



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL MECANISMO DE DESCOMPOSICIÓN
TÉRMICA DE 1,1-ALCANODIOL-1,1-ÉSTER DICARBOXÍLICO EN FASE
GASEOSA EMPLEANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

NILSON JOSÉ GUZMÁN RENGEL

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

Cumaná, 2022



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL MECANISMO DE DESCOMPOSICIÓN
TÉRMICA DE 1,1-ALCANODIOL-1,1-ÉSTER DICARBOXÍLICO EN FASE
GASEOSA EMPLEANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD
(Modalidad: Tesis de Grado)

NILSON JOSÉ GUZMÁN RENGEL

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

Cumaná, 2022

ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL MECANISMO DE DESCOMPOSICIÓN
TÉRMICA DE 1,1-ALCANODIOL-1,1-ÉSTER DICARBOXÍLICO EN FASE
GASEOSA EMPLEANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

APROBADO POR:

Prof. Jesús Lezama *D.Sc.*
Asesor

Prof. Jesús Núñez *M.Sc.*
Jurado

Profa. Yvanovis Dasilva *D.Sc.*
Jurado

DEDICATORIA

A:

Dios eterno y sempiterno que por medio de su gracia me ha otorgado el conocimiento necesario para concluir este trabajo como una parte de mi vida. Colocando a las personas idóneas para impulsarme y enseñarme que la sabiduría es la clave del éxito. Tuya sea la Gloria SEÑOR.

Mis padres Leída de Guzmán y Pablo Guzmán quienes habiendo entendido que toda lucha tiene su recompensa me inspiraron a lograr esta meta con sus valiosos consejos y exhortos.

Mi Esposa y a mi hijo Santiago que con solo una sonrisa han sido de gran inspiración y motivación en todas las áreas de mi vida, gracias por ser parte de mí, los amo mucho.

Mi hermano Pablo y su esposa Nairus quienes me han mostrado que no hay límites para aquel que se esfuerza apasionadamente por el conocimiento.

Mis hermanos, Inelys, Leidys, Paúl, gracias por enseñarme por medio de sus actitudes que la unidad familiar es lo más importante en una sociedad.

Mis compañeros de laboratorio EC-408 (Modelado y simulación de reacciones orgánicas) Leonel, María, Dirka, Enmanuel y Diego.

A los hermanos en la fe de la iglesia Arca de Noé, en especial a José Guerra, José Valentín Rodríguez y Teodora Márquez, gracias por sus buenos consejos para alanzar esta meta.

AGRADECIMIENTOS

A:

Dr. Jesús Lezama, quien con su paciencia me soporto durante mucho tiempo, habiendo sido además de tutor académico, un amigo, un padre, una gran persona de admirar, gracias a sus consejos, sus enseñanzas, mi vida tuvo un giro hacia al aprendizaje, hacia la excelencia. No hay palabras para describir todo el esfuerzo para impulsarme en este trabajo, gracias.

La Universidad de Oriente por haberme dado la oportunidad de desarrollarme como un profesional dentro sus áreas, y todos los profesores que fueron parte de este proceso.

Departamento de Química, específicamente al Laboratorio de Simulaciones de Reacciones Orgánicas EC-408, que me abrió sus puertas para culminar esta área profesional de mi vida.

ÍNDICE

	Pág.
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS	IV
ÍNDICE	V
LISTA DE TABLAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VIII
RESUMEN	XII
INTRODUCCIÓN	1
FISICOQUÍMICA ORGÁNICA	1
CINÉTICA QUÍMICA	2
ECUACIÓN DE ARRHENIUS	3
SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL	4
TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN	6
DISTRIBUCIÓN DE BOLTZMANN	7
POSTULADO DE HAMMOND	9
MECÁNICA CUÁNTICA	11
QUÍMICA COMPUTACIONAL	12
Mecánica molecular	13
Mecánica cuántica	14
Teoría del funcional de la densidad	15
MECANISMOS DE REACCIÓN	23
METODOLOGÍA	28
MÉTODOS COMPUTACIONALES Y MODELAJE MOLECULAR	28
ANÁLISIS DE ORDEN DE ENLACE	29
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS	31
COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN	44
PARÁMETROS ESTRUCTURALES	50
ANÁLISIS DE CARGAS NBO	60
CONCLUSIONES	72
BIBLIOGRAFÍA	73
METADATOS	76

LISTA DE TABLAS

		Pág.
1.	Parámetros cinéticos experimentales para la descomposición térmica de 1,1-alcanodiol-1,1-éster dicarboxílico a 523,15 K.....	23
2.	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica de diacetato de metileno a través de los mecanismo I y II, a 523,15 K y 0,33 atm.....	31
3.	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio a través del mecanismo II a 523,15 K y 0,33 atm.....	34
4.	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para el segundo paso de la reacción, la descomposición térmica de anhídrido acético, propanoico y 2-metilpropanoico a 523,15 K y 0,33 atm.....	41
5.	Parámetros estructurales de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición térmica de la serie de ésteres a través del mecanismos II con la formación de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/ 6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.	54
6.	Parámetros estructurales de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición térmica los productos anhídridos a través de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.....	57
7.	Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio, a través del mecanismo II, con la formación de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/ 6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.....	59
8.	Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para los átomos enlazados a C1 en la descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio, a través del mecanismo II, con la formación de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.....	62
9.	Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición térmica de la serie de anhídridos, a través de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.....	65
10.	Ordenes de enlace de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P)	66

- para la descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/ 6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.....
11. Órdenes de enlace de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición térmica de la serie de anhídridos a través de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.....

68

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
1. Perfil de avance de una reacción química bimolecular.....	3
2. Definición de la coordenada geométricas para la reacción $AB + C \rightarrow A + BC...$	5
3. Representación de una Superficie de Energía Potencial (SEP).....	5
4. Diagrama de la distribución de Boltzmann de la energía cinética de las moléculas en función de la temperatura, con $T1 < T2$	8
5. Diagrama de energía de potencial que ilustra el postulado de Hammond: (a) la estructura de transición temprana se asemeja al reactivo (R), (b) la estructura de transición del punto medio no se parece ni al reactivo ni al producto (P) y, (c) la estructura de transición tardía se parece al intermediario (I) o al producto (P).....	9
6. Representación gráfica de una molécula a nivel de la mecánica molecular.....	13
7. Esquema de reacción para la descomposición térmica de 1,1-alcanodiol-1,1-diésteres sustituidos.....	23
8. Mecanismo de reacción propuesto para la descomposición térmica de 1,1-alcanodiol-1,1-éster dicarboxílico disustituido.....	26
9. Mecanismos de reacción propuestos para la descomposición térmica de diacetato de metileno en fase gaseosa.....	30
10. Esquema general de reacción para la descomposición térmica del producto anhídrido a 523,15 K.....	41
11. Diagrama de perfil de energía para la descomposición térmica de la serie de ésteres y sus correspondientes productos anhídridos, al nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.....	42
12. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de metileno a través del mecanismo II.....	43
13. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dipropionato de metileno a través del mecanismo II.....	44
14. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción	44

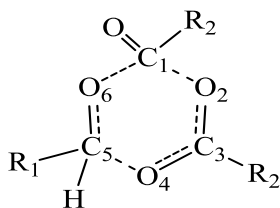
(IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dibutirato de metileno a través del mecanismo II.....	
15. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de etilideno a través del mecanismo II.....	45
16. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dipropionato de etilideno a través del mecanismo II.....	45
17. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dibutirato de etilideno a través del mecanismo II.....	46
18. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de butilideno a través del mecanismo II.....	46
19. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de heptilideno a través del mecanismo II.....	47
20. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido acético, a través de un ET cíclico de 6 miembros.....	47
21. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido propanoico, a través de un ET cíclico de 6 miembros.....	48
22. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido 2-metil-propanoico, a través de un ET cíclico de 6 miembros.....	48
23. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de metileno a través del mecanismo I, con la formación del ET cíclico de 4 miembros.....	49
24. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de metileno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.....	50
25. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dipropionato de metileno a través del	50

mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.....	
26. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dibutirato de metileno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.....	50
27. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de etilideno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.....	51
28. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dipropionato de etilideno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.....	51
29. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dibutirato de etilideno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.....	51
30. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de butilideno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.....	52
31. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de heptilideno a través del mecanismo II con la formación del ET cíclico de 6 miembros.....	52
32. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido acético a través de un ET cíclico de 6 miembros.....	52
33. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido propanoico a través de un ET cíclico de 6 miembros.....	53
34. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido 2-metil-propanoico a través de un ET cíclico de 6 miembros.....	53
35. Numeración designada para la descomposición térmica de la serie de ésteres sustituidos en estudio.....	53
36. Numeración designada para la descomposición térmica de la serie de anhídridos sustituidos en estudios.....	54
37. Variación de las cargas NBO (Δq) de los átomos que conforman el ET de 6 miembros, O*, R1 y R2, con respecto a los reactivos: a) diacetato de metileno, b) dipropionato de metileno, c) dibutirato de metileno, d) diacetato de etilideno, e) dipropionato de etilideno, f) dibutirato de etilideno, g)	63

diacetato de butilideno y, h) diaceto
heptilideno.....

RESUMEN

El mecanismo de reacción de la descomposición térmica de una serie de 1,1-alcanodiol-1,1-ésteres dicarboxílicos ($R_1CH(COOR_2)_2$) en fase gaseosa a 523,15 K y 0,33 atm, fue estudiado a través de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), empleando los funcionales de intercambio y correlación B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP, mPW1PW91, PBEPBE, PBE1PBE, HSEH1PBE, HCTH, m06, TPSSTPSS y wB97XD, combinados con las funciones de base 6-31G(d,p) y 6-31G++(d,p). Los resultados obtenidos al nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31G(d,p) se ajustan cercanamente a los valores experimentales reportados para toda la serie de ésteres disustituídos en estudio, a excepción del mecanismo de descomposición térmica del diacetato de metileno que mostró mayor concordancia con nivel de teoría m06/6-31G(d,p) y el dipropionato y dibutirato de metileno con el nivel teoría B3PW91/6-31G++(d,p). Las estructuras de estados de transición fueron confirmadas por cálculos frecuenciales y de coordenada intrínseca de reacción (IRC, por sus siglas en inglés), lo cual sugiere que el mecanismo de descomposición térmica para toda la serie en estudio procede a través de un estado de transición cíclico de 6 miembros.



Estructura de estados de transición (ET) cíclica de 6 miembros

Los análisis de cargas NBO indican que el paso determinante para este tipo de reacciones de descomposición térmica es la formación del enlace C1-O2, este análisis muestra además que la sumatoria de los efectos electrónicos asociados a los átomos alrededor del C1 dan una explicación razonable en la similitud de la E_a en toda la serie. Por otro lado, los valores de sincronidad obtenidos sugieren que las reacciones estudiadas son procesos concertados y poco asincrónicos. Finalmente, los parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición del producto anhídrido formado, indican que este no se descompone en una reacción consecutiva, posterior a la descomposición inicial del éster, sin embargo, esta serie de anhídridos pueden descomponerse siendo ellos el sustrato de partida.

INTRODUCCIÓN

FISICOQUÍMICA ORGÁNICA

El estudio de las interrelaciones entre la estructura y reactividad de las moléculas orgánicas definido como fisicoquímica orgánica, tuvo su origen en el siglo XX, cuando Louis Plack Hammet en su libro utilizó el título de fisicoquímica orgánica, dando una definición razonable del dominio de esta disciplina, que se encarga de las investigaciones de la química orgánica por métodos cuantitativos y matemáticos (1,2).

Las principales direcciones del campo, se dieron como: mecanismos de reacciones, los efectos de la estructura y el medio ambiente sobre la rapidez y los equilibrios de reacción; sin embargo, esta disciplina no fue del todo aceptada hasta que empezó a observarse su gran aplicabilidad en la reactividad de algunos compuestos (1,2).

Por consiguiente, esta rama de la química se ha desarrollado en gran manera ya que ha abarcado nuevas disciplinas, haciendo uso de las técnicas y herramientas como espectroscopia, espectrometría, cristalografía, química computacional y química cuántica, para estudiar tanto la rapidez de las reacciones orgánicas como la relativa estabilidad química de los reactivos iniciales, sus estados de transición y los productos finales. De acuerdo al uso de estas herramientas, la fisicoquímica orgánica ha tenido gran avance adentrándose en disciplinas como: bioquímica, organometálica, polímeros y materiales, química supramolecular, entre otras (2).

Estas últimas disciplinas mencionadas han dado a conocer un terreno fértil para estudiar las interrelaciones de estructura y reactividad, sin embargo, a pesar de que estos nuevos campos se han desarrollado, han continuado apareciendo avances notables en nuestra comprensión de la reactividad química orgánica básica, explotando nuevas herramientas y desarrollando nuevas técnicas experimentales y computacionales (2).

La fisicoquímica orgánica actualmente abarca muchas disciplinas, pero su mayor

contribución ha sido en el área de la cinética química y la termodinámica, por lo que se ha conseguido elucidar con gran precisión una gran diversidad de mecanismos de reacción gracias a sus fundamentos cuánticos, estadísticos, termodinámicos y orgánicos (3).

CINÉTICA QUÍMICA

La cinética química, se ocupa de estudiar la rapidez de las reacciones químicas, de los factores que influyen en estas, con una explicación basada en términos de los mecanismos de reacción de los procesos químicos, introduciendo la variable tiempo para conocer la tasa de cambio de concentración de reactivos o productos con respecto al mismo. Con el conocimiento del efecto de varios factores, como concentración, presión, temperatura, medio, efecto del catalizador, entre otros, sobre la rapidez de reacción, se puede considerar una interpretación en términos del mecanismo de reacción (4).

Mientras que la cinética química estudia la rapidez de las reacciones, la termodinámica, considera únicamente las relaciones de energía entre los reactivos y los productos de una reacción, sin intentar señalar las etapas, ni la rapidez con que se alcanza el equilibrio. La cinética y la termodinámica se complementan al proporcionar información de la rapidez y el mecanismo de transformación de reactivos en productos (5).

A partir de estas dos últimas emerge el concepto de rapidez de reacción, antes mencionado, que se define como el cambio en el avance de la reacción con el tiempo es decir la rapidez con la que aparecen los productos y/o desaparecen los reactivos (6). Este último puede proporcionar mucha información acerca de las etapas mecanísticas a lo largo de la reacción (7).

Al mismo tiempo la cinética y la termodinámica son las teorías más detalladas de la mecánica estadística y la teoría cinética molecular, los cuales proporcionan puntos de vista alternativos para la comprensión de los fenómenos microscópicos, en términos de la estructura y la dinámica atómica molecular (8).

ECUACIÓN DE ARRHENIUS

Cada reacción tiene su propio coeficiente rapidez característico, $k_{(T)}$, su valor depende de las condiciones de la reacción, especialmente de la temperatura. La relación empírica entre la temperatura y el coeficiente rapidez, primeramente, propuesta por Arrhenius a finales de 1800, se conoce como la ecuación de Arrhenius, expresada en la ecuación 1:

$$k_{(T)} = Ae^{-Ea/RT} \quad [\text{Ec. 1}]$$

donde la constante A se denomina factor de frecuencia o factor pre-exponencial de Arrhenius, y Ea es la energía de activación de la reacción. Las unidades del factor preexponencial son idénticas a las del coeficiente rapidez y varían dependiendo del orden de la reacción (9).

La energía de activación Ea tiene su interpretación considerando cómo cambia la energía potencial molecular en el curso de una reacción química que comienza con una colisión entre moléculas de A y moléculas de B, para el caso de reacciones bimoleculares (figura 1).

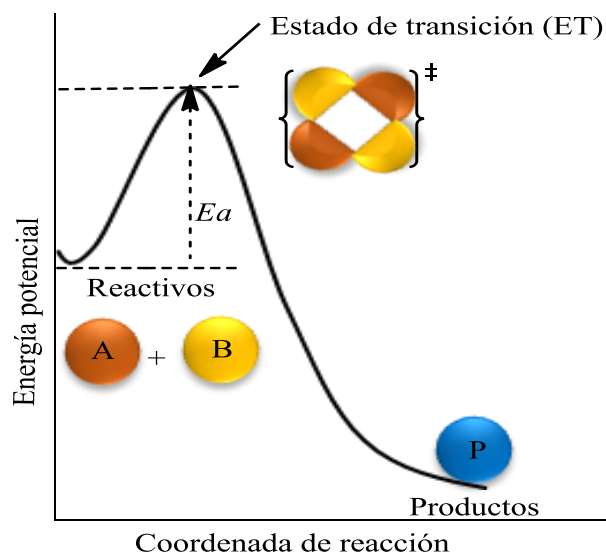


Figura 1. Perfil de avance de una reacción química bimolecular.

A medida que avanza la reacción, A y B entran en contacto, se distorsionan y comienzan a intercambiar o descartar átomos. La coordenada de reacción es la colección de movimientos, tales como cambios en distancias interatómicas y ángulos de enlace, que están directamente involucrados en la formación de productos a partir de reactivos. La energía potencial se eleva a un máximo y el grupo de átomos que corresponde a la región cercana al máximo se denomina estado de transición (ET). Después del máximo, la energía potencial cae a medida que los átomos se reorganizan en el grupo y alcanza un valor característico de los productos (10).

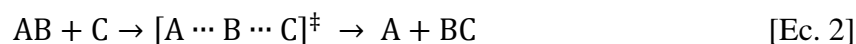
El punto más importante de la reacción es el pico de energía potencial que corresponde a la energía de activación E_a , en este punto dos moléculas de reactivos han alcanzado tal grado de proximidad y distorsión que un pequeño cambio adicional las enviará en la dirección de los productos (10).

El factor preexponencial A es una medida de la rapidez a la que se producen las colisiones independientemente de su energía. Por tanto, el producto de A y el factor exponencial,

$e^{-E_a/RT}$, indica la tasa o frecuencia de colisiones efectivas (10).

SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL

En la discusión de la ecuación de Arrhenius, la energía de la reacción se identificó como un factor importante para determinar la rapidez de una reacción. Esta conexión entre cinética de reacción y energía, es central para el concepto de superficie de energía potencial. Para ilustrar este concepto, consideremos la reacción bimolecular mostrada en la ecuación 2 (9):



Las especies diatómicas AB y BC son estables, mientras que especies como ABC o AC, no es posible que se formen durante el curso de la reacción. Esta reacción se puede interpretar como la interacción de tres átomos y la energía potencial de esta colección de átomos se puede definir con respecto a sus posiciones relativas en el espacio. La relación geométrica entre estas especies se define generalmente mediante dos distancias entre dos de los tres átomos (R_{AB} y R_{BC}), y el ángulo formado entre esas dos distancias, ilustrado en la figura 2 (9).

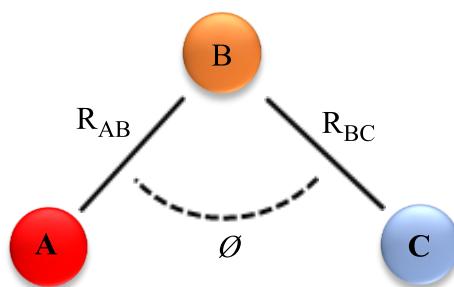


Figura 2. Definición de la coordenada geométrica para la reacción
 $AB + C \rightarrow A + BC$.

La energía potencial del sistema se puede expresar en función de estas coordenadas. La variación de la energía potencial con un cambio de estas coordenadas se puede presentar entonces como un gráfico o superficie denominada superficie de energía potencial (figura 3). Formalmente, para nuestra reacción ejemplo esta superficie sería de cuatro dimensiones (las tres coordenadas geométricas y la energía). La dimensionalidad del problema se puede reducir considerando la energía de la reacción para un valor fijo de una de las coordenadas geométricas. En la reacción al ejemplo, los centros de A, B y C se pueden alinear durante la reacción, de forma que $\theta = 180^\circ$ (9).

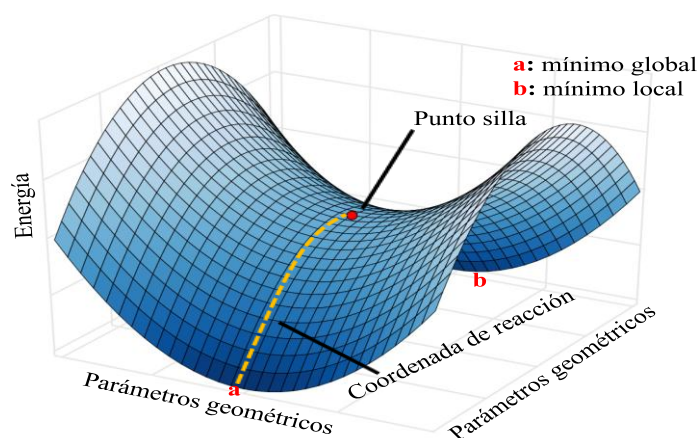


Figura 3. Representación de una Superficie de Energía Potencial (SEP). En la figura 3, el punto intermedio corresponde al máximo de la trayectoria de mínima energía, que conecta al mínimo global (conformación estable de mínima energía) o los reactivos, con el mínimo local (conformación estable) que corresponde a los productos y, constituye lo que los matemáticos denominan punto silla, la configuración en el punto silla de las moléculas que chocan corresponde al estado de transición (ET) (11).

Una propiedad característica de las estructuras de transición es que tienen una sola frecuencia vibratoria imaginaria, correspondiente al cambio estructural en la dirección del proceso de reacción. Debido a que normalmente existen muchas variaciones estructurales posibles, la superficie de energía potencial es una hipersuperficie multidimensional, que puede describirse matemáticamente en términos de todas las dimensiones que se están explorando. Debido a que la coordenada de la reacción corresponde a la trayectoria de menor energía, se puede ubicar matemáticamente minimizando la energía en todas las dimensiones excepto la correspondiente al progreso de la reacción. La ruta de energía mínima calculada se denomina coordenada de reacción intrínseca (IRC, por sus siglas en inglés) (12).

TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

En 1915, Marcellin propuso la teoría del estado de transición (TET, también conocida como teoría de la velocidad de reacción absoluta), y luego desarrollada por Eyring y Polanyi (4).

La naturaleza de los coeficientes de rapidez para los pasos individuales de una reacción química puede discutirse en términos de la teoría del estado de transición, que es un enfoque general para analizar los componentes energéticos y entrópicos de un proceso de reacción. En la teoría del estado de transición, se supone que una reacción implica la formación de una estructura activada que se produce a una rapidez extremadamente alta (12).

Según esta teoría, las moléculas reactivas se transforman primero en un estado de transición formado por asociación o unión suelta de moléculas reactivas o por redistribución de energía (4). Esta teoría supone que los reactivos y el estado de transición están en preequilibrio, como se muestra en la ecuación 3.



También se supone que la coordenada de reacción que describe la descomposición del estado de transición, se puede representar mediante un único grado de libertad del mismo. Por ejemplo, si la formación del producto implica la ruptura de un enlace, entonces el grado de libertad vibracional correspondiente a la tensión del enlace se toma como coordenada de reacción. A su vez, se utiliza la mecánica estadística para calcular la concentración del estado de transición y parámetros termodinámicos: entalpía, entropía y energía libre de activación (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger y ΔG^\ddagger). La magnitud de los parámetros de activación nos da información sobre la forma en que ocurre la transformación al ET (2,9).

DISTRIBUCIÓN DE BOLTZMANN

Tanto la ley de rapidez de Arrhenius como la ecuación de Eyring, indican que los coeficientes de rapidez dependen de la temperatura. Sin embargo, la superficie de energía potencial generalmente se trata como independiente de la misma.

La cinética de reacción depende de los movimientos moleculares y las colisiones, en este sentido, a medida que elevamos la temperatura, las moléculas tendrán un incremento en su energía cinética promedio y, por lo tanto, colisiones efectivas más frecuentes logrando superar la barrera de activación más rápido. En la figura 4, se muestra la distribución de energías cinéticas moleculares a dos temperaturas diferentes, si la energía de activación para una reacción es como se indica en esta figura, la reacción a temperatura más alta avanza más rápido debido al área más grande bajo la curva más allá de la energía de activación (2).

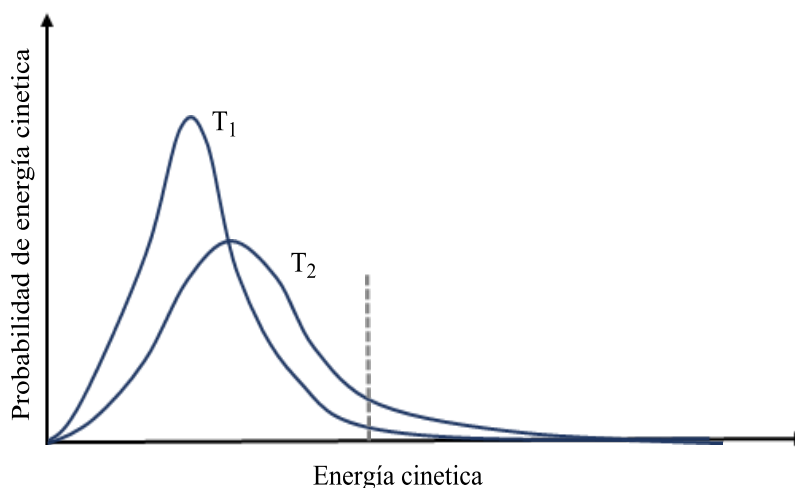


Figura 4. Diagrama de la distribución de Boltzmann de la energía cinética de las moléculas en función de la temperatura, con $T_1 < T_2$.

Boltzmann derivó una expresión matemática que relaciona la población de moléculas a una energía particular con la temperatura. En esta expresión se supone que la energía térmica se distribuye a lo largo de los distintos niveles de energía de una molécula. Esto incluye energías vibratorias, rotacionales, electrónicas y de traslación. Como se expresa en la ecuación 4, la distribución de Boltzmann da la razón de las poblaciones de moléculas, N_i/N_j , en función de su diferencia de energía, $E_i - E_j$, donde R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. Por lo tanto, esta ecuación es conveniente para comparar niveles de energía discretos, como los estados fundamentales y excitados rotacional, vibracional o electrónicos.

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{\left[\frac{-(E_i - E_j)}{RT} \right]} \quad [\text{Ec. 4}]$$

POSTULADO DE HAMMOND

Debido a que la rapidez de las reacciones químicas está controlada por el valor de ΔG^\ddagger , la información sobre la estructura de los estados de transición es determinante para comprender los mecanismos de reacción. Debido a que los ET solo tienen una existencia transitoria, no es posible realizar mediciones experimentales que brinden información directa sobre su estructura (12).

Hammond, señaló las circunstancias bajo las cuales es válido relacionar la estructura del estado de transición con la estructura de los reactivos, intermedios o productos. Al discutir los pasos individuales en un mecanismo de reacción, el postulado de Hammond establece: "Si dos estados, como, por ejemplo, un estado de transición y un intermedio inestable, ocurren consecutivamente durante un proceso de reacción y tienen casi el mismo contenido de energía, su interconversión involucrará solo una pequeña reorganización de la estructura molecular " (12).

Esta declaración puede discutirse con referencia a los diagramas de energía potencial de la figura 5.

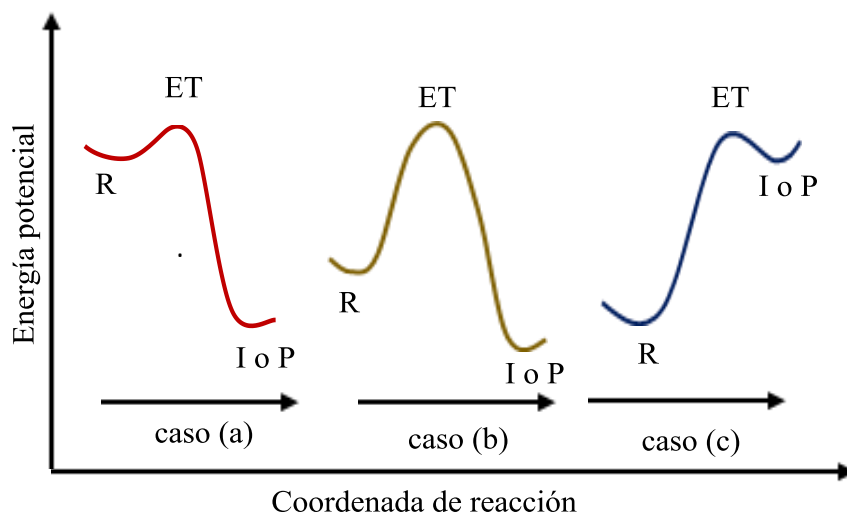


Figura 5. Diagrama de energía de potencial que ilustra el postulado de Hammond: (a) la estructura de transición temprana se asemeja al reactivo (R), (b) la estructura de transición del punto medio no se parece ni al reactivo ni al producto (P) y, (c) la estructura de transición tardía se parece al intermediario (I) o al producto (P).

La comparación entre una serie de reactivos debe centrarse principalmente en la estructura del ET, así la figura 5.a representa un proceso altamente exotérmico con baja energía de activación. Se deduce del postulado de Hammond que, en este paso, el ET se parecerá al reactivo, porque los dos tienen una energía cercana y se interconvierten por un pequeño cambio estructural. Esto se representa en el diagrama de energía potencial como un pequeño desplazamiento hacia el producto a lo largo de la coordenada de reacción, significa que las comparaciones entre series de reactivos estrechamente relacionados deberían depender principalmente de las características estructurales presentes en el reactivo. En el caso de la figura 5.b, se muestra un proceso en el que la energía del ET es mucho mayor que la del reactivo o el producto. En este caso, ni el reactivo ni el producto son un buen modelo para el ET, siendo necesaria información independiente para postular las características del mismo. Finalmente, en la figura 5.c se ilustra un paso endotérmico, como el que podría ocurrir en la formación de un intermediario inestable, con una energía del ET es similar a la de este intermediario y por tanto debe ser similar en estructura a este último, de modo que los efectos estructurales y de sustituyentes se pueden interpretar mejor en términos de su efecto

sobre la estabilidad del intermediario en cuestión (12).

La importancia del concepto incorporado en el postulado de Hammond es que, en los casos apropiados, permite la discusión de la estructura del ET en términos de los reactivos, intermedios o productos en una secuencia de reacción de varios pasos. El postulado indica que los casos en los que tal comparación es apropiada son aquellos en los que la energía ET es cercana a la del reactivo, intermedio o producto, siendo posible distinguir entre un ET "temprano" o "tardío". Un ET "temprano" es similar a un reactivo, mientras que un ET "tardío" es similar a un producto o intermediario (12).

MECÁNICA CUÁNTICA

La Química como ciencia molecular tiene por objetivo comprender el comportamiento macroscópico en términos de las propiedades de las moléculas individuales. La mecánica clásica no describe correctamente el comportamiento de partículas tan pequeñas como los electrones y los núcleos de los átomos y las moléculas (13). Las deficiencias de la física clásica mostraron que era necesario otro modelo físico para describir los átomos y las moléculas. En un periodo de unos 20 años, se desarrolló la mecánica cuántica logrando explicar los fenómenos que no se podían comprender con la física clásica (9).

La aplicación de la mecánica cuántica a los problemas de la química constituye el campo de estudio de la química cuántica. La influencia de la química cuántica es manifiesta en todas las ramas de la química. En fisicoquímica, se utiliza la mecánica cuántica para calcular (con ayuda de la mecánica estadística) propiedades termodinámicas (por ejemplo, entropía y capacidad calorífica) de los gases; interpretar los espectros moleculares, lo que permite la determinación experimental de propiedades moleculares (longitudes de enlaces y ángulos de enlace, momentos dipolares, barreras de rotación interna, diferencias de energía entre isómeros conformacionales, entre otros); calcular propiedades moleculares teóricamente, calcular propiedades moleculares de los estados de transición, lo que permite estimar los coeficientes de rapidez; comprender las fuerzas intermoleculares, entre otros aspectos. Asimismo, la química orgánica, inorgánica e

incluso analítica utilizan la mecánica cuántica para explicar, calcular y estimar, fenómenos involucrados intrínsecamente en estas. Actualmente distintas empresas ofrecen software de química cuántica diseñados para ser utilizados por todo tipo de químicos (13).

En términos conceptuales, para definir el estado de un sistema mecánico-cuántico es necesario introducir una función de estado o función de onda Ψ , que es una función de las coordenadas de las partículas del sistema y del tiempo. Esta función de onda y la ecuación que gobierna su cambio con el tiempo fueron descritas en 1926 por el físico austriaco Erwin Schrödinger (1887-1961).

La función de onda contiene toda la información dinámica que es posible conocer sobre el sistema, pero, no proporciona una especificación concreta de la posición, como hace el estado mecano clásico del sistema. Principalmente, se busca determinar una función de onda (Ψ) para describir el sistema que se está estudiando (13,14), así uno de los principales objetivos de la mecánica cuántica molecular es resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y determinar las estructuras electrónicas de átomos y moléculas, con el énfasis cada vez mayor en moléculas de alta complejidad (15).

La ecuación de Schrödinger se puede resolver exactamente sólo para sistemas que contienen un electrón. Por esta razón, los métodos numéricos que nos permiten calcular funciones de onda aproximadas y los valores de observables, tales como la energía, longitudes de enlace de equilibrio, ángulos y momentos dipolares están en el centro de atención de la Química computacional (9).

QUÍMICA COMPUTACIONAL

La química computacional estudia, caracteriza y predice la estructura y estabilidad de los sistemas químicos, evaluando las diferencias de energía entre estados termodinámicos para explicar propiedades espectroscópicas y físicas, además de mecanismos de reacción

a nivel atómico (16).

La química computacional es una disciplina de reciente data, su advenimiento y popularidad han sido paralelos a las mejoras en la potencia informática durante las últimas décadas. Al igual que con otras disciplinas de la química, la química computacional utiliza herramientas para comprender las reacciones y los procesos químicos. Actualmente se utilizan programas informáticos para comprender mejor estos procesos. Aunque con frecuencia se desarrollan y perfeccionan herramientas de software, su interés principal es aplicar estas herramientas para mejorar el conocimiento y entendimiento de problemas químicos (17).

La química computacional, o modelado molecular, sirve como un conjunto de técnicas empleadas en la investigación de problemas químicos. Algunos tipos de cálculos investigados computacionalmente son la geometría molecular, energías relativas y de estado de transición, reactividad química, espectros IR, UV, RMN, interacción sustrato-enzima, propiedades físicas de las sustancias, entre otros, hacer frente a estos desafíos podría eliminar los experimentos que requieren mucho tiempo. Al estudiar cada una de estas áreas, los químicos computacionales tienen a su disposición una selección de métodos, los principalmente usados son la mecánica molecular y mecánica cuántica (16,18).

Mecánica molecular

La mecánica molecular (MM) se basa en un modelo matemático de una molécula como una colección de bolas (correspondientes a los átomos) unidas por resortes (correspondientes a los enlaces) (figura 6). Dentro del marco de este modelo, la energía de la molécula cambia con la geometría porque los resortes resisten ser estirados o doblados lejos de una longitud o ángulo "natural", y las bolas resisten ser empujadas demasiado juntas, por lo que este modelo claramente ignora los electrones (repulsiones) (18).

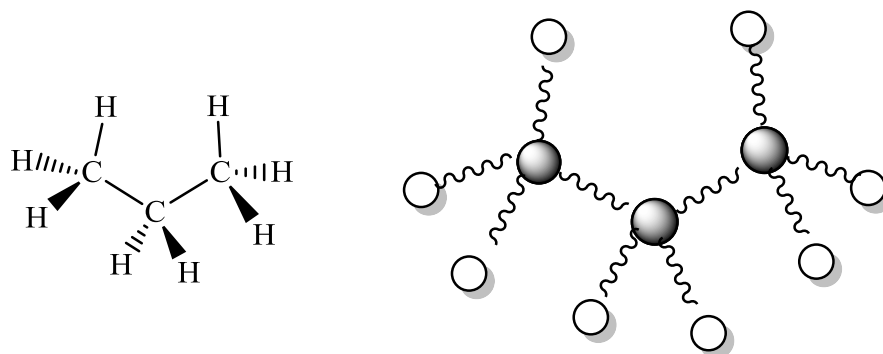


Figura 6. Representación gráfica de una molécula a nivel de la mecánica molecular.

El principio detrás de la MM es expresar la energía de una molécula en función de su resistencia al estiramiento de enlaces, flexión de enlaces y apiñamiento de átomos, y usar esta ecuación de energía para encontrar las longitudes de enlace, ángulos y diedros correspondientes al mínimo, o más precisamente, a los diversos mínimos de superficie de energía potencial posibles (18).

Mecánica cuántica

Los métodos de mecánica cuántica incluyen métodos semi-empíricos, *ab initio* y, la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés).

Los cálculos *ab initio* (del latín "desde los primeros principios") se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger. Como se describió anteriormente esta es una de las ecuaciones fundamentales de la física moderna y describe, entre otras cosas, cómo se comportan los electrones en una molécula. El método *ab initio* resuelve la ecuación de Schrödinger para una molécula y nos da la energía y la función de onda de la misma (18).

Los cálculos semiempíricos (SE) se basan en la ecuación de Schrödinger, pero parametrizados con valores experimentales, es decir, se hacen más aproximaciones para resolverlo, y las integrales muy complicadas que deben calcularse en el método *ab initio* no se evalúan realmente en los cálculos de SE, en cambio, el programa se basa en una

especie de biblioteca de integrales que se compiló al encontrar el mejor ajuste de alguna entidad calculada como geometría o energía (calor de formación) a los valores experimentales. Esta conexión de valores experimentales en un procedimiento matemático para obtener los mejores valores calculados es lo que se denomina parametrización. En resumen, es la mezcla de teoría y experimento lo que hace que el método sea denominado semiempírico (18).

Teoría del funcional de la densidad

La teoría funcional de la densidad (DFT) es uno de los procedimientos computacionales más dominantes para los cálculos de estructuras electrónicas moleculares. La idea básica detrás del método, es que la energía de un sistema electrónico se puede escribir en términos de la densidad de probabilidad del electrón, ρ . Para un sistema de N electrones, $\rho_{(r)}$ denota la densidad total de electrones en un punto particular r en el espacio. Al igual que en el desarrollo del método de Thomas-Fermi para átomos, la energía electrónica E se trata como una función de la densidad electrónica y se denota $E_{[\rho]}$, en el sentido de que para una función dada $\rho_{(r)}$, existe una única energía correspondiente (15).

Hay varias ventajas de utilizar los métodos DFT, una es que el enfoque utiliza una única función tridimensional para una molécula de N electrones, la densidad electrónica, sin restricciones debido a la simetría de permutación, mientras que los enfoques de función de onda se basan en las propiedades de una función tridimensional con un gran número de restricciones para asegurarse de que sea completamente antisimétrico. Además, la función de onda de N electrones tiene límites cuando los electrones se acercan entre sí, mientras que la densidad de electrones, debido a que no involucra distancias entre electrones explícitamente, no tiene tales limitaciones (15).

Esta teoría se basa en la disponibilidad de una solución exacta para un problema polielectrónico idealizado, específicamente un gas de electrones de densidad uniforme. La parte de esta solución que tiene solamente la contribución del intercambio y la correlación se extrae y se incorpora directamente en un formalismo SCF (campo

autoconsistente, del inglés *self consistent field*) como el Hartree-Fock, que establecen sus ecuaciones en función de orbitales para una sola partícula. Debido a que los nuevos términos de intercambio y correlación provienen de problemas idealizados, los modelos del funcional de la densidad, a diferencia de los modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset, no tienen por límite la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Lo que aportan los modelos del funcional de la densidad, que es de gran interés, es su significativamente menor coste de computación que los modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset. Por este descubrimiento, liderando el desarrollo de modelos prácticos del funcional de la densidad, Walter Kohn fue premiado con el Premio Nobel de Química en 1998 (9).

La energía Hartree-Fock se puede escribir como una suma de la energía cinética, E_T , la energía potencial electrón-núcleo, E_V , la de Coulomb, E_J , de intercambio, E_K , que componen la energía de interacción electrón-electrón de acuerdo a la ecuación 5.

$$E^{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K \quad [\text{Ec. 5}]$$

Los tres primeros términos se dejan directamente para los modelos del funcional de la densidad, mientras que la energía de intercambio Hartree-Fock se reemplaza por la llamada energía de intercambio/correlación, E_{XC} , cuya forma proviene de la solución del problema del gas de electrones idealizado (ecuación 6).

$$E^{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad [\text{Ec. 6}]$$

Excepto E_T , todas las componentes dependen de la densidad total de electrones, $\rho(r)$ (ecuación 7):

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{\text{orbitales}} |\psi_{i(r)}|^2 \quad [\text{Ec. 7}]$$

Los ψ_i son orbitales, análogos estrictamente a los orbitales moleculares de Hartree-Fock. Los modelos del funcional de la densidad están bien definidos y dan lugar a resultados únicos. Son consistentes en tamaño, pero no variacionales, si se conoce el funcional exacto de intercambio/correlación (XC, por sus siglas en inglés) para el problema que manejamos (en lugar de solamente el problema del gas polielectrónico idealizado), entonces la aproximación del funcional de la densidad será exacta. Pese a que se desarrollan mejores formas de tales funcionales constantemente, en el presente no hay una forma sistemática de mejorar el funcional para alcanzar un nivel arbitrario de precisión (9,15).

En la actualidad, la precisión y la eficiencia de los métodos basados en DFT dependen del conjunto de bases para la expansión de los orbitales de Kohn-Sham, pero particularmente de la calidad de la función de intercambio y correlación aplicada. La diferencia entre niveles de teoría DFT es la elección de la forma del funcional para la energía de intercambio y correlación, se puede demostrar que el potencial de intercambio-correlación es una función única, válida para todos los sistemas, pero una forma funcional explícita de este potencial ha sido difícil de alcanzar (19). El primer enfoque propuesto inicialmente para el modelado de funciones XC es la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés); en el centro de este enfoque está la idea de un gas de electrones uniforme, por lo que estos funcionales dependen solo de la densidad de electrones local (20).

La aproximación de densidad de espín local (LSDA, por sus siglas en inglés) propuesta por Slater constituye una generalización directa de LDA para incluir espín de electrones en los funcionales. Pero a pesar de que la LSDA proporciona longitudes de enlace de moléculas y sólidos típicamente con una precisión asombrosa (de $\sim 2\%$), la experiencia ha demostrado que conduce a energías de sobrevinculación y subestimación de la altura de las barreras. La precisión moderada que proporciona LSDA es, por lo tanto, insuficiente para la mayoría de las aplicaciones en química (20).

El primer paso lógico para ir más allá de LSDA, teniendo en cuenta la no homogeneidad de la densidad de electrones verdadera, es agregar también el gradiente de la densidad local. Esta es la denominada aproximación de gradiente generalizada (GGA, por sus siglas en inglés) (20).

Las funciones XC conocidas como funciones híbridas (o metahíbridas) son combinaciones de funciones GGA (o meta-GGA) con intercambio de Hartree-Fock no local (20). Dentro de estas se encuentran, los modelos de conexión adiabática (ACM) y los métodos funcionales de parámetros Becke 3 (B3) (20).

Aunque los funcionales híbridos son más costosos computacionalmente que los GGA puros, se están acercando progresivamente a la precisión deseada en muchas propiedades moleculares y, en varios casos, incluso pueden ofrecer resultados comparables con métodos post Hartree-Fock altamente sofisticados. Ejemplos de este tipo de funcionales que se aplican actualmente en química computacional incluyen el híbrido B3LYP, definido por la ecuación 8:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad [Ec. 8]$$

los parámetros a, b y c , se determinan ajustando a los datos experimentales y dependen de la forma de E_x^{GGA} (funcional de intercambio GGA) y E_c^{GGA} (funcional de correlación GGA). E_x^{LSDA} , E_c^{LSDA} indican la energía de densidad de espín local de intercambio y correlación respectivamente. E_x^{exact} es la energía de intercambio de HF no local exacta. E_x^{B88} y E_c^{LYP} son las correcciones de gradiente de Becke y Lee-Yang-Parr para el intercambio local y las energías de correlación, respectivamente. Una versión alternativa utiliza el funcional de correlación PW91 y tiene el acrónimo B3PW91 (19).

Otro ejemplo para esta serie de funcionales es el metahíbrido m06, este, proporciona una buena precisión para la termoquímica de metales de transición. La ecuación general para el m06 se muestra en la ecuación 9:

$$E_x^{m06} = \sum_{\sigma} \int dr [F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla\rho_{\sigma})f(\omega_{\sigma}) + \varepsilon_{X\sigma}^{LSDA}h_X(x_{\sigma}, y_{\sigma})] \quad [\text{Ec. 9}]$$

donde $F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla\rho_{\sigma})$ es la densidad de energía de intercambio del funcional PBE (que en sí misma es una versión modificada del funcional de intercambio B86), $\varepsilon_{X\sigma}^{LSDA}$ es la aproximación de la densidad de giro local para el intercambio, $f(\omega_{\sigma})$ es el factor de mejora de la densidad de energía cinética de espín, $h_X(x_{\sigma}, y_{\sigma})$ es una función trabajo basada en el funcional VSXC (Correlación de intercambio dependiente de la energía cinética de Voorhis y Scuseria) y σ denota el componente a lo largo de un eje arbitrario fijo al espacio del impulso angular de giro de electrones (21).

Al transcurrir los años se han desarrollado nuevos funcionales híbridos, como el funcional PBE1PBE propuesto por Adamo y Barone, perteneciente a los modelos de conexión adiabática (ACM), específicamente a los modelos ACM0, que contienen por definición, sólo los parámetros ajustables utilizados en su componente GGA (ecuación 10).

$$E_x^{ACM0} = E_{xc}^{GGA} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{GGA}) \quad [\text{Ec. 10}]$$

Este funcional se basa en la combinación de los funcionales puros de Perdew, Burke y Ernzerhof de 1996, la ecuación general para la energía de intercambio y correlación de este último está dada por la ecuación 11:

$$E_{xc}^{PBE1PBE} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad [\text{Ec. 11}]$$

el coeficiente de mezcla $a = 1/4$ está determinado por la teoría de perturbación (22).

Otros funcionales híbridos de gran importancia son el funcional CAMB3LYP propuesto por Yanai, Tew y Handy, que combina las cualidades híbridas de B3LYP con el método de atenuación de coulomb, incluyendo la corrección de largo alcance presentada por

Yoshihiro Tawada y colaboradores. Por otro lado, el funcional HSEH1PBE propuesto por Heyd-Scuseria-Ernzerhof y el funcional mPW1PW91 utiliza el intercambio Perdew-Wang modificado por Adamo y Barone combinado con la correlación PW91 (22-25).

Esencialmente, todos los cálculos utilizan una expansión de conjunto de bases para expresar los orbitales moleculares (OM, por sus siglas en inglés) desconocidos, en términos de un conjunto de funciones conocidas. En principio, se puede utilizar cualquier tipo de funciones de base exponencial, gaussiana, polinomial, funciones cúbicas, ondículas, ondas planas, entre otras (19).

Un conjunto de bases es un conjunto de funciones matemáticas (funciones de base), cuyas combinaciones lineales producen orbitales moleculares. Por lo general, pero no invariablemente, las funciones se centran en núcleos atómicos. La aproximación de los orbitales moleculares como combinaciones lineales de funciones de base generalmente se denomina combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés) (18).

La distribución de electrones alrededor de un átomo se puede representar de varias formas. Se han utilizado funciones similares al hidrógeno basadas en soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, funciones polinomiales con parámetros ajustables, funciones de Slater (STO por sus siglas en inglés) y funciones gaussianas (GTO por sus siglas en inglés). De estas, las funciones de Slater y Gaussianas son matemáticamente las más simples y, son estas últimas las que se utilizan actualmente como funciones base en los cálculos moleculares (18).

Las funciones de Slater (STO) son buenas aproximaciones a las funciones de onda atómicas, su forma está dada por la expresión general mostrada en la ecuación 12:

$$\chi_{\xi,n,l,m} = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{(n-1)}e^{-\xi r} \quad [\text{Ec. 12}]$$

donde N es la constante de normalización y $Y_{l,m}$, son las conocidas funciones armónicas. Las funciones Slater serían la elección natural para las funciones de base *ab initio* si no fuera por el hecho de que la evaluación de ciertas integrales de dos electrones requiere un tiempo computacional excesivo (19).

Posteriormente, se demostró que al desarrollar orbitales atómicos en términos de funciones gaussianas se reducía el costo computacional. Las funciones gaussianas dan lugar a integrales que son fácilmente evaluables. La forma funcional está dada por la ecuación 13.

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{(2n-2-1)}e^{-\xi r^2} \quad [\text{Ec.13}]$$

La dependencia de r^2 en la parte exponencial hacen que las funciones gaussianas sean inferiores a las funciones STOs, principalmente para $r = 0$ y para valores grandes de r . sin embargo estas son ampliamente usadas en todos los modelos químico-cuánticos debido a su menor coste computacional y su alta eficiencia (19). Dentro de estas se destacan los conjuntos de bases mínimas, conjuntos de bases de valencia desdoblada, bases de polarización y funciones difusas.

El conjunto de bases mínimas es el número de funciones requeridas para albergar a todos los electrones del átomo, manteniendo su naturaleza esférica global. Esta representación más simple o base mínima implica una función única ($1s$) para el hidrógeno y el helio, una serie de cinco funciones ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) desde el litio al neón y un conjunto de nueve funciones ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$) desde el sodio al argón. La más ampliamente usada y extensamente documentada es la base STO-3G (9), aquí cada una de las funciones de base se desarrollan en términos de tres funciones gaussianas, donde los valores de los exponentes y los coeficientes lineales se han determinado por mínimos cuadrados como los mejores ajustes a las funciones tipo Slater (exponenciales) (9).

Una base de valencia desdoblada representa los orbitales atómicos internos por una serie de funciones y los orbitales atómicos de valencia por dos series de funciones. Entre las bases de valencia desdoblada más simples están las 3-21G y 6-31G. Cada orbital atómico interno de la base 3-21G se desarrolla en términos de tres gaussianas, mientras que las funciones de base que representan las componentes interna y externa de los orbitales atómicos de valencia se desarrollan en términos de dos y una gaussiana, respectivamente. La base 6-31G está construida de forma similar, con orbitales internos representados en términos de seis gaussianas y orbitales de valencia desdoblados en tres y una componente gaussiana (9).

La inclusión de funciones de polarización sirve para proporcionar funciones tipo d a los elementos del grupo principal (donde los orbitales de valencia son del tipo s y p) y funciones tipo p para el hidrógeno (donde el orbital de valencia es del tipo s). Entre las bases de polarización más simples, se encuentra la función 6-31G* o 6-31G(d), construida a partir de la función de base de valencia desdoblada 6-31G añadiendo una serie de funciones de polarización tipo d expresadas en términos de una única gaussiana para cada átomo pesado (no hidrógeno). La base 6-31G** o 6-31G(d,p) es idéntica a la 6-31G*, excepto en que también proporciona funciones de polarización tipo p para el hidrógeno estas últimas son necesarias para una descripción precisa del enlace en muchos sistemas particularmente en aquellos en los que se forman enlaces de hidrógenos. (9).

Los conjuntos de funciones difusas, son funciones con exponentes muy pequeños que permiten que los orbitales ocupen una amplia región del espacio, suelen añadirse para cálculos específicos, como cálculos de momentos dipolar, cálculos que implican aniones entre otros. La función 6-31G+(d) y 6-31+G(d,p) indican que se ha añadido una función tipo s y p en los átomos pesados, sin embargo la función 6-31G++(d) y 6-31G++(d,p) indican que se ha añadido además una función difusa tipo s para átomos de hidrógenos (9).

MECANISMOS DE REACCIÓN

Se entiende que un mecanismo de reacción es un postulado teórico que se define como la colección de los procesos cinéticos individuales o etapas elementales implicados en la transformación de reactantes a productos (9).

Actualmente, existe un gran interés por conocer el mecanismo de una reacción, lo que generalmente resulta ser complejo, con el propósito de poder predecir y explicar el comportamiento de las moléculas en el medio donde se encuentren (25). Dentro de los diferentes tipos de reacciones algunas se dan por el resultado directo de colisiones entre moléculas, otras pueden ser simplemente la consecuencia de la descomposición o de la reorganización interna de una molécula denominadas como reacciones unimoleculares (27).

Una reacción de descomposición química es un proceso que se puede dar espontáneamente o provocado por algún agente externo originando a su vez dos o más sustancias de estructura química más simple (27). Algunos compuestos tienen cierta estabilidad limitada y tienden a ser más propensos a sufrir dicha descomposición química al exponerlos a condiciones extremas como el calor, la electricidad, la humedad o ciertos compuestos químicos (ácidos, oxidantes, entre otros) (27).

En atención a lo anterior, la descomposición térmica de una interesante serie de ésteres fue llevada a cabo experimentalmente por Coffin y colaboradores (28-31), estos autores reportaron que para todos los compuestos la reacción resultó ser unimolecular y homogénea, a presiones por encima de 10 cm Hg, es decir, que no está influenciada por la presencia de gases inertes y obedecen una cinética de primer orden, obteniéndose como productos comunes acetaldehído y el correspondiente anhídrido acético, de acuerdo con la reacción general mostrada en la figura 7.

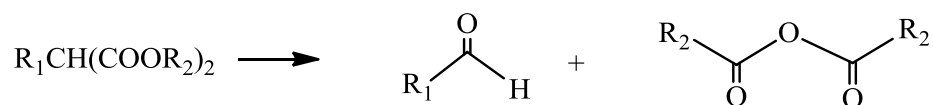


Figura 7. Esquema de reacción para la descomposición térmica de 1,1-alcanodiol-1,1-

diésteres sustituidos.

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos experimentalmente por Coffin y colaboradores para la descomposición térmica de esta serie de compuestos (28-31).

Tabla 1. Parámetros cinéticos experimentales para la descomposición térmica de 1,1-alcanodiol-1,1-ésteres dicarboxílicos a 523,15 K.

Compuesto	Sustituyentes	$k_{(T)}$ (10^{-5} s^{-1})	E_a (kJ mol^{-1})
Diacetato de metileno ^a	R ₁ : H, R ₂ : CH ₃	2,8	138,0
Dipropionato de metileno ^a	R ₁ : H, R ₂ : CH ₂ CH ₃	2,8	138,0
Dibutirato de metileno ^a	R ₁ : H, R ₂ : CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,8	138,0
Diacetato de etilideno ^b	R ₁ : CH ₃ , R ₂ : CH ₃	84,6	134,0
Dipropionato de etilideno ^c	R ₁ : CH ₃ , R ₂ : CH ₂ CH ₃	37,0	137,6
Dibutirato de etilideno ^d	R ₁ : CH ₃ , R ₂ : CH ₂ CH ₂ CH ₃	30,1	138,0
Diacetato de butilideno ^c	R ₁ : CH ₂ CH ₃ , R ₂ : CH ₃	46,5	137,6
Diacetato de heptilideno ^d	R ₁ : CH ₃ (CH ₂) ₅ , R ₂ : CH ₃	49,9	138,0

Reportados por: a) Coffin, C. y Beazley, W. (30); b) Coffin, C. (28); c) Coffin, C. (29); d) Coffin, C.; Dacey, J. y Parlee, N (31).

Coffin y colaboradores, en principio observaron una disminución en los coeficientes de rapidez a medida que se añadían grupos funcionales en zonas específicas. Por lo tanto, establecieron que es imposible decir si los ésteres de esta serie poseen o no un mecanismo de activación complicado para mostrar la disminución pronosticada en los coeficientes de rapidez a presiones medibles (28).

Además de lo anterior propusieron que, si la disminución de los coeficientes de rapidez ocurre antes de que la presión sea demasiado pequeña para medir, es posible que esta serie de reacciones proporcionen datos interesantes con respecto al efecto de la estructura molecular en el número de grados internos de libertad asociado al proceso de activación. Dichos datos son importantes, dado que la mayoría de las reacciones unimoleculares descritas en la literatura son descomposiciones termolíticas complejas que implican la ruptura de varios enlaces a la vez y pueden sufrir cambios considerables

en el mecanismo (28).

En su investigación Coffin y colaboradores, analizaron otros compuestos de la misma serie, y observaron que a pesar de que el coeficiente de rapidez variaba, la energía de activación era similar. En principio, se esperaba que tal similitud fuese solo entre 3 compuestos: diacetato de etilideno, dipropionato de etilideno y, diacetato de butilideno, contrariamente, no hubo cambios drásticos en toda la serie, es decir, la energía de activación era prácticamente igual para todos los homólogos. En consecuencia, se planteó la posibilidad de que tal comportamiento en la energía de activación era característico de la conversión de un oxígeno éster en un oxígeno carbonilo o de la ruptura de dos enlaces C-O. Concluyeron que el hecho de que una alteración estructural no afecte a la parte de la molécula involucrada en la reacción y no cambie la energía de activación, favorece la opinión de que esta última es simplemente la energía mínima que el enlace (o enlaces) deben adquirir para reaccionar. Por lo que la adición de dos grupos CH_2 al diacetato de etilideno para formar diacetato de butilideno y el dipropionato de etilideno aumenta la rapidez de la reacción sin cambiar la energía de activación, se consideró simplemente como un aumento del número de grados de libertad en la sección reactiva (29).

Al estudiar el diacetato, dipropionato y dibutirato de metileno, los autores establecieron que la adición de grupos CH_2 al lado del aldehído del éster produce un aumento en la rapidez de reacción, mientras que dicha adición a las cadenas de hidrocarburo en el lado de anhídrido tiene poco o ningún efecto (30).

De manera general Coffin y colaboradores, concluyeron que a pesar de que la energía de activación permanece esencialmente constante a lo largo de la serie, las diferencias observadas en la rapidez de reacción probablemente sean indicadoras de variaciones en el factor preexponencial de la expresión de rapidez. El efecto de los cambios estructurales en la rapidez de reacción específica es notable. No obstante, no hay una diferencia apreciable entre la rapidez de descomposición de los diacetatos y los

dibutiratos (31). Coffin y colaboradores, indicaron que como las teorías existentes no tienen en cuenta los detalles cuantitativos de las disociaciones complejas, solo se podría adivinar el mecanismo subyacente incluso en tendencias aparentemente consistentes (31).

Blake y colaboradores, realizaron el estudio experimental de descomposición térmica de compuestos anhídridos correspondiente a los productos de la descomposición térmica de la serie de ésteres de Coffin y colaboradores, tales como anhídrido acético, propanoico y 2-metil-propanoico. En este estudio observaron una disminución en el coeficiente de rapidez con el aumento de la sustitución de alquilo, a su vez la energía de activación aumenta con la sustitución, dedujeron que esto pueda deberse al efecto de los grupos metilo como donadores de electrones (32,33).

En base a lo anterior, se realizó un estudio de la superficie de energía potencial utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT), para la descomposición térmica de esta serie de ésteres, a través de cálculos de energía de activación, parámetros cinéticos y termodinámicos de activación, a fin de establecer un mecanismo de reacción razonable. Se propone que esta serie de ésteres pueden descomponerse a través de dos vías, como se muestra en la figura 8.

El estudio computacional de la descomposición de esta serie de ésteres nos permitirá explicar con más detalle los fenómenos asociados a esta reacción, que de forma experimental no se ha conseguido revelar con precisión, tales como el aumento de la rapidez de reacción al adicionar sustituyentes en zonas específicas de la molécula, la similitud en la energía de activación en todos los compuestos, y además conocer el estado de transición más favorable para la reacción ya que este pudiese formar un estado de transición de 4 miembros o un estado de transición de 6 miembros como se muestra en la figura 8.

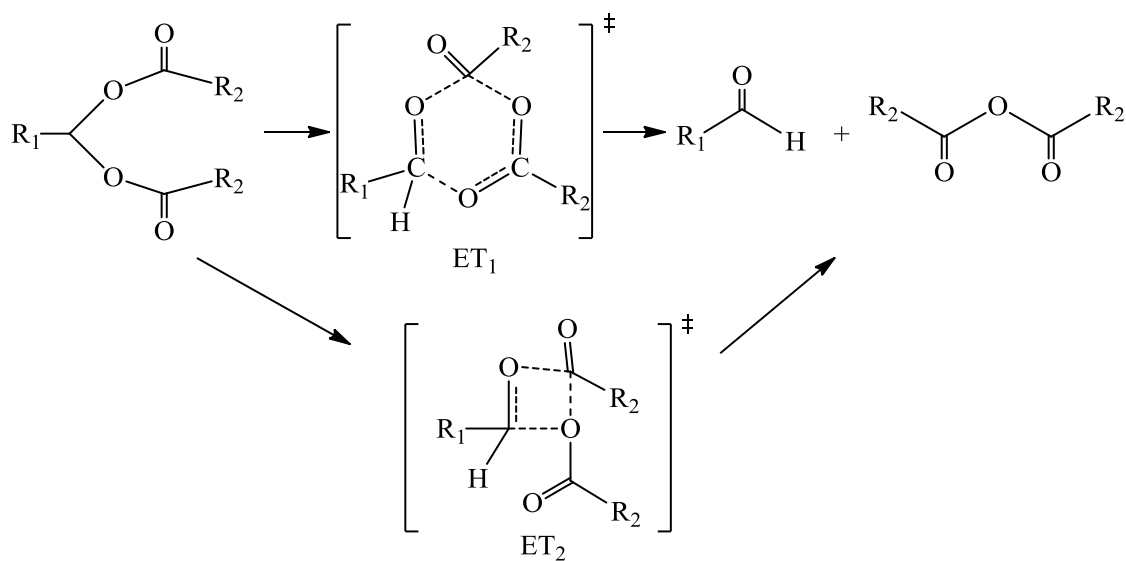


Figura 8. Mecanismo de reacción propuesto para la descomposición térmica de 1,1-alcanodiol-1,1-ésteres dicarboxílicos disustituídos.

Además de esto, es interesante evaluar las características de la descomposición del producto anhídrido acético en todos los casos, asimismo de conocer cuál es el paso determinante de la reacción. Para tal fin, se simularon las descomposiciones de esta serie de compuestos, a nivel de teoría DFT, con el propósito de corroborar los resultados que se han reportado experimentalmente.

METODOLOGÍA

MÉTODOS COMPUTACIONALES Y MODELAJE MOLECULAR.

El cálculo de las estructuras electrónicas de reactivos (R), estados de transición (ET) y productos (P), se llevó a cabo utilizando la teoría del funcional de la densidad, empleando el funcional de correlación/intercambio B3LYP, CAMB3LYP, B3PW91, mPW1PW91, PBEPBE, HSEH1PBE, HCTH, TPSSTPSS, wB97XD, m06 y PBE1PBE con los conjuntos de base 6-31G(d,p) y 6-31G++(d,p), pertenecientes al paquete computacional Gaussian 09 para Windows (G09W) (34). El criterio de convergencia utilizado en la matriz densidad fue de 10^{-9} unidades atómicas, el valor para el desplazamiento máximo fue de 0,0018 Å, y para la fuerza máxima de 0,00045 Hartree/Bohr.

Los puntos estacionarios, los mínimos de energía y los correspondientes estados de transición fueron obtenidos con cálculos de optimización. Para obtener los estados de transición, se utilizó el protocolo de tránsito sincrónico cuadrático (QST, por sus siglas en inglés). Dichas estructuras de transición fueron identificadas a través del análisis normal de los modos vibracionales, caracterizado por una frecuencia negativa, y confirmadas por los cálculos de la Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC, por sus siglas en inglés) que establece la conexión entre mínimos globales y locales pasando por el estado de transición (35).

Las magnitudes termodinámicas como las energías de punto cero (ZPVE) y entropías absolutas, $S_{(T)}$, se determinaron a partir de cálculos de frecuencias, haciendo uso de la mecánica cuántica y la mecánica estadística, para obtener las funciones de partición de las especies involucradas y así calcular el coeficiente de rapidez (36) el cual se determinó mediante la teoría del estado de transición (TET), asumiendo que el coeficiente de transmisión es igual a 1. Los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación, tales como $k_{(T)}$, Ea , ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , fueron obtenidos usando la teoría del estado de transición (TET) (37).

El coeficiente de rapidez $k_{(T)}$ se define de acuerdo con la ecuación 14:

$$k_{(T)} = \sigma \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{\left(-\Delta G^\ddagger / RT \right)} \quad [\text{Ec. 14}]$$

donde σ : número de simetría, k_B : constante de Boltzmann, T : temperatura, h : constante de Planck, ΔG^\ddagger : energía libre de activación y R : constante universal de los gases.

La energía de activación se determinó mediante la ecuación 15, que muestra la relación de este mismo con la entalpía de activación.

$$Ea = \Delta H^\ddagger + RT \quad [\text{Ec. 15}]$$

El cálculo de ΔG^\ddagger se realizó a partir de las ecuaciones 16 y 17:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad [\text{Ec. 16}]$$

$$\Delta H^\ddagger = V^\ddagger + \Delta ZPVE + \Delta E_{(T)} \quad [\text{Ec. 17}]$$

donde V^\ddagger está definida como la barrera de energía potencial, $\Delta ZPVE$ como la diferencia de la energía en el punto cero entre el ET y el reactivo, y $\Delta E_{(T)}$ como la contribución de la energía térmica como función de una temperatura específica, obtenidos a partir de cálculos frecuenciales, así como, ΔS^\ddagger , entropía de activación, que se calculó mediante la ecuación 18.

$$\Delta S^\ddagger = S_{ET} - S_R \quad [\text{Ec. 18}]$$

ANÁLISIS DE ORDEN DE ENLACE

Los cálculos NBO se utilizaron para estudiar el progreso de la reacción a lo largo de la superficie de energía potencial. Para esto, se calcularon los índices de enlace de Wiberg

usando Gaussian 09W. A través de estos índices se estimaron los órdenes de enlaces a partir del análisis poblacional electrónico. El proceso de formación y rompimiento de enlaces en el mecanismo de la reacción fue seguido utilizando el concepto de sincronicidad (S_y) (37), definido por la ecuación 19:

$$S_y = 1 - \frac{\left[\sum_{i=1}^n \frac{|\delta B_i - \delta B_{av}|}{\delta B_{av}} \right]}{2n-2} \quad [\text{Ec. 19}]$$

donde n es el número de enlaces directamente involucrados en la reacción, δB_i es la variación relativa del índice de enlace y está definido por la ecuación 20.

$$\delta B_i = [B_i^{ET} - B_i^R] / [B_i^P - B_i^R] \quad [\text{Ec. 20}]$$

Los superíndices R, ET y, P representan al reactante, estado de transición y productos respectivamente.

El valor promedio de evolución, δB_{av} , fue calculado mediante la ecuación 21.

$$\delta B_{av} = 1/n \sum_{i=1}^n \delta B_i \quad [\text{Ec. 21}]$$

El parámetro de sincronicidad fue usado para distinguir si una reacción procede de forma sincrónica, ($S_y = 1$), o asincrónica ($0 \leq S_y < 1$). La evolución del enlace se determinó con la ecuación 22.

$$\%Ev = \delta B_i 100 \quad [\text{Ec. 22}]$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS

La reacción de descomposición térmica de diacetato de metileno en fase gaseosa, fue estudiada en los niveles de teoría DFT con los funcionales B3LYP, CAMB3LYP, B3PW91, mPW1PW91, PBEPBE, PBE1PBE, HSEH1PBE, m06, HCTH, TPSSTPSS, wB97XD, y los conjuntos de bases 6-31G(d,p) y 6-31G++(d,p).

En la figura 9, se muestran las vías de reacción propuestas; el mecanismo I transcurre con la formación de un estado de transición cíclico de 4 miembros, mientras que el mecanismo II presenta la formación de un estado de transición cíclico de 6 miembros.

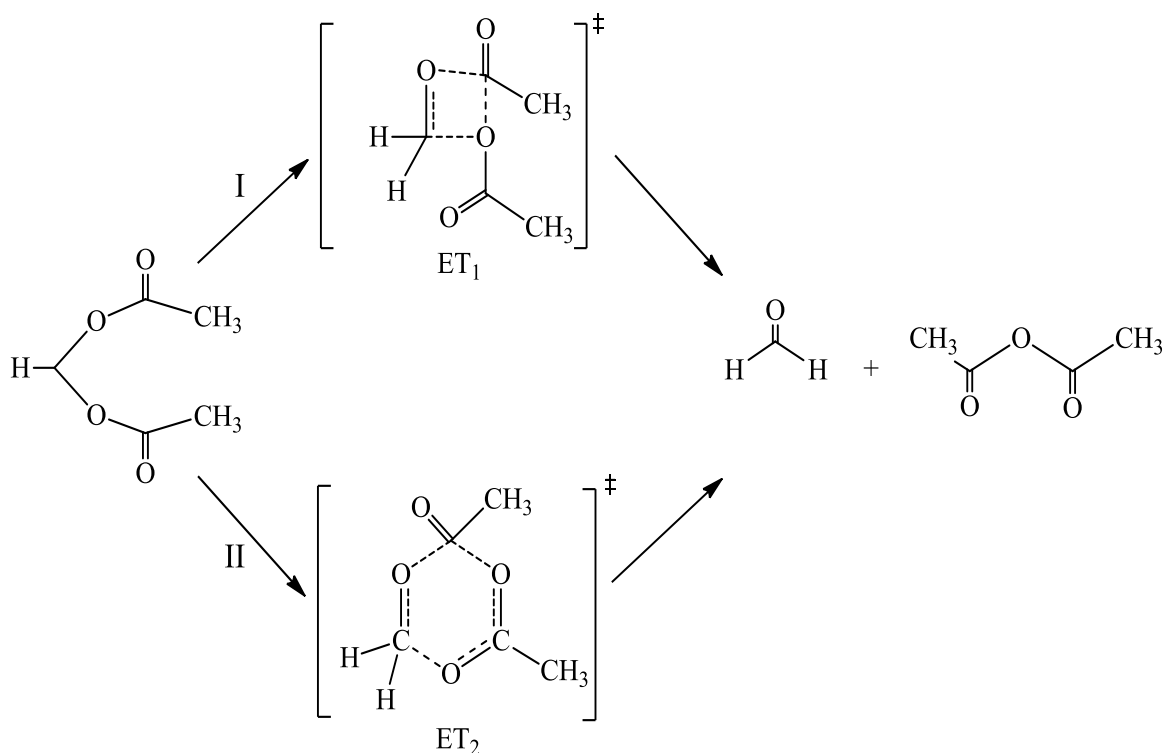


Figura 9. Mecanismos de reacción propuestos para la descomposición térmica de diacetato de metileno en fase gaseosa.

En la tabla 2, se muestran los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación, obtenidos mediante los cálculos DFT, para el mecanismo de descomposición térmica de diacetato de metileno a través de las vías de reacción I y II.

Tabla 2. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica de diacetato de metileno a través de los mecanismo I y II, a 523,15 K y 0,33 atm.

Método/ base	E_a (kJ mol ⁻¹)	Log A (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)
Experimental^a	138,0	9,23	133,7	-81,2	176,2
Mecanismo I					
B3LYP/6-31G(d,p)	214,6	13,89	210,3	7,9	206,1
B3LYP/6-31G++(d,p)	209,9	14,08	205,5	11,7	199,4
B3PW91/6-31G(d,p)	223,9	13,78	219,5	5,9	216,4
B3PW91/6-31G++(d,p)	220,4	13,94	216,1	8,9	211,4
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	238,2	13,96	233,9	9,3	228,9
CAMB3LYP/6-31G++(d,p)	233,9	14,20	229,6	13,9	222,3
mPW1PW91/6-31G(d,p)	232,0	13,87	227,7	7,7	223,6
mPW1PW91/6-31G++(d,p)	228,7	14,05	224,3	10,9	218,6
PBE1PBE/6-31G(d,p)	233,3	13,82	229,0	6,7	225,5
PBE1PBE/6-31G++(d,p)	229,9	13,96	225,6	9,4	220,7
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	230,6	13,86	226,3	7,5	222,4
HSEH1PBE/6-31G++(d,p)	226,9	14,01	222,6	10,2	217,2
m06/6-31G(d,p)	227,8	14,53	212,8	20,3	212,8
m06/6-31G++(d,p)	223,0	14,44	218,7	18,6	208,9
HCTH/6-31G(d,p)	195,7	13,90	191,3	8,2	187,0
HCTH/6-31G++(d,p)	191,8	14,17	187,4	13,4	180,4
PBEPBE/6-31G(d,p)	189,9	13,75	184,9	5,5	182,1
PBEPBE/6-31G++(d,p)	185,5	13,84	181,2	7,1	177,5
TPSSTPSS/6-31G(d,p)	184,5	13,77	180,1	5,7	177,1
TPSSTPSS/6-31G++(d,p)	180,7	13,92	176,4	8,6	171,9
wB97XD/6-31G(d,p)	238,9	14,15	233,9	12,9	227,2
wB97XD/6-31G++(d,p)	234,4	14,19	230,0	13,8	222,8
Mecanismo II					
B3LYP/6-31G(d,p)	129,9	12,51	125,6	-18,4	135,2
B3LYP/6-31G++(d,p)	129,7	12,46	125,3	-19,3	135,4
B3PW91/6-31G(d,p)	133,3	12,27	128,9	-22,9	140,9

Tabla 2. Continuación

B3PW91/6-31G++(d,p)	132,9	12,22	128,6	-23,9	141,1
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	142,3	12,42	137,9	-20,1	148,4
CAMB3LYP/6-31G++(d,p)	141,9	12,37	137,5	-20,9	148,5
mPW1PW91/6-31G(d,p)	137,9	12,27	133,5	-22,9	145,5
mPW1PW91/6-31G++(d,p)	137,3	12,23	132,3	-23,8	145,4
PBE1PBE/6-31G(d,p)	137,8	12,29	133,5	-22,5	145,3
PBE1PBE/6-31G++(d,p)	137,1	12,22	132,8	-23,9	145,3
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	136,1	12,34	131,7	-21,5	143,0
HSEH1PBE/6-31G++(d,p)	135,3	12,25	130,9	-23,3	143,1
m06/6-31G(d,p)	138,1	12,71	133,7	-14,6	141,4
m06/6-31G++(d,p)	137,6	12,65	133,3	-15,8	141,5
HCTH/6-31G(d,p)	121,7	12,49	117,3	-18,7	127,1
HCTH/6-31G++(d,p)	122,1	12,53	117,7	-17,9	127,1
PBEPBE/6-31G(d,p)	105,6	12,47	101,3	-19,2	111,3
PBEPBE/6-31G++(d,p)	105,7	12,38	101,3	-20,8	112,3
TPSSTPSS/6-31G(d,p)	103,0	12,47	98,7	-19,2	108,7
TPSSTPSS/6-31G++(d,p)	105,7	12,37	98,7	-21,0	109,7
wB97XD/6-31G(d,p)	147,3	12,48	142,9	-18,9	152,8
wB97XD/6-31G++(d,p)	146,6	12,31	142,2	-22,1	153,8

a: Coffin, C. y Beazley, W. (30).

Los resultados obtenidos para el mecanismo I presentan una mayor discrepancia con los valores experimentales, con una diferencia entre la energía de activación experimental y el promedio de la calculada de 79 kJ mol^{-1} , por lo que la formación de un estado de transición cíclico de 4 miembros para este mecanismo de reacción es poco probable.

Por el contrario, los resultados que se obtuvieron para el mecanismo II muestran una mayor concordancia con los valores experimentales, con una diferencia entre la energía de activación experimental y el promedio de la calculada de aproximadamente $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. El análisis de los resultados computacionales obtenidos para este estudio sugiere que el estado de transición más probable es la formación del anillo de 6 miembros (mecanismo II).

Al comparar los valores calculados para el mecanismo II (tabla 2), se puede observar que los obtenidos empleando los funcionales mPW1PW91, PBE1PBE y m06, se ajustan de mejor manera a los reportados experimentalmente en la descomposición térmica de diacetato de metileno, presentando la mayor correspondencia teórico/experimental los calculados con el funcional m06. Este último, es un funcional híbrido meta-GGA, desarrollado por Zhao Yan y Donald Truhlar, donde sus partes locales dependen de tres variables: densidad de espín (ρ_σ), gradiente de densidad de espín reducido (x_σ) y densidad de energía cinética de espín (τ_σ). Incluye términos basados en el funcional VSXC (Correlación de intercambio dependiente de la energía cinética de Voorhis y Scuseria, por sus siglas en inglés), que involucran una variable de trabajo z_σ , y dos funciones de trabajo γ y h . Debido a estas características proporcionan una alta precisión en cálculos para reacciones que involucran átomos del grupo principal, como las reacciones en estudio. Además se puede utilizar para reacciones que involucran interacciones no covalentes, metales de transición y no metales; siendo de gran aplicabilidad para estudios de la termoquímica y cinética, extendiendo en gran medida la aplicabilidad de los niveles de teoría DFT (21,39).

Por el contrario, los funcionales mPW1PW91 y PBE1PBE se encuentran dentro de los métodos de conexión adiabática (ACM) que no contienen parámetros optimizados para la mezcla de intercambio HF. Dentro del enfoque ACM el funcional B3LYP ha sido propuesto como uno de los mejores, a pesar de que el funcional mPW1PW91 generalmente proporciona resultados similares o mejores que el correspondiente B3LYP (22,25), como se aprecia en este trabajo.

El funcional mPW1PW91 permite obtener resultados notables tanto para interacciones covalentes como no covalentes en un marco teórico bastante satisfactorio que abarca el límite de gas de electrones libres y la mayoría de las condiciones de escalas conocidas. Por otro lado, el funcional PBE1PBE se ha definido como un método que combina una buena precisión de las estructuras y propiedades moleculares a lo largo de toda la tabla periódica con una conexión directa con los principios físicos (22,25).

A pesar de que los resultados teóricos obtenidos para la eliminación concertada de diacetato de metileno muestran una buena correlación teórico/experimental con los funcionales mencionados anteriormente, al comparar los resultados con otros funcionales como B3LYP, B3PW91, CAMB3LYP y HSEH1PBE, no se observa una alta discrepancia con respecto a los valores experimentales, en virtud de esto se incluyeron para realizar los siguientes cálculos en combinación con las bases 6-31G(d,p) y 6-31G++(d,p). La tabla 3 muestra los parámetros cinéticos y termodinámicos de la descomposición térmica para la serie de ésteres en estudio.

Tabla 3. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio, a través del mecanismo II a 523,15 K y 0,33 atm.

Método/ base	E_a (kJ mol ⁻¹)	Log A (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)
Dipropionato de metileno					
Experimental ^a	138,0	9,23	133,7	-81,2	176,2
B3LYP/6-31G(d,p)	133,7	12,55	129,4	-17,7	138,6
B3LYP/6-31G++(d,p)	133,3	12,54	128,9	-17,8	138,3
B3PW91/6-31G(d,p)	137,5	12,38	133,5	-20,7	143,9
B3PW91/6-31G++(d,p)	137,7	12,25	133,3	-23,4	145,6
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	146,1	12,39	141,7	-17,6	149,1
CAMB3LYP/6-31G++(d,p)	145,5	12,49	141,1	-18,8	150,9
mPW1PW91/6-31G(d,p)	141,9	12,62	137,5	-19,3	147,6
mPW1PW91/6-31G++(d,p)	141,2	12,38	136,8	-20,9	147,8
PBE1PBE/6-31G(d,p)	141,8	12,43	137,5	-19,9	147,9
PBE1PBE/6-31G++(d,p)	140,9	12,38	136,6	-20,8	147,5
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	140,1	12,46	135,7	-19,4	145,8
HSEH1PBE/6-31G++(d,p)	139,1	12,41	134,7	-20,2	145,3
m06/6-31G(d,p)	140,9	12,62	136,5	-16,2	145,0
m06/6-31G++(d,p)	140,3	12,44	135,9	-19,7	146,3
Dibutirato de metileno					
Experimental ^a	138,0	9,23	133,7	-81,2	176,2
B3LYP/6-31G(d,p)	134,1	12,48	129,8	-18,9	139,7

B3LYP/6-31G++(d,p)	134,1	12,39	129,8	-20,6	140,6
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabla 3. Continuación

B3PW91/6-31G(d,p)	137,0	12,34	132,7	-21,59	143,9
B3PW91/6-31G++(d,p)	137,1	12,35	132,8	-21,5	144,1
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	147,2	12,50	142,8	-18,6	152,5
CAMB3LYP/6-31G++(d,p)	145,7	12,46	141,3	-19,3	151,4
mPW1PW91/6-31G(d,p)	141,3	12,43	137,0	-19,9	147,4
mPW1PW91/6-31G++(d,p)	141,5	12,46	137,1	-19,4	147,3
PBE1PBE/6-31G(d,p)	141,1	12,62	136,8	-16,3	145,3
PBE1PBE/6-31G++(d,p)	141,1	12,51	136,8	-18,4	146,4
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	139,4	12,73	135,1	-14,2	142,5
HSEH1PBE/6-31G++(d,p)	139,4	12,51	135,0	-18,3	144,6
m06/6-31G(d,p)	141,0	12,99	136,7	-9,2	141,5
m06/6-31G++(d,p)	140,9	12,60	136,6	-16,6	145,3

Diacetato de etilideno

Experimental^b	134,0	10,31	129,7	-60,5	160,9
B3LYP/6-31G(d,p)	120,2	12,77	115,9	-13,5	122,9
B3LYP/6-31G++(d,p)	118,6	12,82	114,3	-12,5	120,8
B3PW91/6-31G(d,p)	123,7	12,48	119,3	-19,0	129,3
B3PW91/6-31G++(d,p)	122,3	12,47	117,9	-19,1	128,0
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	133,2	12,55	128,9	-17,7	138,1
CAMB3LYP/6-31G++(d,p)	131,8	12,49	127,4	-19,7	137,2
mPW1PW91/6-31G(d,p)	128,3	12,50	123,9	-18,5	133,7
mPW1PW91/6-31G++(d,p)	126,9	12,39	122,5	-20,6	133,3
PBE1PBE/6-31G(d,p)	128,5	12,53	124,1	-18,1	133,6
PBE1PBE/6-31G++(d,p)	126,8	12,42	122,5	-20,1	133,0
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	126,7	12,50	122,4	-18,6	132,1
HSEH1PBE/6-31G++(d,p)	125,0	12,44	120,7	-19,7	131,0
m06/6-31G(d,p)	129,9	12,69	125,6	-14,8	133,3
m06/6-31G++(d,p)	128,2	12,57	123,9	-17,2	132,9

Dipropionato de etilideno

Experimental^c	137,6	10,31	133,3	-60,5	165,0
---------------------------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

B3LYP/6-31G(d,p)	123,3	13,03	118,9	-8,4	123,3
------------------	-------	-------	-------	------	-------

Tabla 3. Continuación

B3LYP/6-31G++(d,p)	121,8	23,74	117,5	-14,0	124,8
B3PW91/6-31G(d,p)	127,6	12,77	123,3	-13,5	130,3
B3PW91/6-31G++(d,p)	126,2	12,62	121,9	-16,3	130,4
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	136,6	12,73	132,3	-14,2	139,7
CAMB3LYP/6-31G++(d,p)	135,2	12,75	130,8	-13,8	138,1
mPW1PW91/6-31G(d,p)	132,1	12,56	127,7	-17,4	136,9
mPW1PW91/6-31G++(d,p)	130,7	12,79	126,3	-13,1	133,2
PBE1PBE/6-31G(d,p)	132,1	12,62	127,8	-16,3	136,3
PBE1PBE/6-31G++(d,p)	130,5	12,66	126,2	-15,6	134,3
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	130,3	12,65	126,0	-15,8	134,2
HSEH1PBE/6-31G++(d,p)	128,6	12,69	124,3	-14,8	132,0
m06/6-31G(d,p)	131,5	13,08	127,1	-7,6	131,1
m06/6-31G++(d,p)	129,5	12,98	125,1	-9,4	130,0

Dibutirato de etilideno

Experimental^d	138,0	10,26	133,7	-61,5	165,9
B3LYP/6-31G(d,p)	124,4	12,48	120,0	-18,9	129,9
B3LYP/6-31G++(d,p)	123,5	12,79	119,2	-13,1	126,0
B3PW91/6-31G(d,p)	128,9	12,72	124,6	-14,4	132,2
B3PW91/6-31G++(d,p)	128,5	12,49	124,2	-18,6	133,9
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	137,8	12,65	133,4	-15,7	141,6
CAMB3LYP/6-31G++(d,p)	137,6	12,54	133,3	-17,8	142,6
mPW1PW91/6-31G(d,p)	133,4	12,50	129,1	-18,5	138,8
mPW1PW91/6-31G++(d,p)	133,2	12,34	128,81	-21,7	140,1
PBE1PBE/6-31G(d,p)	133,4	12,50	129,0	-18,6	138,8
PBE1PBE/6-31G++(d,p)	133,0	12,35	128,7	-21,5	139,9
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	131,6	12,48	127,2	-19,0	127,2
HSEH1PBE/6-31G++(d,p)	131,0	12,41	126,7	-20,4	137,3
m06/6-31G(d,p)	133,1	12,88	128,7	-11,2	134,6
m06/6-31G++(d,p)	132,2	12,62	127,9	-16,2	136,4

Diacetato de butilideno

Experimental^c	137,6	10,41	133,3	-58,6	164
---------------------------------	--------------	--------------	--------------	--------------	------------

Tabla 3. Continuación

B3LYP/6-31G(d,p)	117,2	12,73	112,8	-14,3	120,3
B3LYP/6-31G++(d,p)	116,0	12,63	111,6	-16,0	120,0
B3PW91/6-31G(d,p)	121,0	12,51	116,5	-18,5	126,2
B3PW91/6-31G++(d,p)	120,0	12,37	115,6	-21,2	126,6
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	130,3	12,60	126,0	-16,6	134,7
CAMB3LYP/6-31G++(d,p)	129,3	12,47	125,0	-19,2	135,0
mPW1PW91/6-31G(d,p)	125,6	12,52	121,2	-18,1	130,7
mPW1PW91/6-31G++(d,p)	124,5	12,33	120,2	-21,8	131,6
PBE1PBE/6-31G(d,p)	125,7	12,50	121,3	-18,5	131,0
PBE1PBE/6-31G++(d,p)	124,5	12,34	120,1	-21,6	131,4
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	123,9	12,51	119,6	-18,5	129,3
HSEH1PBE/6-31G++(d,p)	122,7	12,37	118,3	-21,1	129,4
m06/6-31G(d,p)	126,8	12,78	122,5	-13,3	129,4
m06/6-31G++(d,p)	125,2	13,02	120,9	-8,6	125,4

Diacetato de heptilideno

Experimental^d	138	10,48	133,7	-57,3	163,7
B3LYP/6-31G(d,p)	117,1	12,91	112,7	-10,8	118,4
B3LYP/6-31G++(d,p)	115,9	13,02	111,6	-8,6	116,0
B3PW91/6-31G(d,p)	120,8	12,75	116,4	-13,8	123,7
B3PW91/6-31G++(d,p)	119,9	12,70	115,5	-14,7	123,2
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	130,3	12,80	125,9	-12,8	132,6
CAMB3LYP/6-31G++(d,p)	129,3	12,59	124,9	-16,9	133,8
mPW1PW91/6-31G(d,p)	125,4	12,81	121,1	-12,6	127,7
mPW1PW91/6-31G++(d,p)	124,5	12,69	120,1	-14,8	127,9
PBE1PBE/6-31G(d,p)	125,6	12,79	121,2	-13,1	128,1
PBE1PBE/6-31G++(d,p)	124,4	12,58	120,1	-17,1	129,0
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	123,9	12,82	119,5	-12,5	126,1
HSEH1PBE/6-31G++(d,p)	122,7	12,58	118,4	-17,1	127,3
m06/6-31G(d,p)	127,3	12,89	122,9	-11,1	128,7
m06/6-31G++(d,p)	126,0	12,60	121,7	-16,7	130,4

Reportado por: a) Coffin, C. y Beazley, W. (30); b) Coffin, C. (28); c) Coffin, C. (29); d) Coffin, C.; Dacey, J. y Parlee, N. (31).

Al comparar los resultados mostrados en la tabla 3, se observa que los valores de energía de activación calculados teóricamente están en buena correlación con los valores experimentales. Para cada reacción la correlación de los resultados teórico/experimental se ajusta con diferentes funcionales. Para la descomposición térmica de dipropionato de metileno y dibutirato de metileno el funcional/base B3PW91/6-31G++(d,p) se ajusta cercanamente a los valores experimentales, siendo este un funcional híbrido de primera generación de Perdew Wang, sus resultados son altamente precisos para reacciones que involucran átomos del grupo principal. Su esquema está basado en tres parámetros, así como los funcionales de intercambio y correlación GGA y PW91 respectivamente, no obstante, este tiene aproximaciones similares al funcional híbrido B3LYP, por otro lado, el funcional PW91 es la expresión para la energía de correlación LSDA, se diferencia de B3LYP debido a que la expresión LYP está diseñado para calcular la energía de correlación completa y no una corrección a LSDA (40). A pesar de que B3LYP ha sido uno de los funcionales híbridos más populares, B3PW91 tiende a arrojar resultados similares o mejores para reacciones unimoleculares, lo que está en buena concordancia con los resultados obtenidos en este trabajo.

Para la eliminación concertada de diacetato de etilideno, dipropionato de etilideno, dibutirato de etilideno, diacetato de butilideno y diacetato de heptilideno, el funcional/base CAMB3LYP/6-31G(d,p), tiene la mejor correlación teórica con los valores experimentales. Este último, es muy efectivo en mecanismos de reacción con dispersiones de cargas o con interacciones de largo alcance ya que considera las interacciones electrostáticas del sistema, se ajusta a este tipo de reacciones por la ruptura y formación de enlaces con cargas parciales formadas en el estado de transición (23). Por su parte los valores teóricos para toda la serie de reacciones son casi similares para bases polarizables y difusas 6-31G(d,p) y 6-31G++(d,p) respectivamente, obteniéndose una mejor exactitud en los cálculos al considerar las bases polarizables 6-31G(d,p).

Por otro lado, los valores de Log A señalan que la reacción procede por un estado de

transición cíclico de 6 miembros de acuerdo a lo sugerido por Benson, que establece que para estados de transición con geometrías cíclicas de este tipo los valores de $\text{Log } A$ están alrededor de los $12,5 \text{ s}^{-1}$ (41), valor cercano a los que se obtuvieron en esta serie de reacciones.

Los valores de entropía de activación muestran que existe una restricción de movimiento al pasar de reactivo y formar el estado de transición, esta medida da muestra del orden producido o perdido en una reacción (41). El carácter negativo de este parámetro es indicativo de que se ha perdido un grado de libertad (vibracional, traslacional o rotacional) en la formación del estado de transición, hecho que concuerda con que en este punto existen enlaces parcialmente rotos y/o formados y, que a su vez muestra un mayor orden al formar el ET. La alta discrepancia de este valor teórico con el experimental es correspondiente al hecho de que en el cálculo se parte de un sistema ideal, que implica la desestimación de las interacciones en movimientos rotacionales, traslacionales y anarmónicos que influyen rigurosamente en la formación del estado de transición (2).

El carácter entrópico que poseen las moléculas afecta directamente la rapidez de la reacción. De acuerdo con los valores experimentales reportados por Coffin y colaboradores, el diacetato de etilideno se descompone más rápido que sus homólogos, por el contrario, cuando la cadena aumenta en R2 se hace más lento, por lo que los grados de libertad influyen en la formación del ET, ya que a medida que R2 se hace más grande la molécula tarda más en alcanzar una disposición espacial que le permita reaccionar.

En contraste a lo anterior, los resultados obtenidos para la entalpía de activación muestran una buena correlación con los valores experimentales al igual que la E_a , por la razón de que estos dos parámetros son directamente proporcionales como se puede constatar en la ecuación 7. En la formación del estado de transición algunos enlaces se han roto parcialmente, como se ha mencionado anteriormente, lo que implica que las fuerzas asociadas a los enlaces en el estado de transición han disminuido con respecto a los reactivos, en este sentido, para este tipo de reacciones lograr la formación del estado de transición tiende a ser un proceso endotérmico que necesita suministro de calor para poder

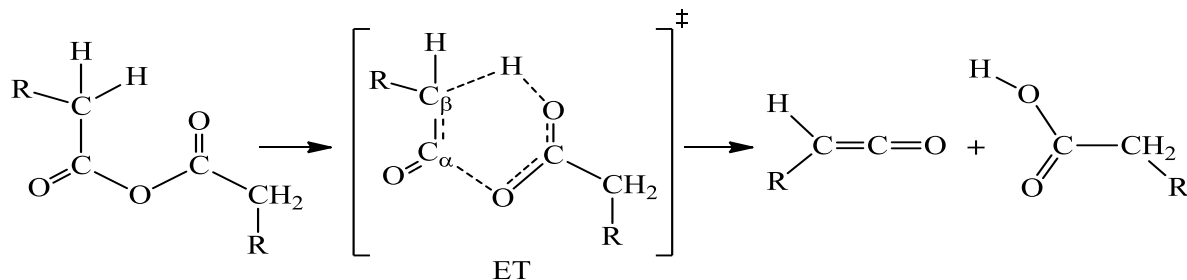
proceder, como se muestra en el carácter positivo de este parámetro, además es una característica principal para reacciones de descomposición térmica. Del mismo modo, su carácter positivo indica que la estructura del estado de transición es una estructura tardía a lo largo de la coordenada de reacción según lo señalado por Hammond, es decir la estructura del estado de transición tiene una mayor similitud con los productos. Además, estos valores obtenidos señalan que la estructura es susceptible a efectos en los sustituyentes, donde un sustituyente que done electrones al sistema provocará una disminución en la rapidez de reacción, en el caso contrario, al tener un sustituyente que pueda abstraer electrones ocurriría el efecto inverso (2).

Los resultados obtenidos para la energía libre de activación están cercanos al valor experimental, pero debido a la incidencia de las desestimaciones del cálculo de ΔS^\ddagger mencionado anteriormente, pierde su exactitud, siendo este último un parámetro que influye de forma directamente proporcional sobre el valor de ΔG^\ddagger . El valor de ΔG^\ddagger está exponencialmente relacionado con el coeficiente de rapidez $k(T)$, esta relación nos brinda información sobre la polaridad del ET, por lo que un valor alto de este conllevará a un valor pequeño de $k(T)$ (2).

Para esta serie de ésteres se observa claramente que la energía de activación permanece casi constante teniendo un valor promedio estimado de $138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esto sugiere que la E_a para esta serie de reacciones no se ve afectada por el efecto de sustituyentes, sugiriendo a su vez que esta última depende de la contribución de sitios específicos de la molécula y no de los sustituyentes, este fenómeno se explicara más adelante al analizar las cargas NBO.

Una particularidad para esta serie de reacciones de descomposición térmica es que la formación del producto anhídrido puede descomponerse para producir su correspondiente ácido carboxílico y cetona, respectivamente, como productos únicos. Cabe destacar que los compuestos diacetato de metileno, diacetato de etilideno, diacetato de butilideno y diacetato de heptilideno tienen como producto común el anhídrido acético, los compuestos dipropionato de metileno y dipropionato de etilideno producen anhídrido propanoico y, por último, los compuestos dibutirato de metileno y dibutirato de etilideno producen anhídrido

2-metil-propanoico. La reacción general para la descomposición térmica de esta serie de anhídridos está representada en la figura 10.



1. R: H; $k_{(T)} = 155,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
2. R: CH₃; $k_{(T)} = 56,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
3. R: CH₂CH₃; $k_{(T)} = 9,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Figura 10. Esquema general de reacción para la descomposición térmica del producto anhídrido a 523,15 K (32, 33).

En la tabla 4 se muestran los parámetros cinéticos y termodinámicos para el segundo paso de la reacción, la descomposición térmica de anhídrido acético, propanoico y 2-metil-propanoico.

Tabla 4. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido acético, propanoico y 2-metil-propanoico a 523,15 K y 0,33 atm.

Método/ base	E_a (kJ mol ⁻¹)	Log A (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)
Anhídrido acético					
Experimental ^a	134,7	11,27	130,3	-42,1	152,4
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	152,5	12,72	148,1	-14,4	155,7
Anhídrido propanoico					
Experimental ^b	140,4	11,38	136,0	-40,1	157,0
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	154,2	13,01	149,8	-8,8	154,4
Anhídrido 2-metil-propanoico					
Experimental ^b	151,5	11,81	147,1	-31,8	163,8
CAMB3LYP/6-31G(d,p)	155,1	12,13	150,7	-25,6	164,1

a) Blake, P. y Speis, A. (32); b) Blake, P.; Craggs, A. y Baghal, M. (33).

Al comparar los resultados obtenidos para la descomposición térmica de los anhídridos correspondientes de la serie de ésteres en estudio, se observa una pequeña discrepancia entre los valores obtenidos teórica y experimentalmente, donde los valores teóricos de E_a tienen diferencias aproximadas con el valor experimental de 18 kJ mol^{-1} , 14 kJ mol^{-1} y 4 kJ mol^{-1} ; en cada uno de los anhídridos respectivo (tabla 4).

La descomposición térmica para esta serie de anhídridos es análoga a su correspondiente diéster, por lo que al descomponerse tiende de manera similar a pasar por una estructura de transición de seis centros, soportado además por los resultados obtenidos para el $\text{Log } A$, según lo sugerido por Benson (41).

El aumento de la E_a con el aumento de la sustitución alquílica es apreciablemente notable, por lo que es posible que a medida que se sustituye con grupos donadores de densidad electrónica con efecto inductivo $+I$, influyan en la formación del estado de transición desestabilizando la carga parcial negativa formada en el carbono β . La figura 11 nos brinda información comparativa de las diferencias energéticas entre los procesos de descomposición térmica de los diésteres y el correspondiente producto anhídrido, mostrando la relación entre valores de las E_a .

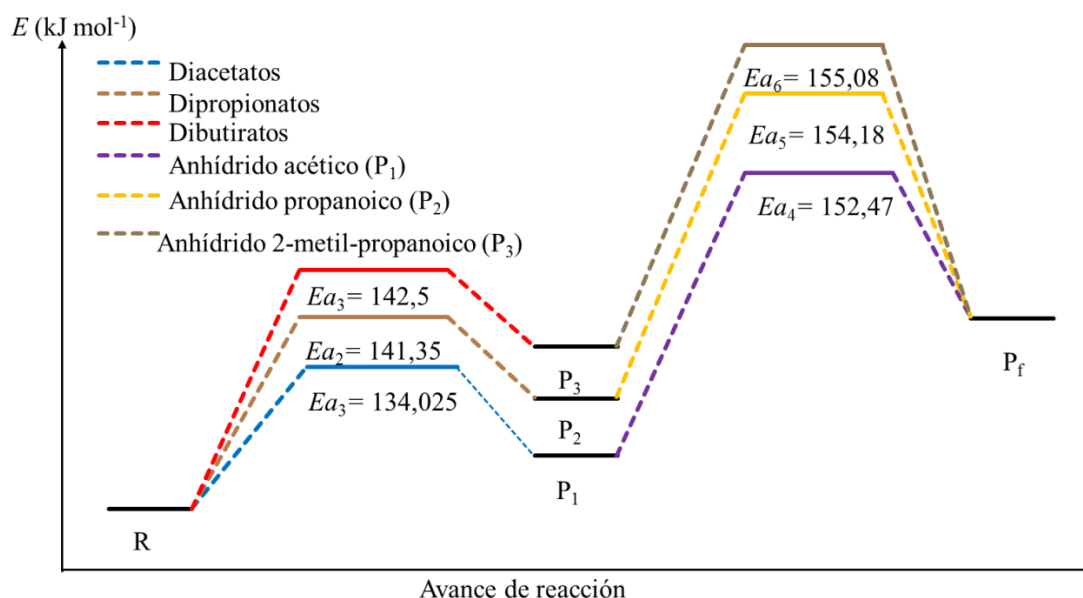


Figura 11. Diagrama de perfil de energía para la descomposición térmica de la serie de

ésteres y sus correspondientes productos anhídridos, (Ea_1 , Ea_2 , Ea_3 : corresponde a la energía de activación promedio de la serie de ésteres) al nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.

Al comparar las barreras de activación de la serie de ésteres y sus productos anhídridos, se observa que estos últimos presentan una barrera energética más alta que la determinada para la descomposición del éster, esto indica, el producto anhídrido no se descompone en una reacción consecutiva, posterior a la descomposición inicial del éster, lo que está de acuerdo con el hecho experimental de que no se observan la presencia de ácidos carboxílicos y cetona. Es de destacar, que esta serie de anhídridos pueden descomponerse siendo ellos el sustrato de partida como ha sido reportado.

COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN

Los cálculos IRC para la descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio se realizaron al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p), indicando que las estructuras a lo largo de la coordenada de reacción presentan una conectividad desde mínimos globales hasta mínimos locales, alcanzando un punto máximo que conecta estos dos últimos, siendo este punto el correspondiente a las estructuras de estado de transición propuestas en cada mecanismo, esto se puede observar en las figuras 12-22.

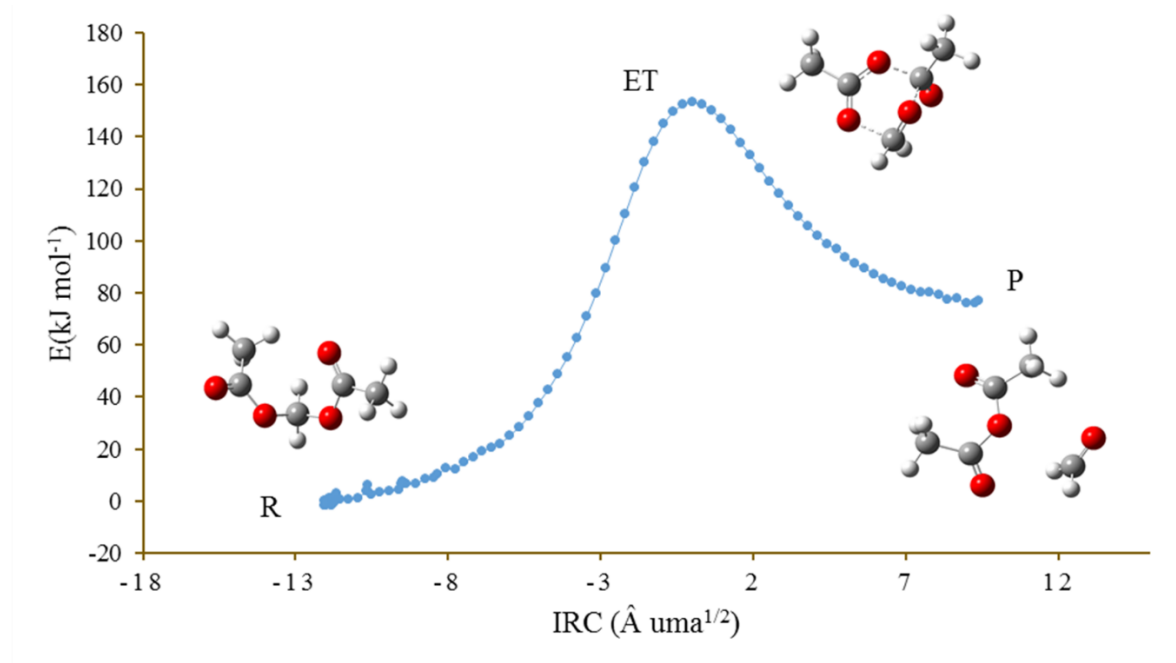


Figura 12. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción

(IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de metileno a través del mecanismo II.

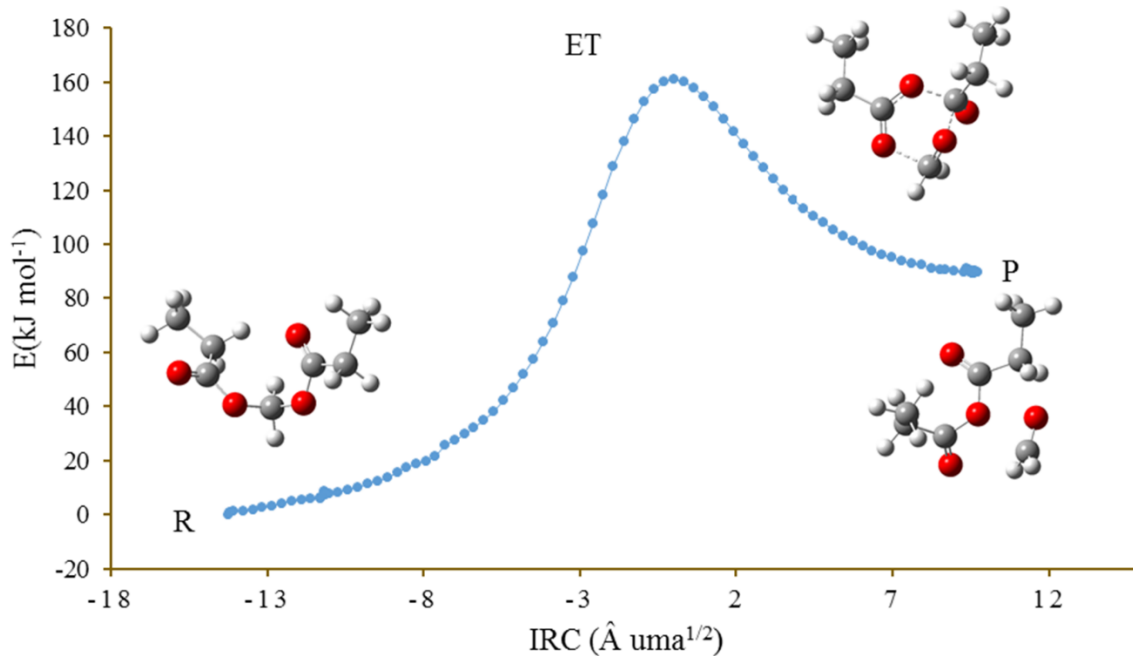


Figura 13. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dipropionato de metileno a través del mecanismo II.

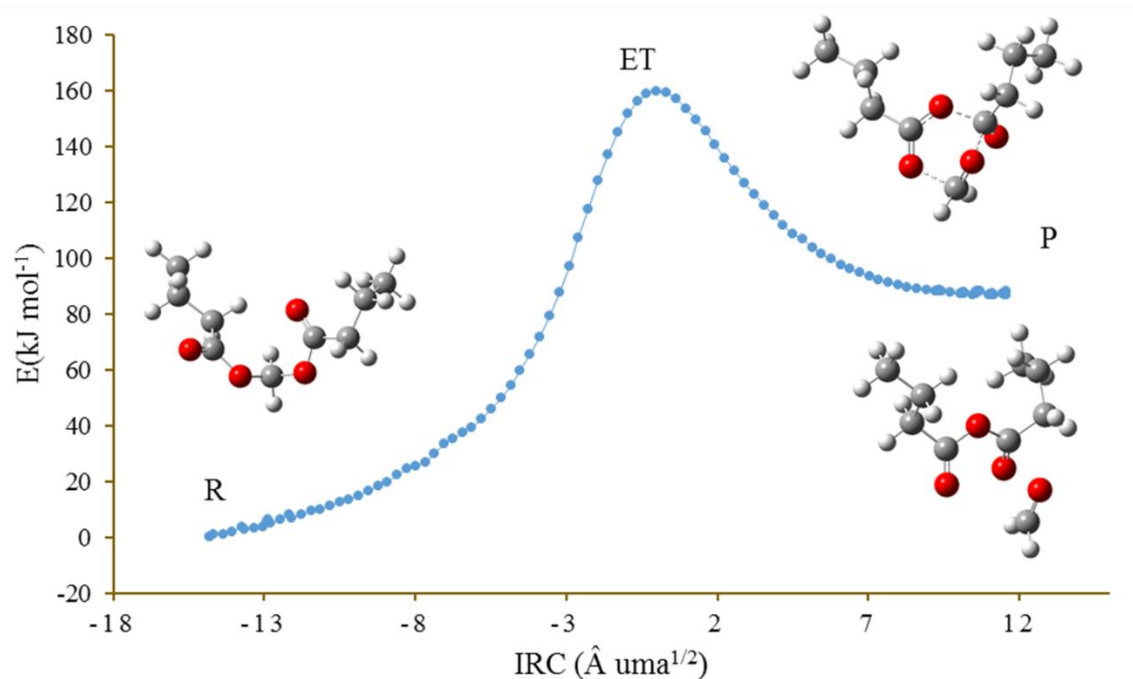


Figura 14. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción

(IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dibutirato de metileno a través del mecanismo II.

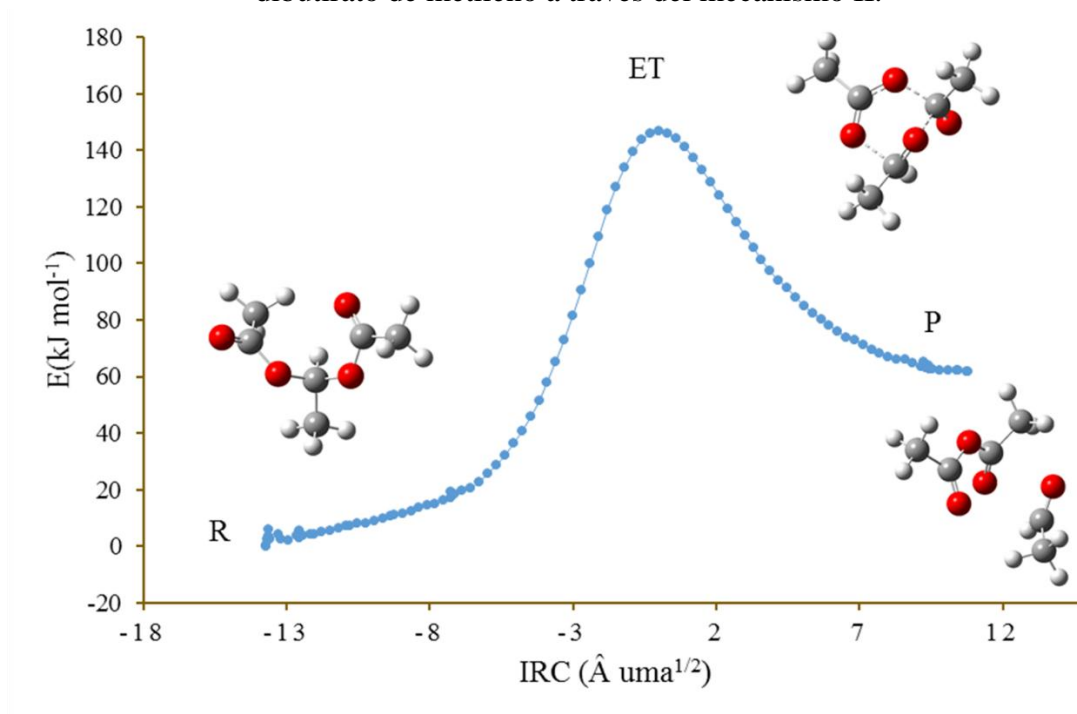


Figura 15. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de etilideno a través del mecanismo II.

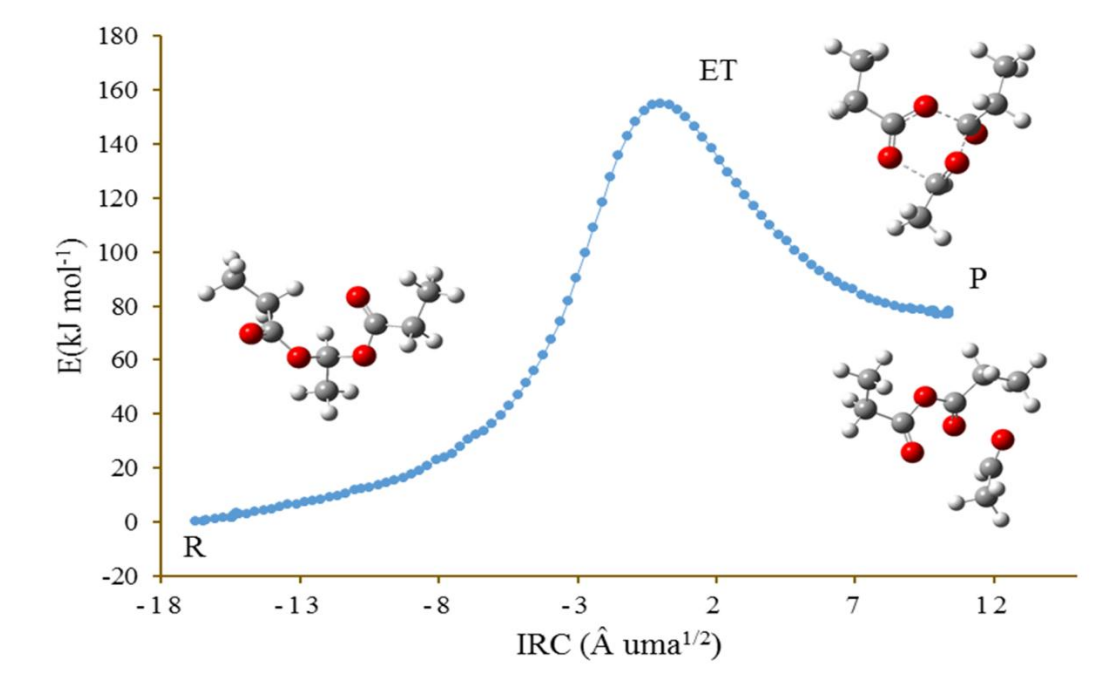


Figura 16. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción

(IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dipropionato de etilideno a través del mecanismo II.

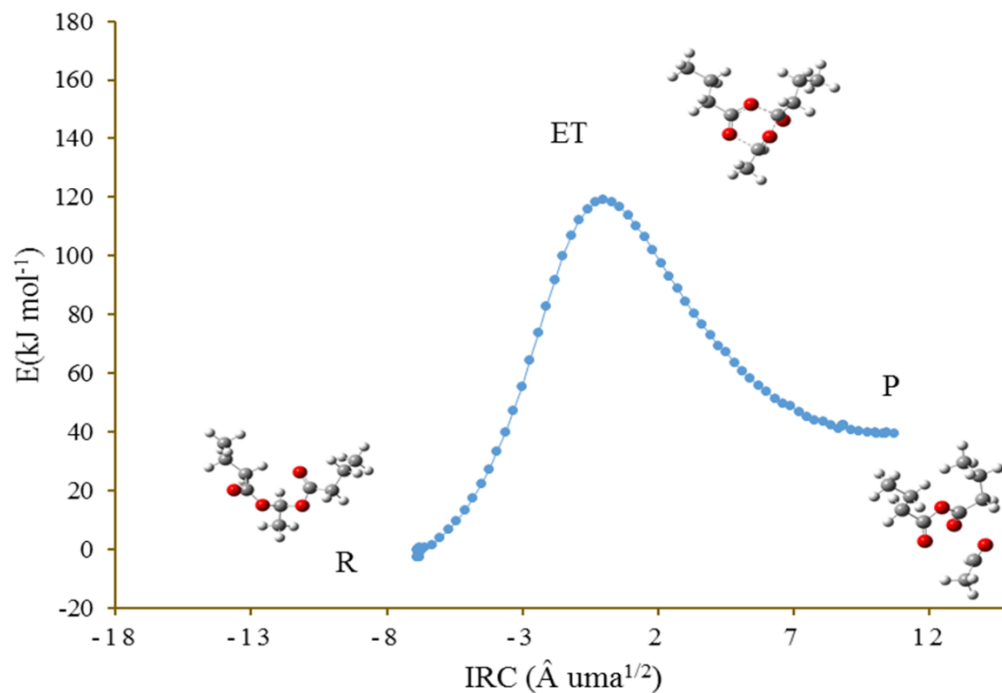


Figura 17. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dibutirato de etilideno a través del mecanismo II.

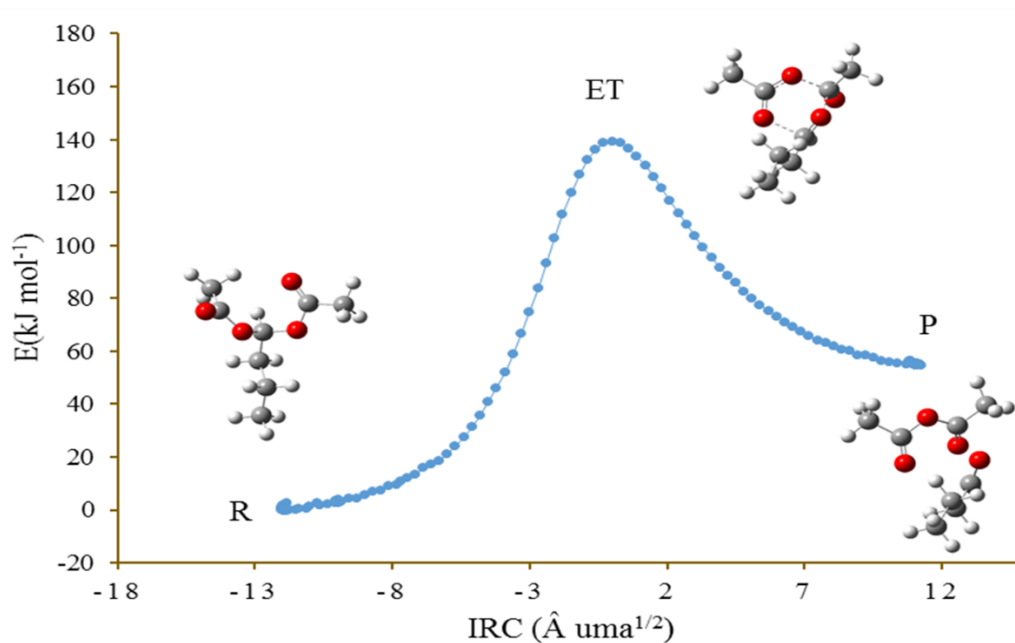


Figura 18. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción

(IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de butilideno a través del mecanismo II.

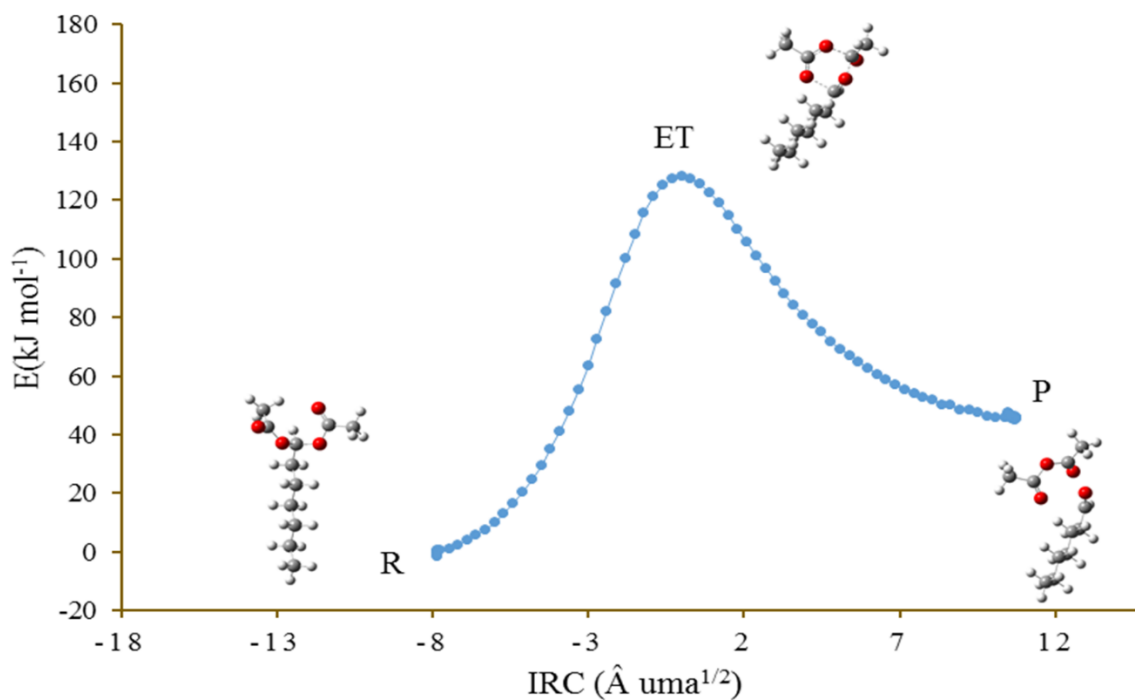


Figura 19. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de heptilideno a través del mecanismo II.

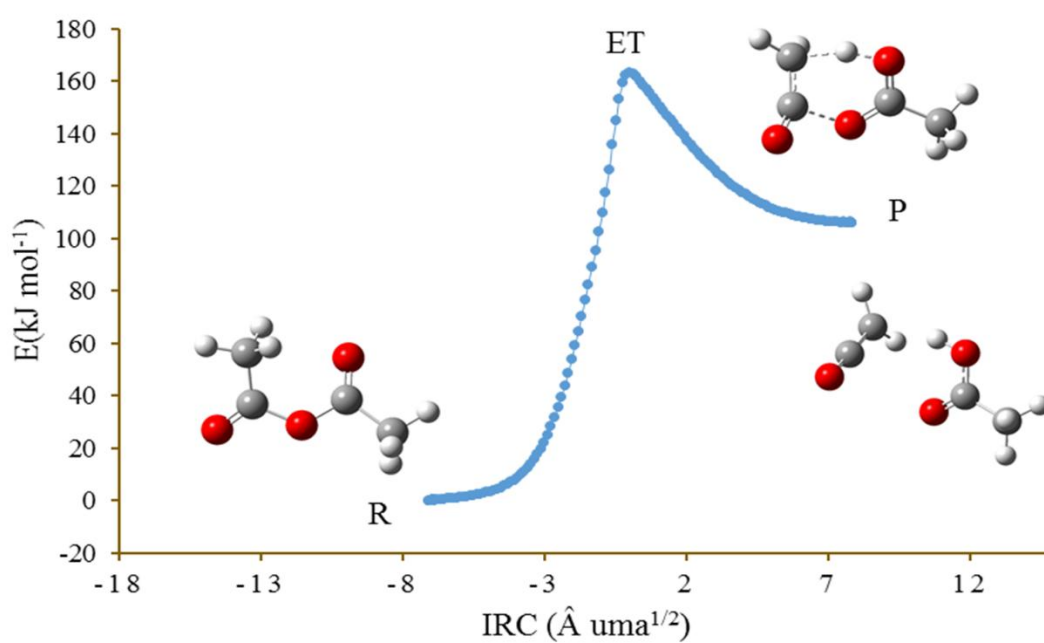


Figura 20. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción

(IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido acético, a través de un ET cíclico de 6 miembros.

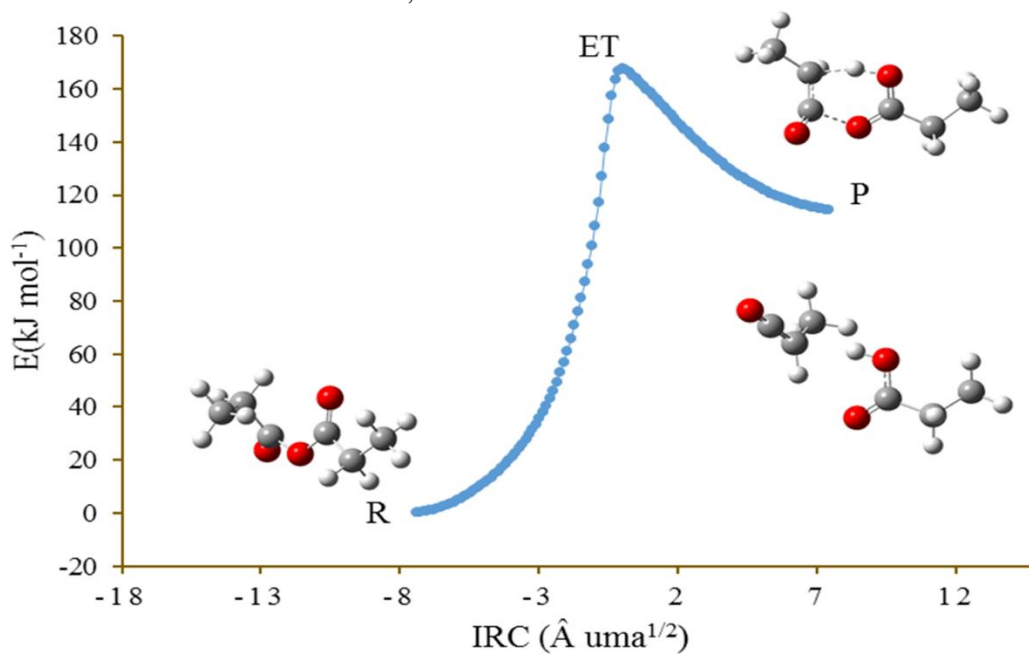


Figura 21. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción (IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido propanoico, a través de un ET cíclico de 6 miembros.

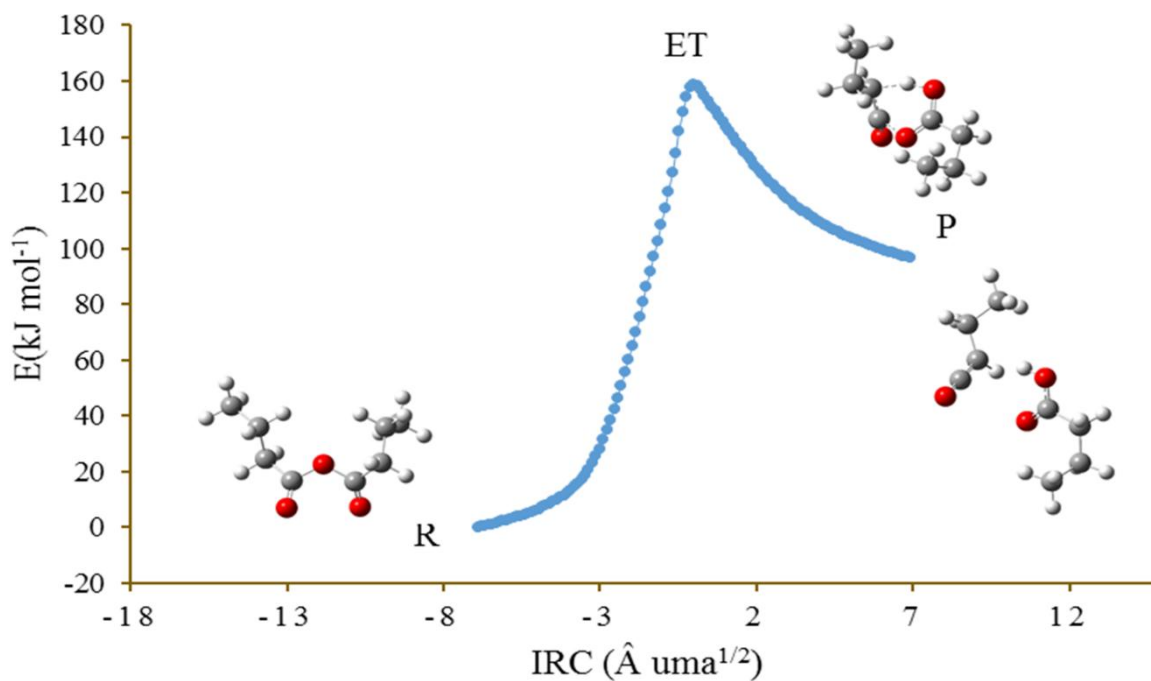


Figura 22. Perfil de energía relativa con respecto a la coordenada intrínseca de reacción

(IRC) a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido 2-metil-propanoico, a través de un ET cíclico de 6 miembros.

Las curvaturas obtenidas en los perfiles de las coordenadas de reacción son similares en todos los casos para la descomposición térmica de los ésteres en estudio, que proceden a través del mecanismo II, que involucran la formación de un estado de transición cíclico de 6 miembros, con energías de activación similares.

En el caso de la descomposición térmica de sus correspondientes anhídridos (figuras 20-22) la curvatura tiene un cambio notable en los perfiles de IRC, siendo estas ligeramente más agudas que en los casos anteriores, este cambio está asociado con una disminución de la energía cinética y por lo tanto con la rapidez.

Para todos los casos se observa que los ET propuestos son más parecidos conformacionalmente a los productos, lo que sugiere que son estructuras tardías a lo largo de la coordenada de reacción. Del mismo modo se observa para todos los casos que las energías relativas de los reactivos en comparación con la de los productos son menores, esto confirma que la reacción es endotérmica ya que el suministro de calor es esencial para que estas procedan.

PARÁMETROS ESTRUCTURALES

En las figuras 23-34, se muestran los estados estacionarios optimizados al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) de las especies involucradas en cada una de las descomposiciones térmicas en estudio, y los átomos que participan en la formación del ET. La simulación de los ET propuestos se realizó siguiendo el protocolo de tránsito sincrónico cuadrático (QST3).

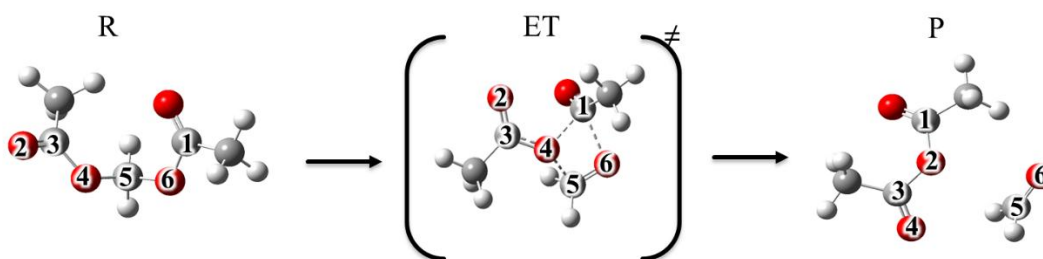


Figura 23. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de metileno a través del mecanismo I, con la formación del ET cíclico de 4 miembros.

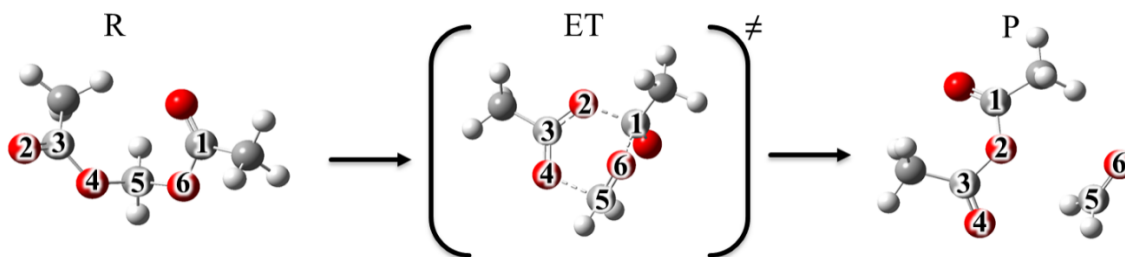


Figura 24. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de metileno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.

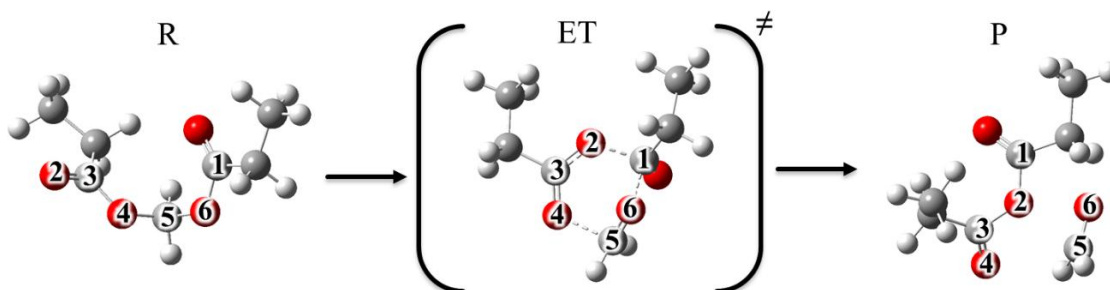


Figura 25. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dipropionato de metileno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.

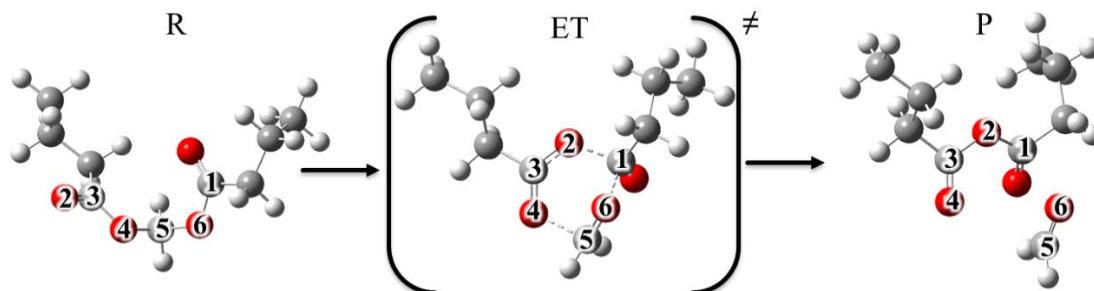


Figura 26. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dibutirato de metileno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.

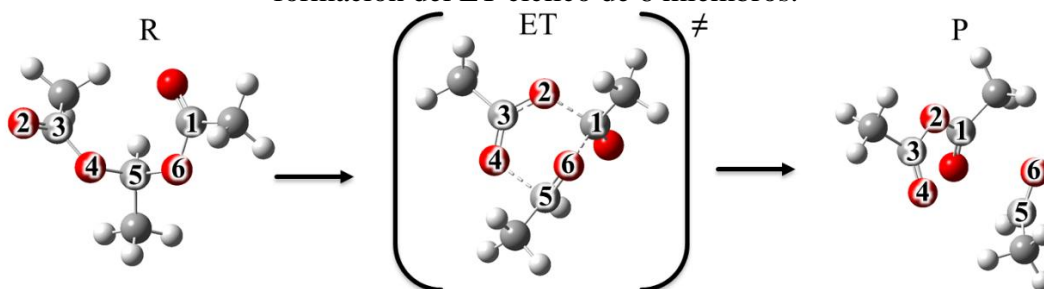


Figura 27. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de etilideno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.

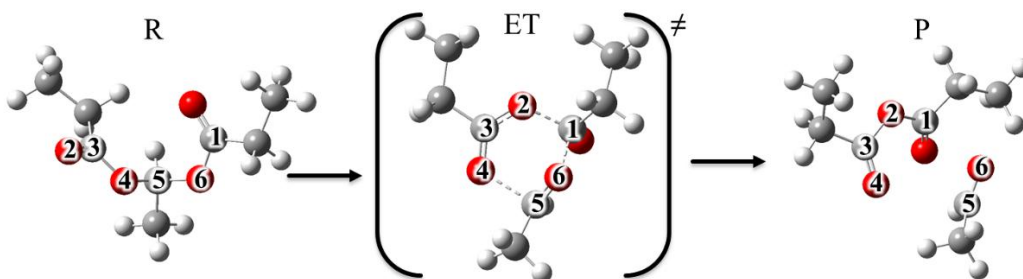


Figura 28. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dipropionato de etilideno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.

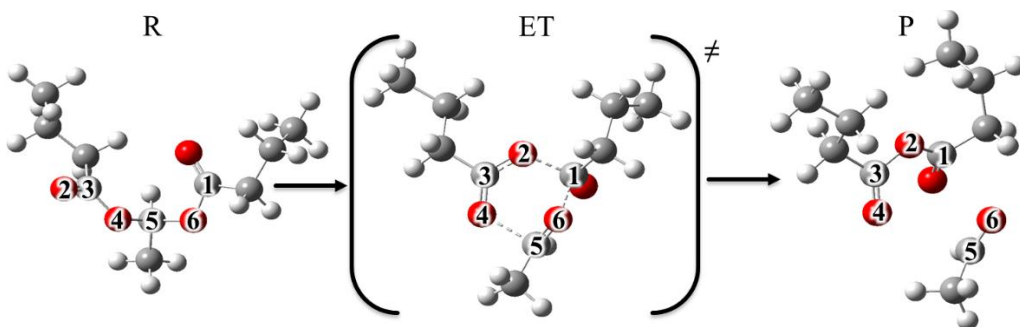


Figura 29. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de dibutirato de etilideno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.

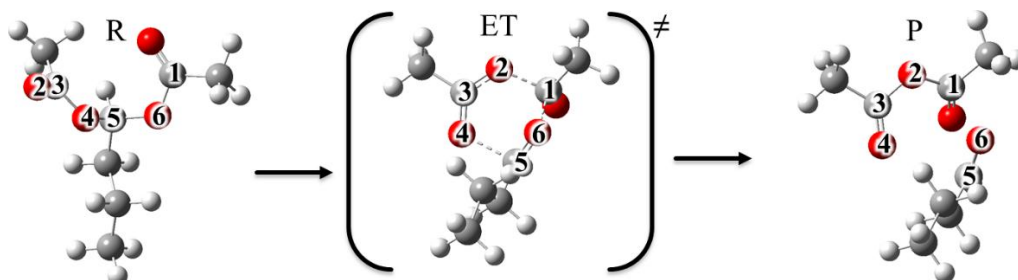


Figura 30. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de butilideno a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros.

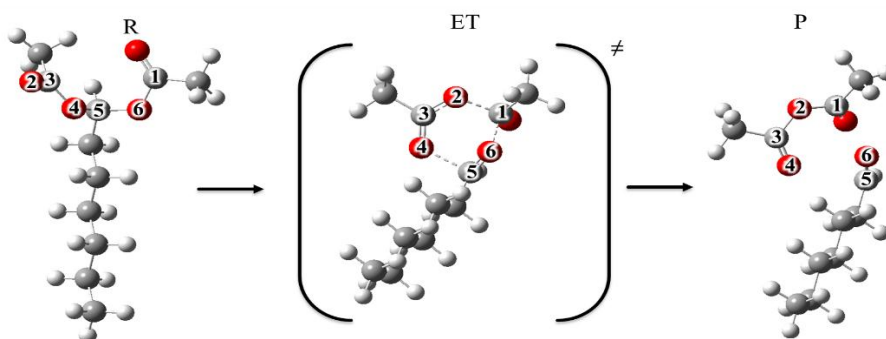


Figura 31. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de diacetato de heptilideno a través del mecanismo II con la formación del ET cíclico de 6 miembros.

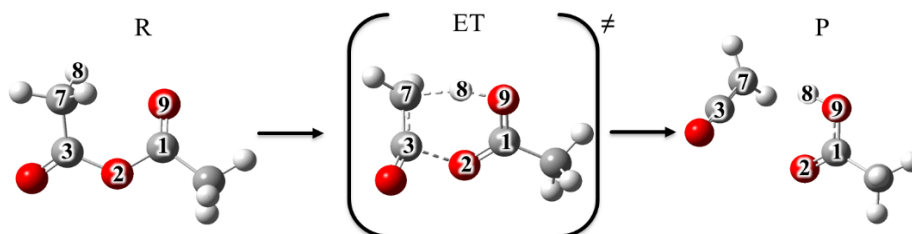


Figura 32. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido acético a través de un ET cíclico de 6 miembros.

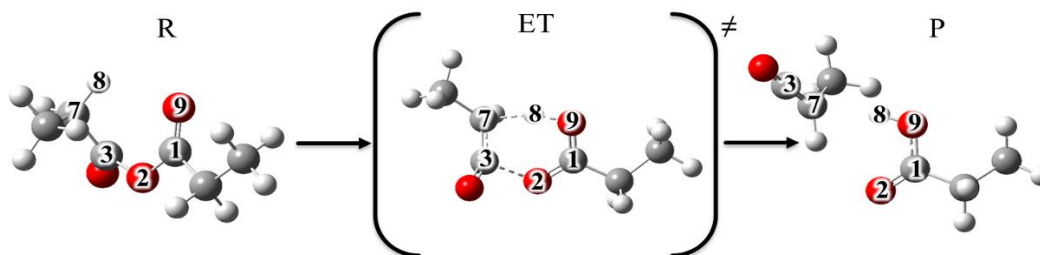


Figura 33. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido propanoico a través de un ET cíclico de 6 miembros.

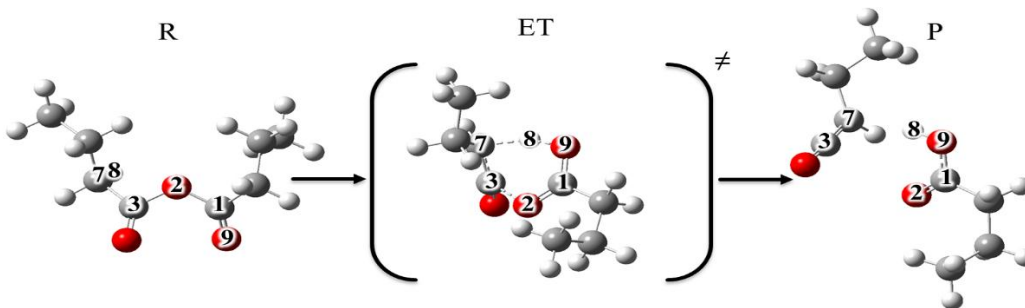


Figura 34. Estados estacionarios optimizados a nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) para la descomposición térmica de anhídrido 2-metil-propanoico a través de un ET cíclico de 6 miembros.

En las tabla 5 y 6 se muestran los parámetros geométricos de las estructuras optimizadas de reactivos, estados de transición y productos involucrados en las reacciones de descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio a través del mecanismo II, y los correspondientes anhídridos, con relación a las distancias interatómicas de los enlaces, ángulos de enlace y ángulos diedrales, entre los átomos que conforman directamente los ET propuestos, de acuerdo a la numeración designada en las figuras 35 y 36.

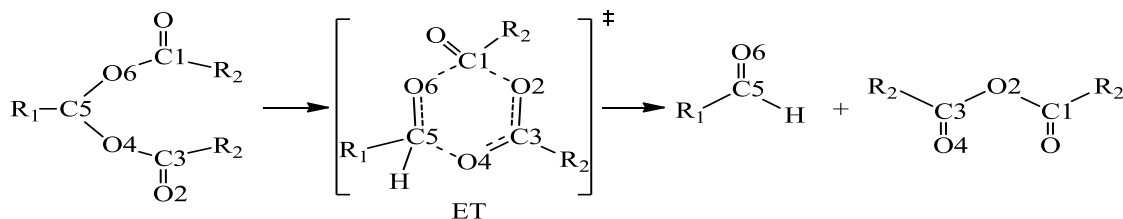


Figura 35. Numeración designada para la descomposición térmica de la serie de ésteres sustituidos en estudio.

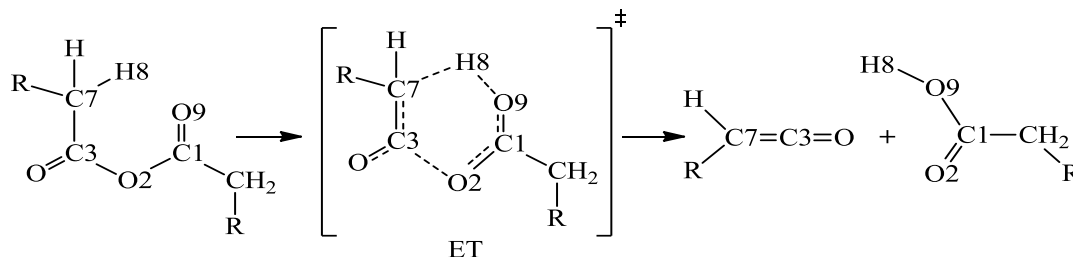


Figura 36. Numeración designada para la descomposición térmica de la serie de anhídridos sustituidos en estudios.

Tabla 5. Parámetros estructurales de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición térmica de la serie de ésteres a través del mecanismo II con la formación de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.

Diacetato de metileno						
Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -O ₄	O ₄ -C ₅	C ₅ -O ₆	O ₆ -C ₁
R	4,4823	1,1979	1,3722	1,3990	1,4173	1,3543
ET	1,5882	1,2906	1,2492	1,8265	1,2614	1,8261
P	1,3771	1,3895	1,1979	3,1180	1,2059	3,7436
Ángulos diedros del ET (grados)						
C ₁ -O ₂ -C ₃ -O ₄	O ₂ -C ₃ -O ₄ -C ₅	C ₃ -O ₄ -C ₅ -O ₆	O ₄ -C ₅ -O ₆ -C ₁	C ₅ -O ₆ -C ₁ -O ₂	O ₆ -C ₁ -O ₂ -C ₃	
12,61931	11,0082	22,6541	-64,8565	79,5900	-50,1271	
Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)				-415,87		
Dipropionato de metileno						
Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -O ₄	O ₄ -C ₅	C ₅ -O ₆	O ₆ -C ₁
R	4,4691	1,1988	1,3719	1,4000	1,4169	1,3542
ET	1,5870	1,2906	1,2490	1,8429	1,2593	1,8393
P	1,3738	1,3922	1,1988	2,9176	1,2065	3,3594
Ángulos diedros del ET (grados)						
C ₁ -O ₂ -C ₃ -O ₄	O ₂ -C ₃ -O ₄ -C ₅	C ₃ -O ₄ -C ₅ -O ₆	O ₄ -C ₅ -O ₆ -C ₁	C ₅ -O ₆ -C ₁ -O ₂	O ₆ -C ₁ -O ₂ -C ₃	

11,6520	12,7522	21,5556	-64,4392	79,9657	-50,2652
Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)				-401,07	

Dibutirato de metileno

Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -O ₄	O ₄ -C ₅	C ₅ -O ₆	O ₆ -C ₁
R	4,4664	1,1990	1,3721	1,3998	1,4173	1,3536

Tabla 5. Continuación.

ET	1,5892	1,2914	1,2494	1,8332	1,2602	1,8376
P	1,3904	1,3782	1,1978	2,9958	1,2076	2,8255

Ángulos diedros del ET (grados)

C ₁ -O ₂ -C ₃ -O ₄	O ₂ -C ₃ -O ₄ -C ₅	C ₃ -O ₄ -C ₅ -O ₆	O ₄ -C ₅ -O ₆ -C ₁	C ₅ -O ₆ -C ₁ -O ₂	O ₆ -C ₁ -O ₂ -C ₃
12,5508	11,1836	22,7200	-64,7431	79,4480	-50,0545

Frecuencia imaginaria (cm⁻¹) -402,79

Diacetato de etilideno

Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -O ₄	O ₄ -C ₅	C ₅ -O ₆	O ₆ -C ₁
R	4,4371	1,1988	1,3690	1,4086	1,4251	1,3522
ET	1,6190	1,2883	1,2491	1,8872	1,2663	1,7546
P	1,3916	1,3748	1,1982	2,8517	1,2121	2,9307

Ángulos diedros del ET (grados)

C ₁ -O ₂ -C ₃ -O ₄	O ₂ -C ₃ -O ₄ -C ₅	C ₃ -O ₄ -C ₅ -O ₆	O ₄ -C ₅ -O ₆ -C ₁	C ₅ -O ₆ -C ₁ -O ₂	O ₆ -C ₁ -O ₂ -C ₃
11,7866	10,1705	21,7412	-65,4406	80,8666	-49,4330

Frecuencia imaginaria (cm⁻¹) -403,85

Dipropionato de etilideno

Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -O ₄	O ₄ -C ₅	C ₅ -O ₆	O ₆ -C ₁
R	4,43954	1,1997	1,3686	1,4095	1,4243	1,3522
ET	1,6183	1,2883	1,2487	1,9081	1,2638	1,7649
P	1,3939	1,3735	1,1996	2,8619	1,2125	2,8788

Ángulos diedros del ET (grados)

C ₁ -O ₂ -C ₃ -O ₄	O ₂ -C ₃ -O ₄ -C ₅	C ₃ -O ₄ -C ₅ -O ₆	O ₄ -C ₅ -O ₆ -C ₁	C ₅ -O ₆ -C ₁ -O ₂	O ₆ -C ₁ -O ₂ -C ₃
10,9867	11,6305	20,7867	-65,0921	81,3052	-49,6191

Frecuencia imaginaria (cm⁻¹) -386,79

Dibutirato de etilideno

Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -O ₄	O ₄ -C ₅	C ₅ -O ₆	O ₆ -C ₁

R	4,42521	1,19985	1,36886	1,40937	1,42475	1,35172
ET	1,62113	1,28898	1,24912	1,89527	1,2649	1,76626
P	1,39191	1,37661	1,19881	2,85215	1,21204	3,00187
Ángulos diedros del ET (grados)						
C ₁ -O ₂ -C ₃ -O ₄	O ₂ -C ₃ -O ₄ -C ₅	C ₃ -O ₄ -C ₅ -O ₆	O ₄ -C ₅ -O ₆ -C ₁	C ₅ -O ₆ -C ₁ -O ₂	O ₆ -C ₁ -O ₂ -C ₃	
10,86294	11,51732	20,9828	-65,18235	80,90789	-49,25689	
Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)				-391,41		

Tabla 5. Continuación.

Diacetato de butilideno						
Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -O ₄	O ₄ -C ₅	C ₅ -O ₆	O ₆ -C ₁
R	4,44308	1,19897	1,3685	1,40964	1,42546	1,35193
ET	1,62746	1,28736	1,24969	1,8948	1,26716	1,74369
P	1,3916	1,37479	1,19819	2,84762	1,21284	2,93333
Ángulos diedros del ET (grados)						
C ₁ -O ₂ -C ₃ -O ₄	O ₂ -C ₃ -O ₄ -C ₅	C ₃ -O ₄ -C ₅ -O ₆	O ₄ -C ₅ -O ₆ -C ₁	C ₅ -O ₆ -C ₁ -O ₂	O ₆ -C ₁ -O ₂ -C ₃	
11,78509	9,38924	22,27891	-65,82136	80,76046	-48,94518	
Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)				-400,7		
Diacetato de heptilideno						
Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -O ₄	O ₄ -C ₅	C ₅ -O ₆	O ₆ -C ₁
R	4,4528	1,199	1,36838	1,40969	1,42542	1,35185
ET	1,62775	1,28738	1,24962	1,89552	1,26716	1,74276
P	1,3915	1,37468	1,19818	2,85122	1,21277	2,93568
Ángulos diedros del ET (grados)						
C ₁ -O ₂ -C ₃ -O ₄	O ₂ -C ₃ -O ₄ -C ₅	C ₃ -O ₄ -C ₅ -O ₆	O ₄ -C ₅ -O ₆ -C ₁	C ₅ -O ₆ -C ₁ -O ₂	O ₆ -C ₁ -O ₂ -C ₃	
11,75915	9,43223	22,21556	-65,80202	80,78603	-48,96198	
Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)				-400,92		

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 5, se observa que inicialmente la distancia interatómica entre C1-O2 sugiere que no hay interacción entre ambos átomos, a medida que el proceso evoluciona ocurre una disminución de la separación, acercándose lo suficientemente para alcanzar una distancia próxima a la longitud de un enlace sencillo, determinante para la formación de la estructura de transición cíclica de 6 miembros. Con respecto a la longitud del enlace O2-C3, se produce un aumento progresivo en la distancia interatómica al pasar de reactivo a ET, este aumento es característico de la elongación de un

doble enlace para formar un enlace sencillo, asociado con el cambio de hibridación sp^2 a sp^3 . El caso contrario se da en la distancia interatómica de C3-O4, donde se produce una disminución en la longitud de enlace entre ambos al pasar de reactivo a ET, pertinente al cambio de hibridación de sp^3 a sp^2 , que genera una mayor densidad electrónica entre ambos, lo que implica una menor distancia entre ellos. El aumento progresivo que se da en la distancia del enlace O4-C5 es debido a la ruptura de este enlace en el ET, pasando de una longitud típica de un enlace sencillo, hasta una distancia interatómica que sugiere que no hay interacción entre ambos. Para el caso de C5-O6 se observa una disminución progresiva en la distancia del enlace, que indica el cambio de hibridación de sp^3 a sp^2 , asociado al cambio de un enlace sencillo a un doble enlace, como se observó en la distancia interatómica de C3-O4. Para el caso de O6-C1 es notable el aumento en su distancia interatómica desde reactivo a ET, lo que indica que para la formación del ET requiere la ruptura de dicho enlace, pasando de un enlace sencillo a una distancia interatómica, que sugiere una mínima interacción entre ambos. Para la reacción de descomposición térmica de esta serie de ésteres los cambios más significativos en las distancias interatómicas se dan en la formación del enlace sencillo C1-O2 y la elongación de los enlaces O4-C5 y O6-C1. Cabe destacar que este comportamiento es común y esencial para toda la serie de en estudio, en las reacciones de descomposición térmica que involucran la formación de un ET cíclico de 6 miembros (mecanismo II).

En relación a los ángulos diedrales se puede deducir que la estructura del estado de transición propuesta no es totalmente plana, esto es debido a la cantidad de enlaces polarizados presentes en la misma. La frecuencia imaginaria observada está asociada a la elongación del enlace C1-O6.

Tabla 6. Parámetros estructurales de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición térmica los productos anhídridos a través de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.

Anhídrido acético						
Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -C ₇	C ₇ -H ₈	H ₈ -O ₉	O ₉ -C ₁
R	1,36739	1,39813	1,49921	1,09009	2,40381	1,2011

ET	1,26467	1,81957	1,3887	1,49731	1,15184	1,27722
P	1,21142	2,96434	1,31855	2,22031	0,97963	1,34025
Ángulos diedros del ET (grados)						
C ₁ -O ₂ -C ₃ -C ₇	O ₂ -C ₃ -C ₇ -H ₈	C ₃ -C ₇ -H ₈ -O ₉	C ₇ -H ₈ -O ₉ -C ₁	H ₈ -O ₉ -C ₁ -O ₂	O ₉ -C ₁ -O ₂ -C ₃	
51,74979	-46,60882	54,38508	-18,03527	-3,71	-16,4975	
Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)				-1020,7		

Tabla 6. Continuación.

Anhídrido propanoico						
Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -C ₇	C ₇ -H ₈	H ₈ -O ₉	O ₉ -C ₁
R	1,36431	1,40221	1,50523	1,09231	2,38144	1,20267
ET	1,26412	1,81179	1,38668	1,53294	1,13889	1,27852
P	1,2113	4,09054	1,31557	2,148	0,97981	1,34186
Ángulos diedros del ET (grados)						
C ₁ -O ₂ -C ₃ -C ₇	O ₂ -C ₃ -C ₇ -H ₈	C ₃ -C ₇ -H ₈ -O ₉	C ₇ -H ₈ -O ₉ -C ₁	H ₈ -O ₉ -C ₁ -O ₂	O ₉ -C ₁ -O ₂ -C ₃	
54,44136	-47,87588	56,76866	-19,78927	-3,2589	-17,27714	
Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)				-922,37		
Anhídrido 2-metil-propanoico						
Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -C ₇	C ₇ -H ₈	H ₈ -O ₉	O ₉ -C ₁
R	1,38756	1,3874	1,50418	1,09627	4,13164	1,19448
ET	1,26262	1,89164	1,38951	1,45836	1,18225	1,27886
P	1,21264	3,03396	1,31814	2,253	0,97916	1,34007
Ángulos diedros del ET (grados)						
C ₁ -O ₂ -C ₃ -C ₇	O ₂ -C ₃ -C ₇ -H ₈	C ₃ -C ₇ -H ₈ -O ₉	C ₇ -H ₈ -O ₉ -C ₁	H ₈ -O ₉ -C ₁ -O ₂	O ₉ -C ₁ -O ₂ -C ₃	
-52,42916	46,49598	-61,16471	25,24326	1,04443	17,94925	
Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)				-1174,82		

Con respecto a los parámetros geométricos de las reacciones de descomposición térmica de la serie de anhídridos que se muestran en la tabla 6, se observa que la abstracción del H8 por el O9 es determinante para que la reacción proceda, donde inicialmente la distancia interatómica entre estos sugiere que no hay interacción entre ambos, pero a medida que el proceso evoluciona se acercan lo suficientemente para formar un enlace sencillo.

Por otro lado, es evidente el aumento en las distancias interatómicas de los enlaces O2-C3 y C7-H8 que está asociado a la elongación de los mismos a medida que el proceso evoluciona. Es importante señalar que la longitud del enlace C1-O2 y C3-C7, va disminuyendo en el proceso de la reacción, esto es característico por el cambio de hibridación de sp^3 a sp^2 asociado al cambio de un enlace sencillo a un doble enlace. El caso contrario se da en la interacción entre C1-O9, donde su distancia aumenta al pasar de reactivo a ET, asociado a la elongación de un doble enlace para formar un enlace sencillo.

En atención a los ángulos diedrales se puede deducir que la estructura propuesta para el ET de transición no es plana, debido que presenta el mismo comportamiento que en el caso de los ésteres, al tener enlaces polarizados en dicha estructura. La frecuencia imaginaria está asociado a la migración del H8 desde C7 al O9, haciéndose más pequeña en la medida que el enlace C7-H8 se encuentra más elongado en el ET.

ANÁLISIS DE CARGAS NBO

El análisis de las variaciones correspondientes a las densidades electrónicas durante el transcurso de la reacción para cada compuesto fue realizado en función de las cargas de orbitales naturales de enlace (NBO, por sus siglas en inglés), para los átomos que participan en la formación del estado de transición cíclico de 6 miembros en la descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio y sus correspondientes productos anhídridos, siguiendo la numeración designada en las figuras 35 y 36, respectivamente. En la tabla 7, se muestran los valores obtenidos de las cargas NBO al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p).

Tabla 7. Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio, a través del mecanismo II, con la formación de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.

Especie	Cargas NBO					
	C ₁	O ₂	C ₃	O ₄	C ₅	O ₆
Diacetato de metileno						
R	0,85179	-0,56454	0,84540	-0,57561	0,19216	-0,57320

ET	0,82451	-0,58608	0,89910	-0,58243	0,22400	-0,62013
P	0,84870	-0,59831	0,85896	-0,55609	0,23867	-0,5406
Dipropionato de metileno						
R	0,85697	-0,57003	0,85170	-0,57407	0,19302	-0,57094
ET	0,83071	-0,58810	0,90548	-0,59004	0,22512	-0,61665
P	0,85572	-0,59909	0,87076	-0,55436	0,23805	-0,54349
Dibutirato de metileno						
R	0,85862	-0,57024	0,85668	-0,57380	0,19284	-0,56929
ET	0,83231	-0,59179	0,90972	-0,58345	0,22443	-0,61772
P	0,85934	-0,61414	0,86482	-0,56120	0,24246	-0,54486
Tabla 7. Continuación.						
Diacetato de etilideno						
R	0,85556	-0,56876	0,84807	-0,58126	0,39274	-0,57942
ET	0,82801	-0,59475	0,89472	-0,60367	0,42888	-0,60383
P	0,85686	-0,60750	0,86037	-0,56750	0,43180	-0,57799
Dipropionato de etilideno						
R	0,86078	-0,57422	0,85414	-0,57951	0,39338	-0,57727
ET	0,83407	-0,59684	0,90088	-0,61291	0,43077	-0,59861
P	0,86438	-0,60984	0,86613	-0,57257	0,43241	-0,57816
Dibutirato de etilideno						
R	0,86245	-0,57438	0,85925	-0,57924	0,39320	-0,57573
ET	0,83588	-0,60018	0,90521	-0,60481	0,42916	-0,60142
P	0,86137	-0,61378	0,87090	-0,56712	0,43151	-0,57752
Diacetato de butilideno						
R	0,85657	-0,56946	0,84910	-0,58367	0,39857	-0,58127
ET	0,82898	-0,59667	0,89433	-0,60804	0,43801	-0,60352
P	0,85678	-0,60740	0,86017	-0,56725	0,44120	-0,58502
Diacetato de heptilideno						
R	0,85661	-0,56971	0,84905	-0,58353	0,39945	-0,58116
ET	0,82900	-0,59690	0,89432	-0,60803	0,43899	-0,60319
P	0,85664	-0,60719	0,86001	-0,56727	0,44220	-0,58491

De manera general, puede observarse que para esta serie de reacciones las distribuciones de cargas mantienen una tendencia similar. Las cargas mostradas en la tabla 7, sugieren que existen enlaces polarizados en la formación del estado de transición como consecuencia de la elongación de los mismos.

Al comparar los resultados de las variaciones de las cargas en C1 y O2, se observa que ambos presentan un aumento de densidad electrónica generándose una carga parcial negativa en ambos, sobre el primero se debe a la deslocalización de densidad electrónica del sustituyente alquílico R₂, mientras que el oxígeno, por ser un átomo electroatractor, deslocaliza densidad electrónica desde C3; implicando la elongación del doble enlace existente entre estos con una polarización en el sentido $C3^{\delta+} \cdots O2^{\delta-}$, consecuente a la formación de un enlace sencillo entre C1-O2.

Con respecto a los resultados obtenidos para O4 y C5, indican que en la formación del ET, C5 presenta una disminución en su densidad electrónica con la formación de una carga parcial positiva, debido a la elongación del enlace en O4-C5, de manera consecuente O4 aumenta su densidad electrónica indicativo de una deslocalización de densidad electrónica hacia él, debido al enlace sencillo parcialmente roto y el doble enlace parcialmente formado alrededor del mismo, de modo que el enlace está polarizado en el sentido $C5^{\delta+} \cdots O4^{\delta-}$. Los cambios de carga NBO en el átomo O6 demuestran que este presenta un aumento de densidad electrónica, generando una carga parcial negativa, esto se debe a la consecuente elongación del enlace sencillo con C1 para formar un doble enlace con C5, por lo que existe un enlace parcialmente roto y un doble enlace parcialmente formado alrededor de este, generando una polarización del enlace con C5 en el sentido $C5^{\delta+} \cdots O6^{\delta-}$, la formación de este doble enlace estabiliza la carga parcial positiva generada en C5.

Las variaciones de carga NBO nos sugieren una explicación más detallada de las implicaciones referentes a los cambios de la rapidez de reacción de esta serie de compuestos y de la similitud en la *Ea*. La tendencia similar en la *Ea* para la descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio depende en gran manera de las distribuciones de cargas generadas en el ET. El comportamiento electroatractor de los átomos de oxígeno tiene un papel importante para esta serie de descomposiciones. Coffin *et al.* (28), propusieron que la energía de activación era característica de la conversión de un oxígeno éster en un oxígeno carbonilo o de la ruptura de dos enlaces C-O.

Las variaciones de carga de los átomos enlazados al C1 proporcionan la información

necesaria para explicar este comportamiento. En la tabla 8 se presentan las variaciones de carga del sustituyente R_2 y del átomo de oxígeno enlazados a C1.

Al comparar los resultados obtenidos en las cargas de los grupos enlazados al C1, se observa el incremento de carga NBO en el átomo de O* (oxígeno carbonílico enlazado a C1) deslocalizando la densidad electrónica desde C1, mientras que el grupo funcional R_2^* disminuye su carga debido al carácter dador por efecto inductivo $+I$, esto sugiere que existe una compensación de efectos en la formación del ET con respecto al C1. Indicando que los cambios de carga NBO producidos en el ET, muestran que la participación de los grupos vecinos en el C1, compensan el valor de su carga, al tener dos grupos enlazados al mismo siendo uno dador y otro atractor.

Tabla 8. Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para los átomos enlazados a C1 en la descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio, a través del mecanismo II, con la formación de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.

Especies	Cargas NBO				
	C ₁	O*	R ₁	R ₂ *	R ₂ **
Diacetato de metileno					
R	0,85179	-0,61287	0,23247	-0,79719	-0,83081
ET	0,82451	-0,63318	0,21463	-0,76937	-0,78293
P	0,84870	-0,58076	0,14896	-0,80581	-0,81452
Dipropionato de metileno					
R	0,85697	-0,61664	0,23212	-0,57321	-0,60253
ET	0,83071	-0,63049	0,21347	-0,54913	-0,55935
P	0,85572	-0,59065	0,15165	-0,58194	-0,58821
Dibutirato de metileno					
R	0,85862	-0,62108	0,23222	-0,57349	-0,60230
ET	0,83231	-0,63474	0,21394	-0,55039	-0,55680
P	0,85934	-0,56389	0,13888	-0,56948	-0,56959
Diacetato de etilideno					
R	0,85556	-0,61418	-0,72840	-0,79587	-0,82877
ET	0,82801	-0,64917	-0,75381	-0,76730	-0,78270
P	0,85686	-0,55938	-0,80044	-0,80030	-0,79793
Dipropionato de etilideno					
R	0,86078	-0,61769	-0,72809	-0,57190	-0,60082

ET	0,83407	-0,64714	-0,75469	-0,54687	-0,55963
P	0,86438	-0,56226	-0,80035	-0,57132	-0,56937
Dibutirato de etilideno					
R	0,86245	-0,62198	-0,72817	-0,57228	-0,60033
ET	0,83588	-0,64986	-0,75387	-0,54832	-0,55654
P	0,86137	-0,55909	-0,80042	-0,57856	-0,56977
Diacetato de butilideno					
R	0,85657	-0,61387	-0,50248	-0,79573	-0,82858
ET	0,82898	-0,64856	-0,53174	-0,76734	-0,78278
P	0,85678	-0,55901	-0,57456	-0,80049	-0,79789

Tabla 8. Continuación.

Diacetato de heptilideno					
R	0,85661	-0,61394	-0,49856	-0,79572	-0,82870
ET	0,829	-0,64941	-0,52794	-0,76726	-0,78276
P	0,85664	-0,55828	-0,56983	-0,80074	-0,79784

O*: oxígeno en C1, R₂*: R₂ en C1, R₂** : R₂ en C3.

Las variaciones de carga NBO para toda la serie de ésteres pueden observarse de manera más clara en la figura 37.

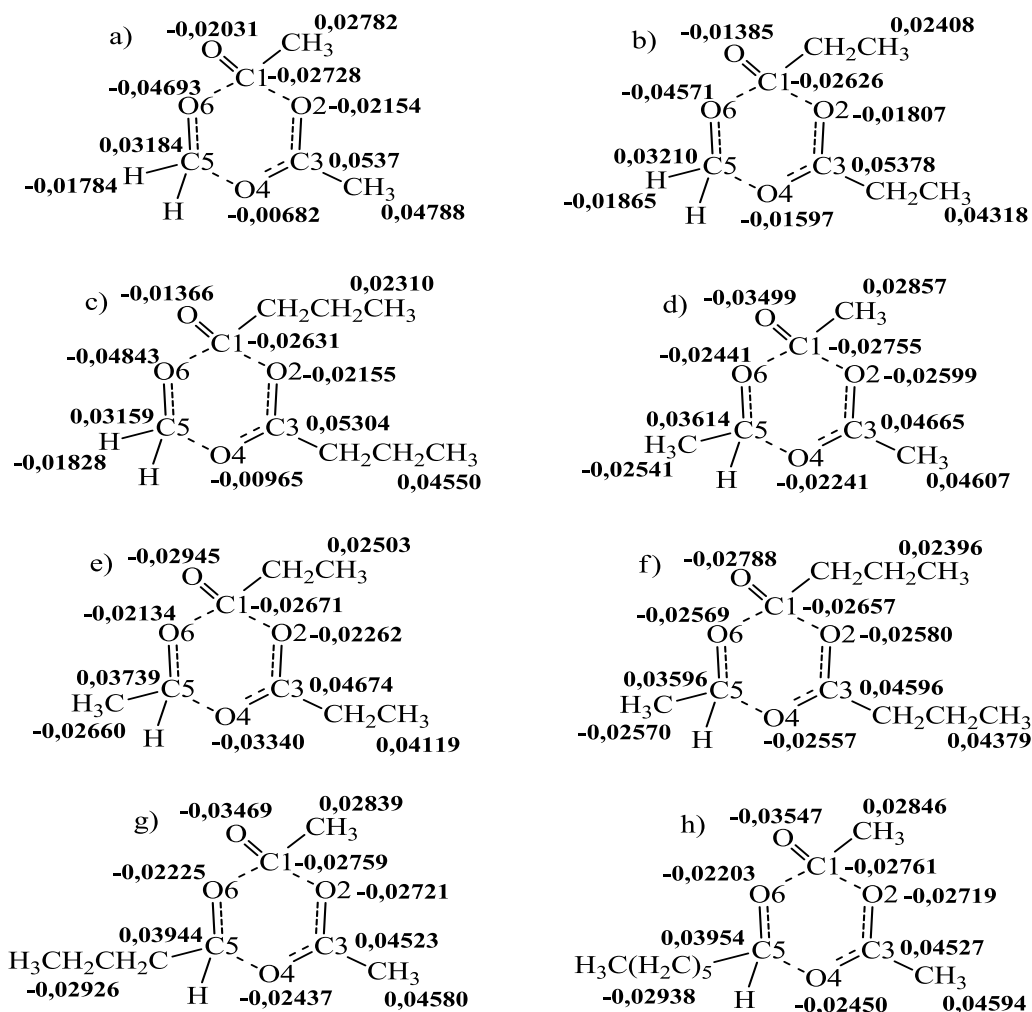


Figura 37. Variación de las cargas NBO (Δq) de los átomos que conforman el ET de 6 miembros, O*, R₁ y R₂, con respecto a los reactivos: a) diacetato de metileno, b) dipropionato de metileno, c) dibutirato de metileno, d) diacetato de etilideno, e) dipropionato de etilideno, f) dibutirato de etilideno, g) diacetato de butilideno y, h) diaceto heptilideno.

Para todas las moléculas se observa que existe una sumatoria de efectos, ya mencionado anteriormente, por la participación de grupos vecinos (sustituyentes R₁, R₂ y O*), debido a que esta serie de moléculas poseen un alto carácter simétrico, así los efectos de carga producidos en centros específicos son compensados al tener efectos contrarios alrededor de un mismo átomo, por lo que la variación de carga en el centro de reacción C1 es casi similar para todos los casos, manteniendo un valor promedio de $\Delta q_{prom}C1 = -0,02679$. Cabe destacar que este comportamiento, similar en toda la serie de ésteres, es una característica que nos permite racionalizar la similitud en la *E_a*, dado que la energía mínima que se requiere para formar el ET permanecerá casi constante a lo largo de toda la serie de ésteres

en estudio, ya que al final no se ve favorecida o desfavorecida por el efecto del cambio de los sustituyentes. Sin embargo, la rapidez en cada reacción puede cambiar debido al carácter entrópico (influencia de los grados de libertad) en la formación del ET, y de los cambios NBO con respecto a R1.

Para las moléculas de diacetato de metileno, dipropionato de metileno y dibutirato de metileno (figuras 37.a, b y c), los cambios electrónicos vinculados en el grupo O*, y los sustituyentes R₁, R₂*, R₂***, son similares, siendo notable la diferencia cuando R₁ pasa de ser hidrógeno a un grupo alquil (figuras 37.d, e, f, g y h). Se observa que en estos casos, R1 aumenta su carga NBO, deslocalizando densidad electrónica desde C5, lo que favorece la formación del doble enlace C5-O6, consecuente a un incremento de carga en el O* y que el enlace O4-C5 se encuentre más elongado en la formación del ET, por lo que ahora O4 proporcionara un cambio de carga más alto para estabilizar la carga parcial positiva generada en C3, indicando un cambio menos drástico en C3, y un aumento del cambio NBO en O2, favoreciendo la formación del ET en comparación a los primeros.

El comportamiento electrónico que presentan las moléculas de etilideno sugieren que deben descomponerse más rápido que las moléculas de metileno, al favorecer la elongación de los enlaces mencionados en el párrafo anterior en la formación del ET.

Las cargas NBO calculadas para la descomposición térmica de la serie de anhídridos se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición térmica de la serie de anhídridos, a través de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.

Compuesto	Cargas NBO					
	C ₁	O ₂	C ₃	C ₇	H ₈	O ₉
Anhídrido acético						
R	0,84484	-0,59290	0,85273	-0,81526	0,29014	-0,58337
ET	0,87796	-0,61848	0,80008	-0,93294	0,46418	-0,69288
P	0,84423	-0,63277	0,73812	-0,86722	0,51258	-0,73313
Anhídrido propanoico						
R	0,84793	-0,59348	0,85998	-0,59029	0,28904	-0,59187
ET	0,88674	-0,61249	0,78802	-0,69417	0,47501	-0,69324

P	0,84933	-0,62832	0,71895	-0,62403	0,51641	-0,73628
Anhídrido 2-metil-propanoico						
R	0,85099	-0,62351	0,85742	-0,57186	0,26284	-0,54043
ET	0,87735	-0,64236	0,82138	-0,69794	0,45936	-0,70125
P	0,85207	-0,63976	0,72799	-0,61475	0,51100	-0,72841

Al igual que el caso de los ésteres el comportamiento de las cargas NBO en los productos anhídridos sugieren la existencia de enlaces polarizados en la formación del ET y mantienen una tendencia relativa en sus valores.

Las variaciones de carga para C1 y O2 mostradas en la tabla 9, indican que la disminución de la carga en el primero se debe a la deslocalización electrónica que efectúa O9 sobre este, por su carácter electroatractor, sugiriendo que el enlace está polarizado en el sentido $C1^{\delta+} \cdots O9^{\delta-}$, consecuente a la formación del enlace simple H8-O9. El incremento de la carga NBO en O2 se debe a que este deslocaliza densidad electrónica desde C3 en la elongación del enlace sencillo existente entre estos.

Por el contrario, para C3 y C7, se observa que tienen un aumento de densidad electrónica lo que indica que en ambos se forma una carga parcial negativa en el ET, el primero se debe a la deslocalización electrónica desde el grupo carbonilo que esta enlazado con este, que a su vez es dador de densidad electrónica por efecto de resonancia $+R$, mientras que en el segundo se debe a la deslocalización de densidad electrónica desde sustituyente alquílico R, que a su vez es dador por efecto $+I$.

Los cambios NBO suscitados en H8 y O9, muestran la formación de una carga parcialmente positiva en el primero y una carga parcialmente negativa en el segundo, el primero se debe a la migración del hidrógeno, que tiene un enlace parcialmente roto y otro parcialmente formado alrededor del mismo durante la formación del ET, mientras que O9 estabiliza la carga parcialmente positiva formada en H8, indicando que el enlace esta polarizado en el sentido $H8^{\delta+} \cdots O9^{\delta-}$.

En las tablas 10 y 11 se muestran, las variaciones de los órdenes de enlace de R, ET y P, el porcentaje de evolución (% $E\nu$) de cada uno de ellos y la sincronicidad (Sy) de cada

proceso. Estos valores muestran los cambios de los órdenes de enlaces indicando la ruptura y formación de enlaces en la disminución o aumento de su valor respectivamente al pasar de R a ET, así mismo el porcentaje de evolución asociado a la formación nuevos enlaces, ruptura de enlaces y desplazamiento de dobles enlaces en la formación del ET.

Tabla 10. Ordenes de enlace de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición térmica de la serie de ésteres en estudio a través del mecanismo II, con la formación del ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.

	Enlace						Sy
	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -O ₄	O ₄ -C ₅	C ₅ -O ₆	O ₆ -C ₁	
Diacetato de metileno							
B_i^R	0,0007	1,81	0,9525	0,9145	0,8752	1,0016	0,9639
B_i^{ET}	0,5971	1,2425	1,4639	0,3991	1,3945	0,3864	
B_i^P	0,9309	0,8955	1,8309	0,0064	1,8865	0,0004	
%Ev	64,11	62,06	58,22	56,75	51,35	61,45	
Dipropionato de metileno							
B_i^R	0,0007	1,8026	0,9571	0,913	0,8762	1,0031	0,9692
B_i^{ET}	0,5984	1,2374	1,4668	0,3863	1,4074	0,3782	
B_i^P	0,9402	0,8852	1,8365	0,0135	1,8827	0,0012	
%Ev	63,62	61,61	57,96	58,55	52,76	62,37	
Dibutirato de metileno							
B_i^R	0,0007	1,8019	0,957	0,9133	0,8754	1,006	0,9568
B_i^{ET}	0,5972	1,235	1,4681	0,3939	1,4006	0,3824	
B_i^P	0,891	0,9211	1,8265	0,0064	1,8795	0,0184	
%Ev	66,99	64,36	58,78	57,27	52,30	63,14	

Tabla 10. Continuación.

Diacetato de etilideno							
B_i^R	0,0007	1,8042	0,9593	0,8928	0,8561	1,005	0,9670
B_i^{ET}	0,5662	1,2548	1,4661	0,3563	1,3603	0,4435	
B_i^P	0,8902	0,9321	1,8133	0,0115	1,8208	0,0107	
%Ev	63,57	62,99	59,34	60,88	52,26	56,47	
Dipropionato de etilideno							
B_i^R	0,0007	1,7966	0,9643	0,8913	0,8571	1,0064	0,9683
B_i^{ET}	0,5668	1,2494	1,4697	0,341	1,3743	0,4369	
B_i^P	0,8853	0,9337	1,8098	0,0117	1,8183	0,0131	

$\%Ev$	63,99	63,41	59,77	62,56	53,81	57,33	
Dibutirato de etilideno							
B_i^R	0,0007	1,7961	0,9641	0,8916	0,8565	1,0089	
B_i^{ET}	0,5655	1,248	1,4703	0,3504	1,3673	0,4386	0,9683
B_i^P	0,8866	0,925	1,8163	0,0116	1,822	0,0084	
$\%Ev$	63,75	62,92	59,39	61,50	52,90	57,00	
Diacetato de butilideno							
B_i^R	0,0007	1,8035	0,9593	0,8897	0,8545	1,0043	
B_i^{ET}	0,5575	1,2596	1,4631	0,3526	1,354	0,4514	0,9664
B_i^P	0,89	0,9324	1,8131	0,0115	1,812	0,01	
$\%Ev$	62,61	62,44	59,01	61,16	52,17	55,61	
Diacetato de heptilideno							
B_i^R	0,0007	1,8031	0,9597	0,8895	0,8544	1,0045	
B_i^{ET}	0,5573	1,2595	1,4634	0,3522	1,3538	0,4522	0,9660
B_i^P	0,89	0,9327	1,8131	0,0113	1,8121	0,0097	
$\%Ev$	62,59	62,45	59,02	61,18	52,15	55,52	

Al observar los valores mostrados en la tabla 10, se puede notar que los valores de sincronidad para las reacciones de descomposición de los ésteres en estudio son cercanos a la unidad, lo que indica que los mecanismos son poco asincrónicos, hecho que concuerda con lo esperado para mecanismos concertados, en moléculas altamente simétricas.

Los valores de porcentaje de evolución mostrados en la tabla 10 indican que el enlace que experimenta mayor evolución para toda la serie es C1-O2, lo que sugiere que este es el paso determinante para la serie de reacciones que siguen este mecanismo.

Un caso interesante se puede observar en los cambios de evolución para los enlaces O4-C5 y C6-O1. Para las moléculas de metileno el porcentaje de evolución de O4-C5 es más bajo que el porcentaje de evolución de C6-O1, mientras que para el resto de la serie el comportamiento es inverso, debido a los cambios electrónicos que se originan en el C5 por los sustituyentes alquílicos R_1 (dadores por efecto +I) que favorecen la ruptura del enlace O4-C5 antes que C6-O1.

En la tabla 11 se muestra los órdenes de enlace de R, ET y P, el porcentaje de evolución de

cada uno de ellos y la sincronicidad para las reacciones de descomposición térmica de la serie de anhídridos estudiados.

Tabla 11. Órdenes de enlace de reactivo (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición térmica de la serie de anhídridos a través de un ET cíclico de 6 miembros, obtenidos al nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) a 523,15 K y 0,33 atm.

	Enlace						Sy
	C ₁ -O ₂	O ₂ -C ₃	C ₃ -C ₇	C ₇ -H ₈	H ₈ -O ₉	O ₉ -C ₁	
Anhídrido acético							
B_i^R	0,9576	0,8781	1,0235	0,885	0,0038	1,795	0,9598
B_i^{ET}	1,3997	0,3778	1,3806	0,3235	0,3993	1,3286	
B_i^P	1,7291	0,0083	1,7301	0,033	0,6717	1,0663	
%Ev	57,30	57,52	50,54	65,90	59,21	64,0	
Anhídrido propanoico							
B_i^R	0,967	0,8653	1,0043	0,8722	0,0051	1,7826	0,9481
B_i^{ET}	1,4017	0,3858	1,3813	0,2807	0,4126	1,3184	
B_i^P	1,7341	0,0022	1,7235	0,0314	0,6706	1,0599	
%Ev	56,67	55,56	52,42	70,35	61,23	64,23	
Anhídrido 2-metil-propanoico							
B_i^R	0,8965	0,8974	0,997	0,8909	0,0002	1,8553	0,9523
B_i^{ET}	1,4101	0,326	1,3604	0,3326	0,3823	1,3263	
B_i^P	1,7194	0,0068	1,7119	0,0287	0,6748	1,069	
%Ev	62,41	64,16	50,83	64,75	56,64	67,28	

Al comparar los valores mostrados en la tabla 11, se observa un comportamiento similar que en el caso de la serie de ésteres, los valores de sincronicidad son menores que la unidad lo que sugiere que las reacciones de esta serie que proceden por este mecanismo son asincrónicas.

Los valores de porcentaje de evolución muestran que el paso determinante para la descomposición térmica del anhídrido acético, y el anhídrido propanoico, están asociado con el enlace C7-H8. Sin embargo, el paso determinante para la reacción de descomposición térmica del anhídrido 2-metil-propanoico está asociado con el enlace O9-

C1, este cambio se debe al incremento de los efectos de impedimento electrónico producidos cuando los sustituyentes alquílicos R se hacen más grandes.

CONCLUSIONES

El nivel de teoría CAMB3LYP/6-31G(d,p) describe razonablemente la descomposición térmica en fase gaseosa de 1,1-alcanodiol-1,1-éster dicarboxílico, siendo más favorable la reacción a través de un estado de transición cíclico de 6 miembros

Los sustituyentes R_1 dadores de electrones por efecto inductivo favorecen la descomposición térmica de la serie de ésteres en la ruptura del enlace C5-O4.

El paso determinante para las reacciones de descomposición térmica de la serie de ésteres estudiadas en este trabajo cuyos mecanismos involucran la formación de un ET de seis miembros es la formación del enlace C1-O2.

Los valores de sincronidad obtenidos para los mecanismos de descomposición térmica de la serie de ésteres, sugieren que las reacciones estudiadas son procesos concertados y poco asincrónicos.

La sumatoria de los efectos electrónicos generados por los sustituyentes R_2 y el oxígeno carbonílico en la formación del ET contrarresta el efecto del cambio de sustituyentes, lo que sugiere una explicación razonable a la similitud en las E_a , en las reacciones en estudio.

La descomposición térmica del producto anhídrido es poco probable a partir del éster.

BIBLIOGRAFÍA

1. Robert, T.; Norman, D. y Phillips, S. 1958. Physical Organic Chemistry. *Phys Chem*, 9:287.
2. Anslyn, E. y Dougherty, D. 2006. Modern Physical Organic Chemistry. First edition. Editorial University Science Books USA. pp XXIII-365.
3. Amaiz, L. 2015. *Estudio DFT de la reacción retro-quelotrópica de descarbonilación térmica del (3aS,4R,7S,7As)-3a,4,7,7a-Tetrahidro-1H-4,7-Metanoindeno-1,8-Diona en fase gaseosa*. Tesis de Grado. Universidad de Oriente, Sucre, Venezuela.
4. Upadhyay, S. 2006. Chemical Kinetics and Reaction Dynamics. First edition. Editorial Springer. New Delhi, India. pp 1-89-90.
5. Maron, S. y Prutton, C. 1993. Fundamentos de Fisicoquímica. Editorial Limusa S.A de C.V. México, D.F. pp 555.
6. Wade, L. y G, JR. 2004. Química Orgánica. Quinta Edición. Pearson-Prentice-Hall. México. pp 136.
7. Castellan, G. 1987. Fisicoquímica. Segunda Edición. Pearson Educación. México. pp 841.
8. Frost, A. y Pearson, R. 1961. Kinetics and Mechanism. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York. pp 5-6.
9. Engel, T. y Reid, F. 2006. Química Física. Pearson Educación S.A. Madrid. pp 910-922-276-597-614-615-618.
10. Atkins, P. y Paula, J. 2010. Physical Chemistry. Ninth Edition. Editorial Oxford University Press. Madison Avenue, New York. pp 801-802.
11. Levine, I. 2004. Fisicoquímica Volumen II. Quinta edición. Editorial McGraw-Hill. Brooklyn, New York. pp 1086-1087.
12. Carey, F. y Sundberg, R. 2007. Advanced Organic Chemistry. Fifth edition. Editorial Springer. University of Virginia, Charlottesville, Virginia. pp 270-279-289-290.
13. Levine, I. 2000. Quantum Chemistry. Fifth Edition. Editorial Prentice-Hall. Brooklyn College, New York. pp 1-9-10-18.
14. Jouse, J. 2004. Fundamentals of Quantum Chemistry. Second Edition. Editorial Elsevier Science. USA. pp 30.
15. Atkins, P. y Friedman, R. 2011. Molecular Quantum Mechanics. Fifth edition. Editorial Oxford University Press. New York. pp 295-317.
16. Casanova, R. 2015. *Calculo de Parámetros Termodinámicos en los complejos de Berilio (II): Be(OH)₂ [Be₂OH]₃⁺, y [Be₃(OH)₃]₃⁺ empleando Métodos DFT*. Trabajo de Grado. Departamento de Química. Universidad Central de Venezuela.
17. Hyperchem. 1996. Computational Chemistry. Editorial Hypercube, Inc. Canada. pp 7.
18. Lewars, E. 2004. Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Editorial Kluwer Academic Publishers. USA. pp 1-2-3-43-44-45-210-211-385-438.
19. Jensen, F. 2007. Introduction to Computational Chemistry. Editorial John Wiley & Sons Ltd. Inglaterra. pp 93-243.
20. Morin, J. Pelletier, J. 2013. Density Functional Theory Principles, Applications and Analysis. Editorial Nova Science Publishers. New York. pp 4-5.
21. Zhao, Y. Truhlar, D. 2007. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states,

- and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Accoun.*, 120:215-241.
22. Adamo, C. Barone, V. 1999. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110(13):6158-6170.
 23. Yanai, T. Tew, D. Handy, N. 2004. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Elsevier*, (393):51-57.
 24. Heyd, J. Scuseria, G. 2004. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. *J. Chem. Phys.*, 121(3):1187-1192.
 25. Adamo, C. Barone, V. 1997. Exchange functional with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models. *J. Chem. Phys.*, 108(2):664-675.
 26. Zhang, H. Xie, H. Chen, J y Zhang, S. 2015. Prediction of hydrolysis pathways and kinetics for antibiotics under environmental pH conditions: a quantum chemical Study on cephradine. *Environ. Sci. Technol.*, 49(3):1552–1558.
 27. Alcazar, J. 2014. *Análisis teórico del mecanismo de descomposición térmica de cloroformatos de alquilo en fase gaseosa a través de la teoría funcional de la densidad (DFT)*. Tesis de Grado. Universidad de Oriente, Sucre, Venezuela. pp 19.
 28. Coffin, C. 1931. Studies On Homogeneous First Order Gas Reactions, The Decomposition of Ethylidene Diacetate. *Can. J. Research*, 632-647.
 29. Coffin, C. 1932. Studies On Homogeneous First Order Gas Reactions, The Decomposition Of The Isomeric Esters Butylidene Diacetate And Ethylidene Dipropionate. *Can. J. Research*, 417-427.
 30. Coffin, C. y Beazley, W. 1937. Studies on Homogeneous First Order Gas Reactions, The Decomposition of Ethylidene Dibutyrate and Heptylidene Diacetate. *Can. J. Research*, 247-253.
 31. Coffin, C.; Dacey, J. y Parlee, N. 1937. Studies On Homogeneous First Order Gas Reaction The Decomposition Of Ethylidene Dibutyrate And Heptylidene Diacetate. *Can. J. Research*, 247-253.
 32. Blake, P. y Speis, A. Kinetics of Thermal Decomposition of Acetic Anhydride in Flow and Static Systems. *J. Chem. Soc.*, 1877-1878.
 33. Blake, P. Craggs, A. Baghal, M. 1976. The Thermal Decomposition of Propanoic and 2-Methylpropanoic Anhydrides in the Gas Phase. *J.C.S. Perkin II*. 986-987.
 34. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Heeseman, J.R. (...) y Pople, J. A. 2009. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
 35. Fukui, K. 1970. The path of chemical reactions- The IRC approach. *J. Phys. Chem.*, 74:4161-4173.
 36. McQuarrie, D. 1986. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York.
 37. Truhlar, D. Bruce, C.; Stephen, G. y Klippenstein, J. 1996. Current status of Transition-State theory. *J. Phys. Chem.*, 100:12771-12800.
 38. Moyano, A. Pericás, M. y Valenti, E. 1989. A theoretical study on the mechanism of the thermal and the acid-catalyzed decarboxylation of 2-oxetanones (betalactones). *J. Org. Chem.*, 54:573-582.
 39. Zhang, I. Wu, J. y Xu, Xi. 2010. Extending the reliability and applicability of B3LYP. *Chem. Commun.*, 46:3057-3070.
 40. Cramer, C. 2002. Essentials of computational chemistry theories and models.

- Editorial, John Wiley & Sons Ltd. University of Minnesota, USA. pp 266-267.
41. O' Neal, H y Benson, S. 1967. A Method for Estimating the Arrhenius A Factors for Four- and Six Center Unimolecular Reactions. *J. Phys. Chem.*, 71(9):2903-2921.

METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL MECANISMO DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 1,1-ALCANODIOL-1,1-ÉSTER DICARBOXÍLICO EN FASE GASEOSA EMPLEANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
GUZMÁN RENGEL NILSON JOSÉ	CVLAC	V-24.513.091
	e-mail	nilson.guzman17@gmail.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Mecanismo de reacción, energía de activación, sincronidad

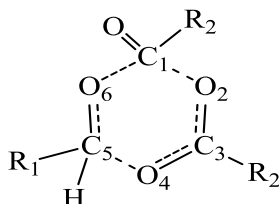
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
QUÍMICA	QUÍMICA COMPUTACIONAL

Resumen (abstract):

El mecanismo de reacción de la descomposición térmica de una serie de 1,1-alcandiol-1,1-ésteres dicarboxílicos ($R_1CH(COOR_2)_2$) en fase gaseosa a 523,15 K y 0,33 atm, fue estudiado a través de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), empleando los funcionales de intercambio y correlación B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP, mPW1PW91, PBE/PBE, PBE1PBE, HSEH1PBE, HCTH, m06, TPSSTPSS y wB97XD, combinados con las funciones de base 6-31G(d,p) y 6-31G++(d,p). Los resultados obtenidos al nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31G(d,p) se ajustan cercanamente a los valores experimentales reportados para toda la serie de ésteres disustituidos en estudio, a excepción del mecanismo de descomposición térmica del diacetato de metileno que mostró mayor concordancia con nivel de teoría m06/6-31G(d,p) y el dipropionato y dibutirato de metileno con nivel de teoría B3PW91/6-31G++(d,p). Las estructuras de estados de transición fueron confirmadas por cálculos de frecuencias y de coordenada intrínseca de reacción (IRC, por sus siglas en inglés), lo cual sugiere que el mecanismo de descomposición térmica para toda la serie en estudio procede a través de un estado de transición cíclico de 6 miembros.



Estructura de estados de transición (ET) cíclica de 6 miembros

Los análisis de cargas NBO indican que el paso determinante para este tipo de reacciones de descomposición térmica es la formación del enlace C1-O2, este análisis muestra además que la sumatoria de los efectos electrónicos asociados a los átomos alrededor del C1 dan una explicación razonable en la similitud de la E_a en toda la serie. Por otro lado, los valores de sincronidad obtenidos sugieren que las reacciones estudiadas son procesos concertados y poco asincrónicos. Finalmente, los parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición del producto anhídrido formado, indican que este no se descompone en una reacción consecutiva, posterior a la descomposición inicial del éster, sin embargo, esta serie de anhídridos pueden descomponerse siendo ellos el sustrato de partida.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
NILSON GUZMÁN	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	24.513.091
	e-mail	nilson.guzman17@gmail.com
	e-mail	
JESUS LEZAMA	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	13.220.332
	e-mail	jlezgar@gmail.com
	e-mail	
JESUS NUÑEZ	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	12.659.66
	e-mail	jesusbnr@gmail.com
	e-mail	
YVANOVIS DASILVA	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	12.660.605
	e-mail	yndasilva@yahoo.es
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2022	08	01

Lenguaje: SPA _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis_Nilson Guzman.docx	Application/word

Alcance:

Espacial: _____ (Opcional)

Temporal: _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciado(a) QUÍMICA

Nivel Asociado con el Trabajo: **Licenciado**

Área de Estudio: **QUÍMICA**

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: **Universidad de Oriente**

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU N° 0975

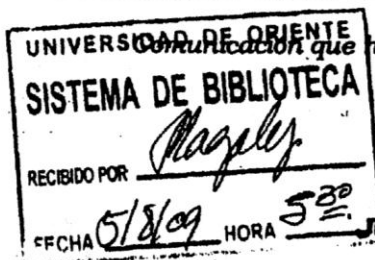
Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLAÑOS CUNVELO
Secretario

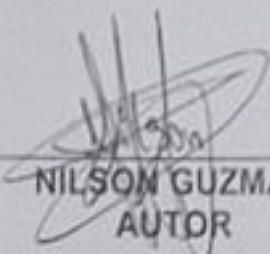


C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Telemática, Coordinación General de Postgrado.

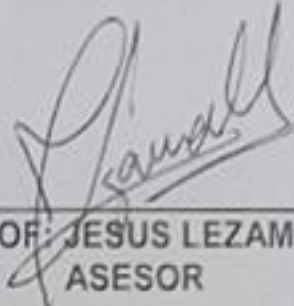
JABC/YGC/marija

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : "los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización".



NILSON GUZMÁN
AUTOR



PROF. JESUS LEZAMA
ASESOR