromáticos se estudió computacionalmente.<sup>[8]</sup> En donde se explora el efecto de los grupos electroattractores (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 con hidrocarburos aromáticos, en medio superácido (TFSA).

En el estudio de las reacciones de Acetofenona, 2,2,2-Trifluoroacetofenona, Fluorenona y Dinitrofluorenona con bifenilo y 4,4-Difenoxibenzofenona en TFSA, se obtuvieron los siguientes resultados.

---

<sup>\*1</sup>En el apéndice A se describe con mayor profundidad el nivel de teoría.

- Con respecto a la reactividad se encontró que el introducir un grupo electroceptor 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 electroceptores se debe a la baja energía del LUMO, con respecto a valores encontrados para los carbonílicos que no tienen grupos electroattractores.
- Los electrófilos que tienen orbitales LUMO muy deslocalizados son menos activos en la reacción de sustitución electrofílica aromática debido al descenso local de densidad de dichos orbitales en el centro de reacción.
- 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.
- Los cálculos pueden predecir si una reacción de policondensación tendrá éxito o no, haciendo cálculos de PI-AE, para una serie de monómeros, los mejores serían los que presentaran menores diferencias de PI-AE y su energía de activación sea la más baja.

Los datos experimentales demuestran que las moléculas carbonílicas que no tienen grupos activadores (electroceptores) producen polímero 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, también demuestran que *la policondensación es posible debido a la presencia de los grupos electroceptores próximos al grupo carbonilo y no a la diprotonación.*

## 2.1.9.5. Modelo teórico

Para entender un poco más del mecanismo de reacción de la policondensación se desarrolló un modelo teórico ver **Figura 2.19**<sup>[9]</sup>.



Figura 2.19: Reacción de modelo teórico

El cual revela que las moléculas carbonílicas diprotonadas que contienen grupos electroattractores no participan en reacciones con hidrocarburos aromáticos debido a la extrema energía de Gibbs positiva para la segunda protonación, concluyentemente se considera que la especie carbonílica monoprotonada es el modelo más adecuado para las especies electrofilicas participantes en la policondensación.

Las energías de activación y reacción en el caso de las cetonas con bifenilo disminuye cuando está presente le grupo  $CF_3$ . Para ambas Dinitrofluoroenonas, la presencia de los grupos nitro hace disminuir las energías de activación y reacción. El segundo paso de la reacción es notablemente más difícil que el primero.

De manera que fue avanzando el estudio teórico y experimental de las reacciones de polihidroxiálquilación superelectrofilica, se desarrolló este modelo teórico para explicar el efecto de solvatación de los grupos carbonilo con los superácidos, en base a la reproducción de pka de diferentes ácidos. La selección de este modelo consistió en la reproducibilidad de pka, experimentales de diferentes ácidos.<sup>[9]</sup> Para determinar el pka exacto se calcularon energías libres de Gibbs en especies iónicas solvatadas. Con un error de 1 pka. Lo cual equivale a 1.4 kcal/mol, en energías de Gibbs para las reacciones de protonación. A un nivel de teoría de PBE0/aug-cc-pvtz//PBE0/6-31+G\*\* ver apéndice (a). Con este modelo se pudo estudiar reacciones de protonación (mono-di-triprotonación) de diferentes grupos carbonilo en un proceso de solvatación comprobando con cálculos teóricos que para estas reacciones de polihidroxiálquilación superelectrofilica, la especie que participa en las reacciones es la monoprotonación y no la diprotonación. En donde la baja reactividad de los compuestos carbonilo con sustituyentes electroattractores es debido

a la excesiva estabilización de las especies monoprotonadas, haciendo a la reacción termodinámicamente imposible.

Se comprobó la importancia de grupos electroattractores cerca del grupo carbonilo, sin embargo para una reacción de sustitución electrofílica aromática, debe de existir un equilibrio de entre grupos electroattractores y los hidrocarburos aromáticos con el medio superácido, ver **Figura 2.20**.<sup>[9]</sup>

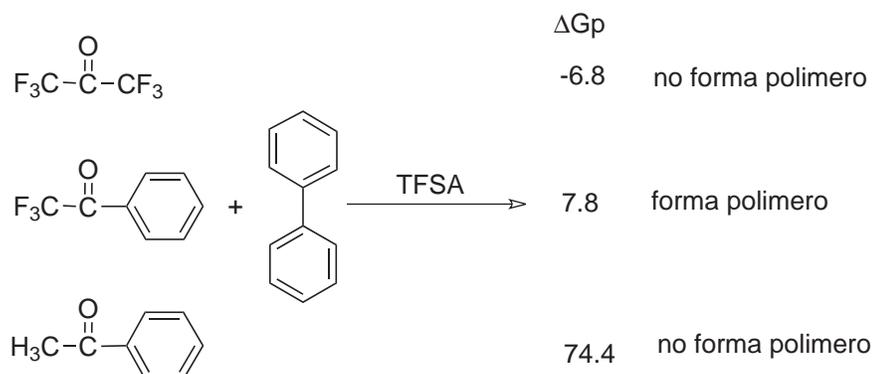


Figura 2.20: Especies monoprotonadas de diferentes grupos electroattractores

En la monoprotonación de Hexafluoroacetofenona incrementa bastante la energía de protonación ( $\Delta G_p$ ), por sus grupos electroattractores  $\text{CF}_3$ . Energéticamente es muy desfavorable,  $\Delta G_p$ : 74.4, en el segundo caso la excesiva monoprotonación de la molécula del carbonilo hace la reacción termodinámicamente imposible  $\Delta G_p$ :-6.8, para que se pueda llevar a cabo la reacción de polihidroxi-alquilacion superelectrofílica debe existir un balance de cargas entre el nucleófilo, electrófilo y el catalizador, ver **Figura2.21**.

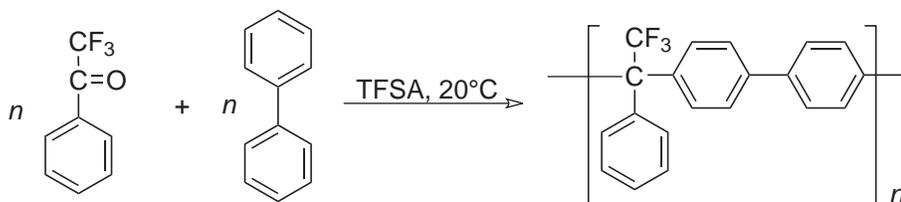


Figura 2.21: Reacción 2,2,2-Trifluoroacetofenona y bifenilo en TFSA

El volumen de la estructura molecular, determinara la energía del sistema y por lo tanto la velocidad de la reacción. Las diferencias de energía de activación ( $\Delta G_a$ ) de las siguientes moléculas se deben a los grupos electroattractores, ver

**Figura 2.22**<sup>[9]</sup>. La ( $\Delta G_a$ ) más baja es la del formaldehído, mientras que las de la Acetofenona y la Trifloroacetofenona son similares, esto se debe a los grupos electroattractores.

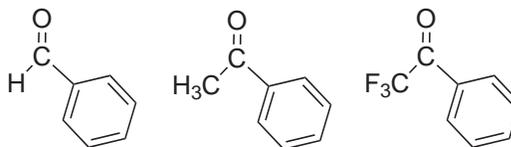


Figura 2.22: Moléculas monocarbonílicas con diferentes grupos electroattractores

De acuerdo a los cálculos se pudo comprobar que la diprotonación no participa en la reacción debido a las altas energías de activación en (TFSA) y que la especie intermedia monoprotonada es la especie principal en el mecanismo de reacción. Los grupos electroattractores y electrodonadores muy fuertes decrecen la reactividad de compuestos carbonilo con hidrocarburos aromáticos. Los factores estéricos afectan en la termodinámica y cinética de la reacción, en especial por los grupos voluminosos. El monómero de la Trifloroacetofenona ha sido estudiado intensamente en reacciones de polihidroxiálquilación superelectrofílica, dando polímeros lineales y hiperramificados. El grupo de investigación del Dr. Ueda, trabajó la reacción Trifloroacetofenona con anisol en medio superácido (TFSA), en donde proponen un mecanismo de reacción aseverando que la *diprotonación* es la especie más importante en el mecanismo de reacción<sup>[55]</sup>, con en el mecanismo de reacción que se presenta en esta línea de investigación<sup>[56]</sup>, se comprueba experimental y teóricamente que la **monoprotonación** de grupos carbonilo es la especie predominante en la polihidroxiálquilación superelectrofílica.

#### 2.1.9.6. Polímeros en base a monómero de Acenaftenoquinona

En las cetonas cíclicas se ha comprobado que se pueden convertir en electrófilos altamente reactivos en TFSA, como la Isatina, la Acenaftenoquinona y la Ninhidrina, ver **Figura 2.23**.<sup>[56]</sup>

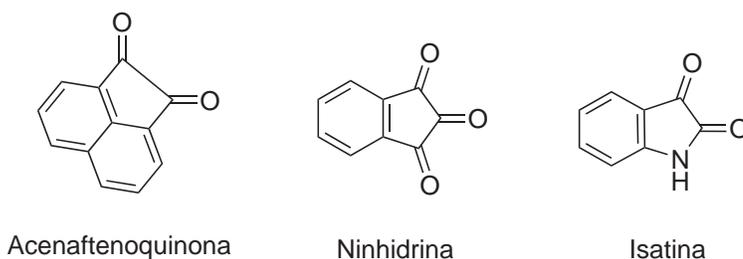


Figura 2.23: Cetonas cíclicas

La policondensación de catálisis superácida de Acenaftenoquinona con hidrocarburos aromáticos presenta excelentes rendimientos, ver **Figura 2.24**<sup>[56]</sup>.

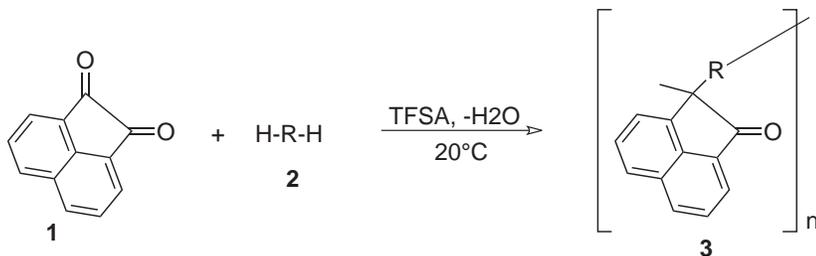


Figura 2.24: Reacción de Acenaftenoquinona con hidrocarburos aromáticos

La policondensación de la Acetofenoquinona con diferentes hidrocarburos aromáticos se presentan en la siguiente **Figura 2.25**. Se obtuvo como resultados que los hidrocarburos **a,b,c,d,d,e** necesitan menor fuerza ácida debido a la alta reactividad, esto se logró con una mezcla de superácidos de TFSA/TFA (44/55, w/w) dando  $H_o$ : -11.5. Se obtienen polímeros lineales de alto peso molecular con una función de acidez de Hammet de  $H_o$ : -11.5. Cabe mencionar que  $H_o$  (Función de acidez de Hammett) del ácido TFSA puro es de -14.1 y para bajar la acidez se mezcla con diferentes superácidos menos reactivos como TFA.

La reacción Acenaftenoquinona con los hidrocarburos **a** y **e** son polimerizaciones más reactivas pero no son selectivas, se obtiene un peso molecular bajo, se logran oligómeros como productos. Las reacciones de Acenaftenoquinona con **f,g,h,i,j,k,l** necesitan un nivel de acidez de  $H_o$ : -14.1, quiere decir que son menos reactivos que los demás y que necesitan de una mayor fuerza ácida para activarlos. No obstante la reacción con Acenaftenoquinona con **f** es menos reactiva produciendo polímeros lineales de alto peso molecular, sobresale la reacción de Acenaftenoquinona con **h,i** obteniendo buenos rendimientos de productos poliméricos. La reacción de **j,k** nos permite formar polímeros con grupos funcionales colgantes, obteniendo polímeros lineales y finalmente la reacción que presentó mejores resultados fue con el hidrocarburo **a**. Los hidrocarburos aromáticos como nucleófilos, también pueden someterse a la protonación. Obviamente, que en la protonación del aromático disminuirá su nucleofilicidad y por lo tanto, no se podrá llevar a cabo la reacción de sustitución electrofílica. También es cierto que la disminución de la fuerza del ácido disminuiría la probabilidad de protonación. Por otro lado estos polímeros presentan una buena solubilidad en disolventes orgánicos ampliando la posibilidad de diferentes procesamientos. Todos los polímeros se disuelven con disolventes orgánicos, ya sea clorados apróticos o ácidos fuertes, demostrando que los polímeros con alto contenido de aromáticos **a,d** no son solubles en ácido sulfúrico, ver **Tabla 2.2**.

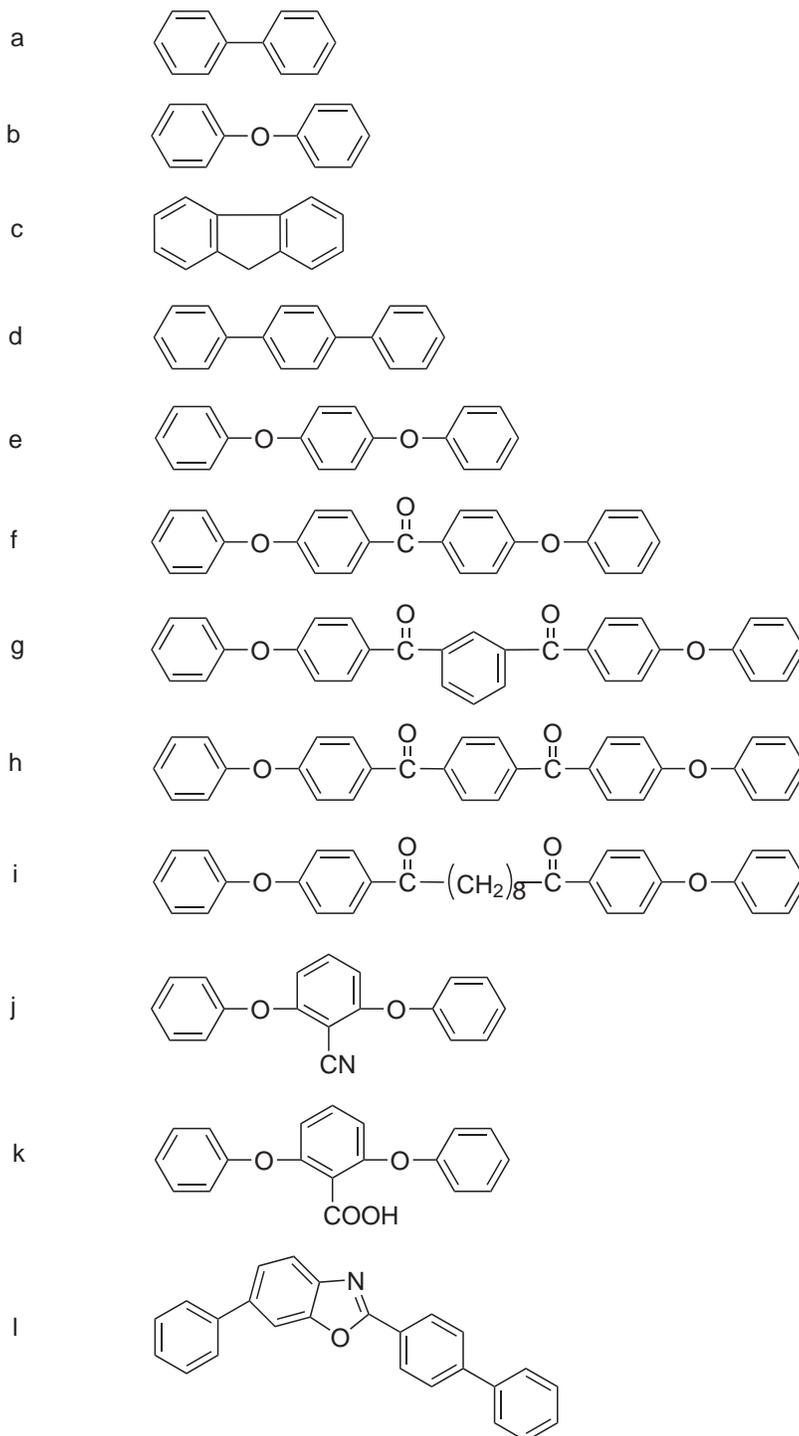
Hidrocarburos **2**

Figura 2.25: Hidrocarburos aromáticos usados en reacción de Acenaftenoquinona

Polímero <b>a-l</b>												
Disolvente	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
Clorometano	±	+	±	+	+	+	+	+	+	+	-	±
Dicloroetano	±	±	-	-	+	±	+	+	+	+	-	±
Cloroformo	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
TCE	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+↑	+
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+↑	+	+
DCAA	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
DMFA	±	±	±	±	+	±	+	±	+↑	+	+	-
NMP	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMSO	±	+	±	±	+	+↑↓	↑↓+	+↑↓	-	±	+	-
DMAA	±	±	±	±	+↑↓	+	+	+	+	+	+	±
Nitrobenzeno	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+↑↓	+

<sup>a</sup>+, soluble a temperatura ambiente; ±, hinchar; +↑, soluble con calentamiento; +↑↓, soluble con calentamiento y precipita; -, insoluble.

Tabla 2.2: Solubilidad<sup>a</sup> de polímeros **3a - 3l**

La mayoría de los polímeros de la reacción de Acenaftenoquinona con diferentes hidrocarburos aromáticos ver Figura 34. Presentan estabilidad térmica, obteniendo películas flexibles y fuertes. Estos polímeros reportaron gran estabilidad térmica que va desde 191 a 300°C. El incremento de la resistencia a la temperatura es gracias a sus grupos colgantes voluminosos, ver **Tabla 2.3**. Por su estructura estos polímeros se pueden nombrar “*cardo-polymers*” (polímeros con grupos voluminosos).

Todos los polímeros están en un rango de 500 °C en atmósfera de aire y nitrógeno. Entre más contenido de grupos aromáticos contenga el polímero más porcentaje de cenizas de carbono. La estabilidad térmica pueda bajar si se tienen oxígenos del éter. De todas las reacciones de la Acenaftenoquinona con hidrocarburos aromáticos, los polímeros con mayor peso molecular son **f,g,h**, ver **Tabla 2.4**.

De acuerdo a los cálculos teóricos, se remarca la diferencia de la reactividad de las moléculas aromáticas en el sitio de protonación.<sup>[56]</sup> Se hicieron cálculos para identificar el intermediario mas reactivo y conocer a más profundidad el mecanismo de reacción, en base a la optimización de geometría y energías de activación.

Polímeros <b>3a-3l</b>	Temp. Desc.	(TGA °C) <sup>a</sup>	Rendimiento 700°C(wt %) <sup>b</sup>
	Aire	Nitrógeno	Nitrógeno
<b>a</b>	525	530	85(77)
<b>c</b>	515	522	68(59)
<b>d</b>	510	525	80(75)
<b>e</b>	540	546	86(79)
<b>f</b>	525	535	71(63)
<b>g</b>	525	530	68
<b>h</b>	530	535	71
<b>i</b>	440	464	26(18)
<b>j</b>	520	522	74(70)
<b>k</b>	400	415	61(43)
<b>l</b>	505	508	83(80)

<sup>a</sup> de descomposición, determinado vía TGA a un intervalo de calentamiento de 10 °C/min. <sup>b</sup> Porcentaje de peso residual a 1000 °C (entre paréntesis).

Tabla 2.3: Propiedades térmicas de polímeros **3a - 3l**

Polímero	$\eta_{inh}(dLg^{-1})$	$T_g$	Polímero	$\eta_{inh}(dLg^{-1})$	$T_g$
3	(NMP)	(°C) <sup>a</sup>	3	(NMP)	(°C) <sup>b</sup>
<b>a</b>	0.40	>450	<b>g</b>	0.44(1.08) <sup>a</sup>	191
<b>b</b>	1.34	296	<b>h</b>	0.87(1.26) <sup>a</sup>	225
<b>c</b>	0.52	>450	<b>i</b>	0.66	132
<b>d</b>	0.53	>450	<b>j</b>	1.08	272
<b>e</b>	0.40	244	<b>k</b>	0.27	300
<b>f</b>	0.54(0.78) <sup>a</sup>	240	<b>l</b>	0.35	>450

<sup>a</sup> Medidas al 0.2% de polímero en solución en de ácido sulfúrico concentrado.

<sup>b</sup> Temperatura media en el inicio del cambio de la línea base, el trazo del calentamiento es por DSC (velocidad de 20°C p/min) sobre la muestra hasta 400 °C.

Tabla 2.4: Caracterización de polímeros **3a - 3l**

De acuerdo con los cálculos las reacciones con mayor peso molecular son las que contienen más baja nucleofilicidad (poco reactivos); **f,g,h**. Se utilizó mayor acidez. Mientras que con alta nucleofilicidad (mas reactivos); **a,b,c,d**, necesitan una acidez menor a  $H_o = -12$ . Con monómeros funcionalizados **j,k**, pueden dar polímeros colgantes, con grupos carboxílicos y nitrilos.

Estos resultados confirman la dependencia de las reacciones que implican encontrar el equilibrio del medio ácido en reacciones con superelectrófilos [57,58]. Estos estudios revelan que estas reacciones cuentan con gran regioselectividad, (poliéter, policetonas y polietercetonas) y tendrán propiedades interesantes.

### 2.1.9.7. Polímeros Fluorados

Los fluoropolímeros o fluoroelásticos se definen como polímeros que consiste de uniones de carbono (*C*) y flúor (*F*), algunas veces estos son referidos como perfluoropolímeros los cuales se distinguen por su contenido de flúor con los que son parcialmente fluorados. En los últimos 25 años se ha tenido la introducción de nuevos fluoropolímeros los cuales han ampliado considerablemente sus propiedades y con ello tener mayores alcances en sus aplicaciones.

La incorporación de átomos de flúor en polímeros orgánicos les proporciona alta estabilidad térmica, alta estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, baja adhesión, repelentes al agua y aceite, incrementa la solubilidad, bajo índice de refracción, considerable aislante eléctrico así como propiedades criogénicas, todo esto debido a la excelente combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, las cuales permiten que los fluoropolímeros puedan usarse en diferentes campos de aplicación como materiales aeroespaciales, electrónica, materiales ópticos y en los últimos 10 años se han encontrado propiedades únicas empleándolos como; membranas para separación de gases, materiales biocompatibles y piezoeléctricos. La aplicación de los fluoropolímeros siempre explora una o más de sus propiedades que los distingue de otros polímeros.

Desde una perspectiva histórica los fluoropolímeros comenzaron a desarrollarse para ser empleados en la milicia, un ejemplo es el Politetrafluoroetileno (PTFE), creado por Du Pont en 1943, el cual fue usado para la separación de isótopos de uranio para la construcción de la primera bomba atómica. Otro fluoropolímero con propiedades muy prometedoras fue el polifluoropropeno empleado por la milicia alemana en la industria aeroespacial. Además de aplicarlos en alta tecnología militar los fluoropolímeros los vemos a diario en nuestras vidas en numerosas y diversas maneras. Uno ejemplo de estos pueden ser como en materiales y ropa deportiva hechos de fibras de PTFE o algunos polímeros fluorados de esteres acrílicos son empleados como recubrimientos repelentes al agua y aceite, otro tipo son los fluoroelásticos los cuales se usan como tuberías y recubrimientos en sistemas de combustión para automóviles debido a que tienen resistencia al metanol y baja permeabilidad.

Otra aplicación de los polímeros fluorados que hoy en día se está expandiendo rápidamente en el mercado, es para la fabricación de cables aislantes, los cuales son usados para la transmisión de datos de alta velocidad como es el internet y las comunicaciones ópticas, así como lubricante para discos duros y relojes como son el Rolex debido a que es un mecanismo muy delicado.

En el área de la construcción también son ampliamente usados como recubrimientos en edificios ya que proveen una larga durabilidad como aislantes térmicos, debido a que estos no presentan resquebrajamiento después de 25 años de exposición, además por su baja energía de superficie no permite que se adhiera el polvo y son resistentes al manchado dando una ventaja como el auto limpiado con simple agua de lluvia. Otra aplicación en esta área es como recubrimiento con PTFE para membranas de tejido de fibra de vidrio empleada en aeropuertos, estadios y otras estructuras, este tejido arquitectónico es apoyado por cables o la presión de aire y esto da formas a estructuras innovadoras también conocidas como cubiertas ligeras, en estas ofrece excelente resistencia a la intemperie, como es la exposición de luz UV, rayos solares, además de ser seguros por su resistencia a la flama y resistentes al agua y aceite los que les permite ser autolimpiables. Entre muchas aplicaciones más.

La familia de los fluoropolímeros continúa en desarrollo desde la relación de estructura-propiedad teniendo como reto mejorar su procesabilidad, desempeño y costo de producción.

En la actualidad existen 2 familias de fluoropolímeros, la primer familia se caracteriza por las ruta de síntesis y estas puede ser mediante radicales libres y apertura de anillo; dentro de esta se clasifican de acuerdo a diferentes clases de polímeros; como pueden ser los fluoroelastómeros estos están diseñados para aplicarse en ambientes hostiles ya que se caracterizan por su alta estabilidad térmica y su alta resistencia al contacto con sustancias químicas agresivas, estos mismo materiales están clasificados por fluoroelastómeros orgánicos e inorgánicos. Donde los fluoroelastómeros inorgánicos pueden ser fluorosiliconas, fluorofosfacenos y fluoroacrilatos, estos se caracterizan por tener elementos inorgánicos en la unidad repetitiva así como grupos colgantes con átomos o moléculas de flúor. Un ejemplo se observa en la **Figura 2.26**.

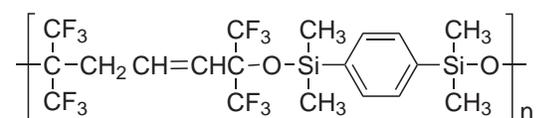


Figura 2.26: Polifluorosilano

Las propiedades más importantes de esta clase de polímeros son la retención de sus propiedades mecánicas a altas temperaturas y una excepcional baja temperatura de flexión. Para los fluoroelastómeros orgánicos o también llamados fluorocarbono elastómeros, estos son más comunes y se caracterizan por tener enlaces carbono-carbono en la cadena principal, dentro de estos polímeros también existe una clasificación de acuerdo al tipo de monómero usado y estos son los basados en fluoruro de vinilidieno (VF2) y los basados en Tetrafluoroetileno. El desarrollo de cada uno de estos polímeros es totalmente diferente, dentro de estos se encuentran polímeros ramificados como el copolímero etileno-propileno fluorado (FEP), el cual pueden ser derivados del PTFE, las estructuras se muestran en la **Figura 2.27**.

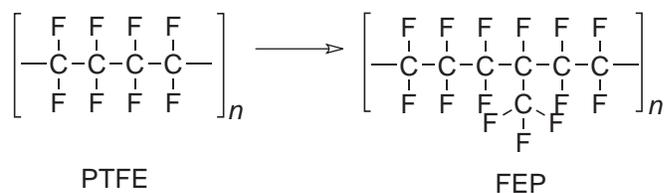
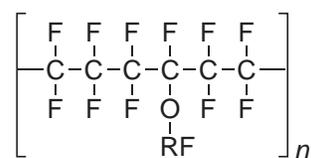


Figura 2.27: Polímeros ramificados, Etileno-propileno fluorado (FEP)

También dentro de esta clasificación se encuentran otros polímeros comerciales que contienen oxígeno (*O*) y Cloro (*Cl*) en la estructura del polímero a estos se les da el nombre de polímeros perfluoroalcoxi y policlorotrifluoroetileno, ver **Figura 2.28**.



Donde: Rf, es un grupo regularmente perfluorado (consiste en Carbono y Flúor)

Figura 2.28: Polímeros fluorados ramificados, Etileno-propileno fluorado (FEP)

Estos polímeros también se les conocen como perfluoropolímeros debido a que están completamente sustituidos con átomos de fluor pero existen otra clase de polímeros parcialmente fluorados, en estas macromoléculas se encuentran moléculas de *H* y *F* sustituidas en cadena principal.

Existen diferencias entre los fluoropolímeros parcialmente fluorados y los perfluoropolímeros en cuanto a sus propiedades y su procesabilidad, los perfluoropolímeros son térmicamente más estables pero físicamente menos resistentes.

La segunda familia de fluoropolímeros es aquella basada en los fluoropolímeros aromáticos tomando en cuenta que nuestro trabajo de investigación está dedicado para este tipo de polímeros, se presenta un estudio general de algunas estructuras básicas de fluoropolímeros aromáticos que ya se encuentran desarrollados. Una característica importante es que el mecanismo de reacción de estos polímeros es por policondensación. Como pueden ser las poliimidas son polímeros de alta temperatura.

Una serie de polímeros fluorados de alto peso molecular se sintetizó por primera vez.<sup>[7]</sup> La policondensación de polímeros fluorados de 2,2,2- Trifluoroacetofenona, 1,1,1- Trifluoroacetofenona, 2,3,4,5,6- Pentafluoro- benzaldehído, Octafluoro- benzaldehído con diferentes compuestos aromáticos (Bifenilo, Terfenilo, Bifeniléter, 4,4- Difenoxibenzofenona) ver **Figura 2.29**.<sup>[59]</sup> Se llevaron a cabo a temperatura ambiente en presencia de ácido Triflorometanosulfónico y diclorometano.

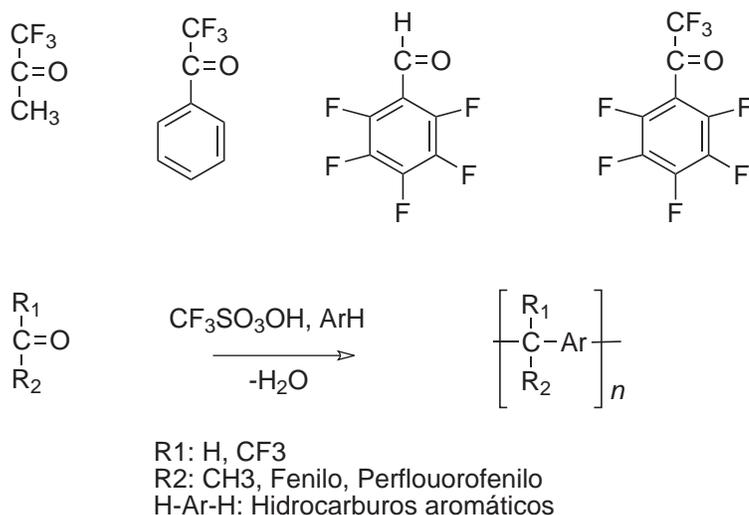


Figura 2.29: Policondensación de polímeros fluorados de 2,2,2-Trifluoroacetofenona, 1,1,1-Trifluoroacetofenona, 2,3,4,5,6-Pentafluoro-benzaldehído, Octafluoro-benzaldehído

Abordando la importancia de la nueva síntesis de polímeros fluorados, las propiedades que incrementan al introducir monómeros fluorados en la cadena principal son: solubilidad, resistencia térmica, química, temperatura de transición

vítrea, energía de superficie baja, índice refractivo, decremento en color, cristalinidad, debido a estas propiedades se han investigado intensamente desde hace 20 años.

En la actualidad las rutas de síntesis de los polímeros fluorados tienen algunos inconvenientes, entre ellos, que los monómeros son muy costosos y solamente algunos son comercialmente disponibles. Sin embargo con los monómeros utilizados en este tipo de reacciones se obtuvieron satisfactoriamente polímeros excepto con Hexafluoroacetofenona, debido a que no hay protonación en el grupo carbonilo, ya que este proceso es energéticamente desfavorable.

Todos los polímeros obtenidos son solubles en disolventes orgánicos, forman una película transparente, debido a que tienen alto ordenamiento estructural, generan alta termoestabilidad y son resistentes a altas temperaturas, de acuerdo a los análisis de NMR, son polímeros lineales de alto peso molecular.

Por sus propiedades son considerados polímeros de alto rendimiento ingenieril, considerados para la aplicación a membranas de separación de gases, debido a que los polímeros fluorados incrementan la selectividad de un gas con otro.

Uno de los monómeros que se ha estudiado en los fluoropolímeros es el Pentafluorobenzaldehído (PFBA) con grupos colgantes, ver Figura 39.<sup>[59]</sup> se han obtenido polímeros lineales debido a su gran poder electrofílico protegiendo al anillo aromático y, además de obtener polímeros lineales, también se obtiene un solo producto de la reacción como el resultado del gran poder del grupo electrotractor que evita la interacción del anillo con los otros electrófilos participantes reduciendo la posibilidad de obtener una variedad de productos diferentes. Bajo estos lineamientos se sintetizaron los polímeros de acuerdo al esquema general de la siguiente **Figura 2.30**.

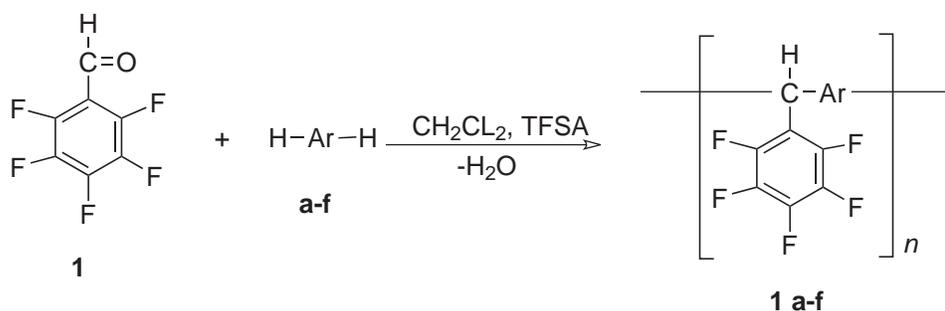


Figura 2.30: Esquema general de la reacción de Pentafluorobenzaldehído (PFBA) con hidrocarburos aromáticos.

Para la reacción de la condensación de PFBA con hidrocarburos aromáticos en medio superácido (TFSA), se llevaron a cabo cálculos mecano-cuánticos para identificar el paso determinante y explicar la formación de polímeros de alto peso molecular.

Estos polímeros presentan características interesantes como; películas transparentes, resistentes a la temperatura y flexibles. Algunas de las propiedades de los polímeros se presentan en la siguiente **Tabla 2.5**. La mayoría de los polímeros sintetizados poseen valores de viscosidad bajos. Los datos de viscosidad para el polímero **1d** corresponden a uno de los valores más alto de la serie de polímeros y corresponde también a un alto peso molecular, los valores bajos de viscosidad que presentan todos los polímeros son consecuencia de la presencia de compuestos fluorados y al número de grupos voluminosos presentes en la molécula, que restringen la interacción entre las cadenas del polímero.

Las propiedades térmicas de los polímeros se investigaron mediante el análisis de TGA y DS, todos los polímeros tienen un comportamiento similar en la temperatura de descomposición, sin pérdida de peso significativo a menos de 500 °C en una atmósfera de aire. En atmosfera de Nitrógeno los polímeros no presentan un cambio significativo en peso por debajo de los 450 °C.

Polímero	H-Ar-H	$\eta_{inh}^a / dLg^{-1}$	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$T_g$ (°C)	$T_d^b$ (°C)	Aire	$N_2$
<b>1a</b>		0.1	26490	95150	253	502	459	
<b>1b</b>		0.23	18700	56340	166	460	440	
<b>1c</b>		0.43	16190	50760	321	477	470	
<b>1d</b>		0.62	187300	391400	171	534	450	
<b>1e</b>		0.16	20430	75740	161	556	462	
<b>1f</b>		0.31	20200	109300	172	537	453	

<sup>a</sup> Viscosidad inherente ,medida en 1-metil-2-pirrolidona (NMP) a 25°C.  
<sup>b</sup> Temperatura de descomposición en aire y nitrógeno.  
 TGA inicio de la pérdida de masa

Tabla 2.5: Caracterización de polímeros **1a** - **1f**

Todos los polímeros fueron solubles en disolventes orgánicos. Excepto los polímeros con alto contenido aromático 1a-1c, no son solubles en ácido sulfúrico. Se llevo a cabo la modificación química de PFBA con grupos sulfonados, obteniendo como resultados la formación de ionómeros, aumentando los valores de viscosidad y  $T_g$ , con la sulfonación, ver **Figura 2.31**.<sup>[59]</sup> Esta es una prueba del poder de sustitución.

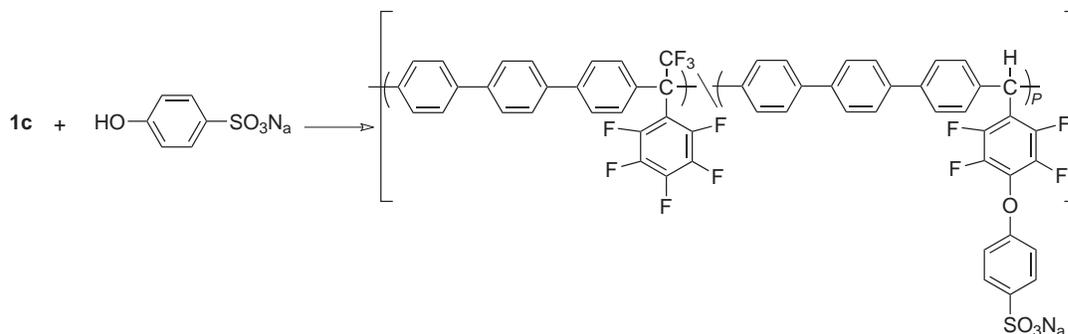


Figura 2.31: Sulfatación de PFBA y formación de ionómeros

Todos Los polímeros **1a-1f** pueden reaccionar con otros nucleófilos como las aminas: butilamina, octalamina, dietilamina, piperidina, o sustitución de alcoholes y fenoles. El (PFBA) se puede utilizar como agente de acoplamiento para diferentes bloques aromáticos. Esta es la preparación más económica para dar polímeros fluorados.

Una característica interesante de los *ionenos* y de los copolímeros en bloque, es que son los denominados polímeros reversibles, es decir, los monómeros ionenos contienen carga negativa y positiva en la cadena principal, y al calentarlos no se rompen sino se funden ayudando al procesamiento y reciclaje de los termofijos y cuando se enfrían vuelven las cargas a unirse. Pasa lo mismo con los copolímeros, la mezcla de monómeros es muy difícil y la mezcla 50 % - 50 %, nunca es homogénea por eso existe la posibilidad de que un monómero del copolímero esté disperso en la cadena principal y al calentarlos se separen permitiendo fundir el polímero.

#### 2.1.9.8. Polímeros en base a monómero de Heterociclohexanos

Otro de los monómeros que se han estudiado en estas reacciones es el 4-Piperidona. Este monomero es muy interesante ya que tien 2 sitios posibles de protonaicon. El primero es en el heteroatomo y el segundo en el oxigeno del carbonilo. Para analizar a profundidad las posibles protonacion que predomina en el mecanismo de reaccion, del monómero de 4-piperidóna con bifenilo en TFSA se

realizaron cálculos mecano cuánticos, estudiando la estabilidad y reactividad de mono y multiprotonación, ver **Figura 2.32**.<sup>[9]</sup>

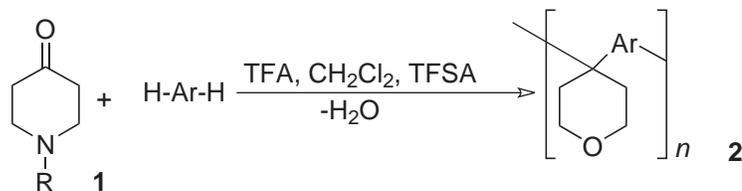


Figura 2.32: Esquema general de la reacción de 4-heterociclohexanos

Para los cálculos se utilizó el nivel de teoría de PBE0/aug-cc-pvtz//PBE0/6-31+G\*\*, para mayor detalle del nivel de teoría ver apéndice (a). Se demostró que el primer paso es más reactivo que el segundo y que reacciona mejor con aromáticos más nucleofílicos (más reactivos), también se comprobó que la reacción es selectiva y que puede formar polímeros hiperramificados al 100% con alto peso molecular.

En todos los casos la primera protonación es exergónica, excepto 4-piperidona donde el átomo de nitrógeno se protona primero. La energía de la monoprotación del átomo de Nitrógeno, es la más reactiva y la menos reactiva es la del átomo del Oxígeno.

La segunda protonación se lleva a cabo en el oxígeno del carbonilo y es ligeramente endergónica para todas las moléculas estudiadas, excepto la ciclohexanona, donde la segunda protonación es muy desfavorable termodinámicamente. El aumento de la reactividad de la diprotación se debe al efecto inductivo, debido a la fuerza electrostática. En la diprotación hay una diferencia de energías, debido a la electronegatividad de los átomos con una diferencia de más de 30kcal/mol. Este incremento de la diprotación es debido a factores cinéticos y termodinámicos. El efecto del nitrógeno disminuye el efecto electroattractor de la protonación. Sus posibles aplicaciones de este monómero es en la construcción de bloques macromoleculares. La energía de activación ( $E_a$ ), se reduce cuando aumenta su electronegatividad, los átomos de O,S. Son los más favorables que los átomos N y C, y por ende son los monómeros que más se pueden usar en la síntesis de polímeros por su baja energía de activación, ver **Figura 2.33**.

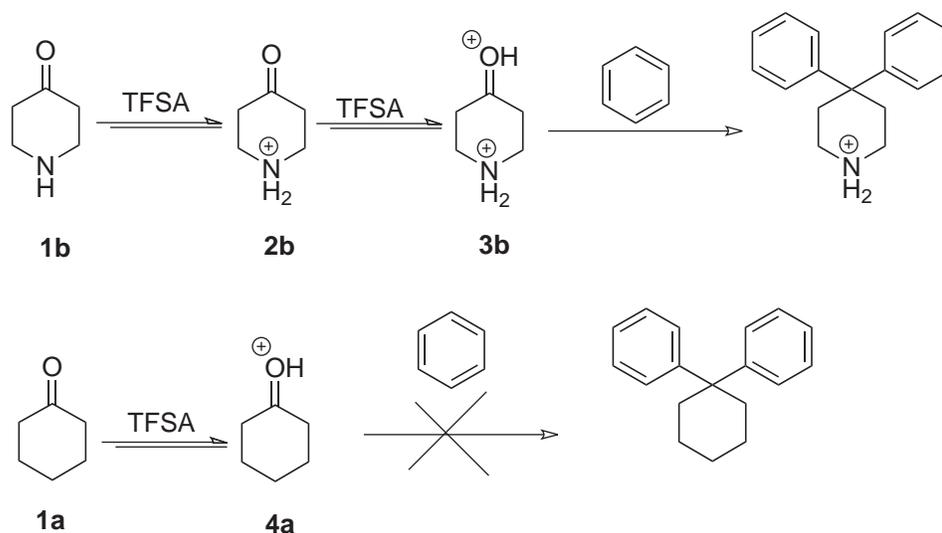


Figura 2.33: Esquema general de la reacción de 4-heterociclohexano **1b** y Ciclohexanóna **1a** con Benceno en TFSA.

De acuerdo a los cálculos las diprotonaciones de los 4-heterociclohexanos son los más predominantes en medio TFSA. Para comprobar la predicción de los cálculos se analizó experimentalmente las estructuras y se observó el dication en espectros de NMR a bajas temperaturas, evidenciando la existencia de la diprotonación. También se pudo comprobar la reactividad de la piperidona y sus derivados obteniendo polímeros hiperramificados al 100 % con alto peso molecular, en una autopolimerización.<sup>[60]</sup> Sus posibles aplicaciones de este monómero son la construcción de bloques macromoleculares.

También se ha comprobado en estudios recientes que la piperidona también puede ser un monómero AB<sub>2</sub>, con compuestos aromáticos para dar polímeros hiperramificados en medio superácidos (MSA),<sup>[61]</sup> Estableciendo 2 puntos importantes para saber si el grupo cetona es conveniente para la síntesis de polímeros 100 % hiperramificados. (1) El grupo cetona necesita ser activado hacia la sustitución nucleofílica aromática en un medio superácido. (2) La constante de velocidad de la segunda sustitución debe ser más rápida que el de la primera. Por otro lado las interacciones electrostáticas son una base para predecir monómeros hiperramificados. Finalmente se puede decir que la piperidona es la cetona más electrofílica, debido a su reactividad.

### 2.1.10. Resumen del estado del arte

En este capítulo se analizó los diversos monómeros aplicados experimental y teóricamente en la polihidroxiálquilación superelectrofilica, se obtuvieron diferentes comportamientos de polímeros funcionales lineales e hiperramificados de alto peso molecular y se reportó la evolución del estudio de superelectrófilos en la química de polímeros.

El uso de la teoría de activación superelectrofilica abre nuevas posibilidades para la química de polímeros de Friedel y Crafts, sin duda con esta ruta se obtendrán nuevos polímeros. El uso de monómeros baratos y la combinación de sus propiedades son de gran interés para la aplicación a nivel industrial en el área de membranas de separación de procesos, microelectrónicos, polímeros de alto rendimiento y polímeros que sirvan como base a diferentes materiales entre otros.

La catálisis superácida en reacciones de polihidroxiálquilación representa una herramienta poderosa para la preparación de nuevos polímeros lineales, amorfos en TFSA, con alto peso molecular. Esta reacción tiene como plus, que es una reacción simple, en un solo paso, práctica y libre de metales. Esta reacción de compuestos carbonílicos con hidrocarburos aromáticos no activados abre la posibilidad de crear nuevos polímeros.

Concluyentemente con este estudio se demuestra que los aldehídos y las cetonas representan una nueva alternativa para la química de polímeros. Con la polihidroxiálquilación superelectrofilica se pueden obtener polímeros lineales e hiperramificados que no se pueden obtener de otra manera. También se pueden obtener diferentes tipos de arquitectura molecular, exótica, dendrímeros e hiperramificados con propiedades interesantes.



# Capítulo 3

## 3.1. ESTUDIO TEORICO

Los detalles computacionales y los métodos usados en la predicción de energías de reacción de especies iónicas en solución son un reto para la química computacional moderna.

### 3.1.1. Detalles computacionales

El estudio de todas las moléculas consideradas en el proyecto se hizo dentro de la aproximación de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), usando los programas implementados en los paquetes de cálculo de estructura electrónica molecular Jaguar V 7.5,<sup>[62]</sup> que permite el cálculo de sistemas de gran tamaño gracias al método pseudoespectral.<sup>[63]</sup> todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría: PBE0/aug-cc-pvtz//6-31+G\*\*. El uso de diferentes conjuntos bases para el estado gas y solución, es para reducir en gran medida el tiempo de computación sin pérdida significativa de precisión ya que el cálculo de la corrección de la energía de Gibbs (es el paso que más tiempo consume), representando sólo una pequeña parte del total de energía calculada con un conjunto base reducido. La precisión química de los cálculos pueden ser comparados con diferentes métodos como: CBS, G2 y G3.<sup>[64]</sup> La combinación de la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT) con modelos de solvatación ha demostrado ser una herramienta fiable para calcular el  $pK_a$  de los ácidos carboxílicos.<sup>[9]</sup>

### 3.1.2. Determinación de propiedades termoquímicas

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), se realizó la corrección de punto cero de energía (ZPE por sus siglas en inglés) para el cálculo de propiedades termodinámicas.

Las energías de Gibbs ( $G_s$ ) en solución total de todas las moléculas se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:  $G_s = E_s + \Delta G_g$  en donde,  $E_s$  = energía total electrónica en solución calculada al nivel de teoría PBE0/aug-cc-PVTZ usando PBE0/6-31+G\*\*<sup>[65]</sup> en fase solución.

### 3.1.3. Optimización de la geometría y cálculo de la energía

La optimización de las geometrías se obtuvieron utilizando la teoría de funcionales de la densidad **DFT** utilizando el funcional híbrido **PBE0**. La optimización de geometría y la corrección de la energía libre de Gibbs  $\Delta G_g$  se calculó por la diferencia entre la energía total y la energía de Gibbs en fase gas al nivel de teoría PBE0/6-31+G\*\*, usando PBE0/6-31+G\*\*, en la optimización de geometría.

### 3.1.4. Determinación de energías bajo la influencia del disolvente

En la optimización fase solución se llevo a cabo por el modelo de solvatación de Poisson-Boltzmann<sup>[66,67]</sup>. Implementado en el programa Jaguar V 6.5. Usando diferentes constantes dieléctricas para H<sub>2</sub>O ( $\epsilon = 80.4$ ), TFSA ( $\epsilon = 77.4$ ), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\epsilon = 101$ ). 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.

### 3.1.5. Validación del método teórico elegido

Para la reproducción de  $pK_a$ , de los diferentes ácidos se utilizo el modelo creado por el grupo de investigación.<sup>[9]</sup> La selección de este modelo fue basado en la habilidad para reproducir experimentalmente los diferentes niveles  $pK_a$  de diferentes ácidos, ya que la determinación exacta de  $pK_a$  implica el cálculo exacto de los energías libres de Gibbs de especies iónicas solvatadas.

Este modelo consiste en calcular los diferentes niveles de  $pK_a$  de acuerdo a la Ecuación:

$$pK_a = [G_s(A^-) - G_s(AH) + G_s(H^+)]/1.3644$$

En donde,  $G_s(A^-)$  anión,  $G_s(AH)$  acido y  $G_s(H^+)$  protón son las energías de Gibbs en solución.<sup>[68]</sup> Los dos primeros términos se calcularon de acuerdo con este método y para la energía de Gibbs de solvatación de protón se utilizó el valor experimental del agua de -269.0 kcal·mol<sup>-1</sup>.<sup>[68]</sup> El error de este modelo para la

determinación de  $pK_a$  es de una unidad de  $pK_a$ , que corresponde a 1.4kcal/mol en la energía de Gibbs  $\Delta G$  en la reacción de protonación.

El método directo para el cálculo de  $pK_a$  se limita generalmente a sistemas en donde el modelo del disolvente este parametrizado. En comparación con el experimento no suele mantenerse para grandes conjuntos de moléculas.<sup>[17,18]</sup> Sin embargo, teniendo en cuenta la comparación de los resultados de los cálculos de la acides de TFSA con los datos experimentales<sup>[9]</sup> este modelo es una herramienta adecuada para sistemas de esta investigación.

Se realizaron cálculos adicionales para comprobar si el modelo antes descrito es capaz de predecir diprotonaciones experimentales con ácido escuárico (3,4-dihidroxi-3-ciclobuteno-1,2-diona) en ácido mágico<sup>[70]</sup> utilizado una constante dieléctrica de ( $\epsilon = 120.0$ ), para el ácido fluorosulfúrico  $\text{FSO}_3\text{H}$ <sup>[71]</sup> con un radio de  $2.21\text{\AA}$ . Un complejo de ácido fluorosulfúrico  $\text{FSO}_3\text{H}$  y dos moléculas de ácido fluoroantimónico  $\text{SbF}_5$ , fue considerado como donador de protones del ácido mágico. Los cálculos muestran que la diprotonación del ácido escuárico es un proceso exergónico con  $\Delta G$  de -9.0 kcal/mol, en acuerdo con los datos experimentales. Por otra parte, se encontró que el ácido TFSA es mucho más débil en comparación con el ácido mágico con una energía de Gibbs de diprotonación  $\Delta G$  de +10.5kcal/mol.

### 3.1.6. Determinación de índices de reactividad

Para los intermedios de reacción de la molécula Isatina se calculó el índice de reactividad de afinidad electrónica (AE), así como el coeficiente de correlación (R) entre AE y  $\Delta G_a$ . Fueron calculados al nivel PBE0/aug-cc-pvtz//PBE0/6-31+G\*\*. En solución (TFSA), los cálculos de 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.

### 3.1.7. Determinación de contribución de especies

Para la determinación de contribución de las especies intermedias en el mecanismo de reacción se obtuvieron de acuerdo al principio de Curtin-Hammett<sup>[54]</sup>. En donde nos dice que la relación de productos depende de la diferencia de las energías libres de activación de las estructuras.

- Para las contribución de las especies monoprotonadas se sigue el siguiente esquema; La energía de activación  $\Delta_a$  de la diprotonación menos la energía de activación  $\Delta_a$  de la monoprotonación más la energía de protonación  $\Delta_p$  de las especies monoprotonadas.
- Para las contribución de las especies diprotonadas se sigue el siguiente esquema; La energía de activación  $\Delta_a$  de la diprotonación menos la energía de activación  $\Delta_a$  de la monoprotonación más la energía de protonación  $\Delta_p$  de las especies diprotonadas.

Finalmente se realizaron perfiles de reacción con el fin de dar una claridad de la cantidad energética de cada mecanismo de reacción, dándonos un reflejo de la energía que necesita o libera cada reacción. (Proceso exotérmico o endotérmico).

# Capítulo 4

## 4.1. RESULTADOS

### 4.1.1. Resultados de Isatina

En la primera parte del trabajo de investigación se desarrolló el estudio teórico de la activación superelectrofílica de la molécula de Isatina y sus N-sustituyentes, con implicación en la síntesis de polímeros. Los resultados del trabajo de investigación que se muestran a continuación ya han sido publicados.<sup>[72,73,74]</sup>

#### 4.1.1.1. Resumen

Se calcularon las energías de protonación, activación y formación para la molécula de Isatina con bifenilo en presencia de ácido Triflorometanosulfónico en condiciones estándar.

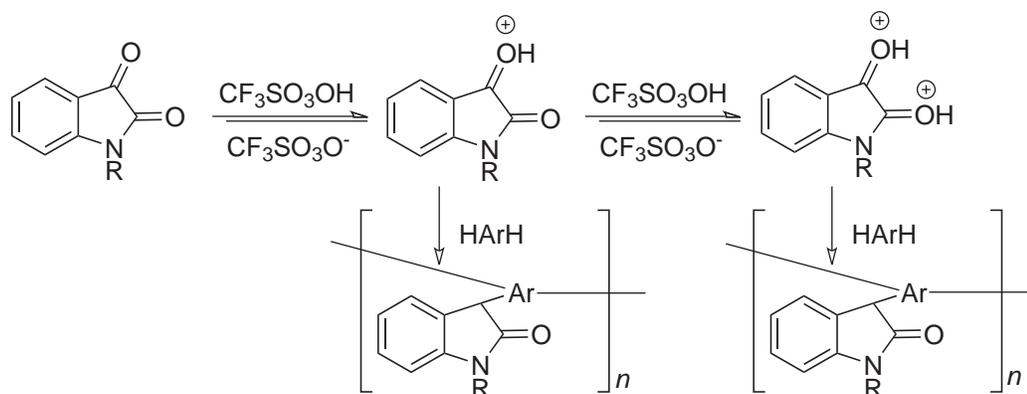


Figura 4.1: Polihidroalquilación de Isatina con hidrocarburos aromáticos TFSA

Se estudió la estabilidad y reactividad de las especies mono y multiprotonadas de Isatina y sus N-sustituyentes, ver **Figura4.1**, al nivel de teoría PBE0/aug-cc-pvtz//PBE0/6-31+G\*\* en solución superácida TFSA. De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de los cálculos, los intermedios monocatiónicos son la principal especie reactiva en la reacción de hidroxialquilación de derivados de la Isatina en TFSA. Los sustituyentes electroattractores del átomo de Nitrógeno incrementa la reactividad de la Isatina contenida de electrófilos hacia hidrocarburos aromáticos de acuerdo con la influencia electrónica. Sin embargo, factores estéricos también juegan un papel importante en la reactividad de la Isatina que contiene electrófilos, especialmente en el paso de la segunda reacción debido a la reacción más estérica del centro reactivo.

#### 4.1.1.2. Abstract

The stability and reactivity of mono and multi-protonated N-substituted Isatin derivatives were studied at PBE0/aug-cc-pvtz//PBE0/6-31+G\*\* level of theory in Triflic acid (TFSA) solution. Calculations showed that the monocationic intermediates are the principal reactive species in the reaction of hydroxyalkylation of isatin derivatives in TFSA media. Electron-withdrawing substituents on the nitrogen atom increase the reactivity of Isatin-containing electrophiles towards aromatic hydrocarbons, in accordance with their expected electronic influence. Steric factors also play an important role in the reactivity of Isatin-containing electrophiles, especially in the second reaction step, due to their more sterically hindered reactive center, see **Figure4.2**.

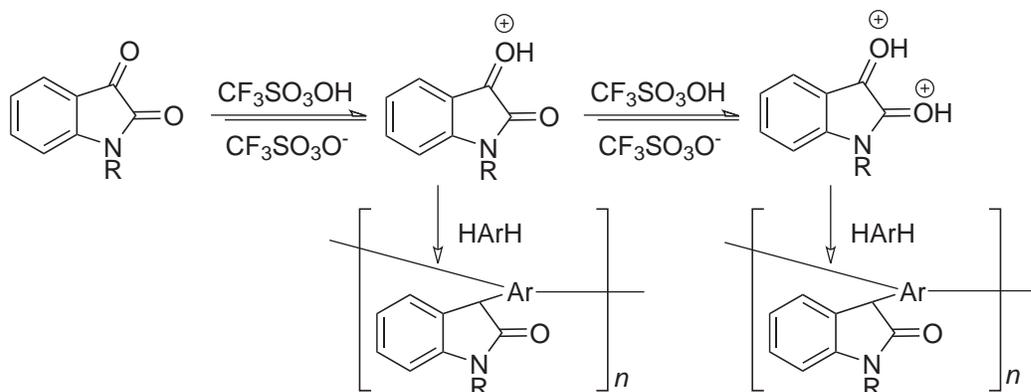


Figura 4.2: Scheme of TSFA-mediated polycondensation of Isatin with aromatic nucleophiles.

## 4.1.1.3. Mecanismo de reacción base para Isatina

El mecanismo de sustitución superelectrofílica aromática se muestra en la **Figura 4.3**, este consiste en la formación de especies protonadas por superácido formando superelectrófilos que reaccionan con nucleófilos para formar el complejo  $\pi$  (intermediario), este se transforma en complejo  $\sigma$  y rompe la aromaticidad del anillo, en la siguiente etapa el átomo de hidrogeno reacciona con el anión del ácido recuperando la aromaticidad del anillo, 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, en la etapa final se adiciona una molécula más, al repetirse este proceso varias veces se formara el producto final.

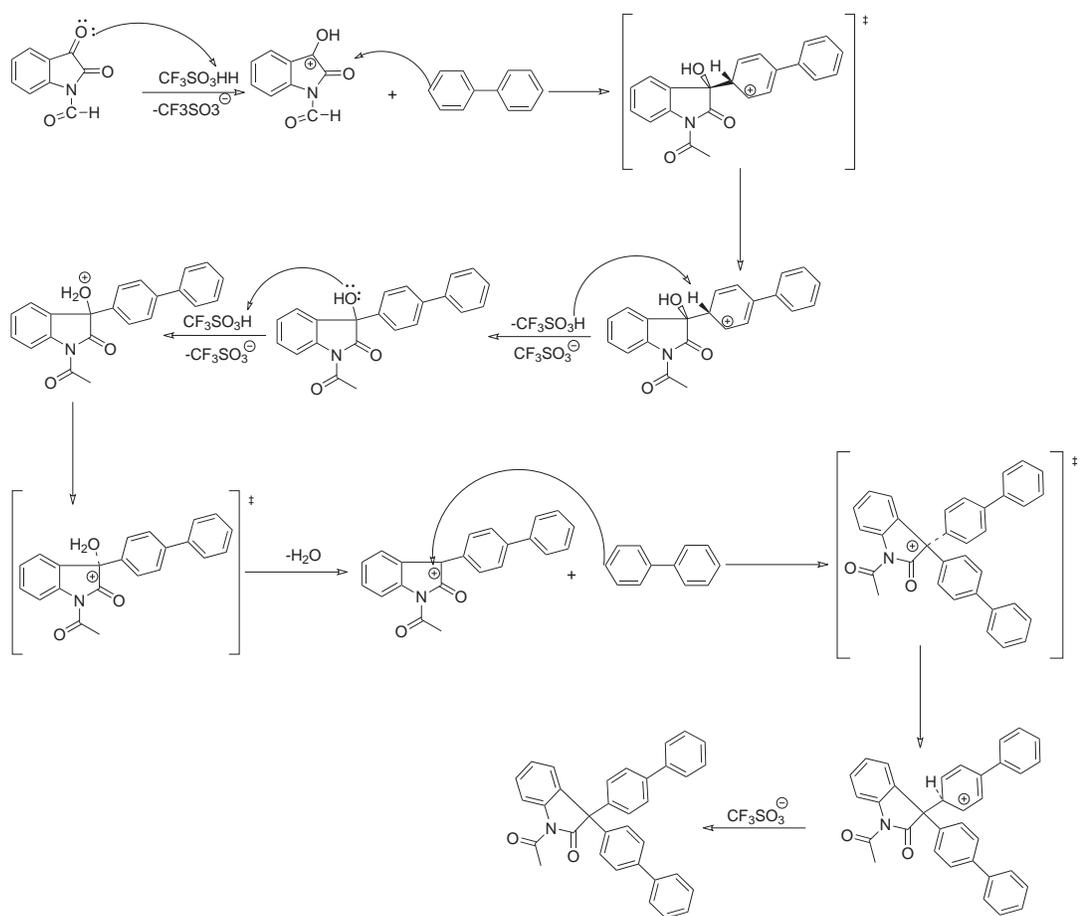


Figura 4.3: Mecanismo de sustitución superelectrofílica aromática de Isatina con hidrocarburos aromáticos.

Un mecanismo de reacción es el corazón de la química, consiste en la determinación de los cambios específicos e interacciones que ocurren cuando una molécula es transformada, se emplea para contribuir con la explicación del hecho experimental. El análisis de este mecanismo nos sirve para entender los aspectos cinéticos y termodinámicos de la reacción, con la implicación en síntesis de polímeros.

Estudiando el mecanismo de reacción podremos saber que especies predominan en la reacción, por ejemplo, si en la reacción participan especies diprotonadas quiere decir que la velocidad de esa reacción será mucho más rápida que si solamente participaran las especies monoprotonadas, debido a que las especies diprotonadas necesitan menor energía de activación que las monoprotonadas, si necesita menor energía de activación necesita menor energía de formación de productos, por lo tanto se formarían más rápido.

Se estudio la estabilidad y reactividad de 3 diferentes derivados de Isatina **Figura4.4**. Analizando el efecto electrónico de los sustituyentes y la reactividad de los derivados de Isatina.

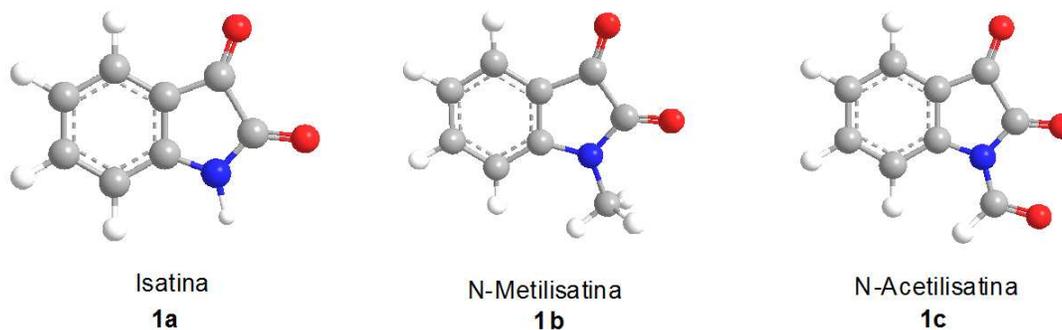


Figura 4.4: Isatina y sus derivados

#### 4.1.1.4. Monoprotonación

Las moléculas de la Isatina tienen 3 heteroátomos, por consiguiente 3 lugares de protonación posibles, excepto **1c** que tiene un heteroátomo adicional por el grupo acetilo. En **Figura4.5** y la **Tabla 4.1**.

Reacción	$\Delta G_p$
<b>Primera Protonación</b>	
<b>1a→2a</b>	8.51
<b>1b→2b</b>	11.81
<b>1c→2c</b>	20.11
<b>1a→3a</b>	-0.70
<b>1b→3b</b>	1.55
<b>1c→3c</b>	5.94
<b>1c→4c</b>	-0.85
<b>1a→5a</b>	1.79
<b>1b→5b</b>	2.01
<b>1c→5c</b>	3.18
<b>15a→16a</b>	8.84
<b>15b→16b</b>	5.29
<b>15c→16c</b>	15.61
<b>15c→17c</b>	2.23
<b>Segunda Reacción</b>	
<b>3a→6a</b>	13.88
<b>3b→6b</b>	13.87
<b>4c→8c</b>	8.54
<b>4c→11c</b>	20.47

Tabla 4.1: Cálculo de Energía libre de Gibbs de Protonación ( $\Delta G_p$ ) de diferentes moléculas en TFSA (kcal/mol).

Se muestran las energías libres de Gibbs de protonación en TFSA. Se puede observar que en todos los casos el heteroátomo de Nitrógeno, es el lugar de protonación más despreciable, especialmente en **1c**, donde el efecto del grupo acetilo reduce más la basicidad del Nitrógeno. Esta situación es común para muchas amidas donde en el carbonilo y no en el Nitrógeno se lleva a cabo la primera protonación. Esto es debido a la deslocalización del par solitario del Nitrógeno provocada por el efecto de resonancia del grupo carbonilo, de hecho el carbonilo de la amida **1c** es el sitio más favorable de todas las Isatinas en estudio.

El grupo acetilo reduce la basicidad del carbonilo de la amida de manera que se convierte en el sitio más favorable para la protonación, sin embargo para generar la hidroxialquilación de electrófilos, el carbonilo de la Isatina debe ser protonado. Como podemos ver en la **Tabla4.1**, la protonación de los carbonilos de la cetona en derivados de la Isatina, favorece a una reacción endérgica en

todos los casos en medio superácido TFSA, sugiriendo que las diprotonaciones intermedias no son necesarias en las especies reactivas en la hidroxialquilación de Isatina.

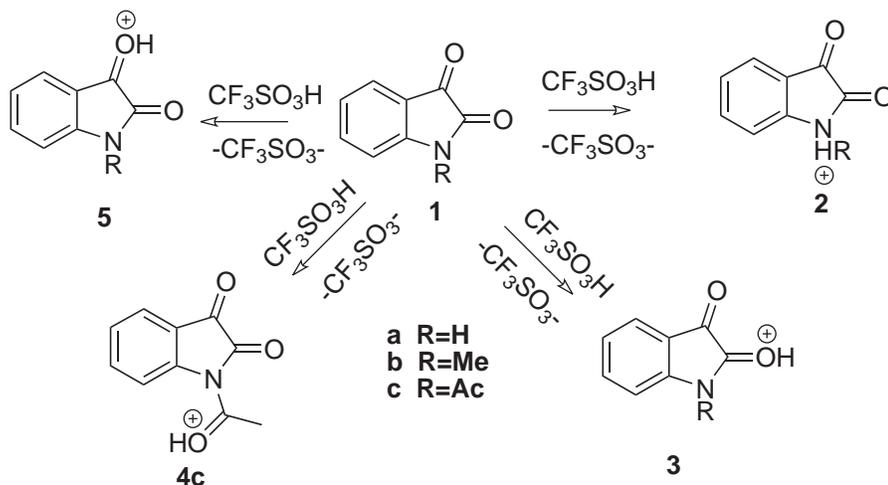


Figura 4.5: Reacciones de monoprotonación de Isatina en TFSA.

Asimismo las energías de protonación son apenas afectadas por la naturaleza de los N-sustituyentes. Sin embargo, haciendo una comparación analítica de la reactividad de base débil de los carbonilos derivados de Isatina con Acetofenona<sup>[9]</sup>, se debe al efecto inductivo (-I), equivalente al carbonilo de la amida, de hecho la basicidad del carbonilo de la cetona es cercano al 2,2,2-Trifluoroacetona<sup>[9]</sup>, donde el grupo carbonilo es afectado por el grupo electroattractor del Trifluorometilo. Como se ha demostrado, la 2,2,2-Trifluoroacetona<sup>[9]</sup> reacciona sin problemas con compuestos aromáticos para dar polímeros de alto peso molecular y se ha confirmado que las especies monoprotonadas son el principal intermedio reactivo.<sup>[75]</sup>

La molécula de la Isatina es diferente debido a que contiene múltiples centros de protonación y múltiples especies protonadas que probablemente existan en medio superácido (TFSA). Debido a los valores muy altos de la energía de Gibbs en la tercera y cuarta protonación con respecto a los de la primera y segunda, estas reacciones fueron excluidas de los cálculos teóricos.

#### 4.1.1.5. Diprotonación

En la **Figura 4.6** se muestran las posibles multiprotonaciones de especies intermedias de Isatina. Para que se lleve a cabo la sustitución electrofílica aromática es necesario que se lleve a cabo la protonación. La monoprotonación intermedia

más estables son las moléculas **3a**, **3b** y **3c**, ver **Figura4.6**. Las cuales fueron seleccionadas como posibles multiprotonaciones.

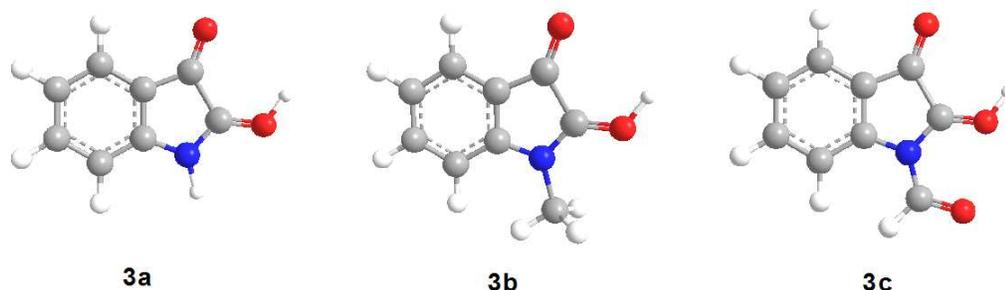


Figura 4.6: Monoprotonación de especies intermedias más estables.

Todas ellas tienen  $\Delta G_p$  negativo, por esta razón son las predominantes en medio superácido TFSA. Como se puede observar en la **Tabla4.1**, la diprotonación más estable de la Isatina es la molécula **8c**, donde las cargas positivas están separadas, la menos estable es la molécula **11c**, debido a la cercanía de sus cargas positivas, ver **Figura4.7**. Donde la cercanía de los 2 protones del grupo acetilo desfavorece la estabilidad del dication.

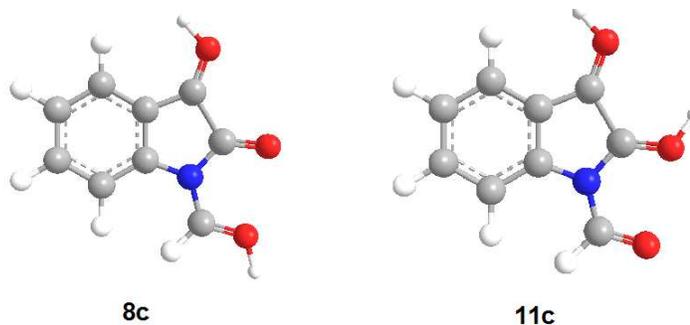


Figura 4.7: Diprotonación de especies intermedias, más estable **8c** y menos estable **11c**.

Por otro lado las especies intermedias diprotonadas **6a** y **6b** ver **Figura4.8**, muestran una energía muy similar donde la sustitución del metilo del Nitrógeno en la molécula de Isatina, afecta muy poco la estabilidad de la especie protonada.

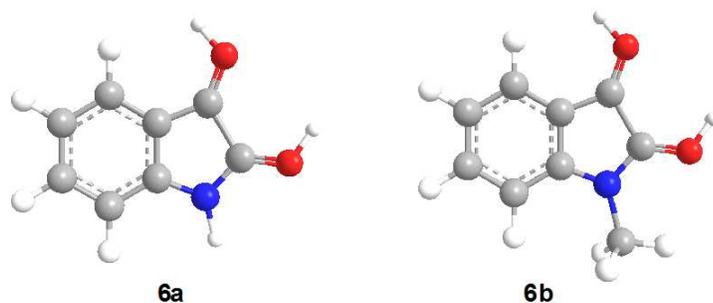


Figura 4.8: Especies intermedias diprotonadas

En todos los casos la segunda protonación es endergónica, comparada con la 1ª protonación es más positiva. Debido a los valores altos de energía de Gibbs de la segunda y la tercera protonación con respecto a la primera y segunda, fueron descartadas de los cálculos teóricos, ver **Figura 4.9**.

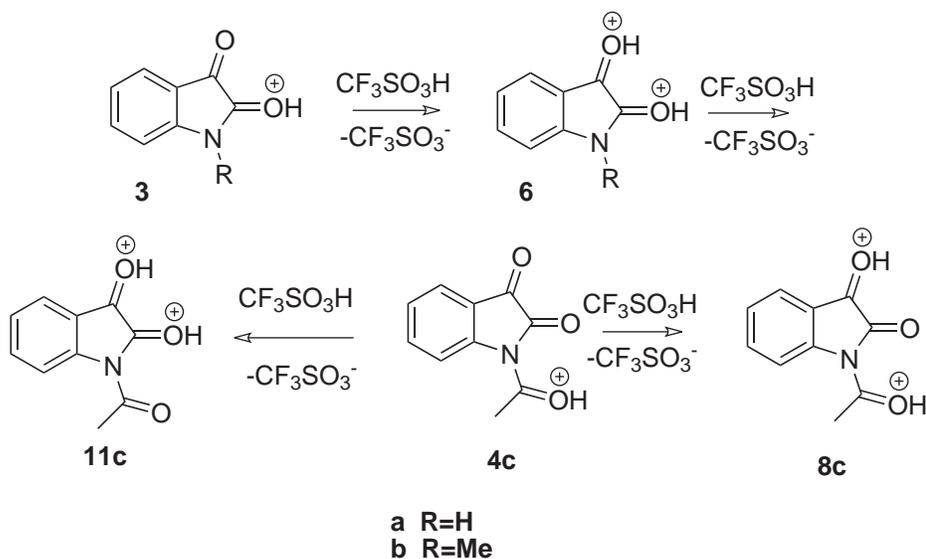


Figura 4.9: Reacciones de diprotonación de Isatina en TFSA

#### 4.1.1.6. Formación de complejo- $\sigma$

La formación del complejo sigma- $\sigma$  es el paso determinante de la reacción de la sustitución electrofílica aromática,<sup>[76]</sup> por lo tanto es importante analizar las especies intermedias reactivas del mecanismo de reacción, comparando la energía

libre de Gibbs de activación de formación del complejo  $\sigma$  y la correspondiente energía de protonación de los derivados de la Isatina con bifenilo. Este compuesto aromático fue elegido para minimizar tiempos de cómputo y porque es el compuesto más usado en las reacciones de polimerización electrofílica.<sup>[6-9]</sup> En la **Figura 4.10**, se muestra la reacción de formación del complejo sigma de los derivados protonados de la Isatina con bifenilo.

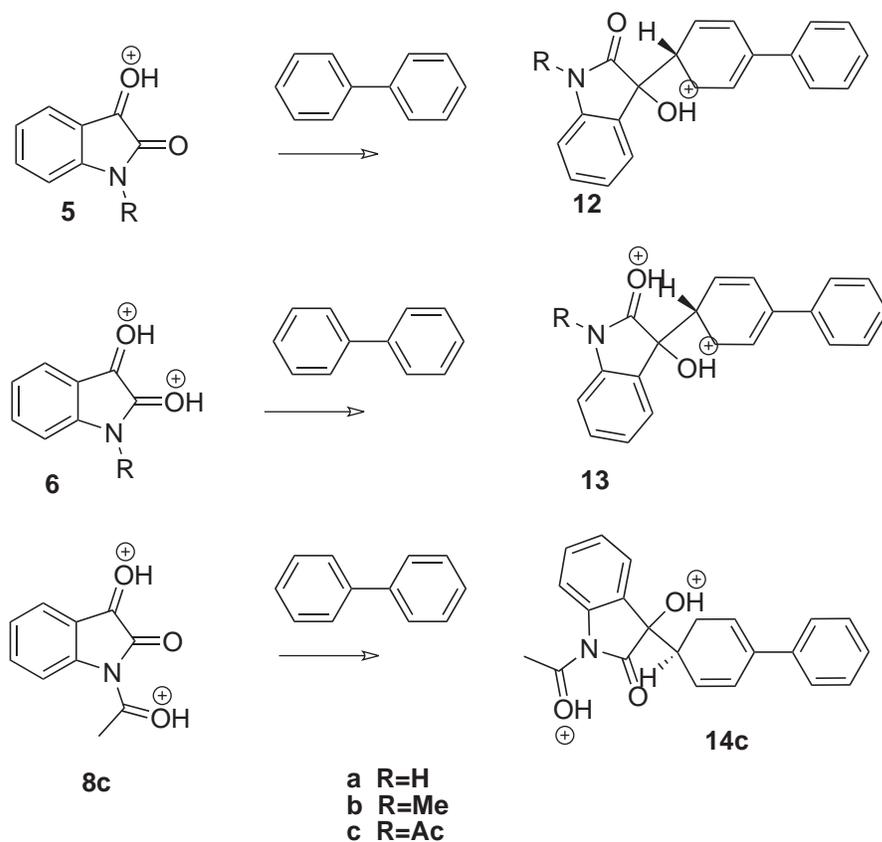


Figura 4.10: Reacciones de formación de complejo- $\sigma$  entre derivados de Isatina protonados y bifenilo. Primer paso de la reacción

Entre las Isatinas protonadas las únicas especies reactivas son las moléculas **5a**, **5b**, **5c**, ver **Figura 4.11**. Siendo la protonación del carbonilo de la cetona, una condición necesaria para que ocurra la reacción.

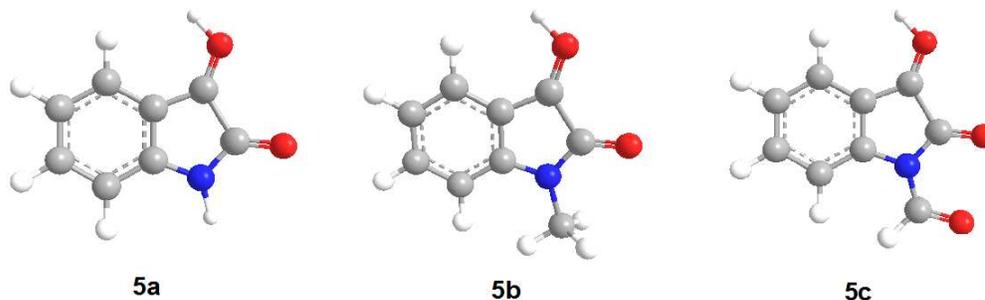


Figura 4.11: Protonación de Isatinas más reactivas

Cuando comparamos las energías de activación  $G_a$  y las energías de formación de las especies monoprotonadas del complejo- $\sigma$ , ver **Tabla 4.2**, observamos que la molécula **5b** es la más alta mientras que la molécula **5c** es la más estable, sin embargo la diferencia es de 4 Kcal/mol.

El efecto de la segunda protonación es más notorio, la disminución de la energía libre de Gibbs de la protonación del carbonilo de la amida es de 9 Kcal/mol para la especie intermedia diprotonada **6a**. Por otro lado el oxígeno de acetilo de la molécula **8c**, ver **Figura 4.12**, disminuye la energía de activación menos de 3 Kcal/mol, comparándola con la molécula protonada **5c**.

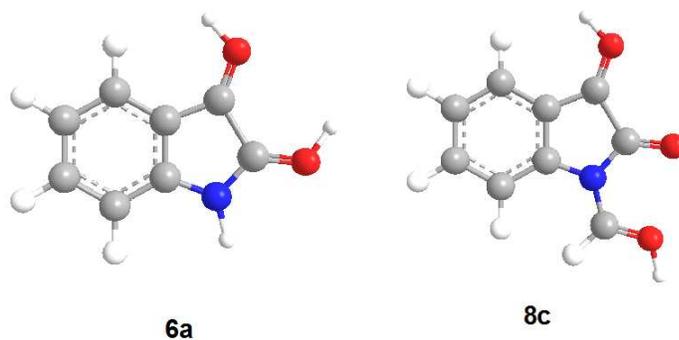


Figura 4.12: Especies diprotonadas

Reacción	$G_a$	$\Delta G_p + G_a^{a*}$
<b>5a</b> → <b>12a</b>	31.03	-
<b>5b</b> → <b>12b</b>	32.07	-
<b>5c</b> → <b>12c</b>	28.41	-
<b>6a</b> → <b>13a</b>	22.03	-
<b>6b</b> → <b>13b</b>	27.59	-
<b>6c</b> → <b>13c</b>	22.50	-
<b>8c</b> → <b>14c</b>	25.97	-
<b>15a</b> → <b>18a</b>	27.70	-
<b>15b</b> → <b>18b</b>	25.36	-
<b>15c</b> → <b>18c</b>	31.00	-
<b>16a</b> → <b>19a</b>	24.64	-
<b>16b</b> → <b>19b</b>	25.60	-
<b>16c</b> → <b>19c</b>	18.65	-
<b>17c</b> → <b>20c</b>	32.60	-
<b>5a</b> → <b>6a</b> → <b>13a</b>	-	33.42
<b>5b</b> → <b>6b</b> → <b>13b</b>	-	37.90
<b>5c</b> → <b>6c</b> → <b>13c</b>	-	40.64
<b>5c</b> → <b>4c</b> → <b>14c</b>	-	30.48
<b>15a</b> → <b>16a</b> → <b>19a</b>	-	33.48
<b>15b</b> → <b>16b</b> → <b>19b</b>	-	30.89
<b>15c</b> → <b>16c</b> → <b>19c</b>	-	34.26
<b>15c</b> → <b>17c</b> → <b>20c</b>	-	34.83

<sup>a\*</sup>  $\Delta G_p + G_a$  representa la suma de la energía libre de Gibbs de protonación y la energía libre de Gibbs de activación y de formación de complejo sigma ( $G_a$ ) entre la correspondiente molécula protonada con bifenilo.

Tabla 4.2: Cálculo de energía libre de Gibbs de Activación ( $G_a$ ) de diferentes moléculas en TFSA (kcal/mol).

Esto es debido a la relación de afinidad electrónica **EA**, para las moléculas del proceso **5a** →**6a**, ver **Figura4.13**, la cual es de 4.71 a 5.53 eV.

Mientras que para el proceso de las moléculas de **5c** →**8c**, se tienen valores de 4.89 a 5.26 eV. Esto es debido a que existe una distancia mayor entre el sitio de la segunda protonación y el centro reactivo.

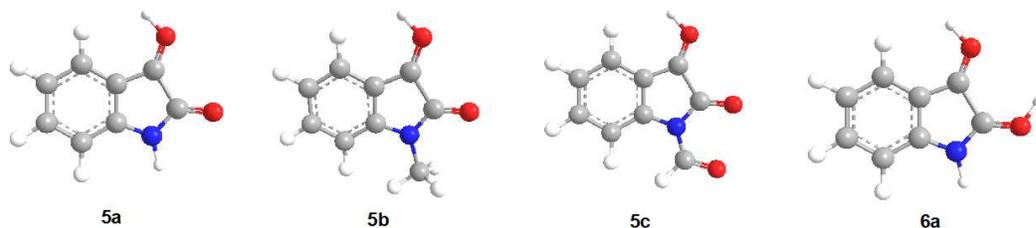


Figura 4.13: Proceso de protonación de la molécula 5a→6a.

Las especies intermedias **6a-c** y **8c** son las moléculas diprotonadas derivados de Isatina más estables, donde el carbonilo de la cetona es protonada, ver **Figura4.14**.

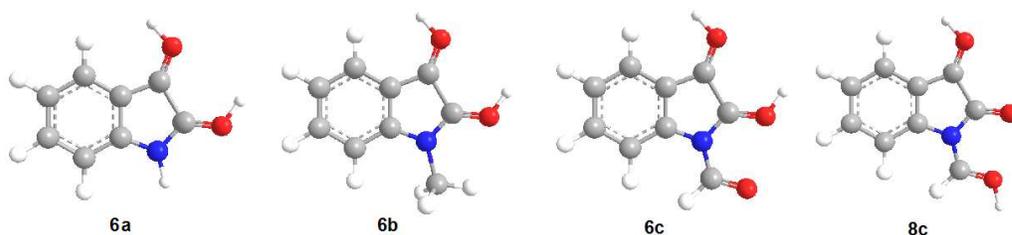


Figura 4.14: Especies diprotonadas más estables

Para estimar la contribución relativa de las especies intermedias mono y diprotonadas en el mecanismo de la reacción, como primer paso, comparamos la energía de activación  $G_a$ , de las especies diprotonadas con la suma de energía de activación  $G_a$ , de las especies monoprotonadas de los derivados de Isatina y las energías correspondientes de la 2a protonación de acuerdo al principio de Curtin-Hammett<sup>[54]</sup>. En donde nos dice que la relación de productos depende de la diferencia de las energías libres de activación de las estructuras.

Como se puede observar en la **Tabla4.2**. La energía libre de Gibbs de activación de formación del complejo- $\sigma$  de las especies diprotonadas derivados de la Isatina son más bajas comparadas con las especies monoprotonadas. La fuerza de la  $\Delta G_p$  de la segunda protonación, incrementa la energía de los estados de transición de las especies diprotonadas, es por esta razón que tienen una energía más alta comparada con la monoprotonación.

Esto es especialmente notorio para N-metilIsatina **1b**, donde la diferencia de energía entre la mono y diprotonación en estados de transición es más de 5 kcal/mol. En el caso de las especies **1a** y **1c**, las diferencias son solamente de 2.39

y 4.51 kcal/mol, respectivamente. Cabe señalar que de acuerdo a los cálculos la molécula **8c** es mas reactiva que la molécula **6c**. Incluso se pensaba que el carbonilo de la cetona **6c** era más reactivo, sin embargo la energía de protonación de la molécula **6c**, comparada con la protonación de **8c**, incrementa la energía de activación para **6c**, Sin embargo, la fuerza positiva de la  $\Delta G_p$  para la formación de la molécula **6c** comparada con **8c** incrementa la energía libre de Gibbs efectiva de activación envolviendo a la molécula **6c**. Por lo tanto las especies monoprotionadas son las más importantes en la reacción de hidroxialquilación de derivados de la Isatina.

Sin embargo las especies diprotionadas **1a** y **6a** pueden contribuir en cierta medida a la velocidad de la reacción total pero en menor cantidad ya que la diferencia de energías de activación de la especies monoprotionadas y diprotionadas no es muy alta 2.39 kcal/mol.

La formación del complejo sigma **12a-c**, **13a-c**, **14c**, son el primer paso de la reacción de hidroxialquilación. La **2a** Etapa de la reacción y la última etapa, es la reacción de carbocationes de la moléculas **15a-c** formadas por el complejo sigma **12a-c**, **13a-c** y **14c**, con la molécula de bifenilo para producir el complejo sigma **18a-c**, **19a-c** y **20c**, ver **Figura 4.15**.



Por lo tanto, como los cationes **15a-c** tiene heteroátomos con un solo par, estos también pueden protonarse en medio superácido (TFSA). Como se puede observar en la **Tabla4.1**, la energía libre de Gibbs de protonación del carbonilo de la amida de los cationes **15a-c** es menos básico comparado con la molécula neutra **1a-c**, en donde las energías de protonación son fuertemente afectadas por la naturaleza de los sustituyentes del átomo de Nitrógeno, debido a que el grupo metilo actúa como grupo donador y el acetilo como grupo atractor, de tal manera si comparamos la energía de **15b** (grupo donador) con **15c** (grupo electroattractor) exceden 10 kcal/mol. ver **Figura4.16**.

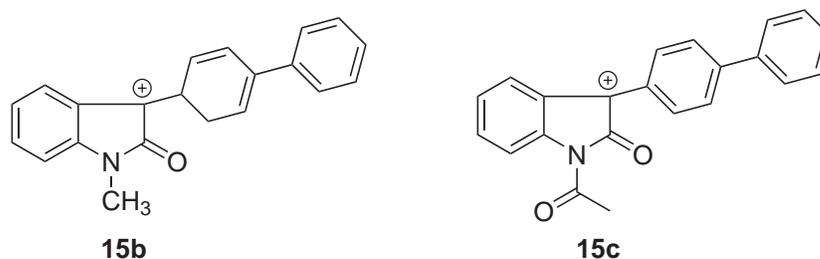


Figura 4.16: Especies donadora 15b y especie electroattractora 15c

En el caso de la molécula **15c**, existe una posibilidad de protonación del grupo acetilo dando un dicatión **17c**. En la **Tabla4.2**, se muestra las energías libres de Gibbs de activación para la formación de **18a-c** y su protonación formando las moléculas **19a-c** y **20a-c**.

Como se puede observar en la **Tabla4.2**, la correlación entre la energía libre de Gibbs de activación y las propiedades electrónicas de los N-sustituyentes de Isatina, los cationes **15a-c**, no es muy clara, lo que ocurre contrariamente en la formación del primer complejo- $\sigma$  de las moléculas **5a-c**.

Por otro lado, la correlación se observa para especies dicatiónicas **16a-c**, donde la protonación de la molécula **15b** causa un ligero decremento en la energía libre de Gibbs de activación, donde la protonación de las moléculas **15a** y **15c** reducen la energía libre de Gibbs de activación.

El catión **15c** tiene dos lugares de protonación: en el carbonilo de la amida y el carbonilo del acetilo, como era de esperar, la protonación del carbonilo de la amida (que es la más cercana al centro reactivo) causa la mayor reducción de la energía libre de Gibbs de activación. Ver **Tabla4.2** y **Figura4.10**.

Como se mencionó anteriormente, para estimar la contribución de las especies mono y diprotonadas de especies intermedias en el mecanismo de reacción, debemos comparar la energía de activación ( $G_a$ ), de las especies diprotonadas con la energía de activación de las especies monoprotonadas más la segunda protonación, de acuerdo con el principio de Curtin-Hammett.<sup>[54]</sup>

En la **Tabla 4.2** se muestra que en todos los casos las especies monocatiónicas son las especies intermedias efectivas, similar al primer paso de la reacción, los estados de transición de especies dicatiónicas son mayores en energía que las monocatiónicas, sin embargo es posible que exista alguna contribución de las especies intermedias dicatiónicas en la velocidad total de la reacción, en donde la diferencia no exceda de 3 kcal/mol.

#### 4.1.1.7. Índices de reactividad

Se ha trabajado en el análisis de varios índices de reactividad e implementando reglas básicas para el diseño eficiente de monómeros adecuados para ser usados en reacciones de policondensación superelectrofílica<sup>[54]</sup>, se calcularon intermediarios de reacción en diversos índices de reactividad, algunos de ellos son: potencial de ionización verticales **PI**, afinidades electrónicas **AE**, índices de electrofilicidad global  $\omega$ , funciones locales de Fukui de electrofilicidad  $f^-$  y nucleofilicidad  $f^+$  para intermediarios de reacción. Estos estudios previos<sup>[54]</sup> demostraron que el mejor descriptor de la reactividad de los monómeros en polimerización superelectrofílica, son la diferencia entre afinidad electrónica **AE** de los electrófilos y el potencial de ionización vertical **PI** de los nucleófilos. En el caso de que se analice un solo nucleófilo, la **AE**, puede ser considerada como descriptor de la reactividad del electrofílico y compararla con la energía de activación de las especies seleccionadas. Esto se puede observar en la **Tabla 4.3** y **4.4**, en donde se muestran los coeficientes de correlación **R**, entre **AE** y  $G_a$ . De acuerdo a lo anterior, la diferencia menor entre **PI** y **AE**, así como aquellas especies que presenten la menor energía de activación  $G_a$ , serán los mejores monómeros, lo cual ayuda a predecir el mejor monómero para ser usado en una reacción de policondensación superelectrofílica.

Para poder explicar esta relación del índice de reactividad de entre **PI** - **AE**, se recurrió a la teoría de ácidos-bases duros y blandos, en donde se describe que en una reacción ácido-base, se puede medir el carácter básico del nucleófilo analizando la energía del orbital HOMO asociado,<sup>[54]</sup> del mismo modo para el comportamiento del electrófilo 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  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  entre el HOMO del nucleófilo y el LUMO del electrófilo en una reacción ácido-base es

un criterio para discernir cual es la reacción más favorable desde el punto de vista de la teoría de ácidos y bases. Si una reacción está controlada por los orbitales, la mejor interacción 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 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**.

Molécula	EA
<b>5a</b>	4.71
<b>5b</b>	4.69
<b>5c</b>	4.89
<b>6a</b>	5.53
<b>6b</b>	5.51
<b>6c</b>	5.78
<b>8c</b>	5.26
<b>15a</b>	5.01
<b>15b</b>	5.00
<b>15c</b>	5.14
<b>16a</b>	5.70
<b>16b</b>	5.65
<b>16c</b>	5.85
<b>17c</b>	5.36

Tabla 4.3: Afinidad electrónica EA de electrófilos de Isatina, eV

El coeficiente de correlación **R** entre el índice de reactividad **EA** y la energía libre de Gibbs de activación  $G_a$  de las reacciones estudiadas es diferente para cada grupo catión, la mejor correlación se observa en el **1<sup>er</sup>** paso de la reacción y los derivados insustituibles de la Isatina. (R.90), el más desfavorable se manifiesta de la segunda reacción (R.60) y del grupo N-acetilIsatina **1c** (R.75), como se puede observar la correlación disminuye con el tamaño de los sustituyentes del átomo de Nitrógeno. Implicando que la hidroxialquilacion de Isatina sea sensitiva a los efectos estéricos.

Moléculas	R
5a-17c	0.73
5a, 6a, 15a, 16a	0.93
5b, 6b, 15b, 16b	0.83
5c, 6c, 8c, 15c, 16c, 17c	0.75
5a, 5b, 5c, 6a, 6b, 6c, 8c	0.90
15a, 15b, 15c, 16a, 16b, 16c, 17c	0.60

Tabla 4.4: Coeficiente de correlación R entre el índice de reactividad EA y la energía libre de Gibbs de activación Ga de las reacciones estudiadas.

De igual forma se puede observar en la reducción de **R**, para el segundo paso de la hidroxialquilación; el voluminoso grupo del bifenilo y el centro reactivo, causa la disminución de la correlación entre la **AE** del electrófilo y la energía de activación libre de Gibbs de la formación del complejo sigma.

#### 4.1.2. Resultados de 1,2,3-Indanetriona (Ninhidrina)

En la segunda parte del trabajo de investigación se desarrollo el estudio teórico de la reacción de hidroxialquilacion de **1,2,3-Indanetriona** en medio superácido.

##### 4.1.2.1. Resumen

Las energías de la mono y multiprotonación de 1,2,3-Indanetriona y Ninhidrina en medio superácido (TFSA) se calcularon usando PBE0/aug-cc-pVTZ//6-31+G\*\* nivel de teoría. Se estudio la reactividad de los intermedios formados en la reacción de sustitución electrofílica aromática al mismo nivel de teoría. Se obtuvo que la basicidad de los grupos carbonilos en 1,2,3-Indanetriona son extremadamente baja debido a la influencia mutua de los grupos carbonilo, también se demostró que el carbonilo 2 es el más básico, pero a su vez el más reactivo (de acuerdo con los resultados experimentales). Los cálculos demuestran que en la reacción de hidroxialquilación de 1,2,3-Indanetriona en medio superácido (TFSA), las especies intermedias monoprotionadas son la principal especie reactiva, ver **Figura4.17**.

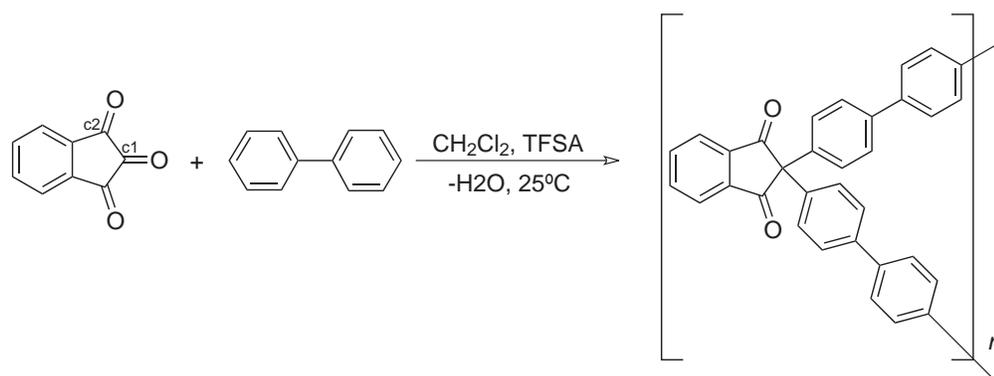


Figura 4.17: Reacción de 1,2,3- Indanetriona con compuestos aromáticos en medio superácido (TFSA)

#### 4.1.2.2. Abstract

Energies of mono- and multiprotonation for 1,2,3-indanetrione and ninhydrin in triflic acid (TFSA) media were estimated at PBE0/aug-cc-pvtz//6-31+G\*\* level of theory. The reactivity of formed intermediates in the reaction of aromatic electrophilic substitution has been studied at the same level of theory. It appears that the basicity of carbonyl groups in 1,2,3-indanetrione is extremely low due to mutual influences of carbonyl groups. Carbonyl 2 is the least basic but the most reactive in accordance with experiment. Calculations demonstrated that monoprotonated intermediates are the principal reactive species in the reaction of hydroxyalkylation of 1,2,3-indanetrione in TFSA. A new isomerization mechanism of 2,2-diaryl-1,3-indanediones to 3-(diarylmethylene)isobenzofuranones in TFSA media has been proposed, see **Figure4.18**.

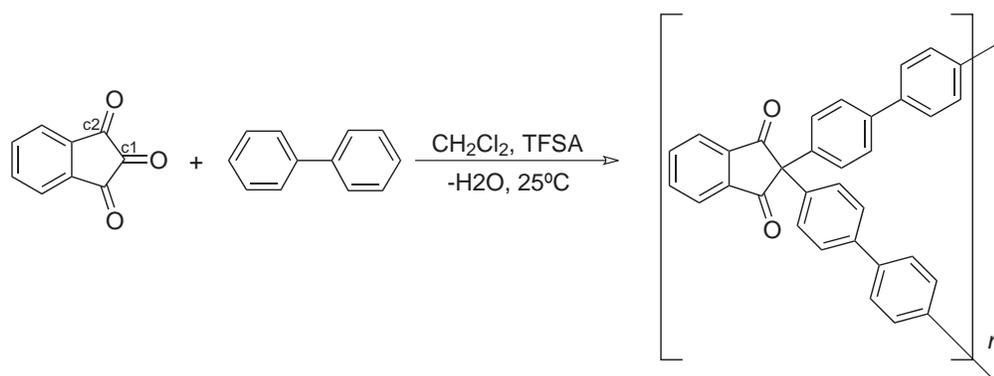


Figura 4.18: Figure 60. Scheme of TSFA Mediated polycondensation of carbonyl compound with aromatic nucleophiles.

### 4.1.2.3. Mecanismo de reacción base para Ninhidrina

El mecanismo de Reacción de sustitución superelectrofílica aromática base para cetonas cíclicas se muestra en la **Figura 4.19**.

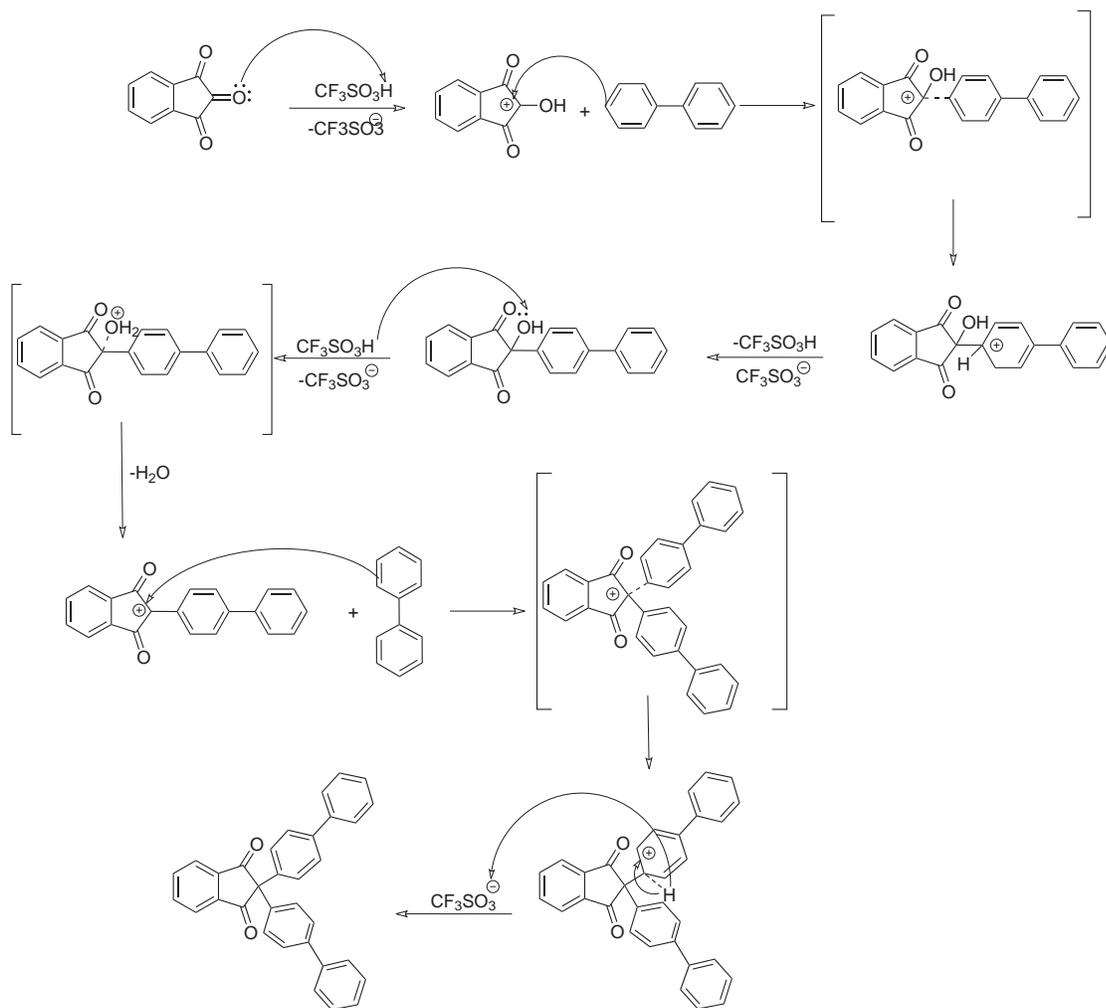


Figura 4.19: Mecanismo de Reacción de sustitución superelectrofílica aromática.

### 4.1.2.4. Monoprotonación y Diprotonación

En la **Figura 4.20**, se muestra la energía libre de Gibbs de la protonación de 1,2,3- Indanetriona **1**, en medio superácido (TFSA). La molécula 1,2,3-Indanetriona tiene 2 lugares heteroatómicos diferentes de protonación; el oxígeno del carbonilo 1 y el oxígeno del carbonilo 2, previos trabajos teóricos demuestran que la

protonación del átomo de carbono en grupos carbonilo con grupos aromáticos requieren de mayor energía comparados con la protonación del átomo de oxígeno,<sup>[9]</sup> por lo tanto; la protonación del átomo de carbono no se considero.

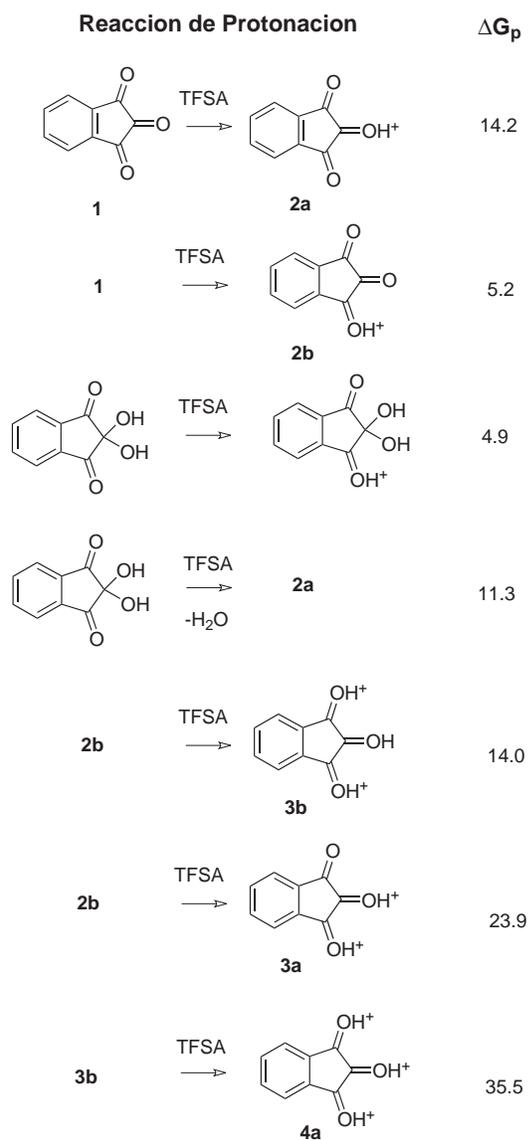


Figura 4.20: Energía de Gibbs de protonación  $G_p$  (kcal/mol) de 1,2,3-Indatriona en TFSA.

La basicidad de todos los oxígenos del carbonilo es muy baja debido a los átomos electroattractores de los grupos carbonilos colindantes, incluso las energías de monoprotonación son positivas en medio superácido (TFSA), empezando con el carbonilo 2, que es el menos básico. Se llevo a cabo una comparación de energías de protonación entre el carbonilo 2, 14.2 kcal/mol de la 1,2,3-Indanetriona y la 2,2,2-Trifluoroacetofenona 7.8 kcal/mol<sup>[9]</sup>, en donde se obtuvo que la molécula de 1,2,3-Indanetriona es más positiva que la de 2,2,2-Trifluoroacetofenona. Mientras que la energía de protonación del carbonilo 1 es menos positiva 5.2 kcal/mol. Por ende fracciones muy pequeñas de la molécula de 1,2,3- Indanetriona son protonadas en solución superácida (TFSA), siendo el primer sitio de protonación el carbonilo 1.

La basicidad de todos los oxígenos del carbonilo es muy baja debido a los átomos electroattractores de los grupos carbonilos colindantes, incluso las energías de monoprotonación son positivas en medio superácido (TFSA), empezando con el carbonilo 2, que es el menos básico. Se llevo a cabo una comparación de energías de protonación entre el carbonilo 2, 14.2 kcal/mol de la 1,2,3-Indanetriona y la 2,2,2-Trifluoroacetofenona 7.8 kcal/mol<sup>[9]</sup>, en donde se obtuvo que la molécula de 1,2,3-Indanetriona es más positiva que la de 2,2,2-Trifluoroacetofenona. Mientras que la energía de protonación del carbonilo 1 es menos positiva 5.2 kcal/mol. Por ende fracciones muy pequeñas de la molécula de 1,2,3- Indanetriona son protonadas en solución superácida (TFSA), siendo el primer sitio de protonación el carbonilo 1.

Por otro lado se realizo el análisis de la reacción de 1,2,3-Indanetriona y Ninhidrina en agua, ver **Figura4.2**. Se comprobó que la  $\Delta G$  de esta reacción es positiva 2.91 kcal/mol se demostró que la existencia de la Ninhidrina en su mayoría es de la forma de 1,2,3-Indanetriona en solución acida (TFSA) debido a la fuerte afinidad del TFSA y el agua.

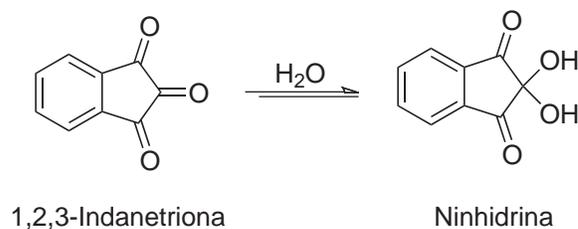


Figura 4.21: Reacción de 1,2,3-Indanetriona en agua.

Sin embargo se puede observar en la **Figura4.20**, la energía de protonación del oxígeno del carbonilo 1 es muy cercana a 1,2,3- Indanetriona 1.

La protonación del grupo hidroxilo de la molécula de Ninhidrina forma la molécula **2a** después de la eliminación de la molécula de agua, este proceso es de 2.7 kcal/mol menos endergónica comparado con la protonación directa del carbonilo 2 de la molécula 1,2,3-Indanetriona 1, por lo tanto, la molécula 1,2,3-Indanetriona **1** es la especie predominante en solución acida TFSA.

Como se esperaba, la segunda y tercera protonación requiere de mayor energía comparada con la primera protonación. La basicidad del carbonilo 2 es muy baja para la generación del monocation **2a**, es un proceso más endergónico que el dicatión **3b**, sin embargo es el intermediario diprotonado más estable de la molécula de 1,2,3-Indanetriona. La diprotonación de la molécula **3a** es de casi 9 kcal/mol más baja que la molécula **3b** debido a la repulsión electrostática entre las dos cargas positivas adyacentes. La formación de la triprotonación **4a** requiere aun más energía, como se observa en la **Figura 4.20**. Sin embargo se sabe que el carbonilo 2 es el sitio más reactivo para el ataque nucleofílico en la molécula de 1,2,3-Indanetriona<sup>[17]</sup> aunque se protona primero el carbonilo 1.

Por otro lado se sabe que el paso determinante de las reacciones de sustitución electrofílica aromática es la formación del complejo- $\sigma$ <sup>[78]</sup> se estudio el camino de la reacción del ataque nucleofílico a los carbonilos 1 y 2 por diferentes especies protonadas. La especie intermedia **4a** no se considero como posible especie intermedia reactiva en la reacción de sustitución electrofílica aromática debido a la alta energía positiva de la tercera protonación, como se puede observar en la **Figura 4.20**.

#### 4.1.2.5. Cinética de reacción

Con la cinética de la reacción se pudo comprobar los sitios más reactivos y validar el modelo computacional.

Como se ha mencionado la formación del complejo- $\sigma$  es el paso determinante de la reacción, por consiguiente es el paso que determinó la velocidad de la reacción, de tal manera que la velocidad de esta reacción va a depender de que tan rápido se protona y que tan rápido se forme el complejo- $\sigma$ .

De acuerdo a lo anterior, en la cinética de estas reacciones se asume que la protonación es considerablemente más rápida que la formación del complejo- $\sigma$ , tomando en consideración lo anterior, el esquema cinético de la reacción se puede describir como un sistema de 2 reacciones donde la concentración de las especies protonadas se consideran constantes, ver **Figura 4.22**.

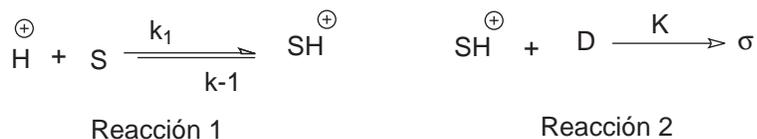


Figura 4.22: Cinética de reacción

Donde  $[\text{S}]$  es la concentración de equilibrio de las moléculas que son protonadas,  $[\text{SH}^{\oplus}]$  es el correspondiente a la concentración de las especies mono y diprotonadas, intermediario que actúa en la primera reacción como producto y en la segunda reacción como reactivo.  $[\text{D}]$  es la concentración de bifenilo y  $[\sigma]$  es la concentración del complejo- $\sigma$ .

Es una reacción en preequilibrio, quiere decir que como se va formando la especie protonada  $[\text{H}^{\oplus}]$  y la concentración de equilibrio de las especies ya protonadas  $[\text{S}]$ , se va formando el intermediario de las especies mono y diprotonadas  $[\text{SH}^{\oplus}]$  hasta que es constante. Se calcularon las diferenciales de concentración con respecto al tiempo,  $\frac{[C]}{t}$  y al graficarlo se obtuvo el siguiente comportamiento cinético, ver **Figura4.23** y **Figura4.24**.

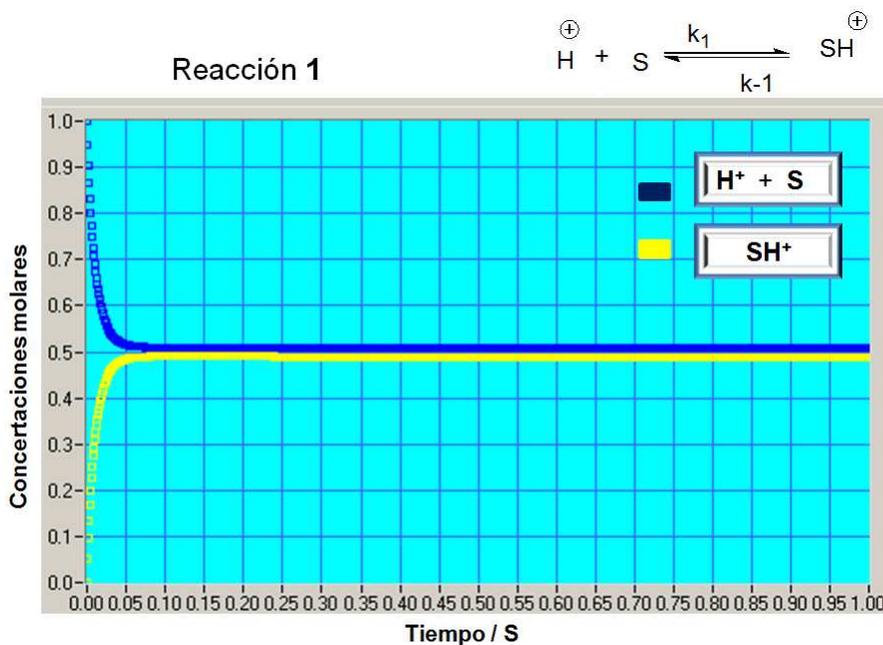


Figura 4.23: Comportamiento cinético de primera etapa de reacción.

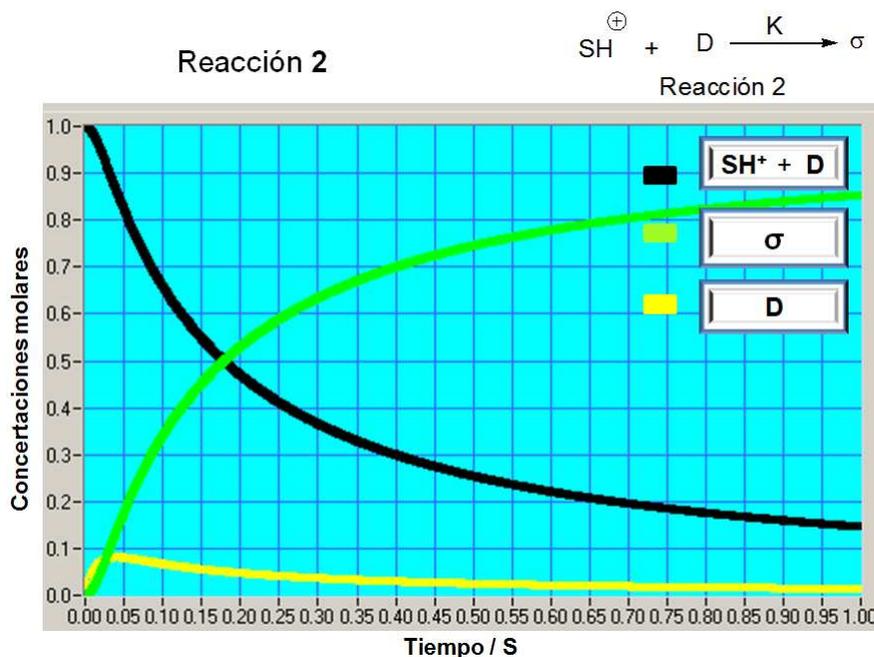


Figura 4.24: Comportamiento cinético de segunda etapa de reacción.

La velocidad de la reacción global para la formación del complejo- $\sigma$  ( $V_{\sigma}$ ) es expresada en la siguiente ecuación (4.1).

$$V_{\sigma} = K_k[S][SH^+][D] \quad (4.1)$$

Se utilizo la ecuación de Arrhenius (4.2), y la teoría del estado de transición **TS** (4.3), para calcular la velocidad de la formación del complejo- $\sigma$  ( $V_{\sigma}$ ).

$$K = A * e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (4.2)$$

$$K = A * e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (4.3)$$

Se tiene como;  $K = k_1/k_{-1}$ , constante de equilibrio.  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs de protonación y  $\mathbf{G}_a$  es la energía libre de Gibbs de activación, para la formación del complejo sigma.

Para una comprensión mejor de la reactividad de las especies protonadas, a la energía de activación  $\mathbf{E}_a$ , se le debe sumar la energía de protonación  $\Delta G_p$ , para dar la energía de activación efectiva  $\mathbf{G}_a$  efectiva. (4), la expresión anterior tiene la forma de la constante de velocidad efectiva  $K_{efe}$ . Mientras que la suma de la energía libre de Gibbs de la protonación y de activación es la energía de activación efectiva  $\mathbf{G}_a$  efectiva.

$$K_{efe} = A * e^{\frac{-\Delta G + Ea}{RT}} \quad G_{aefe} = A * e^{\frac{-\Delta G + Ea}{RT}} \quad (4.4)$$

Por lo tanto la energía de protonación deberá sumarse a la energía de activación para lograr una correcta comprensión de la reactividad entre las especies protonadas y la velocidad del complejo- $\sigma$  (5).

$$V_{\sigma} = A * e^{\frac{-\Delta G + Ea}{RT}} \quad (4.5)$$

En la **Tabla4.5**, se enlista las energías libres de Gibbs de activación y las energías de reacción para la formación del complejo- $\sigma$ , ver **Figura4.25**.

Reacción	$G_a$ (kcal/mol)	$\Delta G$ (kcal/mol)	$G_a$ efectiva. $G_a + \Delta G_p^{a*}$ (kcal/mol)
2b + bifenilo = 5a	24	19.8	29.2
3a + bifenilo = 6a	9.4	8.8	38.5
3b + bifenilo = 7a	23.5	10.3	42.7
2a + bifenilo = 8a	1	1	15.2
3a + bifenilo = 9a	0	-6.7	29.1
8a + bifenilo = 10a	21.5	8.3	21.5
8b + bifenilo = 10b	28.5	17.9	35.4

<sup>a\*</sup> La suma de la energía de Gibbs de activación ( $G_a$ ) y energías de protonación para generar las especies protonadas correspondientes.

Tabla 4.5: Energías de Gibbs de activación  $G_a$  de reacción  $\Delta G$  de protonación  $G_p$  y energías de formación de complejo- $\sigma$  (kcal/mol)

Como se puede observar en la **Tabla4.5**, el carbonilo 2 es el sitio más reactivo, en acuerdo con la cinética de reacción que se mostro anteriormente, con una  $G_a$  efectiva de: 15.2 kcal/mol. Esto resultado valida el modelo computacional. Sin embargo es interesante notar que aunque el intermediario diprotonado **3a** es más reactivo, comparado con la monoprotonación **2a**, (su energía de activación  $G_a$  es más baja), la energía de activación efectiva  $G_a$  efectiva es menor para **2a**, debido a la energía de protonación que es más baja que la de **3a**.

A pesar de que el carbonilo 1 es mucho más básico en comparación con el carbonilo 2, por lo tanto, es más fácil ser protonado. Sin embargo la  $G_a$  efectiva es más alta para el carbonilo 2, debido a la alta  $G_a$ . Por lo tanto, los cálculos demostraron que las especies intermedias monoprotionadas 2a es la especie más reactivas en solución superácida TFSA.

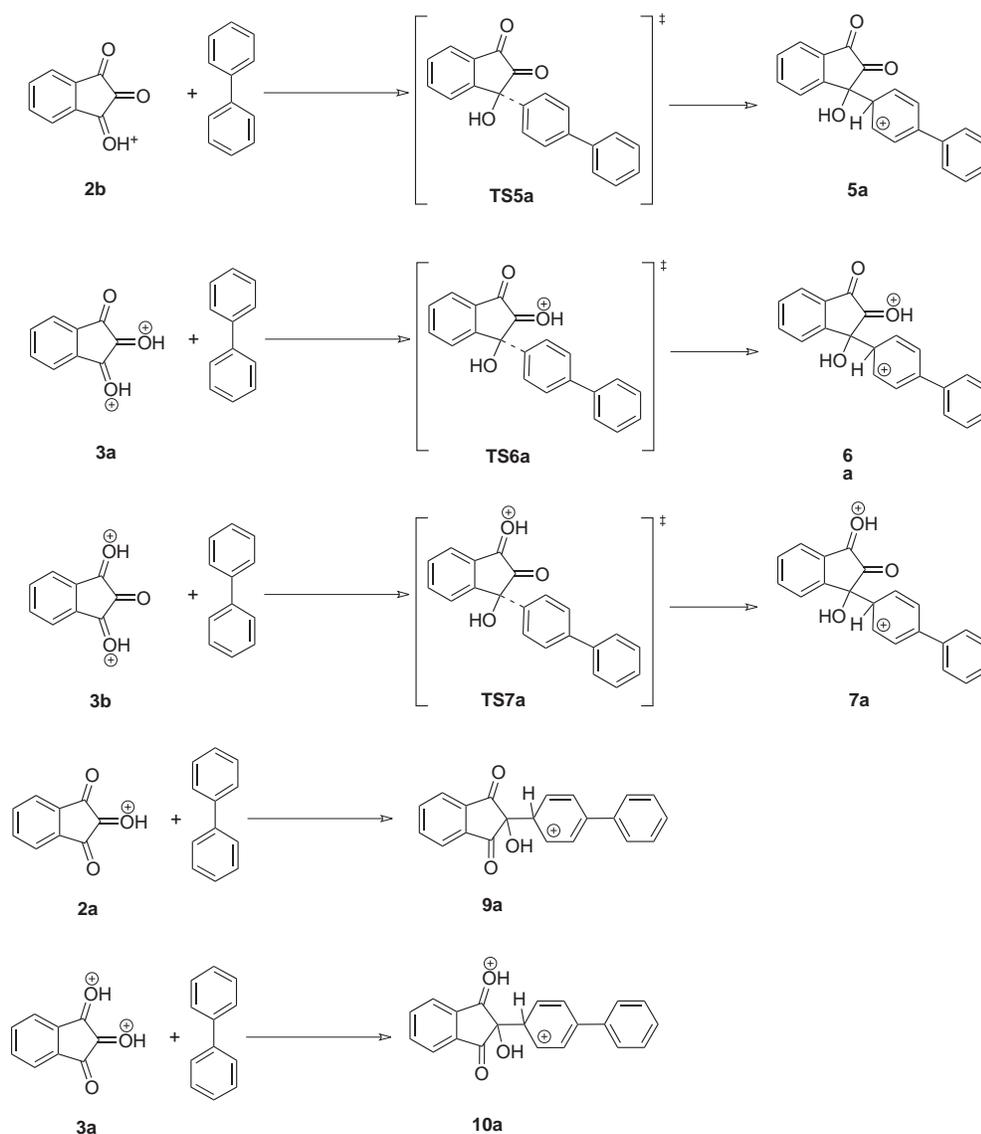


Figura 4.25: Primer paso de Hidroxialquilación de 1,2,3-Indatriona.

#### 4.1.2.6. Formación de complejo- $\sigma$

El paso 2 de la reacción se muestra en la siguiente **Figura4.26**. Donde el catión **10a** tiene 2 grupos carbonilo, este se puede protonar para generar el dication **10b**, a diferencia de la molécula 1,2,3-Indanetriona, la formación del dication **10a** es relativamente un proceso fácil, requiere solamente 6.93 kcal/mol en solución superácida (TFSA). Este hecho se puede explicar en términos de la estabilización adicional de la carga positiva por el grupo bifenilo. De acuerdo con los cálculos, en el catión **10a** el 95 % de carga positiva es concentrado en el grupo bifenilo y en el dication **10b** el grupo bifenilo tiene carga de 1.46 eV.

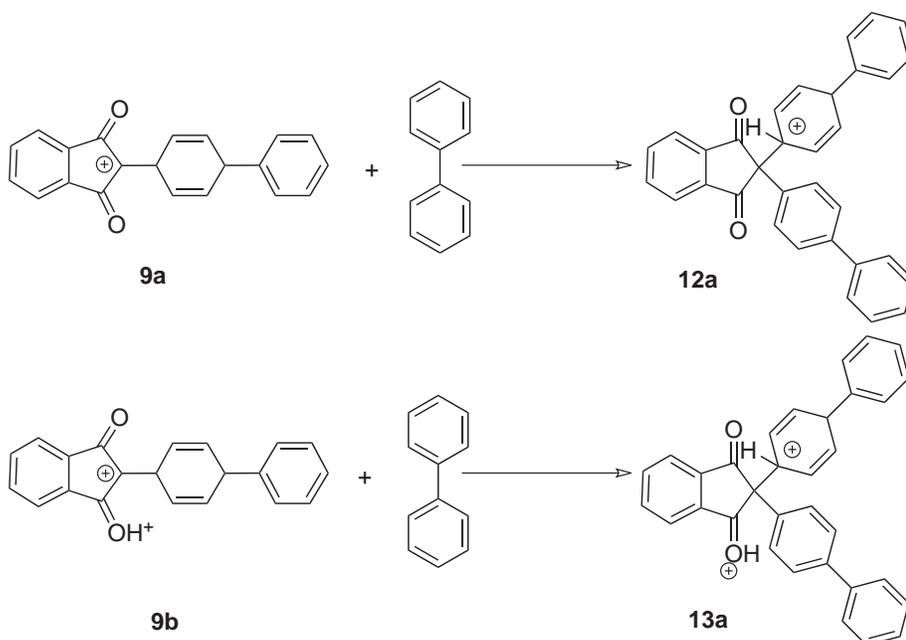


Figura 4.26: Segundo paso de la hidroxialquilación de 1,2,3-Indanetriona.

Como se puede observar en la **Tabla4.5**. Los cálculos de las energías libres de Gibbs de activación  $G_a$  de la transformación de las moléculas **10a**→**11a** son más bajas comparadas con las moléculas de **10b**→**11b**. Esto es poco inusual debido a que la molécula **10b** es un dication, por lo tanto debería de ser más reactivo comparado con la molécula **10a**. Este efecto puede explicarse por la densidad electrónica electroattractora de los sustituyentes del bifenilo decreciendo la susceptibilidad del ataque nucleofílico al carbonilo 2.

En la **Figura4.27**. Se muestran los orbitales moleculares desocupados de menor energía (LUMO) de las moléculas **10a** y **10b**, como se puede observar la

amplitud del LUMO es muy remarcable sobre el átomo de carbono del carbonilo 2 de la molécula **10a** comparada con la molécula **10b**, en acuerdo con la alta energía de activación de la molécula intermedia **10b**. Por lo tanto de acuerdo a los cálculos, el intermediario **10a** y no el **10b** es el intermediario de la reacción. Después de la diprotonación del complejo- $\sigma$  **11a** se forma el producto final **12**, ver **Figura 4.26**.

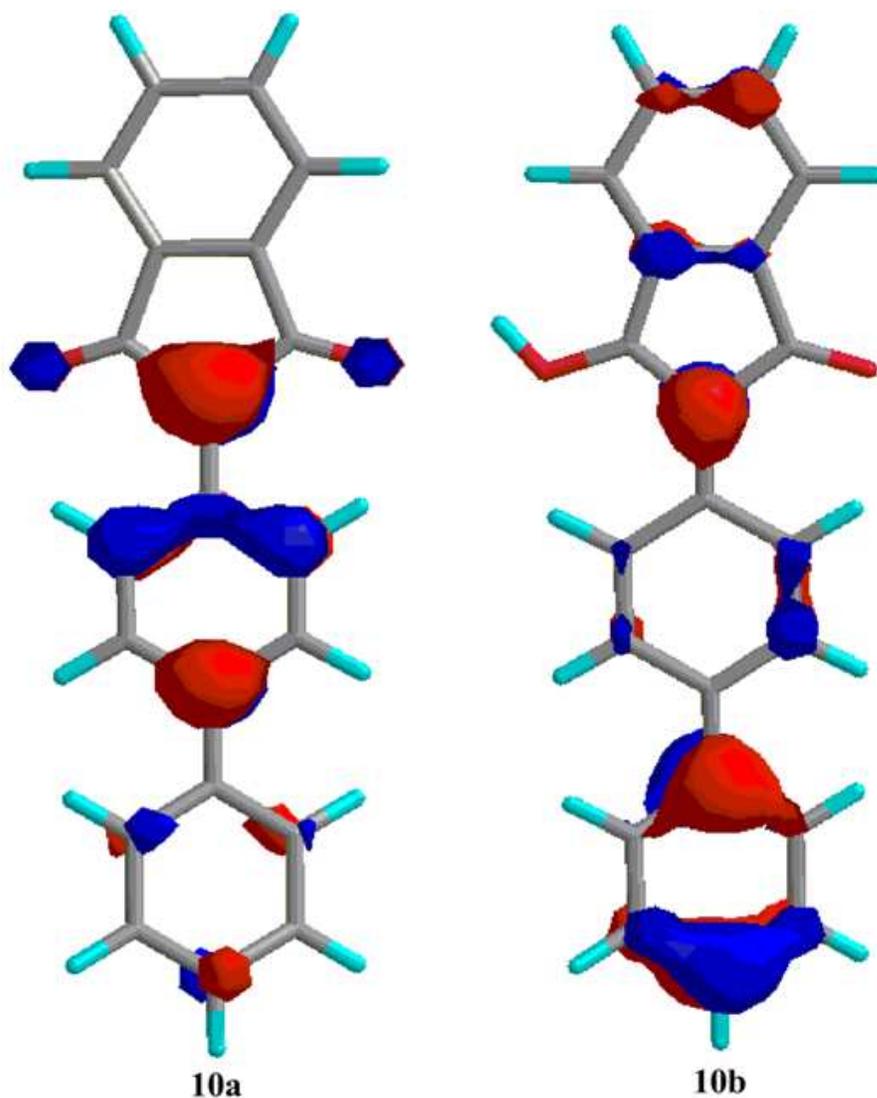


Figura 4.27: distribución de orbitales LUMO en moléculas **10a** y **10b**.

#### 4.1.2.7. Mecanismo de isomerización

Es importante decir que de acuerdo con el profesor Klumpp<sup>[16a]</sup> y su grupo de investigación la Ninhidrina produce 2,2-diaril-1,3-indanediones durante la reacción de hidroxialquilación en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), en donde 2,2-diaril-1,3-indanediones no son estables en presencia de ácido TFSA, isomerizando a 3-(diarilmetileno) isobenzofurano como se puede observar en el **Figura4.28**.

Esta diferencia entre el ácido sulfúrico y el TFSA es debido a la habilidad que tiene el TFSA para generar especies intermediarias reactivas diprotonadas **DP**, el cual después se transforma en un producto de isomerización **1**, como se puede observar en la **Figura4.28**.

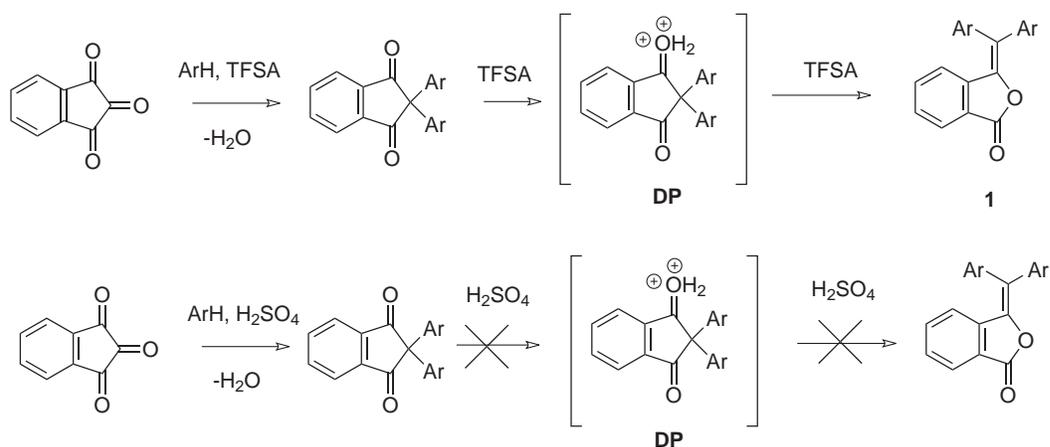


Figura 4.28: Participación de intermedios diprotonados (DP) en la isomerización de 2,2diaril-1,3-Indanediona a 3-(diarilmetileno) isobenzofurano, de acuerdo con Klumpp<sup>[16a]</sup>.

Sin embargo los cálculos revelan que la diprotonación del intermediario **NO** juega un papel importante en la reacción de hidroxialquilación de 1,2,3- Indanetri-ona en medio superácido TFSA, debido a la alta energía de formación, como se puede observar en la **Tabla4.6**.

Reacción	TFSA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>12</b> → <b>13</b>	12.8	12.9
<b>12a</b> → <b>13a</b>	-9.8	-6.7
<b>12</b> → <b>12a</b>	2.7	8.7
<b>12a</b> → <b>12b</b>	48.5	62.0
<b>12b</b> → <b>12b'</b>	-8.5 (7.2)	-
<b>12b'</b> → <b>12a'</b>	-22.4	-
<b>12a</b> → <b>12a'</b>	17.2 (21.6)	-
<b>12a'</b> → <b>12a''</b>	0.8 (5.6)	-
<b>12a''</b> → <b>13a</b>	-27.8 (26.7)	-

Tabla 4.6: Cálculo de energías de Gibbs de reacción y energías de Gibbs de activación (entre parentesis) en diferentes medios ácidos. (kcal/mol)

No obstante se ha buscado una explicación alternativa para la diferencia de 2,2-diaril-1,3-indanedionas en medio superácido (TFSA) y medio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), en la **Figura 4.29**, se muestra el proceso de isomerización de 2,2-diaril-1,3-indanedionas, especie **12** a 3-(diarilmileno) isobenzofuranos **13** y la correspondiente reacción de los intermediarios monoprotónados (**12a** y **13a**). Como se observa en la **Tabla 4.6**, la isomerización de la especie **12** a la especie **13** es un proceso endergónico tanto en TFSA como en (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Sin embargo esta misma reacción se convierte en exergónica cuando las especies protonadas de **12a** y **13a** son involucradas. Por lo tanto la isomerización es termodinámicamente viable cuando las especies protonadas son involucradas. De acuerdo a los cálculos, el manejo de fuerzas de la reacción de isomerización es diferente en las energías de solvatación entre la molécula **12a** y **13a**.

El grupo carbonilo de la molécula **12** es una base bastante débil, aunque la energía de protonación en TFSA es positiva 2.7 kcal/mol como se ve en la **Tabla 4.6**, considerando que este valor es remarcablemente más positivo 8.7 kcal/mol en ácido sulfúrico lo que implica una baja concentración de equilibrio de la molécula **12a** en ácido sulfúrico.

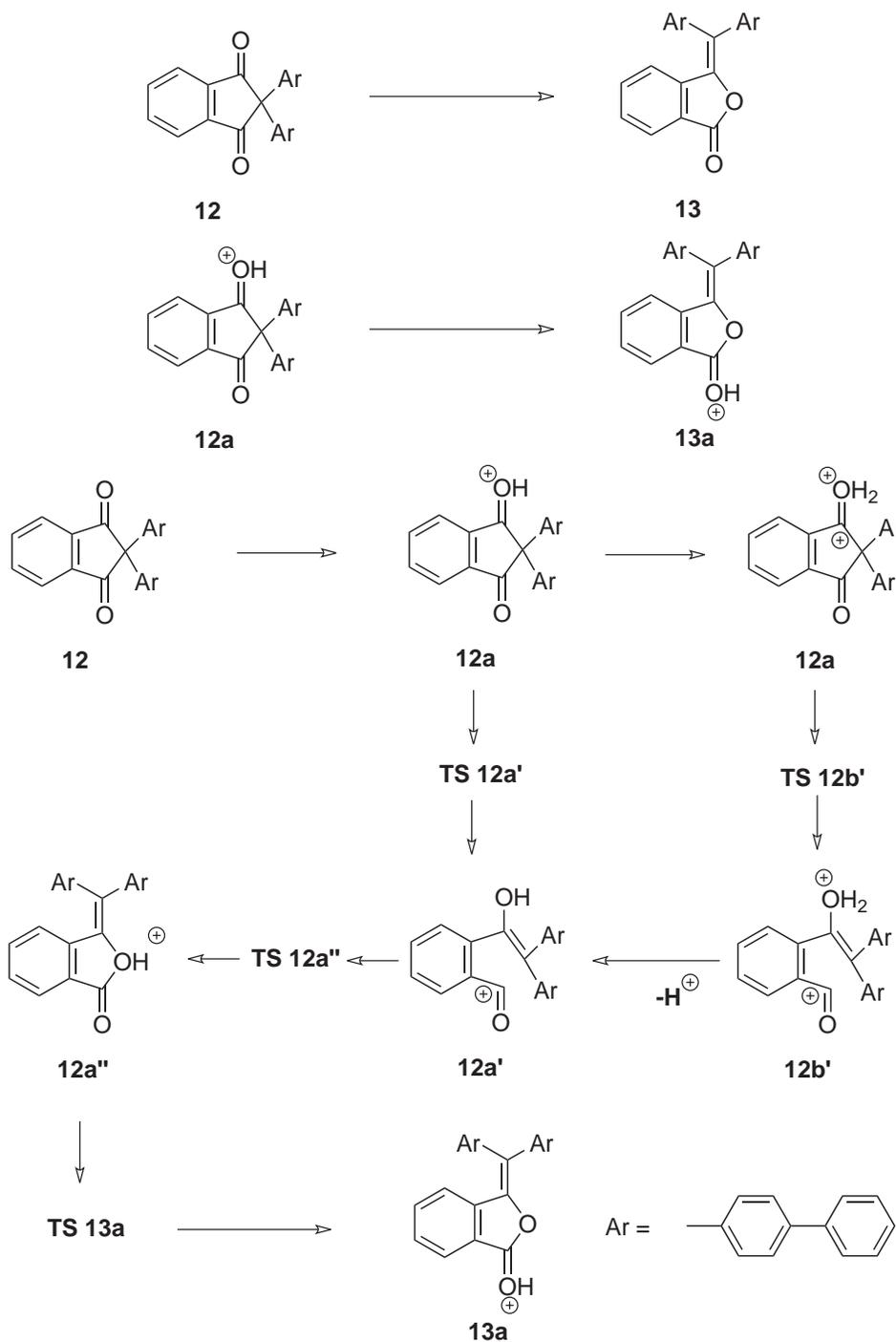


Figura 4.29: Dos posibles mecanismos de isomerización de la especie **12a** a **13a**, involucrando especies intermedias mono y diprotonadas.

Es notorio que el punto de diferencia entre el comportamiento de la molécula **12** en TFSA y en ácido sulfúrico pueden ser explicados sin involucrar las especies diprotonadas **12b**. Así, para que ocurra la isomerización la molécula **12a** debe de ser generada por una forma neutra por la molécula **12**. Debido a la alta acidez de TFSA comparado con ácido sulfúrico, la concentración de equilibrio de **12a** es significativamente alta en TFSA.

Por otro lado los cálculos demuestran en la **Tabla4.6**, que la energía libre de Gibbs que se requiere para la protonación de la molécula **12a** ya protonada, para formar el intermediario diprotonado **12b** se excede por 60 kcal/mol en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e incluso en TFSA alcanza 48.5 kcal/mol.

La energía libre de Gibbs de activación necesaria para producir intermediarios diprotonados, **12b'** a partir de **12b** es de 7.2 kcal/mol, significativamente inferior en comparación con la reacción de los intermediarios monoprotonados **12a**  $\rightarrow$  **12a'** con una energía de 21.6kcal/mol. En la **Tabla4.6**, se demuestra la alta reactividad de las especies diprotonadas **12b** comparada con la especie monoprotonada **12a**. Sin embargo, como se puede observar la energía en los perfiles de reacción en la **Figura4.30**.

El estado de transición de la especie diprotonada **TS12b'** se encuentra a 34.0 kcal/mol por encima del estado de transición de la especie monoprotonada **TS12a'**. Sin embargo es imposible, que el mecanismo de reacción se involucren la especie intermedia diprotonada **12b**. Así, tenemos que la diferencia en la reactividad de 2,2-diaril1,3-indanediones hacia hidrocarburos aromáticos entre TFSA y en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pueden ser relacionados simplemente por el hecho de que la concentración de equilibrio de la especie **12a** es significativamente alta en TFSA comparada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  resultando una isomerización más rápida de la especie **12a** a **13a** en TFSA. Un posible mecanismo de esta transformación se muestra en la **Figura4.29**.

En la **Tabla4.6**. Se puede observar los resultados de los cálculos de energía libre de Gibbs de activación y las energías de reacción para el proceso de **12a**  $\rightarrow$  **12a'** las cuales son de 21.6 y 17.2 kcal/mol, respectivamente, lo cual es significativamente baja comparada con la energía requerida para la monoprotonación que solamente es de **12a** a **12b**.

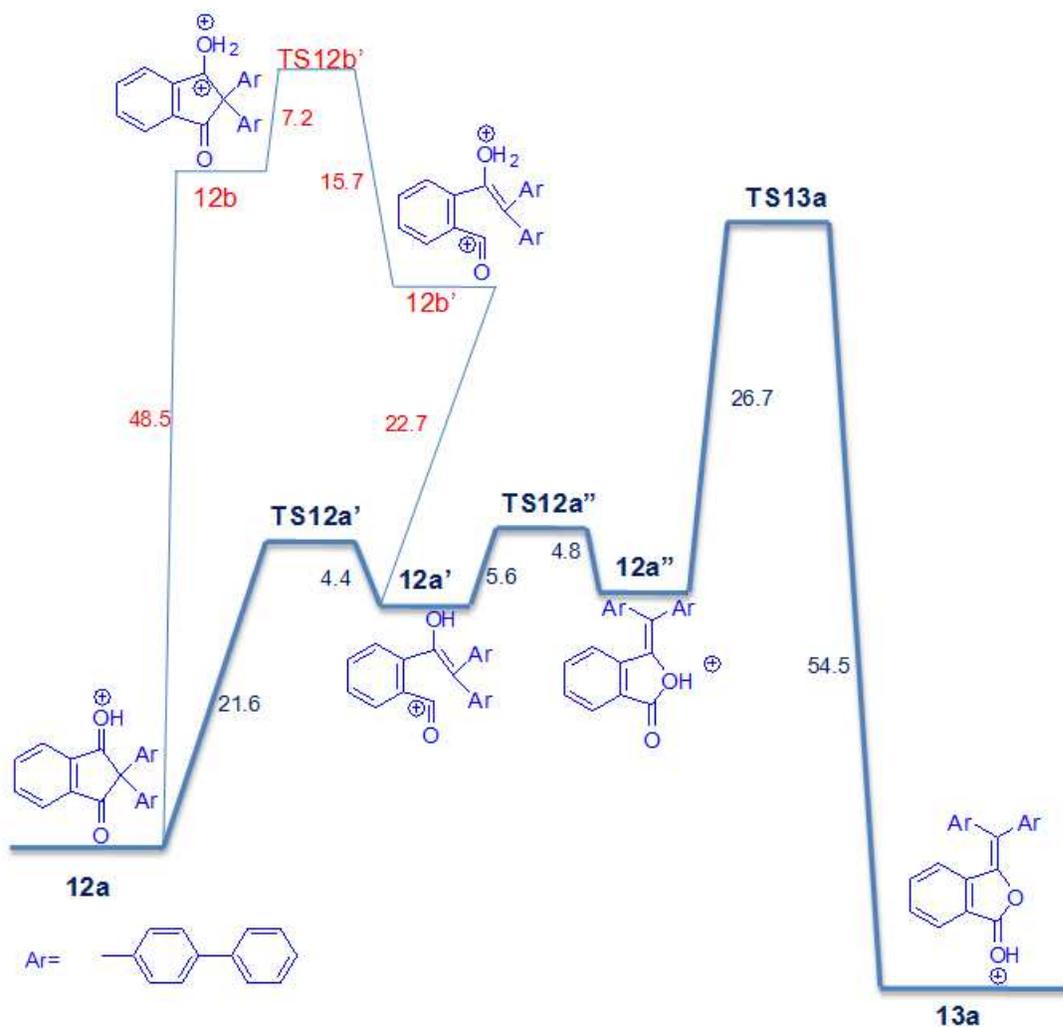


Figura 4.30: Perfil de energía libre de Gibbs de las especies **12a** a **13a** de isomerización involucrando especies intermedias mono y diprotonadas.

El siguiente paso es la formación del intermediario **12a''** el cual es ligeramente endergónica 0.8 kcal/mol, con una energía libre de Gibbs de activación de 5.6 kcal/mol. El último paso es la transformación de **12a''** a **13a**. Siendo este un proceso exergónico con una energía libre de Gibbs de activación de 26.7 kcal/mol. El perfil de energía que se muestra en la **Figura??**, demuestra que la transformación de **12a** a **13a** requiere de menor energía que la segunda protonación de la especie **12a**, de acuerdo al mecanismo de reacción solamente se involucraron especies intermedias monoprotionadas.

Aunque el intermediario diprotonado **12b** sea mucho más reactivo comparados con la especie **12a**, como se puede observar en el perfil de reacción en la **Figura 4.30**. El camino de la reacción que solo afecta a la especie intermedia monoprotonada es más energéticamente favorable cuando la segunda energía de protonación sea requerida. Por lo tanto la hipótesis de la participación de la especie intermediaria diprotonada **12b** en el proceso de isomerización de **12** a **13** parece ser errónea.

Así se puede decir que la diferencia de comportamiento de 2,2-di(bifenilo)-1,3-indanedionas en medio superácido (TFSA) y en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) se puede explicar por la baja basicidad de los grupos carbonilo de estas di-cetonas y concluyentemente las especies monoprotonadas son el intermediario principal de la reacción.

Sin embargo, haciendo una comparación entre la molécula de 4- heterociclohexanos <sup>[11]</sup> forma especies diprotonadas en medio superácido TFSA, por el contrario la molécula de 1,2,3-Indanetriona forma especies monoprotonadas. El fuerte efecto electroatractor de los 3 grupos carbonilos contiguos decrece la basicidad comparada con el grupo carbonilo de 4-heterociclohexanos. La separación de los 2 centros de protonación (grupo carbonilo y heteroátomo) incrementa su basicidad por vía del dimetileno en 4- heterociclohexanos, lo que favorece a la diprotonación.



# Capítulo 5

## 5.1. CONCLUSIONES Y DISCUSIONES

### 5.1.1. Isatina y sus N-sustituyentes

- Los resultados obtenidos nos brindan una nueva posibilidad de diseñar monómeros para la polimerización superelectrofílica.
- Los cálculos demostraron que las especies intermedias monocatiónicas son las especies reactivas más importantes en la reacción de hidroxialquilación de derivados de la Isatina.
- Se estudió la reactividad de especies mono y multiprotonadas formadas con bifenilo, y se concluyó que el hecho de que estas reacciones sólo tomen lugar en medio superácido ( $pK_a$  -11.5) no contradice estas conclusiones, ya que incluso la monoprotonación del carbonilo en TFSA de la cetona es endergónica. Sin embargo, debido a la pequeña diferencia de (kcal/mol) entre las energías de especies mono y dicatiónicas en el estado de transición, la contribución de especies intermedias dicatiónicas no pueden ser descartadas completamente.
- Se calculó las energías libres de Gibbs de activación y de formación para las reacciones de grupos policarbonílicos, Isatina con bifenilo, se llegó a la conclusión que a pesar de que el efecto electrónico es muy importante (la energía libre de Gibbs de activación de la formación de complejo  $\sigma$ , es generalmente más baja para los intermedios que tienen grupos electroattractores, como el grupo acetilo del átomo de nitrógeno que con el grupo donador de electrones, como el grupo metilo).

- El factor estérico juega un papel importante, especialmente para el segundo paso de la reacción. De acuerdo a los cálculos el incremento de la acidez en TFSA, favorecerá la formación de las especies intermedias diprotonadas, incrementando la reactividad de la Isatina en polimerización superelectrofílica.

### 5.1.2. 1,2,3-Indanetriona (Ninhidrina)

- La Influencia mutua de los grupos carbonilo en 1,2,3- Indanetriona reduce su basicidad a tal punto que el ácido TFSA es el único capaz de generar especies monoprotonadas.
- Se estudió la reactividad de especies mono y multiprotonadas formadas con bifenilo y a pesar de que el carbonilo 1 es más fácil para protonar comparado con el carbonilo 2. El carbonilo 2 es el más reactivo en la reacción de sustitución electrofílica aromática debido a la baja energía de activación de la formación del complejo- $\sigma$ .
- Se estimó la contribución de cada una de las especies protonadas y los cálculos demuestran que sólo las especies monoprotonadas participan en el proceso de formación de 2,2-di(bifenilo)-1,3-indanediona desde 1,2,3-Indanetriona y bifenilo en medio superácido TFSA.
- Se estudió el mecanismo de isomerización de 2,2-diaril-1,3-indanediones a 3-(Diarilmetileno) Isobenzofuranos teniendo lugar únicamente en medio superácido (TFSA) y los cálculos sugieren que la diferencia en el comportamiento de 2,2-diaril-1,3-Indanediona en superácido TFSA y en medio ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se puede explicar sin involucrar intermediarios diprotonados. La transformación de 2,2-diaril-1,3- indanediona a 3-(diarilmetileno) isobenzofuranona es termodinámicamente posible sólo para las especies protonadas.
- Finalmente se demostró que solamente en medio superácido TFSA es capaz de lograr la protonación de 2,2-diaril-1,3-indanediona, debido a la excesivamente baja basicidad de los grupos carbonilo haciendo posible la isomerización.

# Referencias

- [1] Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 767.
- [2] (a) Klumpp, D. A.; Yeung, K. Y.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *Synth. Lett.* 1998, 918. (b) Klumpp, D. A.; Yeung, K. Y.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 4481. (c) Yamazaki, T.; Saito, S.-I.; Ohwada, T.; Shudo, K. *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 5749.
- [3] (a) Olah, G. A.; Rasul, G.; York, C.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11211. (b) Saito, S.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11081.
- [4] Sato, Y.; Yato, M.; Ohwada, T.; Saito, S.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 3037.
- [5] (a) Olah, G. A.; Klumpp, D. A.; Neyer, G.; Wang, Q. *Synthesis* 1996, 321. (b) Klumpp, D. A.; Baek, D. N.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* 1997, 62, 6666. (c) Olah, G. A.; Wang, Q.; Neyer, G. *Synthesis* 1994, 276. (d) Saito, S.; Sato, Y.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2312. (e) Yokoyama, A.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Org. Chem.* 1999, 64, 611.
- [6] Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Khalilov, L. *Chem. Commun.* 2004, 1030.
- [7] Diaz, A. M.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Manero, O.; Cedillo, G. *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 183.
- [8] Ramos Peña, E.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S. *Macromolecules* 2004, 37, 6227.
- [9] Lira, A. L.; Zolotukhin, M. G.; Fomina, L.; Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.* 2007, 16, 227.
- [10] (a) Klumpp, D. A.; Zhang, Y.; Patrick, J.; Lau, K. S. *Tetrahedron* 2006, 62, 5915. (b) Walspurger, S.; Vasilyev, A. V.; Sommer, J.; Pale, P. *Tetrahedron* 2005, 61, 3559.

- [11] A.L, Lira, M.G. Zolotukhin, L. Fomina, and S. Fomine, *J. Phys. Chem. A* 2007, 111 13606.
- [12] H.M. Colquhoun, M.G. Zolotukhin, L.M. Khalilov, U.M. Dzhemilev, *Macromolecules* 2001, 34, 1122.
- [13] M. Smet, E.H. Schacht, W. Dehaen, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41, 4547.
- [14] M. Smet, K. Fu, X. Zhang, E.H. Schacht, W. Dehaen, *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 1458.
- [15] Y. Fu, C. Van Oosterwijck, A. Vandendriessche, A. Kowalczyk-Bleja, X. Zhang, A. Dworak, W. Dehaen, M. Smet, *Macromolecules* 2008, 41, 2388.
- [16] D.A. Klumpp, S. Fredrick, S. Lau, K.K. Jin, R. Bau, G.K. Surya Prakash, and G.A. Olah, *J. Org. Chem.* 1999; 64, 5152.
- [17] S. L. Henke, C.M. Hadad, K. M. Morgan, K. B. Wiberg, H. H. Wasserman, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 2830.
- [18] (a) Ruhemann, S. *Trans. Chem. Soc.* 1910, 97, 1438. (b) Joulie, M. M.; Thompson, T. R.; Nemeroff, N. H. *Tetrahedron* 1991, 47, 8791.
- [19] a) Peet, N. P.; Huber, E. W.; Huffman, J. C. *J. Heterocycl. Chem.* 1995, 32, 33. (b) Black, D. St. C.; Bowyer, M. C.; Condie, G. C.; Craig, D. C.; Kumar, N. *Tetrahedron* 1994, 50, 10983. (c) Bullington, J. L.; Dodd, J. H. *J. Org. Chem.* 1993, 58, 4833. (d) Usmani, J. N.; Ismail, S. M. *Pak. J. Sci. Ind. Res.* 1987, 30, 89.
- [20] M.T. Guzmán-Gutiérrez, F.A. Ruiz-Treviño, M. Zolotukhin, S. Hernández-López, U. Scherf. *J. Membran. Sci.*, 2007, 305, 347-352.
- [21] M. Carmen G. Hernández, Mikhail G. Zolotukhin, Jose Luis Maldonado, Nina Rehmman, Klaus Meerholz, Simon King, Andrew P. Monkman, Nils Frohlich, Christof J. Kudla, Ullrich Scherf. *Macromolecules*, 2009, V. 42 (23), 9225-9230.
- [22] Ramos-Ortíz, Jose-Luis Maldonado, M. C. G. Hernández, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, N. Fröhlich, U. Sherf, F. Galbrecht, E. Preis. *Polymer Journal*, 2010.
- [23] C. J. Hawker, V. V. Fokin, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Aust. J. Chem.* 2007, 60, 381.
- [24] R. T. Morrison and R.N. Boyd, "Química Orgánica". Quinta edición, Addison-Wesley Iberoamericana 1990.

- [25] Jerry March, *Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure*, Third Edition, John Wiley and Sons, 1985.
- [26] S. Saito, T. Ohwada, and K. Shudo. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11081.
- [27] *Modern plastic encyclopedia*, Edit. Mc Graw Hill, (1992).
- [28] (a) A. Lapworth *Nature*, 1925. 115, 625. (b) C.D. Nenitzescu, in *Carbonium Ions*, vol 1; G. A. Olah and P. v. R. Schleyer Eds.; Wiley, New York, 1968; (c) C. K. Ingold *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. 1929, 42, 797. (d) C. K. Ingold *Chem Rev.* 1934, 15, 225. (e) C. K. Ingold "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, 1953.
- [29] G. A. Olah, Klumpp D A, "Superelectrophiles and their Chemistry" First Edition John Wiley and Sons, 2007.
- [30] (a) M. Vol' Pin; I. Akhrem; A. Orlinokov *New J. Chem.* 1989, 13, 771, (b) S. Saito; Y. Sato; T. Ohwada; K. Shudo *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2312.
- [31] (a) J. F. Norris *Am. Chem. J.* 1901, 25, 117. (b) F. Kehrman; F. Wentzel *Ber. DTSCH. Chem. Ges.* 1901, 34, 3815.
- [32] (a) N. C. Deno; J. J. JARUZELSKI; A. Schriesheim *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 3044. (b) E. m. Arnett; T. C. Hofelich *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 2889.
- [33] G. A. Olah. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 5943.
- [34] a) G.A. Olah *Angew. Chem.*, 1963, 75, 800. (b) G.A. Olah in *Carbocation Chemistry* G.A. Olah and G.K.S. Praksh, Eds; Wiley, New York, 200; chap 2.
- [35] (a) G.K. S. Prakash; T.N. Rawdah; G.A. Olah *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1983, 22, 390. (c) R. M. Pagni *Tetrahedron* 1984, 49, 4161. (c) Reference 3c, chap 10. (d) V.G. Nenajdenko; N.E. Shevchenko; E.S. Balenkova *Chem. Rev.* 2003, 103, 229.
- [36] A. Olah; Germain; H.C. Lin; d. Forsyth *J. Am. Chem. Soc.* 1975. 97, 2928.
- [37] (a) D. M. Brouwer; a. a. Kiffen *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas* 1973, 92, 689. (b) D. M. Brouwer; a. a. Kiffen *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas* 1973, 92, 809. (c) M. Brouer; A. A. Kiffen *Recl. Trav. CHIM. Pays-Bas* 1973, 92, 906.
- [38] (a) M. Vol'pin; I. Akhrem; A. Orlinokov *New J. Chem.* 1989, 13, 771, (b) S. Saito; Y. Sato; T. Ohwada; K. Shudo *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2312.
- [39] G.A. Olah; Germain; H.C. Lin; d. Forsyth *J. Am. Chem. Soc.* 1975. 97, 2928.

- [40] (a) J. E. Hofmann; A. Schriesheim, A. in *Friedel-Crafts and Related Reaction*; G. A. Olah, Ed.; Wiley: New York, 1964; vol2.; pp 597-640. (b) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th Ed; Wley: New York, 1992; pp 548-549.
- [41] G. A. Olah, Klumpp D A, "Superelectrophiles and their Chemistry" First Edition John Wiley and Sons, 2007. Chap 2.
- [42] Zolotukhin M G, Abstracts of the 6th European Technical Symposium on Polyimides and Other High Performance Functional Polymers, Montpellier, France, 2002, 49.
- [43] Zolotukhin M G, Abstracts of the 7 th European Technical Symposium on Polyimides and Other High Performance Functional Polymers, Montpellier, France, 2005 35March J, *Advanced Organic Chemistry*, Ed. (4th Ed), (New York: Wiley), 1992, 548.
- [44] Rusanov A L, T A Stadnik, K Müllen, *Usp. Khim.*, 68 (1999), 760; *Russ. Chem. Rev.*, 68 (1999), 685.
- [45] Maier G, *Prog. Polym. Sci.*, 26 (2001), 3.
- [46] Matveev Yu I, A A Askadskii, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 45 (2003), 1707.
- [47] G A, A Germain, H C Lin, D A Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975), 2928.
- [48] Yu Fu, Vandendriessche A., Dehaen W, Smet M, *Macromol., Int. Ed.*, 39 (2006), 5183.
- [49] G. Huerta, L. Fomina, L.Rumsh and Zolotukhin M G., *Polymer., Int. Ed.* 57(2006), 433.
- [50] March J, *Advanced Organic Chemistry*, Ed. (4th Ed), (New York: Wiley), 1992, 548.
- [51] Zolotukhin M G, L Fomina, R Salcedo, L E Sansores, H M Colquhoun, L M Khalilov, *Macromolecules*, 37 (2004), 5140.
- [52] Fritsch D, S Vetter, M Zolotukhin, L Sansores, I Buder, S Nunes, Abstracts of the International Conference on Polycondensation-2006 (Istanbul, Turkey), 2006, 35.
- [53] Vinogradova S V, Ya S Vygodskii, *Usp. Khim.*, 42 (1973), 1225; *Russ. Chem. Rev.*, 42 (1973), 551.
- [54] Korshak V V, S V Vinogradova, Ya S Vygodskii, *J. Macromol. Sci., Part C: Rev. Macromol. Chem.*, 11 (1974), 45.

- [55] Vygodskii Ya S, S V Vinogradova, *Khimiya i Tekhnologiya Vysokomolekul-yarnykh Soedinenii (Itogi Nauki i Tekhniki). The Chemistry and Technology of Polymers (Advances of Science and Engineering Series)*, 7, (Moscow: Izd. VINITI), 1975, 14.
- [56] Peña E. R, S Fomine, M Zolotukhin, *Polymer* 46 (2005) 7494.
- [57] Segawa Y, Sinananwanich W, and Ueda M., *Macromolecules* ,41,(2008), 8309.
- [58] Zolotukhin M G, S. Fomine, L M Lazo, R Salcedo, L E Sansores, G G Cedillo, H M Colquhoun, G J M Fernandez, A F Khalizov, *Macromolecules*, 38 (2005), 6005.
- [59] Yamazaki T, S Saito, T Ohwada, K Shudo, *Tetrahedron Lett.*, 36 (1995), 5749.
- [60] Suzuki T, T Ohwada, K Shudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997), 6774.
- [61] Victor M., M G Zolotukhin, M. T. Guzman, S.L. Morales, S. Fomine., *Macromolecules* 41, (2008), 8504.
- [62] A.R. Cruz, M. G. Zolotukhin, S.L. Morales, J. Cadenas, G. Cedillo, S. Fomine, M. Salmon, M. P. Carreon. *Chem Commun.*, 29, (2009), 4408
- [63] Nam-Ho, Chu-Chen, Ch. Liang , Ueda M., and W. Chang., *Macromolecules* 42, (2009), 4456.
- [64] Jaguar 6.0, Schrodinger, LLC, Portland, Oregon 2005.
- [65] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sonns, 1999.
- [66] G. A. A. Saracino, R. Improta, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* 2003, 373, 411.
- [67] Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 6158.
- [68] D. J. Tannor, B. Marten, R. Murphy, R. A. Friesner, D. Sitkoff, A. Nicholls, M. Ringnalda, W. A. Goddard, B. HonigIII, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 11875.
- [69] B. Marten, K. Kim, C. Cortis, R. A. Friesner, R. B. Murphy, M. N. Ringnalda, D. Sitkoff, B. Honig, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 11775.
- [70] M. D. Liptak, G. C. Shields, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7314.
- [71] Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 2004, 10, 6908.

- [72] G. A. Olah, J. Bausch, G. Rad, H. George, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8060.
- [73] W. Reed, D. W. Secret, R. C. Thompson, P. A. Yeats, *Can. J. Chem.* 1969, 47, 4275.
- [74] D. Romero, S. Fomine, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, M. Gutierrez, *Macromol. Theory Simul.* (2009), 18, 138.
- [75] D. Romero, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, *J. Phys. Org. Chem.* (2010), 23, 1.
- [76] D. Romero, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, *J. Phys. Org. Chem.* (2010), 23, 1.
- [77] H. S. Gutowsky, C.H. Holm, *J. Chem. Phys.* 1956, 25, 1228; [20b] A. Berger, A. Loewenstein, S. Meiboon, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 62; [20c] W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 1363.
- [78] T. W. G. Solomons, *Fundamentals of Organic Chemistry*, 5th Ed. John Wiley-Sons, New York 1997.
- [79] A. M. Diaz, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, O. Manero, G. Cedillo, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 183.
- [80] Wade, L. G. *Organic Chemistry*, 5th Ed, Pearson, 1997.
- [81] Leach A. R., *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Addison Wesley, Edimburgo, Inglaterra, 1996.
- [82] Christopher J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models*, Second Edition. USA, 2004
- [83] Foresman J. B. y A. Frish, *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., 1993.
- [84] Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [85] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 6158.
- [86] T. H. Dunning, Jr., K. A. Peterson, D. E. Woon, *Encycl. Comput. Chem*, 1998
- [87] G. Cuevas, F. Cortes, *Introducción a la química Computacional*, primera edición, México 2003.

- [88] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 2004, 10, 6908.
- [89] Titan, tutorial y guía de usuario, Wavefunction Inc. Portland, USA, 1999.
- [90] Hehre W.L., Yu J., Klunzinger P.E., Lou L., *A Brief Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunction Inc. Irving, USA, 1998.
- [91] F. Jensen *J. Comp. Chem.* 15, 1199 (1994)
- [92] Irán N. Levine, *Química Cuántica*, 5<sup>a</sup>, edición, USA, 2001
- [93] Attila Szabo, Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. USA, 1996.
- [94] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition*, USA, 2001.
- [95] 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.
- [96] D.P. Chong, *Recent Advances in Density Functional Methods. Part I*, World Science Publishing Co. 1995.
- [97] 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.
- [98] R. Fournier and I. Ppapai, *Infrared Spectra and Binding energies of transition Metal Monoligand complex*, in *Recent Advances in Density Functional Methods. Part I*, D.P. Chong (ed), World Scientific Publishing Co., 1995.
- [99] 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. Calai, 1994.
- [100] A. Hinchliffe, *Modelling Molecular Structure*, John Wiley-Sons, England, 1996.
- [101] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Química Organica*, 3a ed., McGraw Hill, 1989.
- [102] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sonns, 1999.

- [103] R. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Univerisity Press, 1989.

# Apéndice A

## A.1. SIMULACIÓN MOLECULAR

### A.1.1. Métodos computacionales

La química teórica es el sub-campo de la química donde los métodos matemáticos son combinados con las leyes fundamentales de la física para estudiar los procesos químicos. Existen dos tipos de tratamiento mecánico cuántico que son necesarios en la química:

**Primero**, un tratamiento lo bastante exacto que provea de soluciones definitivas a problemas químicos, en particular la predicción de reacciones y mecanismo de reacción, sin referencia al experimento en cuestión. Hasta ahora, tratamientos de este grado de exactitud están restringidos a unos cuantos átomos y moléculas.

**Segundo**, un tratamiento de métodos de aproximación, pero tiene la ventaja que se pueden utilizar en sistemas grandes, que los químicos lo pueden usar como una ayuda en su investigación, tal como se usa en la espectroscopia. En este punto, se encuentra la química computacional que utiliza herramientas computacionales para describir y predecir estructuras y estabilidad de sistemas moleculares, que contribuyen al conocimiento de las reacciones y procesos químicos.

El comportamiento químico está determinado principalmente por la estructura y energía de las moléculas. En principio estas características podrían ser definidas si se resuelven las ecuaciones pertinentes de mecánica cuántica, permitiendo así, que los problemas químicos sean resultados a priori, sin referencia alguna al experimento. Esto solo puede ser llevado a cabo en algunos casos simples y aunque usualmente las ecuaciones no pueden ser útiles complementos y auxiliares en experimentos y estudios de estructura molecular, así como de mecanismos de reacción<sup>[79]</sup>.

El Dr. *Christopher Cramer*, mencionaba en su libro de química computacional, que cualquier propiedad que se pudiera medir se podría predecir <sup>[80]</sup>.

Para una molécula con una serie de núcleos y electrones conocidos, la química computacional puede tratar de calcular los siguientes parámetros <sup>[80]</sup>.

### 1. Estructura

### 2. Energías de superficie de potencial

### 3. Propiedades químicas (existen 3 clases)

- Molécula única: NMR, EPR, Constantes de acoplamiento hiperfinas, IR, UV, AE, PI.
- Propiedades termodinámicas de una reacción: constantes de equilibrio, constantes de velocidad, reacciones termoquímicas, calor de deformación, calor de combustión, efectos isotópicos cinéticos, acidez y basicidad ( $Pk_a$ ), efectos de solvatación, fases de transición.
- Las que no corresponden a los observables físicos: orden de enlace, reacción concertada, reacción isoelectrónico, comportamiento estérico y global, carga parcial atómica, reactividad molecular.

## A.1.2. Modelos químicos

Un modelo químico es la representación de un espacio muy específico, representa una aproximación a la ecuación de Schrödinger y está caracterizado por la combinación de un conjunto de bases y un procedimiento teórico (método).

Un conjunto de bases es una representación matemática de los orbitales moleculares dentro de una molécula. Esto es interpretado como la restricción de cada electrón a una región particular del espacio, lo que significa que bases más grandes imponen menores limitaciones y dan una aproximación más exacta de los orbitales<sup>[81]</sup>. Los diferentes procesamientos corresponden a diferentes métodos de aproximación. Los modelos se designan usando la siguiente convección:

**Energía-método/energía-base // geometría-método/geometría-base**

Donde, el modelo de la izquierda de la doble diagonal calcula la energía y el de la derecha optimiza la geometría de la molécula. Por ejemplo, la simbología

PBE0/6-31+G\*\*//PBE0/aug-cc-pvtz significa que la energía fue calculada utilizando el funcional PBE0 en el método de funcionales de la densidad (DFT) y una base 6-31+G\*\* Sobre una estructura cuya geometría fue previamente optimizada con el funcional PBE0 en la teoría DFT, usando la base aug-cc-pvtz.

### A.1.3. Conjunto Base

Las bases utilizadas son: 6-31+G\*\*<sup>[82]</sup> 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 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 hidrogeno y el segundo\*\* indica que se ha añadido un conjunto de funciones de polarización d primitivas para los átomos de hidrogeno. La base aug-cc-pvtz, es una base Dunning<sup>[84]</sup>. Estas bases tienen como característica el hecho de que las funciones fueron optimizadas para obtener un buen rendimiento con 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 para 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; 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 de electrónicos no compartidos, estados excitados, moléculas con elevada carga negativa, sistemas con potenciales de ionización bajos etcétera<sup>[85]</sup>  $\zeta c$  denota correlation consistent basis y PVTZ indica (polarized triple seta valence) triple zeta de valencia polarizada, 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 decremento 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.

El funcional híbrido PBE0, corresponde a 25 % de intercambio HF exacto, 75 % de intercambio local y no local del funcional PBE. Este funcional de correlación fue diseñado por Perdew-Wang GGA-II en 1991. No obstante el funcional

más común es B3LYP y el que más se ha usado, sin embargo el PBE0, pertenece a la última generación, este funcional híbrido proporciona buenos resultados en las geometrías de equilibrio, frecuencias y momentos dipolares<sup>[86]</sup>.

#### A.1.4. Superficie de energía potencial

Cuando un sistema molecular sufre cambios estructurales se producen diferencias en su energía y estos se describen por medio de su superficie de energía potencial.

La superficie de energía potencial es un gráfico de la coordenada de reacción contra la energía, o simplemente una especificación de la energía potencial en función de la estructura molecular. A continuación se ejemplifica un gráfico tradicional.

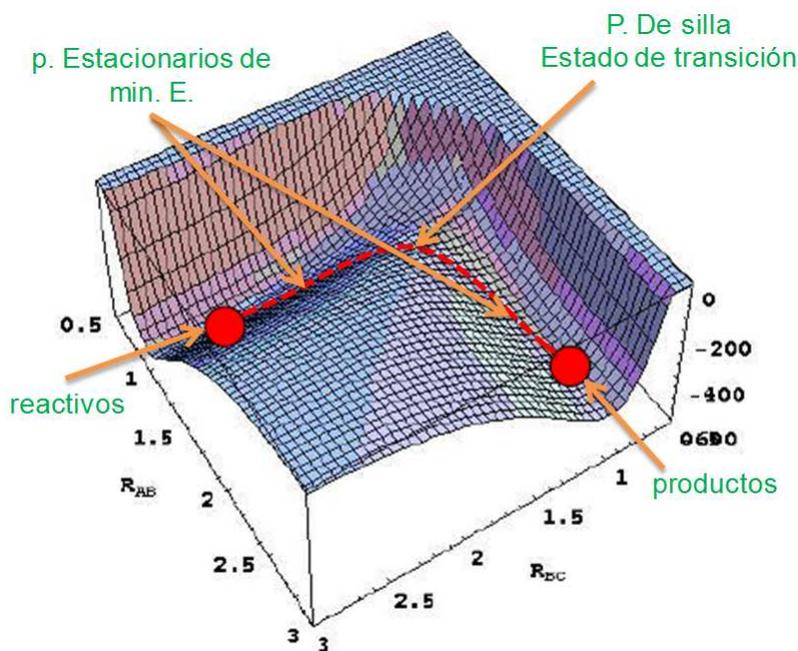


Figura A.1: Superficie de energía potencial (SEP)

Muchas de las propiedades de interés en un estudio de simulación molecular como lo son: geometrías, conformaciones de los estados de transición y de equilibrio, calores de reacción y energías de activación, entre otras, se obtienen directamente de la construcción de una superficie de energía potencial. Los puntos de más alta y más baja energía son puntos estacionarios en la superficie de

energía potencial. Los puntos de energía mínima se conocen como mínimos locales y corresponden a moléculas estables; tal como, reactivos, productos e intermediarios. Específicamente a diferentes conformaciones o estructuras moleculares. El mínimo local de más baja energía se denomina mínimo global. Las posiciones de los diferentes mínimos locales a lo largo de la coordenada de reacción corresponden a geometrías en equilibrio y sus energías están directamente relacionadas con su estabilidad.

Los puntos de energía máxima se denominan máximos locales y corresponden a estados de transición y su posición en la coordenada de reacción se relaciona con la geometría del estado de transición. Finalmente la curvatura de la superficie en la vecindad de un mínimo local se relaciona con la energía vibracional de la molécula (espectros de infrarrojo)<sup>[87]</sup>.

Las optimizaciones de geometrías de sistemas moleculares usualmente intentan localizar los mínimos locales en la superficie de energía potencial y predecir sus estructuras en equilibrio. Las optimizaciones también pueden localizar estructuras de transición. Para localizar el mínimo local, se calcula la primera derivada de la energía, como un gradiente. El gradiente es la sumatoria de las fuerzas, que en este punto son cero, un punto en la superficie de energía potencial donde las fuerzas son cero es llamado un punto estacionario. Todas las optimizaciones exitosas localizan un punto estacionario aunque no siempre el que fue deseado o buscado.<sup>[88]</sup>

### A.1.5. Propiedades moleculares

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, y no de un estado de transición y para ello es necesario hacer un cálculo de frecuencias de vibración, 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 (quadratic synchronous transfer, por sus siglas en inglés)<sup>[89]</sup>. 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. A continuación se explicara brevemente en qué consisten todos estos cálculos.

### A.1.6. Optimización de geometría

La optimización de las geometrías se obtuvieron utilizando la teoría de funcionales de la densidad **DFT** utilizando el funcional híbrido **PBE0**. La optimización de geometría y la corrección de la energía libre de Gibbs  $\Delta G_g$  se calculó por la diferencia entre la energía total y la energía de Gibbs en fase gas al nivel de teoría PBE0/6-31+G\*\*, usando PBE0/6-31+G\*\*, en la optimización de geometría.

### A.1.7. Determinación de estados de transición

Se calcularon con precisión las constantes de fuerza (elementos de matriz hessian) en los puntos de la geometría inicial en lugar de usar el procedimiento de estimarlos por defecto (como se hace en la minimización de energía). También se calcularon las frecuencias vibracionales y una vez que se encuentra una frecuencia imaginaria se demuestra que esa estructura es un estado de transición. Para determinar si el estado de transición es el único en la superficie de energía potencial se visualiza esta vibración de modo imaginario y se comprueba que esta se genere a partir de los enlaces involucrados en la transformación.

Pueden existir varios posibles puntos máximos en el perfil energético, pero es importante comprobar que tal estructura presenta un camino viable entre ambos intermediarios estables. Esto se realiza al simular las vibraciones obtenidas a partir del hessiano de compuesto y comprobar que tal vibración imaginaria corresponde a la formación y ruptura de los enlaces responsables de la transformación química. Aunque es difícil atestiguar que la información estructural es precisa, este no es el principal objetivo de la búsqueda teórica de un estado de transición, si no su importancia reside en el cálculo de energías de activación para cierto proceso químico y en la racionalización general de la forma en la que diferentes sustituyentes pueden influir dicha transformación.

El método que se utilizó para calcular los estados de transición fue: transito cuadrático sincrónico **QST**<sup>[62]</sup> 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 de 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 solo del cálculo de la energía y se puede usar aun cuando no se disponga del

gradiente.<sup>[89]</sup>.

### A.1.8. Cálculo termoquímico

El cálculo de frecuencias<sup>[90]</sup> 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 rotacionales, vibracionales y electrónico son independientes. Estos modelos se utilizan para calcular las contribuciones a la energía vibracional y trasnacional y con ellas construir las funciones de partición rotacional y trasnacional. Además, se debe incluir una corrección a la energía electrónica que toma en cuenta los efectos de las vibraciones de la molécula que persisten aun a 0 K. estas vibraciones se deben a que la energía en el modelo del oscilador armónico es  $h\nu(n+1/2)$ , cuando  $n=0$ , la ecuación describe la energía del estado fundamental y esta es  $1/2h\nu$ , 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.

### A.1.9. Modelado de la interacción entre la molécula y el disolvente

Los cálculos de mecánica molecular y de orbitales moleculares tratan a las moléculas solas en un vacío, ello significa que no hay moléculas vecinas ni disolvente, estos cálculos se conocen como “en fase gas”.

Mientras que las predicciones en la fase gas son apropiadas para determinados propósitos, resultan inadecuadas para describir las características de las moléculas en solución; por ejemplo, los efectos electrostáticos son frecuentemente más importantes para especies en un disolvente con una alta constante dieléctrica que en la fase gas, donde no hay interacción con moléculas de disolvente.

Hay una serie de modelos para estudiar en solución (no acuosos) citados como **Métodos de campo de reacción auto-consistente** o **SCRf** por su nombre en inglés “Self Consistent Reaction Field”. Estos métodos consideran al disolvente como un medio continuo y uniforme con una constante dieléctrica constante,  $\epsilon$ , conocido como; **Campo de reacción**. En este campo, el soluto se coloca dentro de una cavidad en una esfera de disolvente. Cada método SCRf difiere en la forma en que definen la cavidad y el campo de reacción. La elección del método de solvatación en este trabajo fue con el método de **Poisson-Boltzman**<sup>[62]</sup> El

método de Poisson-Boltzmann es un modelo en el que la cavidad se modela a partir de la densidad electrónica calculada con el método auto-consistente (SCRF). 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  $\psi$  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 recalcular la función de onda  $\psi$  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.

# Apéndice B

## B.1. FUNDAMENTO TEÓRICO

Existen varias maneras de buscar soluciones aproximadas a la ecuación de **Shrödinger**. Una de ellas es la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en ingles), herramienta que se uso en los cálculos energéticos y de estructura electrónica involucrados en este proyecto.

### B.1.1. Teoría de estructura electrónica<sup>[85,91,90]</sup>

Se enfoca en la predicción de las propiedades de los sistemas ATOMICOS y MOLECULARES, está basada en las leyes de la mecánica cuántica. Esta teoría da 5 postulados en donde nos dicen lo que se necesita para poder describir un sistema multielectrónico. Antes de iniciar con los postulados de esta teoría es importante mencionar los siguientes conceptos.

**Variable Dinámica:** propiedad de interés del sistema: (mecánica, óptica, eléctrica, fotoeléctrica, conductora) **Observable:** variable dinámica que puede ser medida

*Postulado 1  $\psi$*

- Afirma que toda información acerca de las propiedades de un sistema está contenida en una función llamada función de onda  $\psi$ , esta función depende de sus coordenadas (x,y,z) de N partículas y del tiempo.
- La cantidad de  $\psi^* \psi dx$  es la probabilidad de encontrar a un electrón en un tiempo dado, para que tengan interpretación física deben ser ? continua su primera y segunda derivada, unievaluada y la  $\psi^2$  debe de ser integrable, sí cumple estos 3 puntos quiere decir que la función de onda  $\psi$  está normalizada.

*Postulado 2 Operadores*

- Para toda propiedad de un sistema existe un operador (HERMITIANO) que quiere decir lineal. Un operador es una operación matemática que transforma una función en otra.
- Al asegurar que el operador es hermitiano, siempre obtendremos números reales.
- El operador más importante en la química cuántica es el relacionado con la energía total de un sistema. **HAMILTONIANO**  $H = T + V$

*Postulado 3*

Para que una serie de mediciones de la energía se obtenga siempre el mismo valor, el estado del sistema debe estar descrito por una función que sea propia del operador de energía.

$$H\psi_n = E_n\psi_n \text{ Ecuación de Shrödinger independiente del tiempo.}$$

*Postulado 4*

Si el sistema esta descrito por una función que no es propia del operador se obtendría una distribución de resultados.

*Postulado 5*

Haciendo una separación de variables en química cuántica llegamos a:

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \text{ Ecuación de Shrödinger dependiente del tiempo.}$$

Debido a que el objetivo de la química cuántica es describir propiedades moleculares resulta necesario utilizar los postulados anteriores en sistemas con varias partículas (núcleos y electrones), se llega a la construcción del hamiltoniano molecular.

$$\hat{H} = -\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Energía cinética nuclear	Energía cinética electrónica	Repulsión nuclear	Atracción electrón-núcleo	Repulsión electrónica
--------------------------	------------------------------	-------------------	---------------------------	-----------------------

Figura B.1: Hamiltoniano molecular

### B.1.2. Ecuación de Shrödinger

#### Ecuación de Shrödinger

Describe el comportamiento de los electrones y la energía de las partículas sub-atómicas.

$$\mathbf{H}\psi = \mathbf{E}\psi$$

La ecuación de *Shrödinger* independiente del tiempo se puede comparar con las leyes de Newton para objetos microscópicos. Es decir que con esta ecuación se pueden estudiar sistemas formados por partículas subatómicas. Esta ecuación tiene solución exacta para sistemas de 1 electrón, dado que toma en cuenta las fuerzas de atracción del núcleo - electrón. Sin embargo cuando el sistema es de más de 2 electrones llamados sistemas multielectronicos, no toma en cuenta las fuerzas de repulsión de electrón - electrón. Debido a este problema esta ecuación no tiene solución exacta para sistemas multielectronicos. No se puede resolver exactamente debido al principio de incertidumbre de Heizenberg, el cual nos dice que es imposible saber el momento y su posición en un mismo instante de tiempo de una partícula.

### B.1.3. 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 rápido que los núcleos y se pueden considerar que estos últimos se encuentran fijos en el espacio<sup>[16]</sup> de

esta manera, es posible separar el movimiento electrónico del nuclear y así el hamiltoniano se simplifica para obtener el hamiltoniano electrónico.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (\text{B.1})$$

Utilizando el hamiltoniano electrónico simplifica la solución de la ecuación de *Schrödinger* para sistemas polielectrónicos. Para poder trabajar sistemas polielectrónicos usamos aproximaciones matemáticas, para resolver la ecuación de *Schrödinger*, de los cuales existen 2 métodos generales que ayudan a estudiar este tipo de sistemas:

**El método variacional:** la gran mayoría de los programas computacionales están diseñados por el método variacional. Esta teoría es una aproximación a la ecuación de *Schrödinger*. Se utiliza para mejorar la  $\psi$  utilizada. Es una teoría que minimiza la  $\psi$  utilizada a la  $\psi$  real, nos da como resultados  $E_o$  y  $\psi$  de estados excitados. Se ajusta a parámetros a optimizar, este cálculo se va resolviendo por el método de iteración de autoconsistencia (SCF). Es decir es una combinación lineal de varias funciones para minimizar la energía, utilizan funciones para ajustar a la real, no sobreestima la energía real.

**Método de perturbaciones:** También se utiliza para mejorar la  $\psi$ , es un conjunto de aproximaciones de sistemas cuánticos complicados en términos de otros términos más sencillos:  $H^\circ \psi = E^\circ \psi$  Se propone una  $\psi$  y la energía la va subestimando y sobrestimando de forma iterativa hasta llegar a la real.

#### B.1.4. Métodos y aproximaciones

Para evaluar la energía de una molécula se pueden usar diferentes caminos. Cada uno de ellos tiene suposiciones inherentes, limitaciones y diferentes grados de sofisticación. Pero en términos generales, pueden considerarse como metodologías empíricas (mecánica molecular), semiempíricos y ab initio (primeros principios), basados en la mecánica cuántica para estructura electrónica, para el tipo de sistemas poliméricos que se trataron en este proyecto, la relación costo/exactitud en los cálculos se decidió utilizar la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

#### B.1.5. Aspectos generales de la Teoría de Funcionales de la Densidad- DFT [90,92]

El verdadero corazón de DFT es encontrar un mejor funcional de intercambio y correlación -  $E_{XC}$ . Como en la mecánica cuántica es limitada por sus

ecuaciones, nace esta teoría DFT. En donde está basada en la densidad y no en la función de onda  $\psi$ . Lo cual es computacionalmente mucho más eficiente (en teoría contienen la misma información), pero en la teoría de funcionales de la densidad, existe un inconveniente, que no se conoce el funcional exacto de intercambio y correlación  $E_{XC}$ . Debido a este problema se hacen aproximaciones matemáticas con diferentes funcionales para acercarse a la real, que se resuelven iterativamente por el método de SCF, de Hartree-Fock HF. El uso de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Es para la descripción del comportamiento de los electrones en la química y en la física de materia condensada.

**Operador:** operación matemática de función a otra función. **Función:** variable a un número. **Funcional:** número a una variable.

En la teoría de DFT, la energía es un funcional de la densidad, mientras que en la mecánica cuántica, la energía es un funcional de la función de onda  $\psi$ . Para resolver esta función de onda es muy compleja, por ejemplo, para la descripción de una partícula se utilizan 3 funciones de onda  $\psi(x,y,z)$  y sin embargo para la densidad se describe como: una función de 3 variables, independientemente del número de partículas, esta es la razón del porque es tan utilizado la Teoría de Funcionales de la Densidad.

En 1964, Hohenber y Kohn probaron un sistema 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  $\rho_o(x,y,z)$ , por lo que se puede decir que la energía del estado basal  $\mathbf{E}_0$  es un funcional de la densidad electrónica  $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0[\rho_o]$ .

Hohenber y Kohn demostraron que la probabilidad de densidad electrónica determina tanto el potencial externo como el número de electrones y por tanto, la función de onda y la energía molecular. De esta manera se puede decir que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir el sistema (se puede comparar con el postulado 1 de la mecánica cuántica). Sin embargo en este teorema no indica como calcular  $\mathbf{E}_0$  a partir de  $[\rho_o]$ , cuando se conoce el funcional  $\mathbf{E}_0$ . Con la finalidad de resolver este problema, Kohn y Sham propusieron un método práctico para encontrar la densidad  $\rho_o$  y a partir de ella, la energía  $\mathbf{E}_0$  (1965). Este método en principio permite obtener resultados exactos, pero en realidad solo arroja resultados aproximados, ya que opera con funcionales que son desconocidas.

El teorema de Kohn y Sham es el principio variacional aplicado a la teoría de funcionales de la densidad. Este principio establece que una función de onda aproximada tendrá una energía mayor que la energía del estado basal, y solo la función de onda exacta producirá la energía del estado basal.

En el contexto de la teoría de 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  $\rho'(\mathbf{r})$  determina el potencial  $V'(\mathbf{r})$ , hamiltoniano  $H'$  y función de onda  $\psi'$ , que puede ser tomada como función de prueba y sujeta al potencial externo  $V'(\mathbf{r})$ .

Kohn y Sham desarrollaron un procedimiento para encontrar  $[\rho_0]$  y  $\mathbf{E}_0$ , a partir de una densidad de prueba, debido a que el funcional de intercambio y correlación  $E_{XC}[\rho]$  no se conoce, se han desarrollado varios métodos para encontrar aproximaciones a este funcional y de esta manera poder resolver sus ecuaciones.

Aproximación Local de la Densidad (LDA), Aproximación Local de la Densidad de Espín (LSDA) y Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA). Las aproximaciones LDA y LSDA, están basadas en el modelo del gas uniforme de electrones, que es apropiado para sistemas donde  $\rho$  varía lentamente con la posición. La aproximación GGA, mejoran al corregir el funcional de intercambio y correlación, ver la ecuación siguiente:

Algunos de los funcionales de intercambio corregidos por los Gradientes son: PW86, B88, PW91, algunos funcionales de correlación son: LYP, P86, PW91, B96. Un funcional de intercambio puede ser combinado con un funcional de correlación. Por ejemplo: BLYP/6-31G\*(d), donde los orbitales Kohn-Sham se expanden con un conjunto bases 6-31G\*(d). Finalmente los funcionales Híbridos, en donde se mezclan funcionales que dependen de la densidad con una expresión Hartree-Fock, como por ejemplo: B3LYP, B3PW91, PBE0.

### B.1.6. Ventajas de DFT

Las principales ventajas de los métodos modernos de funcionales de la densidad con respecto a otros 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 <sup>[93]</sup>.
- Las energías moleculares de enlace en el LDA se sobreestiman en un 20-30

- Se obtienen resultados confiables para sistemas que contienen metales de transición<sup>[93]</sup> estos 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<sup>[93]</sup> 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 compatibles o más precisos que los de predicciones MP2 para todas las distancias de enlace que se han calculado que no incluyan al flúor<sup>[95]</sup>
- Las frecuencias de vibración de un cálculo LDA simple, son razonablemente precisas (típicamente 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 precisión<sup>[94]</sup> y la falta de un procedimiento sistemático para mejorar EIC es uno de los principales inconvenientes de esta teoría.<sup>[91]</sup>
- Para cúmulos, la mayor deficiencia es el error en la aproximación LSD para proporcionar un límite adecuado para átomos separados.<sup>[98]</sup>
- LSD falla al cancelar efectos de auto interacción. Una consecuencia de esto es que LSD no puede generar iones negativos estables.<sup>[98]</sup>
- Por último, cabe mencionar el hecho de que hace unos varios años, un distinguido químico teórico, Robert Parr, ha desarrollado las potencialidades de DFT en la química, no solo como herramienta de computo sino también en la elucidación y racionalización de conceptos químicos<sup>[94]</sup> 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.



# Apéndice C

## C.1. ASPECTOS QUÍMICOS

### C.1.1. Función de acidez de Hammet



Muchos compuestos orgánicos requieren disolventes orgánicos fuertemente ácidos o básicos que están fuera de la escala 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. 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 donadora de protones del medio. La función de acidez mejor conocida es la de Hammett <sup>[99]</sup> 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  $H_o$ , 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:

En disoluciones diluidas  $H_o$  es igual al pH de la disolución.

$$H_o = Pk(BH^+) - \frac{\text{Log}[BH^+]}{[B]} \quad (C.2)$$

En la tabla siguiente se da una relación de ácido sulfúrico. Observase que la acidez efectiva del ácido sulfúrico aumenta en  $10^{1.59}$  o 39 veces al pasar del ácido sulfúrico 30 % al del 50 % y por un factor de  $10^{3.11}$  o 1288 veces al pasar del ácido sulfúrico 70 % al del 90 %.

$\%H_2SO_4$	$H_o$
<b>5</b>	-0.02
<b>5b</b>	-0.43
<b>5c</b>	-1.82
<b>6a</b>	-3.41
<b>6b</b>	-5.92
<b>6c</b>	-9.03
<b>8c</b>	-9.73
<b>15a</b>	-10.27
<b>15b</b>	-10.57
<b>15c</b>	-11.94

Tabla C.1:  $H_o$ , para mezclas de ácido sulfúrico en agua

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 Bonsted) o  $AlCl_3$  (ácido de Lewis). La escala logarítmica de Hammett ( $H_o$ ) se extiende 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 aumentar la habilidad como donador de protones del medio.<sup>[1]</sup>

### C.1.2. Potencial de Ionización

El teorema Koopmans establece que la energía del nivel más alto ocupado es igual al negativo de la energía necesaria para arrancar un electrón del sistema<sup>[100]</sup> Es decir:

$$PI = -E_{HOMO} \quad (C.3)$$

### C.1.3. 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.

### C.1.4. 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 proceso lento y las moléculas cambian su configuración.

### C.1.5. Afinidad electrónica

Solo puede ser adiabática, porque la captación de un electrón necesariamente es un proceso lento que se 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.

$$AE = -E_{LUMO} \quad (C.4)$$

### C.1.6. Potencial químico

Indica la dirección y cantidad de transferencia de carga durante una interacción química<sup>[63,85]</sup> 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 como: <sup>[101]</sup>

$$\mu \approx -\frac{(PI + AE)}{2} \quad (C.5)$$

### C.1.7. Dureza química

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

$$\eta = PI - AE \quad (C.6)$$