



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

CALCULO *AB INITIO* DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DE LA
ELIMINACIÓN DEL t-BUTANOL, 2-METIL-2-BUTANOL Y 2-METIL-2-
PENTANOL CATALIZADOS CON HCl EN FASE GASEOSA
(Modalidad: Investigación)

DAVID JOSÉ MÁRQUEZ MONTES

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

CUMANÁ, 2009

CALCULO *AB INITIO* DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DE LA
ELIMINACIÓN DEL t-BUTANOL, 2-METIL-2-BUTANOL Y 2-METIL-2-
PENTANOL CATALIZADOS CON HCl EN FASE GASEOSA

APROBADO POR:

Dr. Marcos Loroño
Asesor (UDO)

Dr. Gabriel Chuchani
Asesor (IVIC)

Jurado Principal

Jurado Principal

ÍNDICE

	Pág.
DEDICATORIA	IV
AGRADECIMIENTO	V
LISTA DE TABLAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VI
RESUMEN	IX
INTRODUCCIÓN	1
Química cuántica computacional	5
Mecánica cuántica: introducción	6
Métodos de cálculo	7
Métodos semiempíricos	8
Métodos ab initio	10
Métodos de la teoría del funcional de densidad	15
Conjuntos de funciones de base	19
Cálculo de frecuencias (35)	22
Superficies de energía potencial (36,37)	24
Teoría del estado de transición (7)	26
METODOLOGÍA	30
Optimización de los parámetros moleculares (5)	30
Parámetros cinéticos y termodinámicos (39)	30
Análisis de orden de enlace (40)	33
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
Análisis del orden de enlace	47
CONCLUSIONES	54
BIBLIOGRAFÍA	56

DEDICATORIA

A:

Dios, por darme la fortaleza necesaria para mantenerme en pie y no decaer en los momentos difíciles de mi vida; por ayudarme a superar cada una de las barreras que se presentaron a lo largo de mi carrera.

Mi madre, Rosario Montes (Charito), que sacrificó y dedicó cada momento de su vida para que yo culminara mi carrera. Mami, usted fue siempre una figura ejemplar, sus consejos y amor de madre fueron el catalizador para alcanzar esta meta que no será la última. Estoy orgulloso de la educación que me ha dado, y para mí siempre será un ejemplo a seguir. Te quiero mucho mami.

Mi padre Oswaldo Márquez, por brindarme todo su apoyo y por depositar toda su confianza en mí. Ese mismo orgullo que usted siente por mí, yo también lo siento por usted, aunque a veces no se lo demuestre.

Mis hermanos, por brindarme todo su apoyo y confianza. Por estar allí en los momentos difíciles y también en los más felices de mi vida.

Mi segunda mamá, Luisa Victoria, por el gran apoyo y cariño que me ha brindado durante toda mi vida.

Mis abuelos Ramona y Ñeñé (un beso les mando para el cielo), por todo lo que me enseñaron.

AGRADECIMIENTO

Al Dr. Marcos Loroño, por haberme asesorado y orientado siempre hacia el camino correcto. Le doy las gracias por haberme brindado toda la ayuda académica necesaria para la culminación de mi tesis.

También quisiera agradecer el apoyo y las valiosas sugerencias aportadas por el Dr. Gabriel Chuchani. A él pertenece la estructura experimental del trabajo que he desarrollado.

A la Dra. Tania Córdova por sus valiosos consejos y aportes en el desarrollo de mi tesis.

A la Universidad de Oriente por ofrecerme la posibilidad de obtener un título universitario.

A todos los profesores que de alguna u otra manera me ayudaron a alcanzar esta meta. Principalmente a la Profesora Doris Bruzco.

A mis Amigos Melissa y Octavio, mis hermanos académicos, por todo el apoyo que me brindaron durante toda mi vida en la universidad.

A mis compañeros de estudio, Pablo, Rosismar, Celiana, Surima, Karina, Antonio, Larenys, Zenaida, el chino y Haidetty; por hacer placentera mi vida en la universidad. Ustedes son esos amigos que siempre están cuando más se necesitan.

A mis tíos el apoyo que siempre me han prestado, en especial a mi tía Valle por sus consejos y hospitalidad, a mi tía Odalis por el gran apoyo que me brindó al final de mi carrera, a tío Tulio por sus sabios consejos y por todo su cariño desde que tengo uso de razón.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros cinéticos para la descomposición del $R(CH_3)_2COH$ catalizado con HCl a 703,15 K y 0,1316 atm.	28
Tabla 2. Modelo de la matriz de los índices de enlaces de Wiberg.....	33
Tabla 3. Parámetros estructurales de los reactantes y estado de transición, calculados a 703,15 K y 0,1316 atm a diferentes niveles de teoría, para el t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol, respectivamente.....	37
Tabla 4. Parámetros cinéticos y termodinámicos calculados para la deshidratación del t-butanol a 703,15 K y 0,1316 atm usando diferentes métodos y bases.....	41
Tabla 5. Parámetros cinéticos y termodinámicos calculados para la deshidratación del 2-metil-2-butanol a 703,15 K y 0,1316 atm usando diferentes métodos y bases.	42
Tabla 6. Parámetros cinéticos y termodinámicos calculados para la deshidratación del 2-metil-2-pentanol a 703,15 K y 0,1316 atm usando diferentes métodos y bases.	43
Tabla 8. Parámetros cinéticos y termodinámicos calculados para la deshidratación del 2-metil-2-butanol a 703,15 K y 0,1316 atm mediante diferentes métodos y bases usando el factor C.	46
Tabla 9. Parámetros cinéticos y termodinámicos calculados para la deshidratación del 2-metil-2-pentanol a 703,15 K y 0,1316 atm mediante diferentes métodos y bases usando el factor C.	47
Tabla 10. Cargas NBO de los átomos involucrados en los estados de transición del t-butanol, 2-metil-2-butanol y el 2-metil-2-pentanol, al nivel de teoría B3LYP/6-31g(d,p), MPW1PW91/6-31g(d,p) y B3PW91/3-21g respectivamente....	51
Tabla 11. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución de enlace, ($\%E_v$), valor medio de la sincronicidad, δB_{av} , e índice de sincronicidad, (S_y), para el reactivo, estado de transición y producto del t-butanol al nivel B3LYP/6-31g(d,p).....	52

Tabla 12. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución de enlace, ($\%E_v$), valor medio de la sincronicidad, δB_{av} , e índice de sincronicidad, (S_y), para el reactivo, estado de transición y producto del 2-metil -2-butanol al nivel MPW1PW91/6-31g(d,p)..... 52

Tabla 13. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución de enlace, ($\%E_v$), valor medio de la sincronicidad, δB_{av} , e índice de sincronicidad, (S_y), para el reactivo, estado de transición y producto del 2-metil-2-pentanol al nivel B3PW91/3-21g..... 52

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Mecanismo de eliminación unimolecular o E1.....	2
Figura 2. Diagrama de energía potencial para una reacción bimolecular.....	4
Figura 3. Superficie de energía potencial donde se identifican los mínimos globales correspondientes a reactantes, productos y punto de ensilladura de primer orden correspondiente al estado de transición.	26
Figura 4. Estado de transición cíclico concertado de seis miembros para el $R(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ con R: H, CH_3 o CH_3CH_2	29
Figura 5. Estructuras optimizadas al nivel B3LYP//6-31g(d,p), en la reacción de eliminación del t-butanol.	38
Figura 6. Estructuras optimizadas al nivel MPW1PW91//6-31g(d,p), en la reacción de eliminación del 2-metil-2-butanol.	39
Figura 7. Estructuras optimizadas al nivel B3PW91/3-21g, en la reacción de eliminación del 2-metil-2-pentanol.	40
Figura 8: distribución de carga de los átomos involucrados directamente en el proceso de conversión de reactivos a productos del t-butanol.	49
Figura 9: distribución de carga de los átomos involucrados directamente en el proceso de conversión de reactivos a productos del 2-metil-2-butanol.	49

RESUMEN

En el presente trabajo se han realizado cálculos *ab initio* de la cinética de reacción de la eliminación de los siguientes alcoholes terciarios: t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol, catalizados con HCl en fase de gas. Para tal fin, se usó el paquete computacional Gaussian 98, que incluía tanto la Teoría del Funcional de la Densidad (TDF) y sus métodos: B3LYP, B3PW91 y MPW1PW como la Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden MP2. En primera instancia, se llevó a cabo optimizaciones geométricas de los reactantes, estados de transición y productos, y posteriormente se realizaron los cálculos frecuenciales. Estos últimos cálculos, permitieron identificar los puntos estacionarios en las coordenadas de reacción de la Superficie de Energía Potencial. Una vez caracterizados estos estados, se procedió a determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos para cada alcohol. Estos en general, no mostraron un patrón definido por cada método y base utilizados, ya que se encontró bastante discrepancia entre ellos pero excelentes si los comparamos con los experimentales. Para el t-butanol, el mejor resultado se obtuvo con el método B3LYP//6-31g(d,p); para el 2-metil-2-butanol, el mejor método fue el MPW1PW91//631-g(d,p); y finalmente para el 2-metil-2-pentanol, el mejor fue el B3PW91//3-21g. Un cálculo NBO determinó que todas las reacciones transcurrían a través de un estado de transición cíclico concertado de 6 miembros, incluyendo el catalizador. Dicho cálculo también reveló que la ruptura del enlace C1-H6 debe ser el factor determinante de la reacción, mientras que la ruptura del enlace C14-H5 tiene una participación importante.

INTRODUCCIÓN

En química, se denomina alcohol a aquellos hidrocarburos saturados, o alcanos que contienen un grupo hidroxilo (-OH) en sustitución de un átomo de hidrógeno enlazado a un carbono de forma covalente. Éstos pueden ser primarios, secundarios o terciarios, en función del número de átomos de hidrógeno sustituidos en el átomo de carbono al que se encuentra enlazado el grupo hidroxilo (1).

Los alcoholes dan muchas reacciones que generan diferentes tipos de productos. Dos reacciones importantes son: su reacción con halogenuros de hidrógeno para formar halogenuros de alquilo (sustitución nucleofílica), y su deshidratación para obtener alquenos (eliminación) (2).

Una reacción de eliminación es la que tiene lugar cuando se forma un enlace π tras la pérdida de un protón y de un grupo saliente situados en átomos de carbono adyacentes. Esta puede ser de dos tipos, bimolecular y unimolecular. La eliminación bimolecular, E2, transcurre con un mecanismo concertado, es decir, sin intermediarios y consta de un único estado de transición (TS), en el que la base abstrae el protón, el grupo saliente se va y los dos carbonos implicados se rehibridan desde la sp^3 a la sp^2 . La eliminación unimolecular o E1, tiene lugar sobre derivados alquílicos secundarios o terciarios según un mecanismo de dos etapas; en la primera se produce la salida del grupo saliente para formar el carbocatión y a continuación la pérdida de un protón en β para formar un doble enlace (1).

Cada una de estas reacciones requiere la presencia de ácido para convertir el alcohol en el verdadero sustrato, el alcohol protonado. Tanto si se trata de una reacción de sustitución o eliminación, como si sigue un mecanismo bi o

unimolecular, el enlace carbono-oxígeno sufre una ruptura heterolítica, el sustrato debe perder un grupo saliente. El alcohol protonado pierde con facilidad la molécula débilmente básica que es el agua (deshidratación), mientras que el alcohol no protonado debería deshacerse del fuertemente básico ion hidróxido, que representa un proceso tan difícil que raras veces sucede, o quizá nunca.

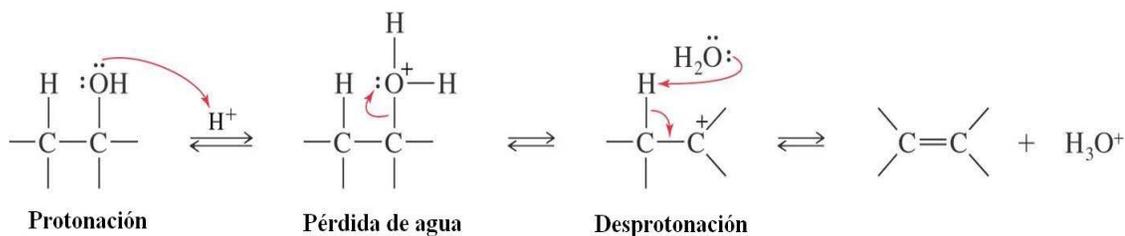


Figura 1. Mecanismo de eliminación unimolecular o E1.

Así, la reacción de los alcoholes secundarios y terciarios con un exceso de un ácido fuerte constituye un método establecido para la síntesis de alquenos. La temperatura elevada acelera la reacción y favorece la eliminación. Este efecto acelerador de la temperatura constituye un proceso de catálisis (2).

La catálisis puede ser de diversos tipos. Se llama catálisis heterogénea cuando el catalizador forma una fase distinta al sistema reactivo, como ocurre con los catalizadores sólidos, que incrementan la rapidez de reacciones en fase de gas o, a veces, en disolución. Este tipo de catálisis suele ser específica y la rapidez de las reacciones es función de la superficie y no de la masa del catalizador. Se llama catálisis homogénea cuando el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase, como se ha observado en algunas reacciones en fase gas y en disolución, entre las que se destaca la llamada catálisis ácido-base. Este tipo de catálisis es menos específica y de orden 1 respecto del catalizador.

Un catalizador es cualquier sustancia que altera la rapidez de una reacción

química sin modificación alguna de los factores energéticos de la misma. Otra definición es la que dice que un catalizador altera la rapidez de una reacción química y es a la vez reactivo y producto. Quizás una definición más apropiada sea: «Un catalizador es una sustancia que acelera la rapidez de una reacción sin modificar su variación global de energía de Gibbs normal».

Normalmente, se ha podido hablar de que el catalizador no participa en la reacción porque, como idea base, se puede establecer que el catalizador se recupera sin haberse consumido al completarse la reacción. Sin embargo, el catalizador sí participa en la reacción, interviene en su mecanismo y se regenera de nuevo. En el caso de un único reactivo, se puede formar un complejo entre ese reactivo (el sustrato) y el catalizador; a este complejo se le denomina estado de transición. Si existe más de un sustrato, el complejo puede involucrar a una o más moléculas de sustrato ligadas al catalizador. Estos complejos se forman únicamente como intermediarios y se descomponen para dar lugar a los productos de la reacción, regenerándose la molécula del catalizador (3).

El estado de transición es una geometría molecular que representa un máximo energético en el proceso de conversión de reactivos a productos. No es una molécula real, ya que contiene enlaces parcialmente formados o rotos. Tampoco es una estructura que pueda ser aislada, ya que es un máximo energético en el que cualquier cambio en su geometría conduce a una estructura más estable, lo que se traduce en tiempos de vida media (τ) muy cortos (alrededor de 10^{-15} segundo) (4).

La energía de activación de una reacción catalizada suele ser menor que la de la misma reacción no catalizada. En otras palabras, el catalizador generalmente trabaja permitiendo que la reacción ocurra por otro mecanismo que posea una barrera de energía menor (3).

Un mecanismo de reacción es la secuencia paso a paso de las reacciones por las cuales el cambio químico total ocurre. Una descripción total de cómo ocurre una reacción. Un mecanismo describe detalladamente qué ocurre en cada etapa de una transformación química. Describe el estado de transición, cuales enlaces se rompen y en qué orden, cuales enlaces se forman y en qué orden, y cuáles son los índices relativos de los pasos.

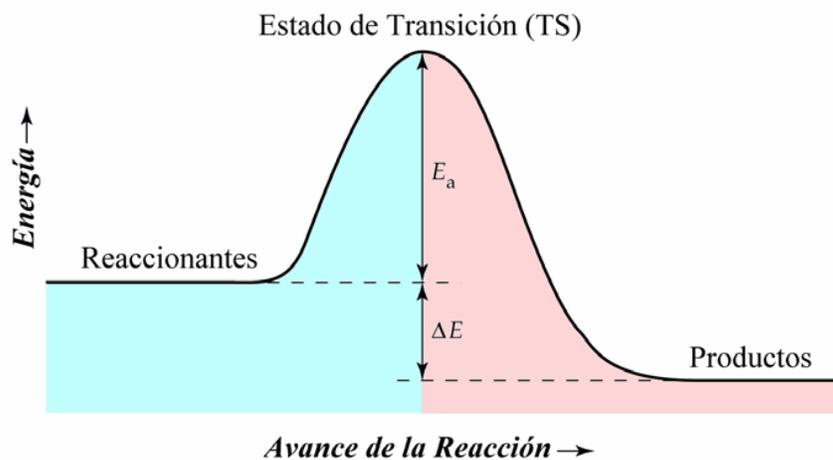


Figura 2. Diagrama de energía potencial para una reacción bimolecular.

En la mayoría de las reacciones químicas en fase de gas, se generan especies intermediarias muy inestables, que son muchas veces difíciles de detectar, por lo que cualquier estudio experimental de dichas reacciones es una labor complicada. Sin embargo, gracias al desarrollo de la química cuántica computacional, el análisis de estos mecanismos de reacción se ha hecho más accesible; ya que, de acuerdo con los resultados y el tipo de metodología empleada, se pueden interpretar de manera más precisa los resultados finales experimentales. A través de la química computacional, se puede determinar la estructura y estabilidad de los sistemas químicos, tanto estables como inestables, evaluando las diferencias de energía entre los diferentes estados, para así explicar dicho mecanismo a nivel atómico (5).

Química cuántica computacional

Las bases de la química teórica son la mecánica cuántica y la mecánica estadística, que son las ciencias que relacionan las propiedades moleculares y macroscópicas con el movimiento y las interacciones de electrones y núcleos. Se define la química cuántica como la ciencia que trata de aplicar las leyes de la mecánica cuántica a los sistemas químicos.

Una de las características más importantes de la química cuántica es su fuerte dependencia de las máquinas de cálculo. Aunque la mecánica cuántica es una teoría muy bien establecida desde hace muchos años, su utilización práctica sólo fue posible con el desarrollo de computadoras portátiles modernas y, sobre todo, las supercomputadoras. Esto dio lugar a la creación de una nueva área de la química dentro de la química teórica, la química computacional, en la cual el computador se utiliza como una herramienta de tipo “experimental”. El objetivo de la química computacional es la resolución de problemas de interés químico, como la determinación de estructuras moleculares, el cálculo de propiedades espectroscópicas, de energías relativas, de mecanismos de reacción, y de constantes de rapidez. Esta disciplina no se ocupa, sin embargo, del desarrollo directo de nuevas metodologías y teorías, aunque existe una fuerte conexión entre la química teórica tradicional y la química computacional, pues el desarrollo de nuevos modelos teóricos permite el estudio de nuevos problemas utilizando como herramienta de trabajo el computador.

La información estructural, obtenida a través de cálculos, sobre posibles intermedios y estados de transición, proporciona un gran apoyo para la interpretación de los datos experimentales, ya que estos datos raramente pueden ser obtenidos desde la experiencia. Los cálculos mecanocuánticos nos ayudan a comprender y, en última instancia, a predecir, la reactividad orgánica. El análisis conjunto de los datos experimentales y teóricos disponibles sobre un sistema químico, permite comprender

cuál es el efecto de los sustituyentes, así como la influencia de la estereoquímica sobre las barreras de activación. Además, el cálculo de diferentes rapidezces de reacción posibles para determinados compuestos modelo y sus derivados, permite una planificación racional de los métodos de obtención del compuesto deseado en el laboratorio.

Otro aspecto interesante de la química teórica y computacional es su capacidad como herramienta predictiva. Gracias a los modernos programas de cálculo teórico y análisis gráfico que existen actualmente, se puede “experimentar” con sustancias que todavía no han sido sintetizadas, o cuya identificación o síntesis es muy compleja, como determinados productos e intermedios de reacción. Esto permite orientar a los investigadores experimentales acerca de propiedades moleculares y caminos de reacción más favorables, ahorrando mucho tiempo de trabajo en el laboratorio (6).

Por tanto, es la química computacional, a través de cálculos mecanocuánticos, la que abre nuevas perspectivas para el estudio de los sistemas químicos.

Mecánica cuántica: introducción

Para describir el estado de un sistema en mecánica cuántica, se postula la existencia de una función de las coordenadas de las partículas del sistema (q_i) y del tiempo (t), $\Psi(q_i, t)$, llamada función de onda o función de estado. La función de onda contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. Dentro de una aproximación no relativista, Ψ se obtiene de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Si la función de la energía potencial del sistema no depende del tiempo, el sistema puede estar en uno de sus estados estacionarios de energía constante. Dichos estados estacionarios se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo:

$$\hat{H} \Psi = E\Psi \quad [1]$$

En esta ecuación diferencial de valores propios, \hat{H} es el operador hamiltoniano asociado a la energía del sistema de electrones y núcleos, Ψ es la función de onda que describe el estado del sistema y E es la energía total del sistema en dicho estado. El hamiltoniano del sistema contiene términos de movimiento y atracción-repulsión entre las diferentes partículas que lo componen. De este modo, se incluyen términos asociados a la energía cinética de núcleos y electrones, repulsión entre núcleos, atracción entre núcleos y electrones y repulsión interelectrónica.

La ecuación de Schrödinger sólo puede resolverse exactamente para sistemas de dos partículas, por lo que es necesario el uso de aproximaciones para sistemas mayores. Las principales aproximaciones se realizan en el operador hamiltoniano.

La aproximación de Born-Oppenheimer (aproximación adiabática) simplifica el problema separando los movimientos nuclear y electrónico basándose en que la masa de los núcleos es miles de veces mayor que la de los electrones, con lo que aquéllos se moverán mucho más lentamente. De esta forma, el movimiento electrónico se circunscribe en el campo creado por una geometría nuclear determinada, con lo que es posible plantear el hamiltoniano como suma de un término electrónico y otro nuclear, permitiendo resolver la ecuación electrónica de Schrödinger en primer lugar y después la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear.

A pesar de esta útil aproximación, la ecuación de Schrödinger electrónica continúa siendo irresoluble de forma exacta para sistemas multielectrónicos a causa del término de repulsión interelectrónica.

Métodos de cálculo

Existen diversos métodos de cálculo, caracterizados por el nivel de aproximación matemática para la resolución de la ecuación de Schrödinger. Seleccionar el nivel de teoría adecuado para estudiar un determinado problema y ser capaz de evaluar la calidad de los resultados obtenidos son dos de las tareas más complicadas en el trabajo de un químico computacional. Éste debe evaluar las capacidades y limitaciones de los posibles modelos y métodos a emplear, ya que su aplicación inapropiada puede conducir a resultados sin sentido, mientras que su empleo correcto constituye una valiosa herramienta en el análisis, interpretación y predicción de resultados experimentales e incluso en la determinación de propiedades moleculares de las que no se dispone de datos empíricos.

Una de las clasificaciones de los métodos de cálculo más empleadas es la que distingue entre métodos semiempíricos, métodos *ab initio* y métodos basados en el funcional de la densidad.

Métodos semiempíricos

Los métodos semiempíricos, como su nombre indica, hacen uso de parámetros obtenidos a partir de datos experimentales con el fin de simplificar el cálculo. Son métodos computacionalmente baratos, lo que posibilita su aplicación a sistemas moleculares muy grandes. Esta característica se debe a que realizan estimaciones de muchas de las integrales atómicas a través de datos espectroscópicos o propiedades físicas como la energía de ionización, o bien, asignan un valor nulo a algunas de dichas integrales. Estos métodos resultan apropiados para las siguientes tareas:

- Estudiar sistemas moleculares complejos en los que no es posible aplicar métodos puramente mecanocuánticos.
- Obtener estructuras de partida previas a una optimización *ab initio* o basada

en el funcional de densidad.

- Caracterizar estados fundamentales de sistemas moleculares para los cuales el método semiempírico está bien parametrizado y calibrado.
- Obtener información cualitativa sobre un sistema molecular (orbitales moleculares, cargas atómicas, modos normales de vibración, etc.).

Sin embargo, estos métodos quedan limitados por su propia naturaleza y por la precisión de los parámetros experimentales empleados.

Los métodos semiempíricos más comunes se pueden clasificar en dos grandes grupos teniendo en cuenta el tratamiento que hacen de las interacciones electrón-electrón:

1. Métodos semiempíricos de moléculas conjugadas planas (sólo tienen en cuenta los $e-\pi$ de valencia). Entre ellos se encuentran:
 - a) Método del electrón libre: desprecia las repulsiones e^-e^- .
 - b) Método de Hückel: desprecia las integrales de resonancia entre átomos no enlazados y las integrales de solapamiento para átomos distintos.
 - c) Método de Parriser-Parr-Pople (PPP Method): tiene en cuenta la repulsión e^-e^- en el hamiltoniano electrónico e introduce la aproximación del solapamiento diferencial cero (ZDO, Zero Differential Overlapping).
2. Métodos semiempíricos generales (aplicables para todas las moléculas; tienen en cuenta todos los e^- de valencia). Entre ellos encontramos:

- a) Método de Hückel extendido: evalúa todas las integrales de resonancia y calcula explícitamente todas las integrales de solapamiento.

- b) Métodos basados en la aproximación ZDO: entre ellos encontramos el CNDO (desprecia completamente el solapamiento diferencial), el INDO (desprecia parcialmente el solapamiento diferencial, un derivado es el método MINDO), el NDDO (desprecia el solapamiento diferencial diatómico, derivados suyos son el MNDO, AM1 y PM3).

Métodos *ab initio*

Los métodos *ab initio* realizan cálculos basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y no emplean otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales (velocidad de la luz, masa y carga de partículas fundamentales, constante de Planck). Estos métodos tratan de resolver la ecuación de Schrödinger a través de una serie de aproximaciones físico-matemáticas que tratan de estimar el término de repulsión interelectrónica, responsable de que la ecuación de Schrödinger no pueda resolverse analíticamente para sistemas de más de un electrón. De este modo, algunos de estos métodos son capaces de reproducir resultados experimentales y de proporcionar predicciones cuantitativas de propiedades moleculares. Este grado de fiabilidad conlleva el que estos métodos sean computacionalmente costosos (7).

El primer método *ab initio* se basa en la teoría de Hartree-Fock (HF) (7), en la que la función de onda que describe los electrones del sistema se aproxima a un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas, con lo que el movimiento de cada electrón es independiente del resto. El efecto de la repulsión interelectrónica que sufre cada uno de los electrones, se considera a través de un potencial promedio.

La función de onda Ψ se expresa en forma de determinante de Slater: producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas que, en el caso de átomos, son orbitales atómicos y en el caso de moléculas, orbitales moleculares. El conjunto de funciones monoeléctricas que proporcionan la mejor función de onda se puede obtener haciendo uso del principio variacional, según el cual, cualquier función definida correctamente para un sistema, proporciona un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del estado fundamental. La aplicación de este principio da lugar a las ecuaciones de Hartree-Fock, en las que intervienen los orbitales atómicos, moleculares, sus energías y los operadores de Coulomb e intercambio. Debido a que las soluciones para estas ecuaciones dependen de las funciones que se desea obtener, la resolución de las mismas se lleva a cabo utilizando un método iterativo denominado método del campo autoconsistente (Self-Consistent Field, SCF), que da como resultado un conjunto de orbitales atómicos-moleculares y energías orbitales.

El método HF implica la resolución iterativa de un sistema de ecuaciones integro-diferenciales de gran dificultad, de modo que sólo es factible para átomos y moléculas diatómicas. Para sistemas mayores, es necesario introducir una nueva aproximación, denominada Roothaan-Hall, que consiste en expresar los orbitales moleculares como combinación lineal de un conjunto de funciones de base. Dichas funciones acostumbran a estar centradas en los núcleos atómicos y se suelen denominar, de forma general, orbitales atómicos, de ahí que esta aproximación del método HF tenga como acrónimo OM-CLOA (orbital molecular combinación lineal de orbitales atómicos). En este caso, la aplicación del principio variacional conduce a la obtención de un sistema de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Roothaan-Hall (RH) (7), en las que intervienen los coeficientes de la expansión OMCLOA, las energías orbitales y las integrales de Coulomb, intercambio y solapamiento (8).

Al igual que en el caso de las ecuaciones Hartree-Fock, las ecuaciones RH se

resuelven a través del método SCF, dando como resultado un conjunto de energías orbitales y de coeficientes de la combinación lineal.

En el entorno atómico y molecular, los electrones se repelen y tienden a alejarse unos de otros. Por tanto, los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí, de modo que la probabilidad de encontrar dos electrones en el mismo punto del espacio ha de ser nula. Dentro de la aproximación HF, cada electrón siente la influencia del resto de electrones como una distribución promedio. Ello conlleva que, si bien la función de onda del sistema sí que tiene en cuenta la correlación entre electrones de espín paralelo para satisfacer el requisito de antisimetría del principio de exclusión de Pauli y, por tanto, la función se anula cuando dos electrones con el mismo espín tienen las mismas coordenadas espaciales, no ocurre lo mismo con los electrones de espín opuesto, para los cuales, la probabilidad de ocupar un mismo punto en el espacio no es nula. Se dice por ello, que el método HF no correlaciona los movimientos de dichos electrones.

Se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía HF:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}} \quad [2]$$

Se han desarrollado distintos métodos *ab initio* para tener en consideración dicha energía. Estos métodos reciben el nombre de métodos post-HF, ya que parten del modelo HF y añaden correcciones sobre él. En función de la estrategia empleada para resolver las ecuaciones, los métodos se clasifican como variacionales o perturbacionales y dependiendo de la función de onda tomada como punto de partida, se distingue entre métodos mono y multiconfiguracionales.

El método variacional post-HF más popular es el llamado Interacción de

Configuraciones (CI) (9). Este tipo de método establece que la función de onda exacta no se puede expresar como un único determinante de Slater, con lo que construye otros determinantes, reemplazando uno o más orbitales ocupados del determinante HF por orbitales virtuales, lo que equivale a excitar un electrón a un orbital de mayor energía. De este modo, se obtienen configuraciones monoexcitadas, doblemente excitadas, triplemente excitadas,... según se exciten uno, dos, tres,... electrones desde orbitales ocupados hasta orbitales vacíos. La función de onda electrónica Ψ , se expresa entonces como una combinación lineal de las configuraciones Φ del modo:

$$\Psi = \sum_i b_i \Phi_i \quad [3]$$

donde los coeficientes b_i se hallan con el método de variaciones lineales.

El cálculo CI que incluye todas las configuraciones posibles se denomina FCI (Full CI) y representaría la solución exacta del sistema si el conjunto de funciones de base fuese completo. Esto resulta inviable excepto para moléculas pequeñas, con lo que se recurre a un CI limitado que añade únicamente un conjunto limitado de configuraciones al truncar la expansión CI a cierto nivel de excitaciones: CISD (mono y di-excitaciones), y otras.

Los métodos perturbativos separan el problema en una parte resoluble de forma exacta y una parte compleja para la que no existe una solución analítica general. Esta metodología se aplica dividiendo el hamiltoniano electrónico \hat{H} en una suma de dos partes: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$; donde \hat{H}_0 representa el sistema sin perturbar y $\lambda\hat{H}'$ es una perturbación aplicada a \hat{H}_0 como una corrección, con un valor pequeño en comparación con \hat{H}_0 .

El objetivo es relacionar las funciones propias y los valores propios desconocidos del sistema perturbado con las funciones y valores propios del sistema sin perturbar. Así, la función de onda y la energía del sistema pueden expresarse como una serie de potencias del parámetro λ del modo:

$$\Psi = \Psi^0 + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots \quad [4]$$

$$E = E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad [5]$$

Møller y Plesset propusieron un tratamiento de perturbaciones en el que la función de onda sin perturbar Ψ^0 es la función de HF y la perturbación $\lambda\hat{H}'$ corresponde a la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico de HF (que es un potencial promedio). Las funciones $\Psi^{(n)}$ representan las correcciones de orden n a la función de onda. Los valores $E^{(1)}, E^{(2)}, \dots, E^{(n)}$ corresponden a las energías de perturbación de orden n de la energía de HF ($E^{(0)}$). El método se denota por MPn, en función del orden n en el que se termine la serie. La energía MP1 es idéntica al valor de HF y MP2 es el método perturbativo más simple y práctico para introducir correlación electrónica, ya que incorpora únicamente correcciones de energía hasta segundo orden.

Los cálculos MP truncados en cualquier orden (MPn) son consistentes con el tamaño, lo que, combinado con su menor coste computacional respecto a los métodos CI, los convierte en muy atractivos. Sin embargo, no son variacionales y pueden conducir a una energía por debajo de la verdadera. Por otra parte, presentan problemas con los sistemas que tienen estados fundamentales de capa abierta cuando los cálculos se basan en una función de onda SCF sin restringir, pudiendo conducir a grandes errores en las energías calculadas debido a la contaminación de espín. Otras limitaciones de estos métodos son que no trabajan correctamente geometrías lejos del

equilibrio y que no son aplicables generalmente a estados electrónicos excitados. A pesar de estas limitaciones, la eficiencia computacional y buenos resultados para las propiedades moleculares hacen del método MP2 uno de los métodos más empleados para incluir los efectos de la correlación electrónica en las propiedades del estado electrónico fundamental (10).

Métodos de la teoría del funcional de densidad

La Teoría del Funcional de Densidad (DFT, de sus siglas en inglés, Density Functional Theory) constituye un procedimiento alternativo y conceptualmente distinto a los métodos basados en la función de onda polielectrónica ($\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$). La DFT o TFD (11-14), es, en primera instancia, una teoría acerca de la estructura electrónica del estado fundamental basada en la distribución de la densidad electrónica $n(r)$. Sus antecedentes se sitúan en los métodos de Thomas-Fermi (7,16) y Hartree-Fock-Slater, pero, mientras que estos métodos eran intrínsecamente aproximaciones, la DFT moderna es, en principio, exacta.

Desde su nacimiento hasta la actualidad, la DFT se ha convertido en un método muy útil para comprender y calcular la densidad electrónica del estado fundamental y su energía, E , en moléculas, clusters y sólidos (en definitiva, cualquier sistema constituido por núcleos y electrones). Esto hace que la DFT sea aplicable tanto en el campo de la Física como en el de la Química.

Para describir brevemente las capacidades y limitaciones de la DFT en el campo de la química teórica, en comparación con los métodos *ab initio* tradicionales, basta decir que estos últimos son preferibles cuando se tratan sistemas moleculares con un número de átomos N_a inferior o igual a 5-10 y se pretende conseguir gran exactitud. La DFT demuestra todo su potencial al tratar sistemas moleculares con N_a mayor de 5-10 átomos y cuando una exactitud más modesta resulta aceptable.

Aparte de esta complementariedad cuantitativa entre la DFT y los métodos *ab initio* tradicionales, también existe una complementariedad conceptual. Los principales bloques de construcción de los métodos tradicionales son los orbitales monoeléctricas y las funciones de onda polielectricas que se construyen a partir de ellos. El principal elemento de la DFT es la densidad electrónica $n(r)$ y, en la versión de Kohn-Sham (16), los orbitales ficticios de una partícula ϕ_j^{KS} .

En los métodos *ab initio* tradicionales, en principio, se puede obtener un nivel de precisión arbitrario para cualquier sistema en función de los recursos computacionales disponibles. En el caso de la DFT “pura”, nos encontramos una severa limitación en este aspecto, ya que la DFT depende del conocimiento adecuado del funcional de la energía de cambio y correlación $E_{\text{xc}}[n(r)]$ y, aunque continuamente se están desarrollando formas más precisas del mismo, no hay una forma sistemática de alcanzar un nivel arbitrario de precisión en el cálculo.

El punto de partida de la DFT lo constituye un simple, pero riguroso lema enunciado así: la especificación de la densidad electrónica del estado fundamental $n(r)$, determina el potencial externo $v(r)$ de forma unívoca. Debido a que $n(r)$ determina el número de electrones del sistema N por simple integración, determina también el hamiltoniano completo \hat{H} y, por tanto, implícitamente, todas las propiedades determinadas por \hat{H} (14). Ejemplos son: la función de onda polielectricas $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ del estado fundamental, la polarizabilidad eléctrica, la energía de la excitación n -ésima, las constantes de fuerza vibracionales y las superficies de energía potencial, extremadamente útiles en el estudio de las reacciones químicas.

La DFT, además de constituir una potente herramienta computacional para el estudio de la estructura electrónica, también ha ayudado en gran medida a iluminar importantes conceptos químicos tales como el potencial químico, la

electronegatividad, la dureza o blandura electrónica tanto global como local,... Esto se debe a que, en la DFT, el número de electrones del sistema N , tiene un lugar central, lo que facilita la visualización de la densidad electrónica, ya que gran parte de la química está relacionada con la transferencia electrónica de un lugar a otro (7).

El término LDA (Local Density Approximation, aproximación local de la densidad) se empleó originalmente dentro de la DFT para indicar cualquier Teoría del Funcional de la Densidad donde el valor de la energía de cambio y correlación (E_{xc}) en una posición r puede ser obtenida exclusivamente a partir del valor “local” de la densidad electrónica ρ . Por tanto, en principio, el único requerimiento sobre ρ es que ésta tenga un único valor en cada punto, aunque su valor varíe bruscamente (sobre los núcleos existen cúspides en el valor de densidad electrónica). En la práctica, los únicos funcionales que siguen esta definición que han sido aplicados son los que se derivan del análisis del gas electrónico uniforme, donde la densidad electrónica tiene el mismo valor en cada posición (17,18).

En un sistema molecular, la densidad electrónica no es espacialmente uniforme, lo que hace que la aproximación LDA tenga serias limitaciones en su aplicabilidad sobre estos sistemas. Una forma obvia de mejorar el funcional de correlación es hacerlo dependiente no sólo del valor local de la densidad electrónica, sino del cambio local que experimenta la densidad: el gradiente de la densidad electrónica. Esta aproximación tomó el nombre de DFT no local, debido a que el formalismo de expansión tipo Taylor implica el conocimiento de la densidad en más de una única posición. Matemáticamente hablando, a pesar de que la primera derivada de una función en un punto es una propiedad local, el nombre más común en la nomenclatura moderna de los funcionales que dependen de la densidad y del gradiente de la densidad es “gradiente corregido” o “aproximación de gradiente generalizado” (GGA, Generalized Gradient Approximation).

El funcional de cambio GGA más popular hasta la fecha ha sido el desarrollado por Becke (19). Usualmente abreviado como “B”, este funcional ha corregido el comportamiento asintótico de la densidad de energía a gran distancia e incorpora un único parámetro empírico cuyo valor fue optimizado para corresponder exactamente la energía de cambio de seis átomos de gas noble (desde el helio hasta el radón).

Un funcional de correlación muy popular, LYP (20), no corrige la expresión de la aproximación LDA, sino que tiene en cuenta la energía de correlación total empleando cuatro parámetros empíricos para corresponder al átomo de helio. Éste es el único funcional de correlación (comparándolo con PW91, P86, B85, B95,...) (21-28) que proporciona una cancelación exacta del error de auto-interacción en sistemas monoeléctricos. Además, este funcional parece mostrarse más robusto en sistemas que tienden a presentar sobre-deslocalización electrónica debido a que maneja de forma más eficiente del error de auto-interacción en sistemas multielectrónicos. Típicamente, en la literatura, la especificación completa de un funcional de cambio y correlación se hace concatenando los dos acrónimos en dicho orden. En este sentido, por ejemplo, un cálculo BLYP combina el funcional de cambio GGA de Becke con el funcional de correlación GGA.

En cualquier caso, antes de elegir el funcional DFT adecuado para un sistema, se debe seguir la misma indicación que en otros métodos computacionales: ¿Existe un funcional que se ajuste correctamente a los datos experimentales conocidos para mi sistema o alguno de sus derivados?

Los métodos DFT híbridos provienen de la conexión adiabática (ACM, Adiabatic Connection Model). En ella, se trata de controlar la cantidad de interacciones electrón-electrón en el sistema molecular a través de un coeficiente z . Es decir, este coeficiente realiza una mezcla entre el sistema no interaccionante hipotético y el sistema real con todas las interacciones. Un coeficiente $z = 0,5$ da lugar a los métodos H&H (half and half) que tienen un error promedio de 6,5

kcal/mol en el cálculo de la entalpía de formación. La optimización de los métodos ACM, dio lugar a la inclusión de parámetros empíricos adicionales. De este modo, el modelo B3LYP (21,22) se define como:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-z)E_x^{LSDA} + zE_x^{HF} + b\Delta\Delta_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad [7]$$

En esta expresión, las constantes z , b y c toman los valores 0,20; 0,72 y 0,81, respectivamente, valores idénticos a los del método híbrido B3PW91. De entre los funcionales híbridos modernos, B3LYP es el más popular hasta la fecha, debido a que su rendimiento y exactitud son suficientemente buenos en la mayoría de cálculos, teniendo en cuenta la curiosidad de que los tres parámetros empíricos que emplea no fueron optimizados.

Los métodos híbridos tienen como error sistemático el tender a infraestimar las barreras energéticas de las reacciones químicas, aunque, comparados con otros métodos computacionalmente más costosos, para un determinado nivel de precisión, resultan mucho más eficientes, al mostrar errores medios muy similares. Pero también hay que tener en cuenta que los errores absolutos de los métodos DFT híbridos resultan mucho mayores que para los métodos *ab initio* post-HF, lo que indica que su generalidad es mucho menor. En cualquier caso, el empleo de métodos DFT híbridos resulta mucho más ventajoso en todos los sentidos que los métodos DFT puros.

Otra particularidad de los métodos híbridos es que el aumento del tamaño del conjunto de base no siempre mejora la precisión de los resultados, aunque sí que da lugar a predicciones convergentes.

Conjuntos de funciones de base

Ante la imposibilidad de utilizar un conjunto infinito de funciones de base, hecho que permitiría obtener la solución exacta dentro del procedimiento de cálculo escogido, en la práctica se utilizan conjuntos finitos de funciones de base normalizadas. A la hora de elegir las funciones, debe tenerse en cuenta tanto el tipo de funciones escogidas como su número.

Los principales tipos de funciones de base empleados son:

- Funciones Tipo Slater (STO, Slater-Type Orbitals), definidos por: $\chi = Nr^{n-1}e^{-\alpha r}\gamma$; donde N es la constante de normalización, r es el radio del orbital, α es el exponente del orbital, γ corresponde al armónico esférico y $n = 0, 1, 2, \dots$ es un número cuántico principal efectivo. Fueron las primeras que se utilizaron para desarrollar los orbitales atómicos debido a que los orbitales hidrogenoides 1s, 2p, 3d, ... son de este tipo. Estas funciones presentan como gran inconveniente el ser poco manejables, ya que no permiten una resolución analítica y rápida de las integrales.
- Funciones Gaussianas (GTO, Gaussian-Type Orbitals). Las funciones gaussianas pueden representarse por: $\chi = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}\gamma$. La diferencia básica entre la función de Slater y la función gaussiana está en el término exponencial, que en la función gaussiana se encuentra elevado al cuadrado. Esta diferencia supone como ventaja que la multiplicación de dos gaussianas es otra gaussiana centrada entre las dos anteriores y que sus integrales también resultan ser gaussianas. La desventaja es que representan los orbitales peor que las funciones de Slater. Ello conlleva que, para obtener una misma descripción, se requiera un número mayor de funciones en el caso de las funciones gaussianas. Una solución de compromiso es el empleo de gaussianas contraídas, construidas como combinación lineal de las GTO

originales (gaussianas primitivas) de forma que se aproxime, por ejemplo, a una STO.

Atendiendo a la complejidad del conjunto de funciones que describen los orbitales atómicos, se puede realizar la siguiente clasificación:

- Un conjunto de funciones de base mínimo (29-31) contiene el mínimo número de funciones de base necesarias para cada átomo, es decir, una función para cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente. Por ejemplo: STO-3G. El empleo de bases mínimas da lugar a resultados poco satisfactorios. Para solucionar este problema, se emplean bases con un número mayor de funciones que se pueden construir aumentando el número de funciones que se utilizan para representar los orbitales de las capas ocupadas o haciendo uso de funciones con número cuántico " l " superior al de los orbitales de valencia del átomo, como vemos en los siguientes conjuntos de funciones de base.
- En los conjuntos de base Doble Zeta (DZ), Triple Zeta (TZ),..., N-tuple Z, se aumenta el tamaño de la base reemplazando cada función del conjunto mínimo por N funciones.
- En los conjuntos de base de valencia desdoblada (split valence) (32-34), cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones de base (DZ, TZ,...) y cada orbital interno por la única función de base. Por ejemplo, en la base 6-31G, cada orbital interno está descrito por una función gaussiana contraída que es combinación lineal de 6 gaussianas primitivas y cada orbital atómico de valencia está formado por dos gaussianas contraídas de 3 primitivas y 1 primitiva, respectivamente. En general, los conjuntos de base de valencia desdoblada, ofrecen una mejor descripción de las propiedades moleculares

que los conjuntos de funciones de base mínimos y siguen siendo suficientemente pequeñas como para ser ampliamente aplicables. A pesar de esto, los conjuntos de base de valencia desdoblada no ofrecen una descripción exacta de las energías moleculares relativas y tampoco resultan adecuadas para su empleo en métodos multiconfiguracionales. La inclusión de funciones adicionales de polarización (ver abajo) en estos conjuntos de base, da lugar a una mejora en el cálculo de las propiedades moleculares, debido a la inclusión de un conjunto de gaussianas de segundo orden equivalentes a un conjunto de cinco funciones d puras. Por tanto, podemos decir que el conjunto de base 6-31G* ofrece una representación adecuada de compuestos con elementos pertenecientes a la primera y segunda fila de la Tabla Periódica.

- Los conjuntos con funciones de base polarizadas contienen funciones con un momento angular mayor del requerido para la descripción de cada átomo, permitiendo así cambiar la forma del orbital. Por ejemplo, la base 6-31G** añade funciones de tipo d sobre los átomos pesados (Li-Cl) y de tipo p sobre el hidrógeno.
- Hay conjuntos de base que incluyen funciones difusas. Estas son funciones de tipo s y p cuya extensión espacial es mucho mayor que las que participan en mayor medida en la descripción de los orbitales de valencia. Por ejemplo, la base 6-31+G** añade funciones difusas sobre los átomos pesados. Un segundo “+” indica la adición de funciones difusas también sobre los átomos de hidrógeno.

Cálculo de frecuencias (35)

Las frecuencias de vibración proporcionan una buena conexión entre la investigación teórica y la experimental. La comparación de las frecuencias de

vibración experimentales con las calculadas ayuda a poder interpretar los espectros de vibración y obtener conclusiones sobre la configuración en el experimento.

El cálculo de las frecuencias de vibración normalmente se realiza dentro de la aproximación armónica. Esta aproximación supone que la energía en las proximidades del punto estacionario puede expresarse como un desarrollo en serie de Taylor donde se desprecian los términos de orden superior a dos:

$$E = E_{eq} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial E}{\partial X_i} \right)_{eq} X_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial X_i \partial X_j} \right)_{eq} X_i X_j \quad [8]$$

Para facilitar el cálculo de frecuencias, este desarrollo se realiza en función de las coordenadas cartesianas de desplazamiento, es decir, respecto a la posición de equilibrio, x_i , ($x_i = x_i' - x_i'_{eq}$), y ponderadas por la masa atómica. En el punto estacionario, el gradiente es nulo, con lo que la expresión anterior queda como:

$$E = E_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} h_{ij} X_i X_j \quad [9]$$

donde h_{ij} son los elementos de la matriz hessiana en coordenadas ponderadas por la masa. La matriz hessiana puede diagonalizarse a partir de una ecuación de valores propios. La matriz de vectores propios define el conjunto de coordenadas normales que corresponden a direcciones de movimientos vibracionales independientes. A partir de los valores propios, obtenemos las frecuencias de vibración ν_i , según la siguiente expresión:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{w_i} \quad [10]$$

siendo w_i los valores propios obtenidos a partir de la diagonalización del hessiano obtenido con las coordenadas pesadas en masa.

El hessiano puede ser calculado a partir de las segundas derivadas analíticas o numéricas. Las frecuencias de vibración menores se ven afectadas con un error mayor que las frecuencias de vibración mayores.

El cálculo de frecuencias ayuda también a caracterizar los puntos estacionarios. Por ejemplo, un mínimo de energía en la superficie de potencial debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales, mientras que un punto de silla debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales menos una que debe ser imaginaria. Esto es debido a que en el punto de silla hay una dirección normal en la que la energía disminuye. El valor propio obtenido para esta dirección es negativo y a partir de la expresión [10] se obtiene una frecuencia imaginaria.

El análisis vibracional utilizado en el presente trabajo, únicamente es válido para los puntos estacionarios localizados sobre la superficie de energía potencial. Esto obliga a que la geometría de dichos puntos esté totalmente optimizada y que el cálculo de la frecuencia tenga lugar al mismo nivel de teoría y con el mismo conjunto de base que la optimización.

Superficies de energía potencial (36,37)

La superficie de energía potencial (SEP) de una reacción química es una función que representa la variación de energía que se produce cuando tiene lugar una deformación de la geometría del sistema (representado en coordenadas nucleares), para obtener información acerca de la misma, debemos caracterizar sobre dicha superficie las distintas especies que participan en la reacción. En tal caso, nos interesará saber cuál es el valor del gradiente de la energía $g(E)$ (variación de la

energía potencial del sistema respecto a las coordenadas nucleares del sistema químico) y de la matriz Hessiana H (dada por la derivada segunda de la energía respecto de las coordenadas internas) que se definen en función de las coordenadas internas (q_i) del sistema del modo:

$$E(q) = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \quad [11]$$

$$\bar{g}(E) = \left(\frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \frac{\partial E}{\partial q_3}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_n} \right) \quad [12]$$

$$\bar{H} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_n} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_n \partial q_1} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_n^2} \end{vmatrix} \quad [13]$$

La superficie de energía potencial proporciona toda la información sobre la estabilidad de nuestro sistema y su reactividad. Sin embargo, calcular la superficie de energía potencial para todas las coordenadas de un sistema implica un alto coste computacional cuando se empieza a tener un cierto número de grados de libertad y por ello habitualmente sólo se localizan los puntos más interesantes.

Una de las características de las estructuras estables sobre la SEP, tales como reactivos, productos e intermedios de reacción y del complejo activado (estructuras conocidas como puntos estacionarios), es que han de tener gradiente nulo. Para conocer si una geometría molecular con gradiente nulo, hallada sobre la SEP corresponde a un intermedio de reacción, reactivo, producto o estado de transición, se deben obtener los valores propios resultantes de la diagonalización de la matriz Hessiana (37). De este modo:

- Las geometrías moleculares de reactivos, productos e intermedios de reacción se caracterizan por tener todos los valores propios de la hessiana positivos.
- Un estado de transición presenta un único valor propio negativo, con lo que se puede visualizar como un punto sobre la SEP en el que todas las direcciones dan lugar a un aumento de la energía excepto en una, correspondiente a la coordenada de reacción, en la que representa un máximo energético. Esta descripción geométrica del estado de transición sobre la SEP hace que, por analogía, también reciba el nombre de punto de silla.

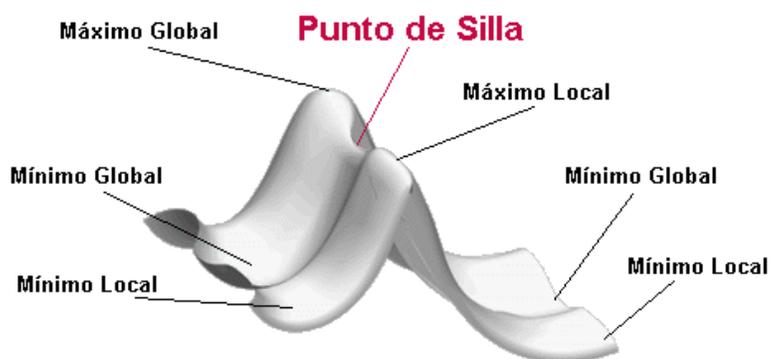


Figura 3. Superficie de energía potencial donde se identifican los mínimos globales correspondientes a reactivos, productos y punto de ensilladura de primer orden correspondiente al estado de transición.

Teoría del estado de transición (7)

Si se tiene en cuenta que los compuestos que nos rodean están formados por moléculas y las reacciones químicas (los procesos bimoleculares, concretamente) se producen por la colisión intermolecular aleatoria, durante la cual la energía cinética se transforma en la energía de activación apropiada, se puede ver que, tanto la correcta orientación de las moléculas que colisionan como las fuerzas intermoleculares

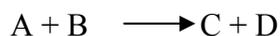
presentes en el sistema, son factores determinantes en el proceso de la reacción química.

Por tanto, teniendo en cuenta la naturaleza discreta de los sistemas químicos, y ayudados por la termodinámica estadística, se sabe que el macroestado de un sistema químico, con sus propiedades termodinámicas, puede ser representado por multitud de microestados compatibles con aquél que siguen la distribución de Maxwell-Boltzmann. A la luz de este modelo químico, se puede presentar la Teoría del Estado de Transición (TET) o Teoría del Complejo Activado, que permitirá relacionar las funciones termodinámicas y las cinéticas. Esta teoría se basa en los siguientes postulados:

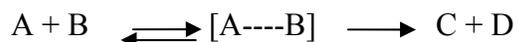
- Al pasar de reactivos a productos, el sistema ha de atravesar una región del camino denominada estado de transición, que corresponde al punto de mayor energía en el camino.
- Se establece un equilibrio entre los reactivos y el estado de transición.
- La rapidez de la reacción es igual al producto de la concentración del estado de transición formado por la frecuencia con la que esta especie se convierte en productos.

Desde que fuera planteada, esta teoría ha sido objeto de diversas modificaciones que la han convertido en una herramienta capaz de obtener buenos resultados cuando se aplica sobre reacciones no muy complejas.

Tomando como ejemplo la reacción:



en la que consideraremos el estado de transición (TS, [A---B]) de la forma:



Se sabe que, a medida que las moléculas de los reactivos A y B se van aproximando, se producen distorsiones respecto a la geometría original en las mismas, lo que produce un incremento de energía potencial del sistema A + B, hasta llegar a un punto en el que la energía es máxima, que denominamos estado de transición. A partir de este punto, cualquier desplazamiento en las posiciones atómicas de la moléculas de A y/o B produciría una disminución de la energía del sistema A + B, ya sea en la dirección de productos o de reactivos. Así pues, se puede afirmar que el estado de transición (o complejo activado) [A---B], contiene información acerca de la reacción química, ya que conecta productos y reactivos a lo largo de la coordenada de reacción.

En la tabla 1, se puede comprobar el efecto que sobre la rapidez de reacción tienen los grupos alquílicos y se plantea correctamente la secuencia del efecto estérico. Además, se establece, por los valores del log A, que la reacción transcurre a través de un estado de transición cíclico concertado de seis miembros (figura 4) (38).

Tabla 1. Parámetros cinéticos para la descomposición del R(CH₃)₂COH catalizado con HCl a 703,15 K y 0,1316 atm.

R	k (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	Relación de la rapidez por sustitución de H	Ea (kJ mol ⁻¹)	log A (s ⁻¹)
-H	3,1	1	-	-
-CH ₃	136,5	49	136,8	12,30
-CH ₃ CH ₂	183,7	59	142,2	12,83
-CH ₃ CH ₂ CH ₂	290,9	94	145,3	13,26

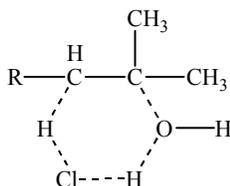


Figura 4. Estado de transición cíclico concertado de seis miembros para el $R(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ con R: H, CH_3 o CH_3CH_2 .

En este trabajo, se llevó a cabo un estudio teórico de la superficie de energía potencial de la cinética de eliminación del t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol; catalizada con HCl en fase gaseosa, para verificar el mecanismo de reacción, estado de transición, parámetros termodinámicos y cargas NBO (orden natural de enlace por sus siglas en inglés), usando el programa computacional Gaussian 98 para Windows, tanto para algunos métodos DFT como para un nivel de teoría de Møller-Plesset de segundo orden (MP2), y diversos conjuntos bases. Los argumentos teóricos obtenidos en el presente trabajo de investigación, permitieron establecer una relación teórico-experimental de la descomposición térmica de estos compuestos orgánicos.

METODOLOGÍA

Optimización de los parámetros moleculares (5)

Para obtener la geometría de energía mínima molecular, principalmente se realizó una aproximación a la estructura molecular, mediante la cual se obtuvieron las coordenadas nucleares de la molécula en estudio. Para la optimización, el programa Gaussian 98 llevó a cabo un cálculo de las derivadas de la energía electrónica con respecto a cada una de las coordenadas nucleares (al conjunto de derivadas se le llama gradiente de energía), empleando inicialmente el conjunto base más pequeño como el STO y el método Hartree-Fock, se aumentó progresivamente el tamaño del conjunto base hasta llegar al 6-31G. Seguidamente se trabajó de manera similar con el método hasta alcanzar el nivel MP2 con la base 6-31G, con algunas funciones de polarización. En este proceso, se variaron las coordenadas nucleares de la molécula hasta encontrar la geometría de energía mínima (para cada método y conjunto base empleado), esto se logró cuando los componentes del gradiente de energía fueron todos aproximadamente cero.

Los parámetros geométricos moleculares, fueron optimizados para los alcoholes *t*-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol, empleando cálculos *ab initio* a un nivel MP2 con el conjunto base 6-31G, el *t*-butanol fue estudiado hasta el nivel MP2/6-31G(d).

Parámetros cinéticos y termodinámicos (39)

Los parámetros cinéticos y termodinámicos fueron calculados para el *t*-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol a 0,1316 atm y 703 K. Esto se hizo utilizando

la teoría del estado de transición (TET) o también denominada teoría del complejo activado (TCA). Esta teoría fue ideada para facilitar la interpretación de coeficientes de rapidez, así como también mecanismos de reacción. Se hicieron cálculos frecuenciales para los reactantes y estados de transición y por diferencia de energía entre estos estados, se obtuvieron los valores de la energía de activación (E_a) y energía libre de activación (ΔG^\ddagger) de la molécula, a partir de estos valores se calcularon los demás parámetros como: entalpía (ΔH^\ddagger) y entropía (ΔS^\ddagger) de activación, factor pre-exponencial (A) y constante de rapidez [$k_{(T)}$], empleando las ecuaciones de la termodinámica y de la cinética común.

La constante de rapidez de primer orden [$k_{(T)}$] fué calculada usando esta teoría de la siguiente manera:

$$k_{(T)} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger(T)}{RT}}, \quad [14]$$

donde k_B , h y R son las constantes de Boltzmann, Planck y la constante de los gases, respectivamente, y $\Delta G^\ddagger(T)$ es la energía libre estándar de activación a la temperatura absoluta (T). La energía de activación, E_a , y el factor de Arrhenius (A), fueron calculadas usando las siguientes ecuaciones:

$$E_a = \Delta H^\ddagger(T) + RT, \quad [15]$$

y

$$A = e \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger(T)}{R}}, \quad [16]$$

donde ΔS^\ddagger es la entropía de activación.

Los parámetros termodinámicos ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger y ΔS^\ddagger están relacionados por la ecuación:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger, \quad [17]$$

Por la dificultad a la hora de obtener el valor de la entropía para los tres compuestos estudiados, se empleó el cálculo del factor Chuchani-Córdova (C). Los cálculos teóricos de SEP y análisis vibracional, y su aplicación a la teoría del estado de transición, se basan en una sola molécula de reactante, por lo que no consideran factores, como la entropía de colisión y factores estéricos. Este cálculo está basado en el hecho de que la $E_{a(\text{teórica})} \approx E_{a(\text{exp.})}$ y $\Delta G^\ddagger_{(\text{teórica})} \approx \Delta G^\ddagger_{(\text{exp.})}$. Este factor se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\ddagger_{(\text{exp.})} - E_{a(\text{exp.})} = C, \quad [18]$$

Sustituyendo [15] en [18], se encuentra que:

$$\Delta G^\ddagger_{(\text{exp.})} - \Delta H^\ddagger_{(\text{exp.})} - RT = C. \quad [19]$$

Haciendo uso de la ecuación [17], se puede escribir el factor (C) de la siguiente manera:

$$C = -T(\Delta S^\ddagger_{(\text{exp.})} + R), \quad [20]$$

donde se tiene que (C), viene dado por un factor entrópico.

Una vez determinado este factor, se procedió a determinar el valor de $\Delta G^\ddagger_{(\text{teórica})}$, mediante la expresión:

$$\Delta G_{(teórica)}^{\#} = E_{a(teórica)} + C, \quad [21]$$

Análisis de orden de enlace (40)

Para el análisis del orden de enlace de la reacción de deshidratación del t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol, se realizaron cálculos NBO a las estructuras optimizadas de reactivos, estado de transición y productos; al mismo nivel de teoría (DFT) y base que arrojaron los mejores resultados de energía de activación para cada compuesto. Dicho cálculo, permitió obtener una matriz que representa los índices de enlace de wiberg. A continuación se presenta un modelo de esta matriz:

Tabla 2. Modelo de la matriz de los índices de enlaces de Wiberg.

Átomo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. C	B _{i11}	B _{i21}	B _{i31}	B _{i41}	B _{i51}	B _{i61}	B _{i71}	B _{i81}	B _{i91}
2. C	B _{i12}	B _{i22}	B _{i32}	B _{i42}	B _{i52}	B _{i62}	B _{i72}	B _{i82}	B _{i92}
3. C	B _{i13}	B _{i23}	B _{i33}	B _{i43}	B _{i53}	B _{i63}	B _{i73}	B _{i83}	B _{i93}
4. H	B _{i14}	B _{i24}	B _{i34}	B _{i44}	B _{i54}	B _{i62}	B _{i74}	B _{i84}	B _{i94}
5. H	B _{i15}	B _{i25}	B _{i35}	B _{i45}	B _{i55}	B _{i65}	B _{i75}	B _{i85}	B _{i95}
6. C	B _{i16}	B _{i26}	B _{i36}	B _{i46}	B _{i56}	B _{i66}	B _{i76}	B _{i86}	B _{i96}
7. O	B _{i17}	B _{i27}	B _{i37}	B _{i47}	B _{i57}	B _{i67}	B _{i77}	B _{i87}	B _{i97}
8. C	B _{i18}	B _{i28}	B _{i38}	B _{i48}	B _{i58}	B _{i68}	B _{i78}	B _{i88}	B _{i98}
9. Cl	B _{i19}	B _{i29}	B _{i39}	B _{i49}	B _{i59}	B _{i69}	B _{i79}	B _{i89}	B _{i99}

En esta matriz, los números decimales representan los índices de enlace de Wiberg, los números enteros corresponde a la cantidad de átomos que tenga la molécula en estudio y H, C, Cl y O, son representaciones de los átomos que posee la molécula, cada átomo tiene asignado un número único en el arreglo molecular. Una vez obtenida esta matriz, se llevó a cabo el cálculo de los diferentes parámetros que están envueltos en la fragmentación y naturaleza global de la reacción de descomposición. Uno de estos es la sincronicidad (S_y), la cual fue calculada mediante

la siguiente ecuación:

$$S_y = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\delta B_i - \delta B_{av}|}{\delta B_{av}}}{2n - 2}, \quad [22]$$

donde n es el número de enlaces involucrados directamente en la reacción. La variación relativa del índice de enlace se obtuvo mediante la ecuación:

$$\delta B_i = \frac{B_i^{TS} - B_i^R}{B_i^P - B_i^R}, \quad [23]$$

Donde B_i , TS, R y P se refieren al orden de enlace, estado de transición, reactivos y productos respectivamente. El valor medio de la sincronicidad de la ecuación [22], se obtuvo utilizando la siguiente ecuación:

$$\delta B_{av} = n^{-1} \sum_{i=1}^n \delta B_i, \quad [24]$$

Finalmente, el porcentaje de evolución del orden de enlace a través de la etapa química fue calculado usando la siguiente expresión:

$$\%Ev = \delta B_i \cdot 100. \quad [25]$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de la superficie de energía potencial (SEP), generada para los compuestos t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol, permitió caracterizar mediante el cálculo del gradiente de la energía potencial (optimización) y de la matriz Hessiana (frecuencias vibracionales), los puntos estacionarios correspondientes a los reactivos (R), estados de transición (TS) y productos (P) respectivos; los cuales, presentaron gradiente nulo. Para el caso del cálculo frecuencial, los reactivos y productos mostraron todos los valores propios de la matriz Hessiana positivos, mientras que para el TS, todos fueron positivos, menos uno que fue negativo, lo cual se traduce en una frecuencia de vibración imaginaria en la coordenada de reacción. Esto se debe a que en la superficie de energía potencial, el TS se encuentra en un punto en donde cualquier dirección ocasionaría un aumento de la energía, menos en la dirección que une a reactivos y productos. Esto permitió realizar un análisis detallado del mecanismo de eliminación de estos alcoholes terciarios, el cual se encontró que procede a través de una sola etapa con la formación de un estado de transición cíclico de seis miembros, en el cual interviene el catalizador, regenerándose nuevamente una vez concluido el proceso de eliminación.

Para la optimización de los reactivos, se tomó la iniciativa de colocar tanto el alcohol como el catalizador juntos, es decir, formando un solo sistema donde se supuso existía una interacción entre ambos. En dicho sistema, el átomo de hidrogeno del catalizador apunta en dirección al oxígeno del alcohol para promover la formación de la molécula de agua, y así convertir el OH en un buen grupo saliente. Este mismo modelo se adoptó para todas las reacciones, ya que las tres se llevan a cabo a través del mismo mecanismo.

Una vez optimizados los reactivos para la reacción del t-butanol, la distancia de separación obtenida entre el átomo de hidrógeno del catalizador y el átomo de oxígeno del alcohol (H5 y O6, figura 6) fue 1,73 Å; mientras que para el 2-metil-2-butanol y el 2-metil-2-pentanol, esta distancia fue respectivamente 1,70 Å y 1,34 Å.

En las figuras 5, 6 y 7, se muestran las secuencias de las reacciones de deshidratación de estos compuestos. En la optimización del TS de la reacción del t-butanol, para poder encontrar la geometría de energía mínima, la distancia C1-O6 tuvo que separarse bastante, pasando del reactivo, de 1,46 Å a 2,28 Å aproximadamente, lo cual indica que el enlace se va rompiendo. En esta etapa, la molécula de agua prácticamente escapa, y simultáneamente ocurre la elongación del enlace C2-H3, pasando de 1,09 Å a 1,19 Å, para favorecer el cambio de hibridación del enlace C1-C2 de sp^3 a sp^2 , formándose el alqueno respectivo. Esta rehibridación del enlace C1-C2, se pudo apreciar con la disminución de su longitud, pasando aproximadamente de 1,53 Å a 1,43 Å.

Para obtener la geometría de energía mínima del TS en la reacción del 2-metil-2-butanol, la distancia C1-O6 del reactivo al estado de transición, varió de 1,45 Å a 2,27 Å, la distancia C1-C2 varió de 1,53 Å a 1,43 Å, y el enlace C2-H3 pasó de 1,10 Å a 1,19 Å. Para el caso de la optimización del estado de transición del 2-metil-2-pentanol, la variación de la longitud de los enlaces C1-O6, C1-C2 y C2-H3 del reactivo al TS, fueron: 1,51 Å-2,46 Å, 1,54 Å-1,4 Å y 1,10 Å-1,26 Å, respectivamente. Debido a que todas estas reacciones se llevan a cabo a través del mismo mecanismo, y están involucrados los mismos enlaces en el proceso de ruptura y formación de los mismos; estas variaciones de su longitud se deben a los mismos factores mencionados anteriormente en la reacción del t-butanol.

Una visión más detallada de los cambios en la longitud de los enlaces involucrados directamente en la reacción de estos tres compuestos en su transición de

reactivos a productos, se muestra en la tabla 3. Dichos resultados fueron obtenidos utilizando diferentes niveles de teoría para cada alcohol, y fue escogido aquel que mejor se ajustó a los valores experimentales de Energía de Activación (E_a). Esta tabla también muestra los valores de los ángulos diedrales correspondientes a los estados de transición, así como también las frecuencias imaginarias que los caracterizan como tal sobre la Superficie de energía potencial, obtenidas mediante el cálculo de la matriz Hessiana.

Tabla 3. Parámetros estructurales de los reactantes y estado de transición, calculados a 703,15 K y 0,1316 atm a diferentes niveles de teoría, para el t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol, respectivamente.

t-butanol B3LYP//6-31G(d,p)				2-metil-2-butanol MPW1PW91//6-31G(d,p)				2-metil-2-pentanol B3PW91//3-21G			
Longitud de enlace (Å)											
Enlace	R	TS	P	Enlace	R	TS	P	Enlace	R	TS	P
C1-C2	1,53	1,43	1,34	C1-C2	1,53	1,43	1,34	C1-C2	1,54	1,40	1,34
C2-H3	1,09	1,19	---	C2-H3	1,10	1,19	---	C2-H3	1,10	1,26	---
H3-C14	3,34	1,89	1,29	H3-C14	3,19	1,86	1,28	H3-C14	2,85	1,75	1,31
C14-H5	1,33	2,01	---	C14-H5	1,32	2,01	---	C14-H5	1,49	2,15	---
H5-O6	1,73	1,00	0,97	H5-O6	1,70	1,00	0,96	H5-O6	1,34	1,01	0,99
O6-C1	1,46	2,28	---	O6-C1	1,45	2,27	---	O6-C1	1,51	2,46	---
Ángulos diedrales (grados), Estados de Transición											
O6-C1-C2-H3			9.79	O6-C1-C2-H3			22.14	O6-C1-C2-H3			2.72
H3-C14-H5-O6			-30.83	H3-C14-H5-O6			-24.38	H3-C14-H5-O6			-41,44
Frecuencia Imaginaria (cm⁻¹)											
-221,35				-235,59				-178,25			

Las figuras 5, 6 y 7 muestran las estructuras optimizadas para los R, TS y P del t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol, respectivamente. En estas imágenes se puede apreciar que el TS de 6 miembros conformado por los átomos C1, C2, H3, C14, H5 y O6; se genera gracias a la acción del catalizador.

Una vez localizados los puntos críticos (mínimos y estados de transición) en la superficie de energía potencial, se prosiguió a realizar un análisis frecuencial. Dicho análisis se llevó a cabo a una temperatura de 703,15 K y 0,1316 atm de presión utilizando diferentes combinaciones de métodos y bases. Esto permitió determinar todas y cada una de las propiedades cinéticas y termodinámicas con sus respectivas correcciones térmicas. En las tablas 4, 5 y 6 se muestran los valores de estos parámetros para la reacción del t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol, respectivamente.

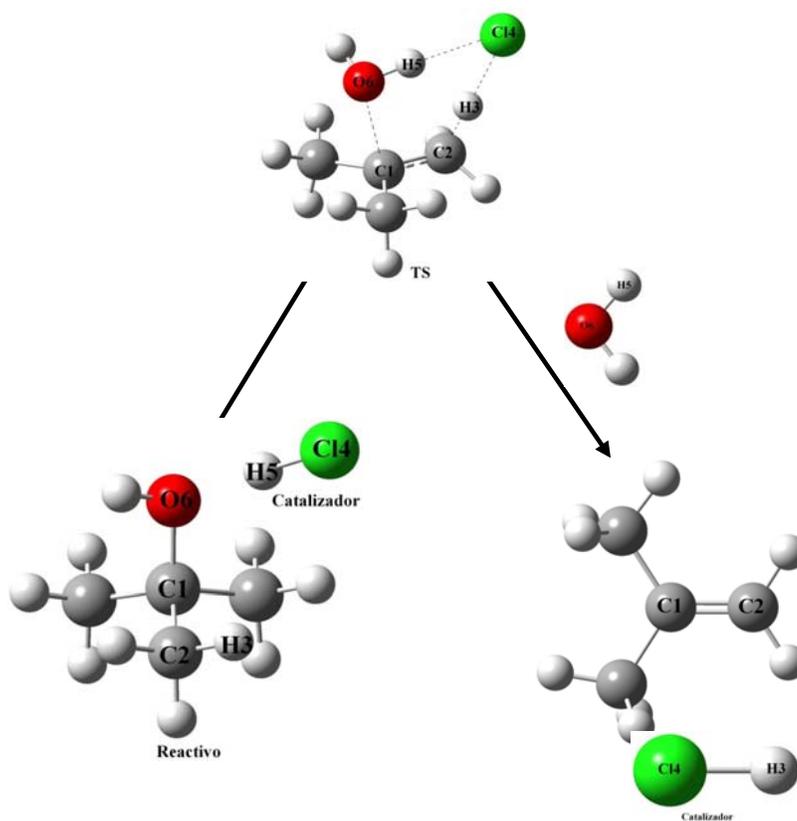


Figura 5. Estructuras optimizadas al nivel B3LYP//6-31g(d,p), en la reacción de eliminación del t-butanol.

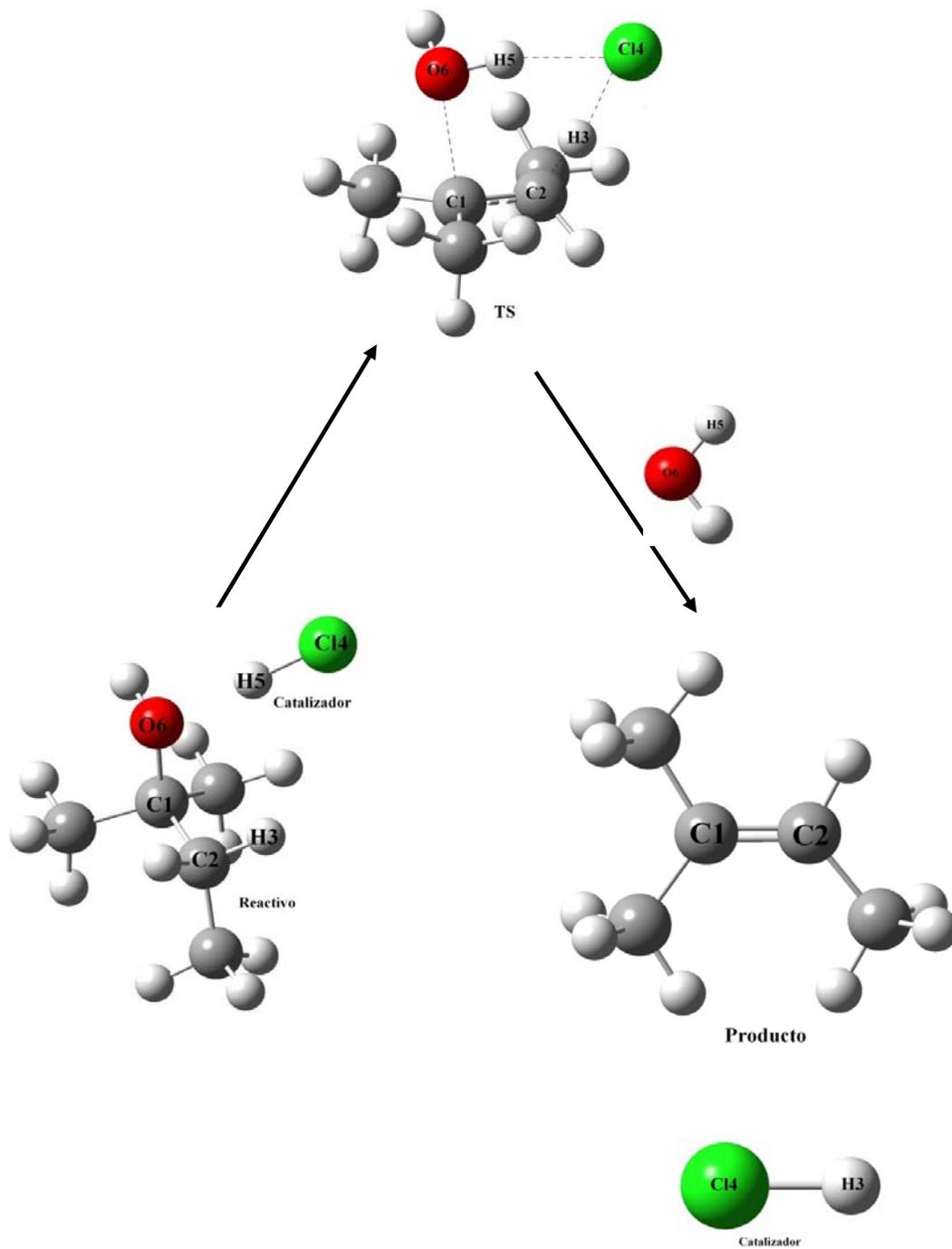


Figura 6. Estructuras optimizadas al nivel MPW1PW91//6-31g(d,p), en la reacción de eliminación del 2-metil-2-butanol.

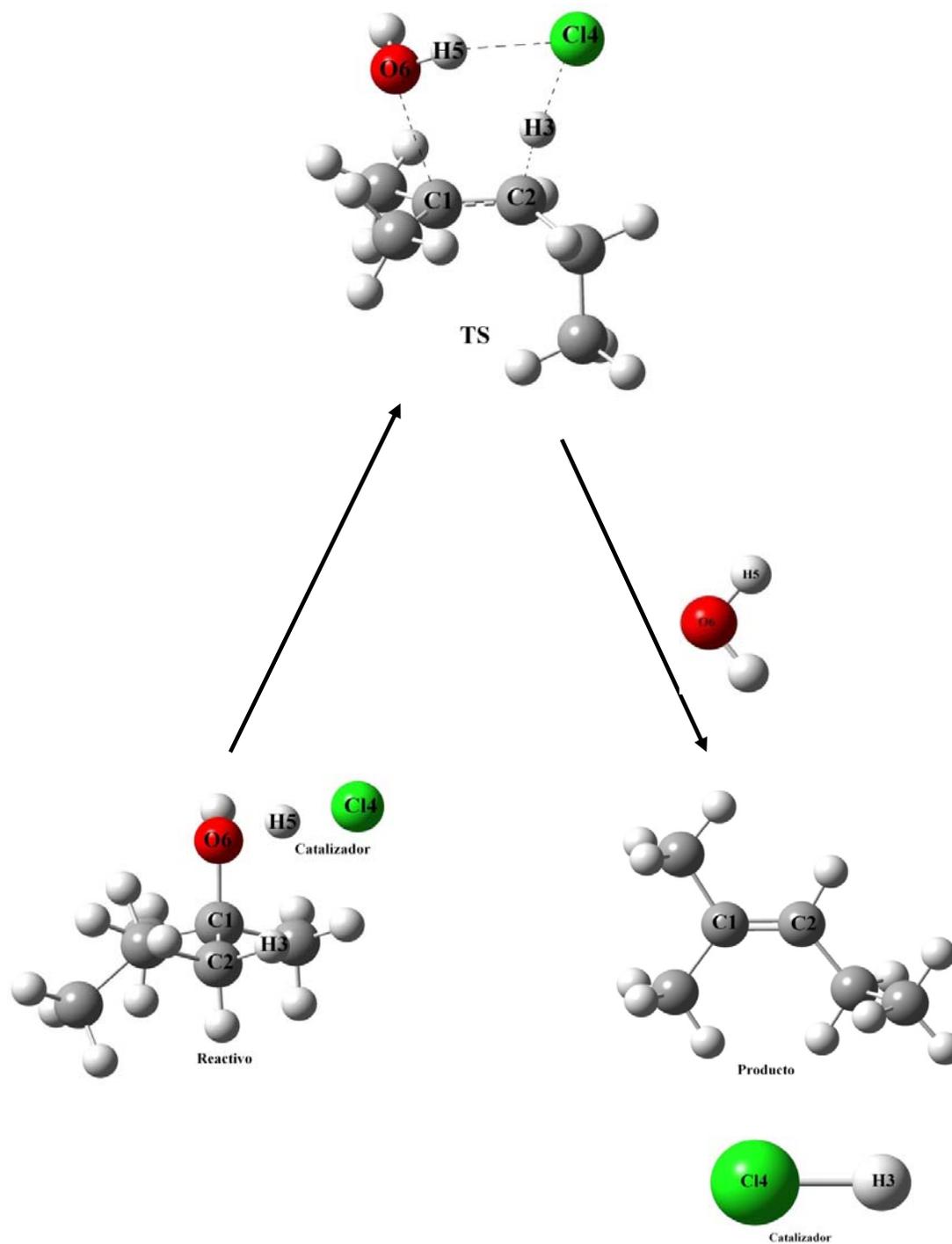


Figura 7. Estructuras optimizadas al nivel B3PW91/3-21g, en la reacción de eliminación del 2-metil-2-pentanol.

Tabla 4. Parámetros cinéticos y termodinámicos calculados para la deshidratación del t-butanol a 703,15 K y 0,1316 atm usando diferentes métodos y bases.

Método	Base	Ea kJ/mol	Log(A)	ΔS^\ddagger J/Kmol	ΔH^\ddagger kJ/mol	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Teórica k(s ⁻¹)
B3LYP	3-21g	147,59	13,60	5,48	141,74	137,89	830,9
	6-31g	108,94	13,37	-4,41	103,10	106,20	188750,9
	6-31g(d)	139,86	12,73	-16,70	134,02	145,76	217,3
	6-31g(d,p)	136,16	12,61	-18,86	130,32	143,57	315,8
	6-31g(2d,p)	131,36	12,49	-21,28	125,52	140,48	535,7
	6-31g(2d,2p)	130,65	12,42	-22,55	124,80	140,66	520,0
B3PW91	3-21g	155,01	13,97	7,09	149,17	144,18	284,7
	6-31g	115,73	13,38	-4,18	109,88	112,82	60826,6
	6-31g(d)	145,18	12,74	-16,37	139,33	150,85	91,0
	6-31g(d,p)	140,80	12,61	-18,89	134,95	148,23	142,3
	6-31g(2d,p)	135,95	12,49	-21,33	130,10	145,10	243,2
	6-31g(2d,2p)	135,06	12,38	-23,29	129,21	145,59	233,7
MPW1PW91	3-21g	160,66	14,00	7,75	154,82	149,37	117,2
	6-31g	120,63	13,46	-2,67	114,78	116,66	31537,2
	6-31g(d)	151,07	12,79	-15,39	145,22	156,04	37,4
	6-31g(d,p)	146,45	12,66	-18,05	140,61	153,30	59,8
	6-31g(2d,p)	141,59	12,54	-20,20	135,75	149,95	106,1
	6-31g(2d,2p)	140,56	12,45	-21,93	134,71	150,13	102,9
MP2	3-21g	180,95	13,46	2,67	175,11	173,23	1,98
	6-31g	145,44	12,92	-13,06	139,60	148,78	129,5
	6-31g(d)	194,36	12,66	-17,92	188,52	201,12	16,8x10 ⁻³
Experimental		136,8	12,30	-24,88	130,95	148,48	136,5

Tabla 5. Parámetros cinéticos y termodinámicos calculados para la deshidratación del 2-metil-2-butanol a 703,15 K y 0,1316 atm usando diferentes métodos y bases.

Método	Base	Ea kJ/mol	Log(A)	ΔS^\ddagger J/Kmol	ΔH^\ddagger kJ/mol	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Teórica k(s ⁻¹)
B3LYP	3-21g	144,03	14,04	8,42	138,19	132,27	2183,6
	6-31g	105,34	13,13	-9,05	99,49	105,86	200054,0
	6-31g(d)	135,53	12,87	-14,01	129,68	139,53	631,0
	6-31g(d,p)	131,87	12,78	-15,73	126,02	137,08	958,6
B3PW91	6-31g(2d,p)	127,17	12,60	-19,15	121,33	134,80	1416,5
	3-21g	150,82	14,16	10,65	144,97	137,48	895,0
	6-31g	111,75	13,10	-9,51	105,91	112,59	63267,4
	6-31g(d)	140,60	12,75	-16,32	134,76	146,23	200,3
	6-31g(d,p)	136,41	12,70	-17,26	130,56	142,70	367,0
MPW1PW91	6-31g(2d,p)	131,74	12,55	-20,00	125,90	139,96	586,0
	6-31g(2d,2p)	130,85	12,47	-21,53	125,00	140,14	568,1
	3-21g	156,29	14,20	11,53	150,45	142,34	389,9
	6-31g	116,44	13,21	-7,39	110,59	115,79	36597,8
	6-31g(d)	146,26	12,89	-13,60	140,41	149,97	105,8
MP2	6-31g(d,p)	141,85	12,81	-15,06	136,01	146,60	188,3
	6-31g(2d,p)	137,19	12,65	-18,12	131,35	144,09	289,3
	6-31g(2d,2p)	136,21	12,55	-20,15	130,37	144,53	267,9
	3-21g	170,93	13,86	5,01	165,09	161,56	14,6
	6-31g	139,04	12,91	-13,12	133,20	142,42	384,5
Experimental		142,2	12,83	-14,74	136,35	146,71	183,7

Los valores sombreados en gris, corresponden a los mejores resultados obtenidos empleando un determinado método y base. En la tabla 3, se puede observar que para el t-butanol, los mejores resultados se obtuvieron con el método B3LYP y la base 6-31g(d,p); los cuales están bastante cercanos a los valores experimentales, a excepción del valor de la constante de rapidez, el cual es bastante alto en comparación al valor experimental. En la tabla 4 se observa que para el caso del 2-metil-2-butanol, los mejores resultados los arrojó el método MPW1PW91 con la base 6-31g(d,p), e incluso el

Tabla 6. Parámetros cinéticos y termodinámicos calculados para la deshidratación del 2-metil-2-pentanol a 703,15 K y 0,1316 atm usando diferentes métodos y bases.

Método	Base	Ea kJ/mol	Log(A)	ΔS^\ddagger J/Kmol	ΔH^\ddagger kJ/mol	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Teórica k(s ⁻¹)
B3LYP	3-21g	135,78	13,91	5,98	129,93	125,73	6683,7
	6-31g	99,69	13,17	-8,27	93,85	99,66	577751,4
	6-31g(d)	130,05	12,73	-16,56	124,20	135,84	1185,6
	6-31g(d,p)	127,17	12,63	-18,56	121,33	134,38	1522,0
	6-31g(2d,p)	123,46	12,48	-21,53	117,62	132,75	2011,4
	6-31g(2d,2p)	122,91	12,35	-23,95	117,07	133,91	1649,4
	B3PW91	3-21g	145,69	14,39	15,09	139,84	129,23
6-31g		106,41	13,30	-5,79	100,57	104,64	246479,2
6-31g(d)		135,45	12,75	-16,22	129,61	141,01	489,3
6-31g(d,p)		132,05	12,73	-16,56	126,20	137,85	841,3
6-31g(2d,p)		128,19	12,61	-18,88	122,34	135,62	1231,1
6-31g(2d,2p)		127,46	12,51	-20,92	121,62	136,33	1090,3
MPW1PW91		3-21g	151,42	14,52	17,65	145,57	133,17
	6-31g	111,32	13,34	-4,96	105,47	108,96	117720,1
	6-31g(d)	141,18	12,85	-14,33	135,33	145,41	247,4
	6-31g(d,p)	137,58	12,82	-14,85	131,73	142,18	401,1
	6-31g(2d,p)	133,64	12,71	-17,10	127,79	139,82	600,6
	6-31g(2d,2p)	132,84	12,60	-19,15	126,99	140,45	538,6
MP2	3-21g	168,54	13,65	1,02	162,69	161,97	13,5
	6-31g	132,48	12,73	-16,64	126,64	138,34	773,2
Experimental		145,3	13,26	-6,54	139,45	144,05	290,9

valor de la constante de rapidez está bastante cercano al valor experimental. En la tabla 5 se observa que los mejores resultados para el caso del 2-metil-2-pentanol, se obtuvieron con el método B3PW91 y la base 3-21g. En este caso tanto la entropía de activación como la constante de rapidez, se alejan del valor experimental.

Esta discrepancia entre los valores teóricos y experimentales de algunos parámetros se deben a que los cálculos teóricos de SEP y análisis vibracional, y su aplicación a la teoría del estado de transición, se basan en el estudio una sola

molécula de reactante, lo cual no es correcto, ya que en la realidad, se tienen poblaciones de moléculas colisionando unas contra otras, por lo que no se consideran factores, como la entropía de colisión y factores estéricos.

Para corregir, principalmente, los valores de la entropía de activación (ΔS^\ddagger) y factor de frecuencia Log (A), se aplicó el llamado factor C. Este factor se pudo emplear en estos alcoholes, porque la energía de activación calculada teóricamente presentó un valor muy cercano al experimental (menor al 5% de error), lo que llevó a obtener los resultados mostrados en las tablas 7, 8 y 9; donde se puede observar que el factor C produjo una mejoría considerable en los valores de ΔS^\ddagger , Log (A) e incluso la constante de rapidez.

Estas tres reacciones tienen en común el hecho de que presentan una energía libre de activación positiva y una entropía de activación negativa, en concordancia con la formación de un estado de transición estable al tener una entropía negativa y valores positivos de ΔH^\ddagger . Los valores del factor de frecuencia Log (A) corresponden al rango establecido para estados de transición de 6 miembros.

Los valores sombreados en azul, corresponden a resultados que se encuentran dentro del margen de error aceptado, pero que no son tan buenos como los que están sombreados en gris si los comparamos con los valores experimentales. Ninguno de estos valores mostraron un patrón definido por cada método y base utilizados para los tres compuestos, sino que por lo general mostraron bastante discrepancia entre ellos pero excelentes si los comparamos con los experimentales.

A pesar de que estas tres reacciones se llevan a cabo a través del mismo mecanismo, en las mismas condiciones de presión y temperatura, se puede observar que no existe una relación directa entre los métodos que arrojaron los mejores resultados para cada compuesto, ya que para el t-butanol, la mejor combinación de

método y base fue el B3LYP//6-31g(d,p), para el 2-metil-2-butanol la mejor combinación fue MPW1PW91//6-31g(d,p), y para el 2-metil-2-pentanol, la mejor combinación fue B3PW91/3-21g. Sin embargo, existe un método común mediante cual, para el primer compuesto se obtienen muy buenos resultados (sombreado en verde) con la base 6-31g(2d,p). Para el segundo compuesto, este método en combinación con la base 6-31g(d,p), dio buenos resultados; y para el tercer compuesto, la base disminuyó a la 3-21g. Esto quiere decir que a medida que aumenta la cadena alquílica de estos alcoholes terciarios, la base necesaria para construir los orbitales moleculares, se hace más pequeña.

Tabla 7. Parámetros cinéticos y termodinámicos calculados para la deshidratación del t-butanol a 703,15 K y 0,1316 atm mediante diferentes métodos y bases usando el factor C.

Método	Base	Ea kJ/mol	Log(A)	ΔS^\ddagger J/Kmol	ΔH^\ddagger kJ/mol	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Teórica k(s ⁻¹)
B3LYP	3-21g	147,59	12,30	-24,93	141,74	159,27	21,5
	6-31g	108,94	12,30	-24,92	103,10	120,62	16019,1
	6-31g(d)	139,86	12,30	-24,92	134,02	151,54	83,9
	6-31g(d,p)	136,16	12,30	-24,92	130,32	147,84	152,2
	6-31g(2d,p)	131,36	12,30	-24,92	125,52	143,04	346,0
	6-31g(2d,2p)	130,65	12,30	-24,93	124,80	142,33	390,7
B3PW91	3-21g	155,01	12,30	-24,92	149,17	166,69	6,1
	6-31g	115,73	12,30	-24,93	109,88	127,41	5014,3
	6-31g(d)	145,18	12,30	-24,93	139,33	156,86	32,5
	6-31g(d,p)	140,80	12,30	-24,93	134,95	152,48	68,8
	6-31g(2d,p)	135,95	12,30	-24,93	130,10	147,63	157,8
	6-31g(2d,2p)	135,06	12,30	-24,93	129,21	146,74	183,7
MPW1PW91	3-21g	160,66	12,30	-24,93	154,82	172,34	2,3
	6-31g	120,63	12,30	-24,93	114,78	132,31	2168,7
	6-31g(d)	151,07	12,30	-24,93	145,22	162,75	11,9
	6-31g(d,p)	146,45	12,30	-24,92	140,61	158,13	26,2
	6-31g(2d,p)	141,59	12,30	-24,92	135,75	153,27	60,1
	6-31g(2d,2p)	140,56	12,30	-24,93	134,71	152,24	71,7
MP2	3-21g	180,95	13,30	-24,92	175,11	192,63	71,6x10 ⁻³
	6-31g	145,44	12,30	-24,92	139,60	157,12	31,1
	6-31g(d)	194,37	12,30	-24,93	188,52	206,05	7,2x10 ⁻³
Experimental		136,8	12,30	-24,88	130,95	148,48	136,5

Tabla 8. Parámetros cinéticos y termodinámicos calculados para la deshidratación del 2-metil-2-butanol a 703,15 K y 0,1316 atm mediante diferentes métodos y bases usando el factor C.

Método	Base	Ea kJ/mol	Log(A)	ΔS^\ddagger J/Kmol	ΔH^\ddagger kJ/mol	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Teórica k(s ⁻¹)
B3LYP	3-21g	144,03	12,83	-14,72	138,19	148,54	135,0
	6-31g	105,34	12,83	-14,73	99,49	109,85	101095,8
	6-31g(d)	135,53	12,83	-14,73	129,68	140,04	578,01
	6-31g(d,p)	131,87	12,83	-14,73	126,02	136,38	108,1
	6-31g(2d,p)	127,17	12,83	-14,72	121,33	131,68	2415,4
B3PW91	3-21g	150,82	12,83	-14,73	144,97	155,33	42,27
	6-31g	111,75	12,83	-14,72	105,91	116,26	33770,6
	6-31g(d)	140,60	12,83	-14,72	134,76	145,11	242,8
	6-31g(d,p)	136,41	12,83	-14,73	130,56	140,92	497,2
	6-31g(2d,p)	131,74	12,83	-14,72	125,90	136,25	1105,3
MPW1PW91	6-31g(2d,2p)	130,85	12,83	-14,73	125,00	135,36	1287,1
	3-21g	156,29	12,83	-14,72	150,45	160,80	16,6
	6-31g	116,44	12,83	-14,73	110,59	120,95	15139,9
	6-31g(d)	146,26	12,83	-14,73	140,41	150,77	92,2
	6-31g(d,p)	141,85	12,83	-14,72	136,01	146,36	196,1
MP2	6-31g(2d,p)	137,19	12,83	-14,72	131,35	141,70	435,1
	6-31g(2d,2p)	136,21	12,83	-14,72	130,37	140,72	514,5
	3-21g	170,93	12,83	-14,72	165,09	175,44	1,4
	6-31g	139,04	12,83	-14,72	133,20	143,55	317,1
Experimental		142,2	12,83	-14,74	136,35	146,71	183,7

Las constantes de rapidez para las reacciones de descomposición térmica de estos alcoholes fueron calculadas teóricamente a 703,15 K, encontrándose la misma tendencia en comparación con los datos experimentales, la cual aumenta a medida que se incrementa el grupo alquilo. Este comportamiento es de esperarse, ya que los grupos alquílicos incrementan la densidad electrónica del oxígeno, lo cual trae como consecuencia que aumente su carácter básico, y de esta manera puede atraer más fácilmente el protón del ácido para formar el estado de transición; es decir, la reacción se hace más rápida.

Tabla 9. Parámetros cinéticos y termodinámicos calculados para la deshidratación del 2-metil-2-pentanol a 703,15 K y 0,1316 atm mediante diferentes métodos y bases usando el factor C.

Método	Base	Ea kJ/mol	Log(A)	ΔS^\ddagger J/Kmol	ΔH^\ddagger kJ/mol	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Teórica k(s-1)
B3LYP	3-21g	135,78	13,26	-6,54	129,93	134,53	1483,4
	6-31g	99,69	13,26	-6,53	93,85	98,44	711826,2
	6-31g(d)	130,05	13,26	-6,54	124,20	128,80	3953,2
	6-31g(d,p)	127,17	13,26	-6,53	121,33	125,92	6470,0
	6-31g(2d,p)	123,46	13,26	-6,53	117,62	122,21	12204,4
	6-31g(2d,2p)	122,91	13,26	-6,53	117,07	121,66	13408,4
B3PW91	3-21g	145,69	13,26	-6,54	139,84	144,44	272,3
	6-31g	106,41	13,26	-6,53	100,57	105,16	225501,7
	6-31g(d)	135,45	13,26	-6,53	129,61	134,20	1569,6
	6-31g(d,p)	132,05	13,26	-6,54	126,20	130,80	2807,8
	6-31g(2d,p)	128,19	13,26	-6,54	122,34	126,94	5434,1
	6-31g(2d,2p)	127,46	13,26	-6,53	121,62	126,21	6156,9
MPW1PW91	3-21g	151,42	13,26	-6,54	145,57	150,17	102,2
	6-31g	111,32	13,26	-6,54	105,47	110,07	97362,0
	6-31g(d)	141,18	13,26	-6,54	135,33	139,93	698,9
	6-31g(d,p)	137,58	13,26	-6,54	131,73	136,33	1090,3
	6-31g(2d,p)	133,64	13,26	-6,54	127,79	132,39	2139,2
	6-31g(2d,2p)	132,84	13,26	-6,54	126,99	131,59	2452,9
MP2	3-21g	168,54	13,26	-6,54	162,69	167,29	5,5
	6-31g	132,48	13,26	-6,53	126,64	131,23	2608,7
Experimental		145,3	13,26	-6,54	139,45	144,05	290,9

Análisis del orden de enlace

Para los compuestos en estudio, se realizó un análisis NBO que permitió determinar la distribución de carga de los átomos involucrados directamente en el proceso de conversión de reactivos a productos. Para la reacción de deshidratación del t-butanol (Figura 5) se observó que la mayor polarización; tanto en el reactivo

como en el estado de transición, la presenta el enlace C1-O6. La carga del átomo de carbono (C1) aumentó de 0,287 a 0,338 (0,051 más positivo) en cambio que la carga del átomo de oxígeno (O6), aumentó de -0,766 a -0,927 (-0,161 más negativa). Por lo que, la ruptura de este enlace representa un aporte importante en el progreso de la reacción. El incremento en la carga negativa del átomo de Cl4 en -0,262 unidades de carga, de -0,366 a -0,628, se debe a la elongación del enlace Cl4-H5, lo cual ocasiona que el átomo de Cl4 se quede con el par de electrones del enlace, es decir, aumente su densidad electrónica. Un análisis similar se aplica al caso del átomo de oxígeno, el cual aumenta su carga negativa debido a la ruptura del enlace C1-O6. El oxígeno al ser más electronegativo que el carbono, atrae el par de electrones del enlace, restándole densidad electrónica a dicho carbono. En la figura 8, se puede apreciar mejor el cambio en la distribución de las cargas, al pasar del reactivo al estado de transición en la reacción de eliminación del t-butanol. En esta figura, los números en azul corresponden a las cargas tipo NBO.

Para la reacción de eliminación del 2-metil-2-butanol, los cálculos NBO arrojaron los siguientes resultados para el cambio en la distribución de cargas al pasar de reactivos al estado de transición: la carga positiva del átomo de carbono (C1) aumentó de 0,287 a 0,343 (aumento en la carga positiva en 0,056); el átomo de oxígeno (O6), mostró un incremento en la carga negativa de -0,171, al pasar desde -0,768 a -0,939. Estos dos átomos se comportaron muy similares a los mismos en el t-butanol, debido a la ruptura del enlace C1-O6. De igual forma, el átomo de cloro (Cl4), presentó un incremento en la carga negativa de -0,374 a -0,635.

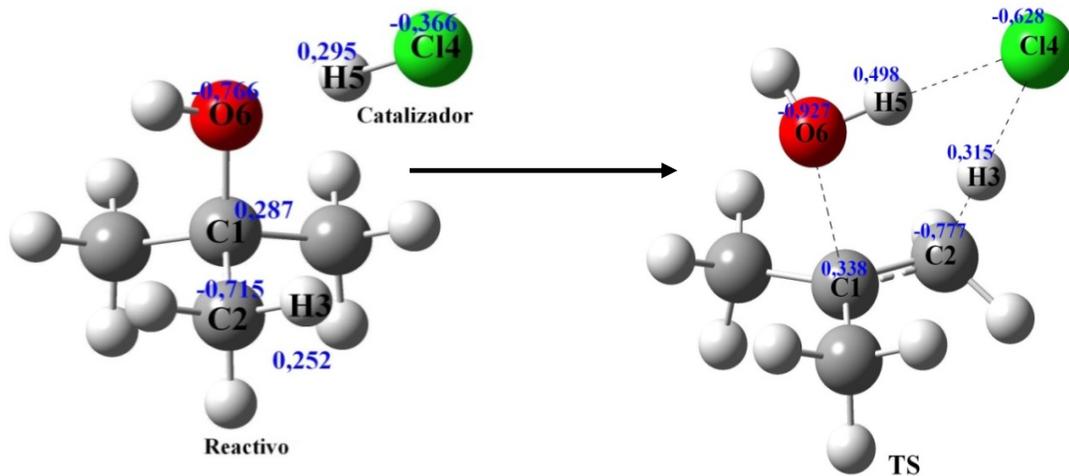


Figura 8: distribución de carga de los átomos involucrados directamente en el proceso de conversión de reactivos a productos del t-butanol.

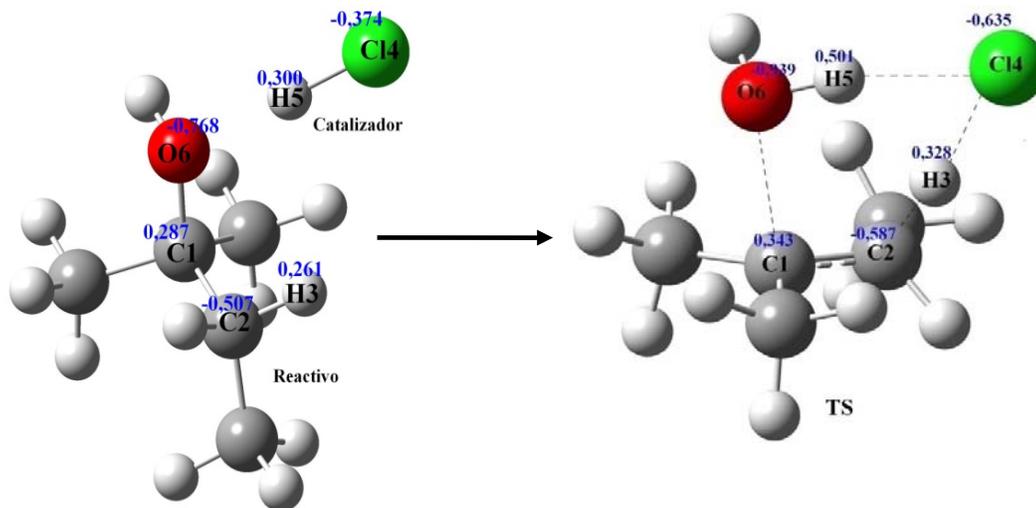


Figura 9: distribución de carga de los átomos involucrados directamente en el proceso de conversión de reactivos a productos del 2-metil-2-butanol.

En la figura 9, se puede apreciar mejor el cambio en la distribución de las cargas, al pasar del reactivo al estado de transición en la reacción de eliminación del 2-metil-2-butanol.

Para la reacción de descomposición del 2-metil-2-pentanol, se observa la misma tendencia en la variación de las cargas para los mismos átomos en la conversión de reactivos a estado de transición; esto se debe a que las tres reacciones se llevan a cabo a través del mismo mecanismo, y están involucrados los mismos enlaces en el proceso de ruptura y formación de los mismos como fue mencionado anteriormente. En esta última reacción se observó un incremento en la carga positiva del átomo de carbono (C1), pasando de 0,240 a 0,275; el átomo de carbono (C2), mostró un incremento de la carga negativa de -0,508 a -0,508; el átomo de cloro (Cl4) presentó un incremento en la carga negativa de -0,504 a -0,554; y para el átomo de oxígeno (O6) se notó un incremento en la carga negativa de -0,642 a -0,852. Una visión más detallada de la distribución de cargas de los átomos involucrados directamente en el proceso de conversión de reactivos a productos de los tres compuestos, se muestra en la tabla 10.

El proceso que envuelve el mecanismo de reacción fue analizado por la medida de sincronidad. El progreso de la reacción fue seguido por el estudio del cálculo de los índices de enlace de Wiberg, B_i , correspondientes a la formación y ruptura de enlaces en los reactivos, estados de transición y productos de los alcoholes terciarios. Se determinó que para la reacción del t-butanol, la ruptura del enlace C14-H5 es el que presenta mayor progreso con un 81,66% de evolución, la ruptura del enlace C1-O6 un 76,30% y la formación del enlace H5-O6 un 74,45%, seguido de la ruptura del enlace C2-H3 para la formación del catalizador y la olefina. Este mismo análisis se aplica a la reacción del segundo compuesto, debido a que los enlaces presentan la misma tendencia de evolución, pero con un porcentaje aún mayor, lo cual indica que la rapidez de reacción del 2-metil-2-butanol es mayor. Esto quiere decir que para ambos compuestos, el paso más importante de la reacción, es la disociación del HCl. Por lo tanto, se considera que la ruptura del enlace C14-H5, es el que controla el mecanismo de eliminación de estos compuestos.

Tabla 10. Cargas NBO de los átomos involucrados en los estados de transición del t-butanol, 2-metil-2-butanol y el 2-metil-2-pentanol, al nivel de teoría B3LYP/6-31g(d,p), MPW1PW91/6-31g(d,p) y B3PW91/3-21g respectivamente.

t-butanol				2-metil-2-butanol				2-metil-2-pentanol			
átomo	R	TS	P	Átomo	R	TS	P	átomo	R	TS	P
C1	0,287	0,338	-0,010	C1	0,287	0,343	-0,023	C1	0,240	0,275	-0,027
C2	-0,715	-0,777	-0,455	C2	-0,507	-0,587	-0,238	C2	-0,508	-0,508	-0,235
H3	0,252	0,315	0,284	H3	0,261	0,328	0,290	H3	0,279	0,307	0,280
C14	-0,366	-0,628	-0,284	C14	-0,374	-0,635	-0,290	C14	-0,504	-0,554	-0,280
H5	0,295	0,498	0,472	H5	0,300	0,501	0,476	H5	0,307	0,458	0,419
O6	-0,766	-0,927	-0,944	O6	-0,768	-0,768	-0,953	O6	-0,642	-0,852	-0,839

Para el caso del 2-metil-2-pentanol, se obtiene un análisis parecido al de los compuestos anteriores, pero con un ligero cambio. En este caso, se obtiene que el enlace C1-O6, presenta un porcentaje de evolución ligeramente mayor al del enlace C14-H5, esto quiere decir que mientras el enlace C14-H5 se va rompiendo, simultáneamente se produce la deshidratación, a una rapidez mucho mayor que para los compuestos anteriores.

Finalmente se obtuvo el parámetro de sincronidad (S_y), el cual reveló que este es un proceso concertado y semi polar, presentando esta un valor de 0,7009 para el t-butanol, 0,7019 para el 2-metil-2-butanol y 0,8113 para el 2-metil-2-pentanol. Estos valores indican que mientras más voluminoso sea el grupo alquílico en un alcohol terciario, la reacción se hace más sincrónica.

Las tablas 11, 12 y 13 muestran los valores obtenidos de todos estos parámetros para la reacción del t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol respectivamente a diferentes niveles de cálculo.

Tabla 11. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución de enlace, (%E_v), valor medio de la sincronicidad, δB_{av}, e índice de sincronicidad, (S_y), para el reactivo, estado de transición y producto del t-butanol al nivel B3LYP/6-31g(d,p).

	C1-C2	C1-O6	C2-H3	H3-C14	C14-H5	H5-O6
B_i^R	1,0046	0,8612	0,9201	0,0001	0,8188	0,0980
B_i^{TS}	1,2685	0,2041	0,6184	0,2461	0,1502	0,6058
B_i^P	1,9302	-----	-----	0,9218	-----	0,7801
δB_i	0,1831	0,7630	0,3279	0,2669	0,8166	0,7445
δB_{av}			0,5170			
S_y			0,7009			
%E_v	18,31	76,30	32,79	26,69	81,66	74,45

Tabla 12. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución de enlace, (%E_v), valor medio de la sincronicidad, δB_{av}, e índice de sincronicidad, (S_y), para el reactivo, estado de transición y producto del 2-metil -2-butanol al nivel MPW1PW91/6-31g(d,p).

	C1-C2	C1-O6	C2-H3	H3-C14	C14-H5	H5-O6
B_i^R	0,9832	0,8643	0,8984	0,0030	0,8118	0,1013
B_i^{TS}	1,2683	0,1937	0,5809	0,2612	0,1454	0,6066
B_i^P	1,8649	----	----	0,9186	----	0,7755
δB_i	0,1532	0,7759	0,3534	0,2820	0,8209	0,7495
δB_{av}			0,5225			
S_y			0,7019			
%E_v	15,32	77,59	35,34	28,20	82,09	74,95

Tabla 13. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje de evolución de enlace, (%E_v), valor medio de la sincronicidad, δB_{av}, e índice de sincronicidad, (S_y), para el reactivo, estado de transición y producto del 2-metil-2-pentanol al nivel B3PW91/3-21g.

	C1-C2	C1-O6	C2-H3	H3-C14	C14-H5	H5-O6
B_i^R	0,9950	0,8168	0,8902	0,0088	0,6248	0,2789
B_i^{TS}	1,3798	0,1129	0,4818	0,3746	0,0898	0,6998
B_i^P	1,8718	----	----	0,9225	----	0,8244

δB_i	0,4389	0,8618	0,4588	0,4004	0,8563	0,7716
δB_{av}			0,6313			
S_y			0,8113			
$\%E_v$	43,89	86,18	45,88	40,04	85,63	77,16

CONCLUSIONES

El análisis teórico de la reacción de deshidratación del t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol, permitió determinar detalladamente el mecanismo de reacción para estos alcoholes terciarios.

Los resultados teóricos de estos compuestos determinaron que la reacción es homogénea, y sigue una cinética de primer orden.

El mecanismo de reacción para estos alcoholes terciarios sugiere la formación de un estado de transición cíclico de 6 miembros, gracias a la acción del catalizador para promover el proceso de deshidratación, y obtener la olefina correspondiente.

Las tres reacciones se llevan a cabo a través del mismo mecanismo, debido a que están involucrados los mismos enlaces en el proceso de ruptura y formación de estos.

Con el método B3PW91 se obtuvieron buenos resultados para los tres compuestos, pero empleando diferentes bases. Para el primer compuesto la base fue 6-31g(2d,p), para el segundo, se utilizó la base 6-31g(d,p) y para el tercero, la base fue 3-21g. Esta diferencia en las bases empleadas pudiera estar relacionada con el efecto estérico o la densidad de carga de estos tres alcoholes, que algunos métodos modela mejor que otros.

Los resultados obtenidos para la rapidez de reacción indican que el efecto estérico favorece el proceso de deshidratación de los alcoholes terciarios; lo cual corrobora los resultados experimentales.

El análisis del orden de enlace de estos compuestos permitió determinar que la ruptura del enlace C1-H6 es el factor determinante de la reacción, mientras que la ruptura del enlace C14-H5, tiene una participación importante. El valor del %Ev para el tercer compuesto, indica que estos enlaces se rompen casi simultáneamente; eso quiere decir que la disociación del catalizador ocasiona la protonación del grupo -OH y simultáneamente la deshidratación del alcohol.

A medida que aumenta la cadena alquílica del alcohol terciario, aumenta el avance de los enlaces en la reacción; lo cual se traduce en una mayor rapidez de reacción. Eso quiere decir que el efecto inductivo en este proceso, ayuda a que los enlaces se formen y se rompan con mayor rapidez.

Los valores de sincronicidad (S_y) indican que el proceso de eliminación de los compuestos estudiados está dado por un proceso concertado y semipolar. Además se establece que mientras más voluminoso es el grupo alquílico del alcohol, la reacción se hace más sincrónica.

BIBLIOGRAFÍA

1. Morrison, R. y Boyd, R. 1987. Química Orgánica. Quinta edición. PEARSON Educación. New York University.
2. McMurry, J. 2008. Química Orgánica. Séptima edición. CENGAGE Learning. Mexico.
3. Roig, M. y Burguillo, F. “Catálisis”. “Web.usual”. <
<http://web.usal.es/~jmcsil/biblioteca/fisicoquimica/capitulo24/parte1.pdf> >
(24/08/2009).
4. Evans, M. y Polanyi, M. 1936. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Trans. Faraday Soc.*, 31: 87.
5. Frisch, M.; Trucks, G.; Schegel, H.; Scusería, G.; Robb, M.; Heeseman, J.; Zakrzewski, V.; Montgomery, J.; Stratmann, R.; Burant, J.; Dapprich, S.; Millam, J.; Daniels, A.; Kudin, K.; Strain, M.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Menace, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G.; Ayala, P.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J.; Malick, D.; Rabuck, A.; Raghavachari, K.; Foresman, J.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.; Baboul, A.; Stefanov, B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.; Fox, D.; Keith, T.; Al-Latham, M.; Peng, C.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.; Andrés, J.; González, C.; Head-Gordon, M.; Repogle, E. y Pople, J. 2001. *Gaussian 98*, Gaussian, Inc. Pittsburg.

6. Ramírez, V. 2005. Estudio teórico de mecanismos de oxidación de interés en química atmosférica: Reacciones de terpenos, isoprenos y productos derivados. Tesis doctoral. Departamento de Química-Física, Universidad de Valencia. Valencia, España.
7. Sáez, J. 2007. Estudio teórico de mecanismos de reacciones orgánicas. Tesis doctoral. Departamento de Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia. Valencia, España.
8. Roothaan, C. 1951. Visualization of electron correlation in ground states of He and H^- . *Chem. Phys. Lett.*, 58: 321-325.
9. Meckler, A. 1953. Electronic Energy Levels of Molecular Oxygen. *J. Chem. Phys.*, 21: 1750.
10. Møller, C. y Plesset, M. 1934. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.*, 46: 618.
11. Foresman, J. y Frisch, A. 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Segunda edición, Gaussian Inc.
12. Koch, W. y Holthausen, M. 2002. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag. Berlín.
13. Cramer, C. 2002. Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models. Wiley-VCH Verlag. Berlín.
14. Hohenberg, P. y Kohn, W. 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 136: 864.

15. Fermi, E. 1927. On the Interaction Between Neutrons and Electrons. *Phys. Rev.*, 72: 1.
16. Thomas, L. 1927. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23: 542.
17. Ceperley, D. y Alder, B. 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *J. Phys. Rev. Lett.*, 45: 566.
18. Vosko, S.; Wilk, L. y Nusair, M. 1980. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58: 1200.
19. Becke, A. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38: 3098.
20. Lee, C.; Yang, W. y Parr, R. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37: 785.
21. Becke, A. 1993. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98: 1372.
22. Becke, A. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98: 5648.
23. Becke, A. 1996. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *J. Chem. Phys.*, 104: 1040.

24. Perdew, J. 1986. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33: 8822.
25. Perdew, J. y Wang, Y. 1986. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33: 8800.
26. Perdew, J. y Wang, Y. 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45: 13244.
27. Perdew, J.; Burke, K. y Enzerhof, M. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865.
28. Perdew, J.; Burke, K. y Enzerhof, M. 1997. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 78: 1396.
29. Hehre, W.; Stewart, R. y Pople, J. 1969. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. *J. Chem. Phys.*, 51: 2657.
30. Hehre, W.; Ditchfield, R.; Stewart, R. y Pople, J. 1970. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. IV. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Orbitals. Extension to Second-Row Molecules. *J. Chem. Phys.*, 52: 2769.
31. Pietro, W.; Levi, B.; Hehre, W. y Stewart, R. 1980. Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 1. STO-NG basis sets for third-row main-group elements. *Inorg. Chem.*, 19: 2225.

32. Binkley, J.; Pople, J. y Hehre, W. 1980. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *J. Am. Chem. Soc.*, 102: 939.
33. McLean, A. y Chandler, G. 1980. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z=11-18$. *J. Chem. Phys.*, 72: 5639.
34. Franci, M.; Pietro, W.; Hehre, W.; Binkley, J.; Gordon, M.; DeFrees, D. y Pople, J. 1982. *J. Chem. Phys.*, 77: 3654.
35. Navarro, F. 2004. Estudio Teórico de la Adsorción y Reactividad de Especies Nitrogenadas Sobre Superficies Metálicas. Tesis doctoral. Departamento de Química Física Inorgánica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.
36. Eyring, H.; Gershinowitz, H. y Sun, C. 1935. The Absolute Rate of Homogeneous Atomic Reactions. *J. Chem. Phys.*, 3: 786.
37. Eckart, D. 1935. Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules. *Phys. Revs.*, 47: 552.
38. Chuchani, G. y Martín, I. 1993. Elimination Kinetics of 2-methyl-2-pentanol Catalyzed by HCl in the Gas Phase. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 51: 233-237.
39. Levine, I. 1996. Fisicoquímica, Cuarta edición. Editorial McGraw-Hill. New York.
40. 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 (.beta.-lactones). *Journal Organic Chemical*. 54: 573-582.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	CALCULO AB INITIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DE LA ELIMINACIÓN DEL t-BUTANOL, 2-METIL-2-BUTANOL Y 2-METIL-2-PENTANOL CATALIZADOS CON HCl EN FASE GASEOSA
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
David José Márquez Montes	CVLAC	18212389
	e-mail	Davidquimico878@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Cinética de reacción, alcoholes y catálisis
--

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

En el presente trabajo se han realizado cálculos *ab initio* de la cinética de reacción de la eliminación de los siguientes alcoholes terciarios: t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2-pentanol, catalizados con HCl en fase de gas. Para tal fin, se usó el paquete computacional Gaussian 98, que incluía tanto la Teoría del Funcional de la Densidad (TDF) y sus métodos: B3LYP, B3PW91 y MPW1PW como la Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden MP2. En primera instancia, se llevó a cabo optimizaciones geométricas de los reactantes, estados de transición y productos, y posteriormente se realizaron los cálculos frecuenciales. Estos últimos cálculos, permitieron identificar los puntos estacionarios en las coordenadas de reacción de la Superficie de Energía Potencial. Una vez caracterizados estos estados, se procedió a determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos para cada alcohol. Estos en general, no mostraron un patrón definido por cada método y base utilizados, ya que se encontró bastante discrepancia entre ellos pero excelentes si los comparamos con los experimentales. Para el t-butanol, el mejor resultado se obtuvo con el método B3LYP//6-31g(d,p); para el 2-metil-2-butanol, el mejor método fue el MPW1PW91//631-g(d,p); y finalmente para el 2-metil-2-pentanol, el mejor fue el B3PW91//3-21g. Un cálculo NBO determinó que todas las reacciones transcurrían a través de un estado de transición cíclico concertado de 6 miembros, incluyendo el catalizador. Dicho cálculo también reveló que la ruptura del enlace C1-H6 debe ser el factor determinante de la reacción, mientras que la ruptura del enlace C14-H5 tiene una participación importante.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dr. Marcos Loroño	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
Dr Gabriel Chuchani	ROL	CA <input checked="" type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
Dra. Doris Bruzco	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
Prof. Edgar Márquez	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2010	01	13
------	----	----

Lenguaje: spa _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS_DJMM.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: Universal _____ (Opcional)

Temporal: Intemporal _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciatura en Química _____

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado _____

Área de Estudio:

Química _____

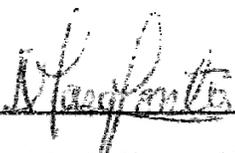
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre. _____

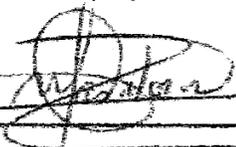
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos:

Los autores garantizamos en forma permanente a la Universidad de Oriente el derecho de archivar y difundir, por cualquier medio, el contenido de este trabajo especial de grado. Esta difusión será con fines estrictamente científicos y educativos. Los autores nos reservamos los derechos de propiedad intelectual así como todos los derechos que pudieran derivarse de patentes industriales o comerciales.



David José Márquez Montes



Dr. Marcos Loroño



Dr. Gabriel Chuchani



Dra. Doris Bruzco



Prof. Edgar Márquez

