



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

ESTUDIO TEÓRICO DE ELIMINACIÓN EN FASE GASEOSA DE CLORURO
DE ω -FENILALQUILO CON PARTICIPACIÓN DEL ANILLO AROMÁTICO.

SIMÓN JOSÉ SUBERO CÓRDOVA

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

CUMANÁ, 2009

ESTUDIO TEÓRICO DE ELIMINACIÓN EN FASE GASEOSA DE
CLORURO DE ω -FENILALQUILO CON PARTICIPACIÓN DEL ANILLO
AROMÁTICO.

APROBADO POR:

Dr. Marcos Loroño
Asesor (UDO)

Dr. Gabriel Chuchani
Asesor (IVIC)

Dra. Tania Córdova
Asesora (UCV)

Jurado Principal

Jurado Principal

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTO	i
DEDICATORIA	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
RESUMEN.....	vi
INTRODUCCIÓN	1
Participación anquimérica	4
Química computacional.....	7
Aproximación Hartree-Fock.....	8
Conjunto base	10
Conjuntos bases mínimos	13
Conjuntos bases de Pople	14
Métodos semiempíricos.....	16
Métodos <i>ab initio</i>	17
Densidad funcional.....	19
Métodos de densidad funcional	19
Funcionales híbridos.....	21
Teoría del estado de transición	21
Análisis del orden de enlace y sincronidad.....	22
Cálculo de la entropía de activación (Factor C)	24
Paquete computacional GAUSSIAN 03W	25
METODOLOGÍA	26
Optimización de los parámetros moleculares.....	26
Parámetros cinéticos y termodinámicos.	27
Análisis del orden de enlace	28

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
Rapidez de reacción.....	43
Análisis de orden de enlace	44
CONCLUSIÓN.....	48
BIBLIOGRAFÍA	50
Hoja de Metadatos	52

AGRADECIMIENTO

A mis padres, primeramente, Simón Subero, que en paz descanse. “Sé que sientes la misma alegría que yo siento, y gracias por haberme ayudado a finalizar este trabajo”. A mi madre Daisy Córdova, por ser la persona que me apoyó en todos los sentidos desde la desaparición física de mi padre.

A mi esposa Loryis Ramírez y mi hijo Héctor Simón por ofrecerme la tranquilidad para concentrarme y culminar este trabajo.

A mis hermanos, tíos y primos por confiar en mí.

Al Dr. Marcos Loroño, por haberme asesorado y quien me supo entender en los momentos más difíciles.

A la Dra. Tania Córdova, por sus buenos consejos en la redacción de esta tesis.

Al Dr. Gabriel Chuchani, por su valiosa discusión sobre la participación anquimérica, revisión y redacción de este trabajo.

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

Si quizás he dejado de nombrar a alguien, ofrezco mis disculpas, con todo mi corazón a todos mil gracias.

DEDICATORIA

A:

Dios, por darme la oportunidad de dar un paso adelante en la vida y hacer posible la culminación de este trabajo.

Mis padres, ya que siempre me han dado el apoyo en todo el transcurso de mi vida.

Mis hermanos, porque siempre estuvieron dándome las fuerzas para finalizar este trabajo.

Familiares y amigos, porque ellos también representaron la motivación extra para finalizar este trabajo.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de parámetros cinéticos de los cloruros de ω -fenilalquilo a 440°C (7).....	7
Tabla 2. Coeficientes y exponentes Gaussianos para los orbitales $n = 1$ ($1s$) y $n = 2$ ($2s, 2p$) del átomo de carbono en el conjunto base 6-31g.....	15
Tabla 3. Parámetros estructurales de los reactantes y estado de transición, calculados a 440°C al nivel B3LYP/6-31g, para el 2-cloro-1-feniletano, 3-cloro-1-feniletano y 4-cloro-1-fenilbutano, respectivamente.....	34
Tabla 4. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440 0C y 0,1316 atm del 2-cloro-1-feniletano ($C_6H_5(CH_2)_2Cl$) a diferentes métodos y bases.	37
Tabla 5. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440°C y 0,1316 atm del 3-cloro-1-fenilpropano ($C_2H_6(CH_2)_3Cl$) a diferentes métodos y bases.	38
Tabla 6. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440°C y 0,1316 atm del 4-cloro-1-fenilbutano ($C_2H_6(CH_2)_4Cl$) a diferentes métodos y bases.	39
Tabla 7. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440°C y 0,1316 atm para el 2-cloro-1-feniletano usando el factor C.....	41
Tabla 8. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440°C y 0,1316 atm para el 3-cloro-1-fenilpropano usando el factor C.	42
Tabla 9. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440°C y 0,1316 atm para el 4-cloro-1-fenilbutano usando el factor C.	43
Tabla 10. Constante de rapidez calculada de los cloruros de ω -fenilalquilo para los mejores métodos y bases, usando el factor C.....	43
Tabla 11. Cargas NBO de los átomos involucrados en los estados de transición del 2-	

cloro-1-feniletano, 3-cloro-1-fenilpropano y el 4-cloro-1-fenilbutano, al nivel de teoría B3LYP/6-31g, respectivamente.....	45
Tabla 12. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje 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-cloro-1-feniletano al nivel B3LYP/6-31g.....	46
Tabla 13. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje 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 3-cloro-1-fenilpropano al nivel B3LYP-6-31g.....	47
Tabla 14. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje 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 4-cloro-1-fenilbutano al nivel B3LYP/6-31g.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Polarización del enlace carbono-halógeno en un haluro de alquilo	1
Figura 2. Perfil energético del avance de una reacción química con un estado de transición.....	3
Figura 3. Estado de transición de la eliminación pirolítica en fase gaseosa del 2-cloro-1-feniletano.	6
Figura 4. Representación esquemática del conjunto base 6-31g del átomo de carbono.	15
Figura 5. 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 entre ambos.....	23
Figura 6. Estado de transición para la eliminación pirolítica en fase gaseosa del 3-cloro-1-fenilpropano.	26
Figura 7. Representación matricial de los índices de enlace de Wiberg.....	28
Figura 8. Estructuras optimizadas en la reacción de eliminación del 2-cloro-1-feniletano, para el reactante, estado de transición y producto, estudiado a nivel B3LYP/6-31g.....	31
Figura 9. Estructuras optimizadas en la reacción de eliminación del 3-cloro-1-fenilpropano, para el reactante, estado de transición y producto, estudiado a nivel B3LYP/6-31g.....	33
Figura 10. Estructuras optimizadas para la eliminación en la reacción de eliminación del 4-cloro-1-fenilbutano, para el reactante, estado de transición y producto, estudiado a nivel B3LYP/6-31g.....	35

RESUMEN

En este trabajo, se realizó un estudio teórico de participación anquimérica de: 2-cloro-1-feniletano, 3-cloro-1-fenilpropano y 4-cloro-1-fenilbutano. Se utilizó la teoría del funcional de densidad y los métodos: B3LYP y MPW1PW91, con los conjuntos bases: 6-311g, 6-31g(d) y 6-31g, haciendo uso del programa computacional Gaussian 2003 para Windows. Se sugiere que tanto la deshalogenación del 2-cloro-1-feniletano como la del 4-cloro-1-fenilbutano procede a través de un estado de transición bicíclico en dos etapas. La primera etapa llamada (ET1), ocurre con la participación del anillo aromático para liberar el halógeno, seguido de una segunda etapa (ET2), en donde el halógeno ataca a un hidrógeno ácido para finalmente formar los productos. En cambio que, para el compuesto 3-cloro-1-fenilpropano, se predice una simple eliminación del HCl, via un ataque directo del cloro sobre el hidrógeno ácido del carbono beta, C β . El proceso de formación y ruptura de enlace, fue estudiado por medio del índice de enlace de Wiberg (δ Bav). Los resultados reflejan que los estados de transición propuestos teóricamente, tienen carácter intermedio entre el reactante y los productos. Los cálculos de sincronicidad (Sy) muestran que la reacción se da por un proceso concertado y semi-polar. Los mecanismos de reacción para estos haluros de alquilo sugieren que el paso determinante de la deshalogenación está dado por la polarización del enlace C α -Cl, en el sentido C $\alpha\delta^+$...Cl δ^- , y el desplazamiento intramolecular del ión cloro al hidrógeno del C β . Esta evolución de reacción se observa para todos los compuestos en estudio, con un aporte adicional en la polarización de este enlace para el 2-cloro-1-feniletano y el 4-cloro-1-feniletano, debido a la participación de la densidad electrónica del anillo aromático. Los parámetros cinético-termodinámicos obtenidos teóricamente se aproximan en magnitud a los valores suministrados experimentalmente por el grupo de investigación del Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica del Instituto de Investigaciones Científicas (IVIC).

INTRODUCCIÓN

El átomo de halógeno en un haluro de alquilo está unido a un carbono con hibridación sp^3 . La distribución de los grupos alrededor de este átomo es, tetraédrica. Como el átomo de halógeno es más electronegativo que el carbono, el enlace carbono-halógeno de los haluros de alquilo deben estar polarizado. El átomo de carbono soporta una carga positiva parcial; en cambio que, el átomo de halógeno una carga negativa parcial (1). En la Figura 1 se muestra la polarización del enlace carbono-halógeno en un haluro de alquilo.

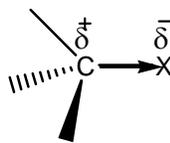


Figura 1. Polarización del enlace carbono-halógeno en un haluro de alquilo.

El tamaño del átomo de halógeno va en aumento, en la medida que se desciende en el grupo de los halógenos en la tabla periódica. El átomo de flúor es menos voluminoso (más electronegativo), en comparación con el átomo de yodo, de mayor tamaño (menos electronegativo). En consecuencia la longitud del enlace carbono-halógeno es directamente proporcional al tamaño, pero inversa a la electronegatividad del grupo halógeno (1).

Hoy en día, los haluros de alquilo se utilizan tanto en el laboratorio como en la industria como disolventes para compuestos no polares y como materiales iniciadores de síntesis de muchos compuestos. El átomo de halógeno de un haluro de alquilo puede ser sustituido simplemente por otros grupos; sin embargo, la presencia de un átomo de halógeno en una cadena de carbono aumenta la posibilidad de formación de

enlaces múltiples (1).

Un aspecto interesante y útil en la química moderna es el estudio de las reacciones químicas y, por ende, su mecanismo de reacción. Dicho estudio, involucra el rompimiento y formación de enlaces, el grado de participación especies intramoleculares y, finalmente, la rapidez de una reacción, ya que mediante este último parámetro se puede saber que tan rápido se puede llevar a cabo un determinado proceso químico (2).

Una reacción o proceso químico ocurre por varios pasos y cada uno de estos pasos vendrá determinado por su propia rapidez. Sin embargo, la rapidez que se mide experimentalmente se corresponde con la reacción global, la cual viene definida, en general, por el paso más lento; de allí que, la rapidez de una reacción reflejará este proceso elemental, que ocurre a menor rapidez y que se conoce como el paso determinante de una reacción (3).

Una de las representaciones de mayor utilidad para la comprensión de los mecanismos de reacción es el llamado perfil energético o superficie de energía potencial (SEP). Este consiste en un gráfico de energía libre del sistema reaccionante en función del tiempo o, más correctamente, en función de la evolución que sufre el reactante al transformarse en producto; a esta última variable se le ha denominado avance de reacción (3). En la Figura 2 se muestra el perfil energético del avance de una reacción química con un estado de transición.

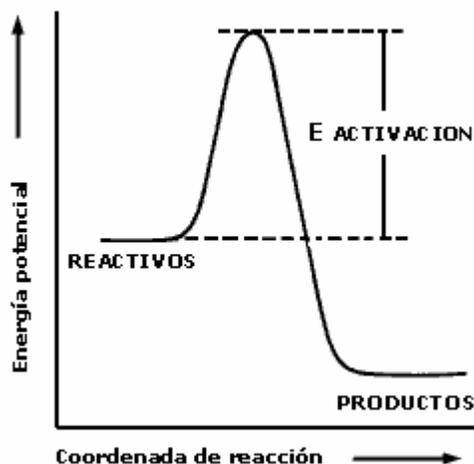


Figura 2. Perfil energético del avance de una reacción química con un estado de transición.

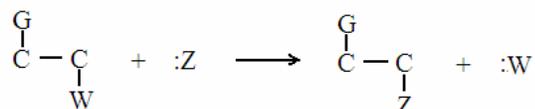
En un perfil energético se puede apreciar como el contenido energético de la especie reactante aumenta hasta alcanzar un máximo. Dicho máximo se corresponderá con un arreglo molecular entre los reactantes y el estado de transición. A la diferencia de energía entre dos últimas especies se llama energía de activación (E_a) y representa la barrera que debe superar los reactivos para convertirse en productos; por lo que se halla asociada a la rapidez de una reacción. Cuanto mayor sea la energía de activación, más difícil y más lenta será la reacción y menor su constante de rapidez (3).

En este trabajo de investigación, unas de las reacciones orgánicas de interés es la deshalogenación de los haluros de alquilo para la formación principal de una olefina. Ciertos precursores de algunos alquenos no requieren un reactivo externo que promueva tal eliminación. Los ésteres, óxidos de aminas, y algunos haluros de alquilo son ejemplos de tales sustratos. En estos casos se hace necesario una fuente externa de calor para que el grupo saliente actúe como una base intramolecular. La ruptura térmica de la molécula se llama pirólisis (4,5).

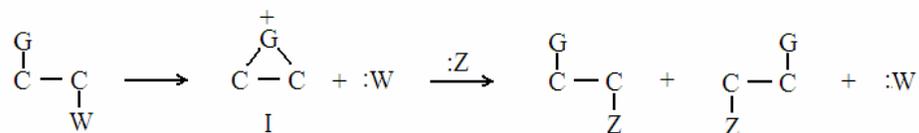
Participación anquimérica

En química orgánica, cuando un grupo migratorio ayuda al grupo saliente, se dice que presta ayuda *anquimérica* (del griego: anchi + meros, «partes adyacentes»). Por otra parte, si existe una transposición o migración, un grupo cercano lleva electrones a un átomo deficiente y luego se queda allí; sin embargo, a veces sucede que un grupo trae electrones y luego vuelve al lugar de donde procedía, lo que origina los llamados **efectos de grupo vecinos**; efectos intramoleculares que influyen en una reacción a través de una participación directa de un grupo cercano al centro de reacción; es decir, por medio de un movimiento dentro de la longitud de un enlace (6).

Los efectos de grupos vecinos implican el mismo proceso básico que las transposiciones. De hecho, en muchos casos hay una transposición, pero queda oculta. Lo que se observa puede ser:



Pero lo que realmente sucede es:



El grupo vecino, actuando como nucleófilo interno, ataca el carbono del centro de la reacción: se pierde el grupo saliente y se forma un *intermediario cíclico* (I), generalmente un catión. Este sufre un ataque por un nucleófilo externo para dar el producto. La estereoquímica global queda determinada por el modo de formación del

ión cíclico y su forma de reaccionar, y difiere típicamente de la estereoquímica observada en un ataque simple por un nucleófilo externo. Adicionalmente, al efecto anquimérico es muy frecuente que se acelere la reacción considerablemente. Así, la participación de grupos vecinos se pone en evidencia por esta clase especial de estereoquímica o por una elevada rapidez de reacción poco común, y frecuentemente por ambas cosas (6).

Si un grupo vecino forma un catión cíclico, como es el caso en ésta tesis, debe tener electrones para formar el enlace adicional; éstos pueden ser pares no compartidos sobre átomos como azufre, nitrógeno, oxígeno o bromo; pueden ser electrones π de un enlace doble o de un anillo aromático; o, en algunos casos, incluso electrones σ (6).

Al realizar su ataque nucleofílico, un grupo vecino compite con moléculas externas que, a menudo, son nucleófilos intrínsecamente mucho más poderosos. Sin embargo, la evidencia indica claramente que el grupo vecino goza de mucha ventaja sobre estos nucleófilos externos, ya que se encuentran disponibles internamente. Es decir, el grupo vecino está en la propia molécula, en la posición adecuada para el ataque, y con ello se presentan las ventajas como: «concentración elevada efectiva», entropía de activación favorable, ausencia de interferencia por moléculas de disolvente. La reorganización de electrones – cambios en el solapamiento – que acompaña a la reacción, es más sencilla en este sistema cíclico. El sustrato y el reactivo ya son parte de la misma molécula, y lo único que necesita para tenerlos en la relación espacial correcta es la rotación de un enlace carbono-carbono (6).

El grupo fenilo participa en forma anquimérica en la pirólisis en fase gaseosa del anillo sustituido y sin sustituir del cloruro de feniletano. El sustituyente aromático se cree causa un incremento en la rapidez de la pirólisis del cloruro de feniletano, vía formación de un discreto ión fenilo en el estado de transición (7). En la figura 3 se

muestra el estado de transición de la eliminación pirolítica en fase gaseosa del 2-cloro-1-feniletano.

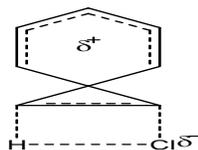


Figura 3. Estado de transición de la eliminación pirolítica en fase gaseosa del 2-cloro-1-feniletano.

La presencia de un grupo metilo en las posiciones isoméricas del anillo bencénico genera valores similares de sus rapidezces de reacción, cuando se le compara con el cloruro de 2-feniletano sin sustituir. Grupos donadores de electrones como el metilo, no contribuyen al fortalecimiento de la asistencia anquimérica del grupo fenilo. Sin embargo, la presencia del grupo CH_3O - en la posición “para” del anillo bencénico en el cloruro de 2-feniletano, causa un incremento en la rapidez de eliminación por participación del p-anisol, cuando se comparan con el cloruro de etilo y cloruro de 2-feniletano (7).

Si se comparan las rapidezces de eliminación en los cloruros de ω -fenilalquilo, con los correspondientes cloruros de alquilo sin sustituir (Tabla 1), se puede observar que la participación del grupo C_6H_5 - en la posición 3 es más favorable, mientras que la del grupo C_6H_5 - en la posiciones 4 o 5 es débil. El efecto de la participación del grupo C_6H_5 - sobre estos cloruros de alquilo, aunque no se puede demostrar tácitamente desde el punto de vista experimental, las diferencias de reactividad encontradas sugieren que se encuentra presente el fenómeno anquimérico. De allí, lo interesante de su explicación utilizando la química computacional, ya que el proceso de participación se “monta” en la computadora como un hecho y los cálculos sugieren, y algunas veces nos confirman que el fenómeno se encuentra presente en un determinado proceso o reacción (7).

Tabla 1. Comparación de parámetros cinéticos de los cloruros de ω -fenilalquilo a 440°C (7).

Compuesto	$10^4 k_1, s^{-1}$	$E_a, kJ/mol$	$\text{Log } A, s^{-1}$
CH_3CH_2Cl	1,35	241,8 \pm 4,2	13,84 \pm 0,20
$C_6H_5CH_2CH_2Cl$	7,73 \pm 0,10	220,9 \pm 4,6	13,07 \pm 0,35
$CH_3CH_2CH_2Cl$	4,47	229,2 \pm 5,4	13,44 \pm 0,28
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2Cl$	3,36 \pm 0,16	238,4 \pm 3,5	13,99 \pm 0,26
$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	5,37	230,7 \pm 3,1	13,63 \pm 0,24
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	8,27 \pm 0,39	220,5 \pm 5,8	13,07 \pm 0,43
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	5,44	244,0 \pm 6,2	14,61 \pm 0,46
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	6,51 \pm 0,12	231,2 \pm 4,9	13,75 \pm 0,36

Química computacional

La química computacional simula numéricamente una estructura química y/o reacciones, en base a las leyes fundamentales de la física. Por medio de ella, se pueden modelar fenómenos químicos complejos de tanto moléculas estables como de especies intermediarias inestables y estados de transición. De esta manera es posible obtener información, difícil de obtener experimentalmente acerca de moléculas y procesos (8).

Los métodos de la química cuántica se pueden dividir en dos grandes ramas: los métodos de la mecánica molecular y los de estructuras electrónicas. Ambos métodos permiten predecir propiedades relacionadas con la energía tales como: la energía de optimización o el cálculo de la energía de vibración molecular, entre otros (8).

En los métodos moleculares, se utiliza la mecánica clásica como herramienta para construir un campo de fuerza que permita predecir, entre otras cosas, la estructura y propiedades de una molécula. En estos métodos, se considera el

movimiento de núcleos como si se trataran de partículas clásicas. Los métodos de mecánica molecular permiten realizar análisis conformacionales y encontrar estructuras estables; siendo particularmente útiles en el estudio de moléculas de gran tamaño como proteínas, ácido nucleico y arreglos moleculares (8).

Por su parte, los métodos de estructura electrónica se basan en la mecánica cuántica y constituyen aproximaciones a la resolución de la ecuación de Schrödinger. Con estos métodos, se estudian problemas que involucran cambios de estructuras electrónicas, como las que se producen en las reacciones químicas. Estos pueden agruparse en tres métodos: semiempíricos, *ab initio* y funcional de densidad (DFT, de sus siglas en inglés). Sin embargo, antes de explicar estos métodos, se explicará la teoría Hartree-Fock y los conjuntos bases, vitales en el desarrollo de la mecánica cuántica en sus inicios (9).

Aproximación Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock (HF) es una técnica aplicada a un simple electrón usado en sistemas multielectrónicos. El fundamento de esta teoría reside en considerar la función de onda multielectrónica como:

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N). \quad [1]$$

La ecuación [1] se llama producto Hartree. Si se considera el efecto del spin electrónico, la función de onda de un sistema polielectrónico, ésta toma la forma:

$$\chi_i = \varphi_i S_i, \quad [2]$$

siendo S_i es una función de spin. El producto Hartree no es apropiado para describir un sistema polielectrónico, debido a que no satisface el producto de antisimetría (el intercambio de pares de electrones no genera el negativo de la función

de onda). De manera adicional el producto Hartree supone que los electrones son asignados a orbitales específicos, mientras que el principio de antisimetría requiere que los electrones sean indistinguibles.

Un determinante más conveniente de describir la función de onda polielectrónica, que satisfaga el principio de antisimetría, se puede escribirse de la siguiente manera:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} . \quad [3]$$

En este determinante, $\chi(1)$ se utiliza para indicar una función que dependa del espacio y de las coordenadas de espín del electrón identificado como “1”, mientras que el factor $1/\sqrt{N!}$ asegura que la función de onda sea normalizada. Esta forma de la función de onda se denomina determinante de Slater, y es la forma más simple que presenta la función de onda de un orbital que satisfaga el principio de antisimetría (14).

La teoría Hartree-Fock es el método más simple para representar la estructura electrónica de sistemas moleculares. Mediante esta teoría se propone que cada electrón forma parte de un orbital, lo que permite el cálculo de la energía cinética de los electrones, la energía potencial de repulsión con otros electrones de otros orbitales, entre otras cosas. Cuando dos orbitales presentan regiones espaciales comunes, la teoría corrige la energía de interacción para estar en conformidad con el principio de Pauli. La ecuación (HF) se representa matemáticamente como:

$$\hat{F}\varphi_i = E_n\varphi_i , \quad [4]$$

donde φ_i es ahora, un orbital molecular generado de una combinación lineal de orbitales atómicos μ_a

$$\varphi_i = \sum_a C_{ai} \mu_a, \quad [5]$$

E_n es la energía orbital molecular y \hat{F} , llamado el operador Fock, que contiene los operadores integro-diferenciales de la energía cinética y potencial. El desarrollo de la teoría en términos computacionales, requiere representar la ecuación Hartree-Fock en forma matricial como:

$$FC = SCE, \quad [6]$$

donde F es la matriz Fock, C la matriz orbital, S la matriz solapamiento y E es una matriz diagonal, teniendo por elementos los valores propios de las energías orbitales: E_1, E_2, \dots . El conjunto de orbitales moleculares φ_i estaría por su parte, relacionado con un conjunto de funciones bases o conjuntos bases de un electrón φ_s :

$$\varphi_i = \sum_{s=1}^b C_{si} \varphi_s, \quad [7]$$

que representarían en forma exacta a los OMs. Ahora, si b es suficientemente grande y se seleccionaran correctamente los φ_s , uno podría representar los OMs con una mayor precisión al comparar los cálculos con los resultados experimentales (13).

Conjunto base

Un conjunto base es una descripción matemática de los orbitales de un sistema. Ellos generalmente se multiplican y se suman linealmente de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\psi = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + \dots + a_k \varphi_k \quad [8]$$

donde k es el tamaño del conjunto base, los $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k$ son las funciones bases y a_1, a_2, \dots, a_k son las constantes de normalización. Para el átomo de hidrógeno o iones de un electrón, la solución de la ecuación de Schrödinger genera orbitales atómicos; siendo estos, el producto de una función radial que depende de la distancia del electrón al núcleo y de sus armónicos esféricos. Slater, sin embargo enfatizó, que él podría usar funciones que dependiesen de los mismos armónicos esféricos, pero de diferentes términos exponenciales, como en el átomo de hidrógeno. Estos nuevos orbitales llamados orbitales tipo Slater, representan con gran precisión la densidad electrónica en la región de valencia y más allá del núcleo, pero no en regiones muy cercanas al núcleo. Estrictamente hablando, los orbitales atómicos (OAs) son soluciones reales a las ecuaciones de Hartree-Fock del átomo, es decir, funciones de onda para un solo electrón en el átomo. Cualquier otra cosa, no representa realmente la función orbital atómica. Por lo tanto, estas funciones se denominan “funciones bases”. La expresión general para una función base se suele escribir como:

$$\text{Funciónbase} = Ne^{(-\alpha r)}, \quad [9]$$

donde N es la constante de normalización, α es el exponente orbital y r es el radio en angstroms. Las funciones STOs se describen por una función que depende de las coordenadas esféricas:

$$\varphi_1(\alpha, n, l, m; r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\alpha r}Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad [10]$$

donde r, θ y ϕ son las coordenadas esféricas, y $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ es la parte del momento angular (la función que describe la “forma”). Los símbolos n, l , y m son los números cuánticos: principal, momento angular, y magnético, respectivamente. Simplificando la ecuación para sistemas tipo hidrógeno, la ecuación STO se escribe en la forma:

$$STO = \left[\frac{\alpha^2}{\pi} \right]^{0,5} e^{(-\alpha r)}, \quad [11]$$

Donde α es el exponente del orbital de Slater.

En la década de los años 50, en la Universidad de Cambridge del Reino Unido, sugirió modificar la parte radial de los orbitales tipo Slater al introducir funciones tipo Gaussianas, las cuales contendrían el término exponencial $e^{-\beta r^2}$, en vez de $e^{(-\alpha r)}$ como en las STOs. Tales nuevas funciones son más fáciles de evaluar. La particularidad de estas funciones es que no representan ni la densidad del electrón (en el sentido de que, el cuadrado de una función de onda es una medida de la densidad electrónica) así como tampoco, a las funciones tipo STO. Esta dificultad fue compensada en gran medida con el uso de más de un orbital tipo Gaussiano (GTOs, de sus siglas en inglés, Gaussian type orbital). Así, podríamos definir una función base $GTO(3G)$ como:

$$GTO(3G) = c_1 e^{-\beta_1 r^2} + c_2 e^{-\beta_2 r^2} + c_3 e^{-\beta_3 r^2}, \quad [12]$$

en la cual se fijan los valores de c y β . Estos últimos valores se pueden encontrar de diferentes maneras. Una forma muy común es haciendo “encajar” la expresión de arriba a una función tipo STO a través de métodos de mínimos cuadrados. Otros métodos involucran su obtención en cálculos atómicos de minimización de energía. En teoría se pueden sumar cualquier número de GTOs, pero es muy común un orden de seis; debido a razones computacionales. El uso de funciones Gaussianas en la construcción de las funciones GTOs conlleva al hecho de que en sí ellas no representan a un orbital tal cual se definen a través de la ecuación de Schrödinger. Ellas son formas simples o modificadas de las funciones, por ello se les denominan Gaussianas primitivas.

Las funciones bases más usadas en esta tesis, se clasifican en dos diferentes tipos:

Conjuntos bases mínimos: STO-3G, STO-4G, STO-6G, STO-3G*- una versión polarizada de la STO-3G.

Conjuntos base de Pople: 3-21g, 3-21g*- Polarizada, 3-21+g - Difusa, 3-21+g*- Con funciones de polarización y difusas, 6-31g, 6-31g*, 6-31+g*, 6-31g (3df,3pd), 6-311g, 6-311g*, 6-311+g*.

Conjuntos bases mínimos

En un conjunto base mínimo se selecciona una función base por cada orbital atómico necesario para describir un átomo libre. Así, para el hidrógeno, el conjunto base mínimo es justamente el orbital $1s$. Para el carbono, el conjunto base mínimo consiste de un orbital $1s$, un orbital $2s$ y un conjunto completo de tres orbitales $2p$. Por ejemplo, el conjunto base mínimo para la molécula de metano consiste de 4 orbitales $1s$ una por cada átomo de hidrógeno y un conjunto de $1s$, $2s$, y $2p$ como se describió arriba para el carbono. Así, el conjunto base mínimo total comprende nueve funciones bases (9,10).

Para propósitos de cálculos, se han propuesto diferentes conjuntos de base mínimos. Los más comunes conjuntos bases mínimos son los conjuntos base STO- n G, y estos involucran una combinación lineal de n GTOs ajustadas a cada STO. Los GTOs individuales se denominan orbitales primitivos, mientras que las funciones combinadas se denominan funciones contraídas. Así, cuando una función base contiene más de una Gaussiana primitiva, ésta puede considerarse como “contraída”. El conjunto base STO-3G es un conjunto base mínimo, donde cada función base es el resultado de tres funciones Gaussianas primitivas. Todos sus exponentes o coeficientes se obtienen a través de mínimos cuadrados con respecto a su equivalente

STO. El conjunto base STO-3G está disponible para los elementos H-Xe. Su uso en cálculos serios está prácticamente descartado; pero ellos sin embargo, proveen una forma rápida de obtener una perspectiva de una molécula. El conjunto base STO-3G para el metano así consiste de un total de 9 funciones contraídas de 27 funciones primitivas (9,10).

El orbital basado en un conjunto base STO-3G se puede escribir como: STO-3G = $c_1e^{-\beta_1r^2} + c_2e^{-\beta_2r^2} + c_3e^{-\beta_3r^2}$ Las constantes (coeficientes y exponentes) c_1, c_2, β_1 y β_2 vienen ya predefinidas en el programa GAUSSIAN 03W.

Conjuntos bases de Pople

Otro tipo de agrupación de funciones bases surgen al considerar que los electrones de las capas internas (*core*) no participan de manera significativa en el enlace, para simplificar los cálculos se utilizan conjuntos bases combinados, donde se emplean funciones GTOs múltiples (dos o más), separando los electrones de la capa de valencia y los del *core*. Entre ellas, se podrían mencionar:

La 3-21g (disponible para el H hasta el Xe), este conjunto base está formado por 3 funciones GTO combinadas en forma lineal para los electrones del core. Los electrones de la capa de valencia están descritos por tres funciones GTO, formando una combinación lineal de 2 y 1 funciones tipo GTO, respectivamente. Para el átomo de hidrógeno, por ejemplo, el único orbital de valencia se divide en dos grupos Gaussianos (denominadas contraídas), ϕ_S y $\phi_{S'}$ en la cual, ϕ_S está conformada por dos funciones Gaussianas (primitivas) y la $\phi_{S'}$ por una sola primitiva. Es decir,

$$\phi_H = \phi_S + \phi_{S'}, \quad [13]$$

$$\phi_S = c_1e^{-\beta_1r^2} + c_2e^{-\beta_2r^2}, \quad [14]$$

$$\phi_{S'} = c_2e^{-\beta_3r^2}. \quad [15]$$

Para el caso de átomo de C, esta puede representarse por un orbital 1s (interno o de *core*) y $2(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = 2 \times 4 = 8$ orbitales de valencia. Similarmente, para el átomo de carbono representado por un conjunto base 6-31g, su orbital más interno (*1s*) está representado por seis primitivas y los cuatro orbitales de valencia ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) por dos orbitales contraídos. Cada orbital contraído contiene cuatro primitivas formado de tres orbitales contraídos y uno no contraído (Figura 4), (tabla 2). Por lo tanto, el número de primitivas necesarios para representar el átomo de Carbono es 6 (internos) + 4×4 (electrones de valencia) = 22.

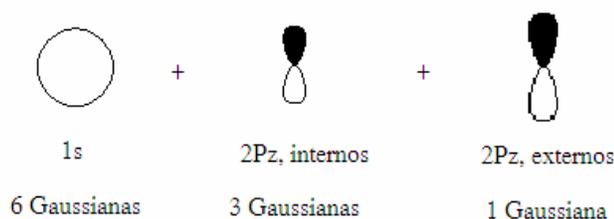


Figura 4. Representación esquemática del conjunto base 6-31g del átomo de carbono.

Tabla 2. Coeficientes y exponentes Gaussianos para los orbitales $n = 1$ (*1s*) y $n = 2$ ($2s, 2p$) del átomo de carbono en el conjunto base 6-31g.

átomo	α_{1s_i}	d_{1s_i}	$\alpha_{2s_i} = \alpha_{2_s}$	d_{2s_i}	d_{2p_i}	$\alpha'_{2s} = \alpha'_{2p}$
C	3047,5	0,0018347	7,8683	-0,11933	0,068999	0,15599
	457,47	0,014037	1,8813	-0,16085	0,31642	
	103,95	0,068843	0,54425	1,1435	0,74431	
	29,210	0,23218				
	9,2867	0,46794				
	3,1639	0,36312				

Del cual, si se usa la (Tabla 2) para construir las fórmulas matemáticas para los orbitales *1s*, *2s* y *2p* del átomo de carbono, éstas serían:

$$\begin{aligned}
\phi_{1s}(r) &= \sum_{i=6}^6 d_{1si} e^{-\alpha_{1si} r^2}, & [16] \\
&= 0,0018347 e^{-3047,5 r^2} + 0,014037 e^{-457,47 r^2} \\
&\quad + 0,068843 e^{-103,95 r^2} + 0,023218 e^{-29,210 r^2} \\
&\quad + 0,46794 e^{-9,2867 r^2} + 0,36231 e^{-3,1639 r^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\phi_{2s}(r) &= \sum_{i=1}^3 d_{2si} e^{-\alpha_{2si} r^2} + d'_{2s} e^{-\alpha'_{2s} r^2}, & [17] \\
&= -0,11933 e^{-7,8683 r^2} - 0,16085 e^{-1,8881 r^2} \\
&\quad + 1,1435 e^{-0,54425 r^2} + d'_{2s} e^{-0,15599 r^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\phi_{2p}(r) &= \sum_{i=1}^3 d_{2pi} e^{\alpha_{2pi} r^2} + d'_{2p} e^{-\alpha'_{2p} r^2}, & [18] \\
&0,068999 e^{-7,8682 r^2} + 0,31642 e^{-1,8813 r^2} \\
&\quad + 0,74431 e^{-0,5442 r^2} + d'_{2s} e^{-0,15599 r^2}
\end{aligned}$$

Métodos semiempíricos

Los métodos semiempíricos modifican los cálculos Hartree-Fock al introducir funciones con parámetros empíricos. Estos parámetros se ajustan con respecto a datos experimentales con la finalidad de mejorar la velocidad y la calidad del cálculo computacional. La evaluación de las integrales de dos electrones son las que más consumen recurso computacional, sin embargo dicho consumo se ve reducido a su mínima expresión al introducir tres esquemas de aproximación:

La eliminación de los electrones de *core* (internos) del cálculo. Los electrones más internos (por debajo de la capa de valencia) no participan en la actividad química, lo cual hace posible la eliminación de las funciones de core del cálculo

Hamiltoniano. Normalmente, el *core* entero del átomo (el núcleo y los electrones de core) se reemplaza por una función parametrizada. Esto tiene el efecto de drásticamente reducir la complejidad de los cálculos sin un mayor impacto en la exactitud de los resultados finales.

El uso de un número mínimo de conjuntos bases. Bajo esta aproximación se reduce la complejidad del cómputo a gran escala.

Reducción del número de integrales de dos electrones. Esta aproximación se introduce sobre la base de la experimentación más que sobre algún fundamento químico. La mayoría del trabajo *ab initio* recae sobre la evaluación de las integrales de dos electrones (de intercambio y de Coulomb). Todos los métodos modernos semiempíricos están basados sobre la aproximación MNDO (de sus siglas en inglés, *modified neglect of differential overlap* (solapamiento diferencial modificado nulo). En este método, los parámetros se obtienen de tal manera que se reproduzcan propiedades tales como calores de formación, variables geométricas, momentos dipolares, y primeras energías de ionización. La parametrización se obtiene separadamente por clases de compuestos como hidrocarburos, sistemas CHO, sistemas CHN, y así sucesivamente. Las versiones más recientes del método MNDO incluyen las AM1 y PM3. El método AM1 (Austin Model 1), se usa una expresión modificada para la repulsión núcleo-núcleo en el core, evitando así interacciones tipo van der Waals. Por su parte, el método PM3 (Método paramétrico 3), usa un hamiltoniano muy parecido al AM1, pero se mejora el tratamiento de los enlaces tipo hidrógeno, con una consecuencia que se amplifican las interacciones hidrogeno-hidrogeno intermoleculares (9,10).

Métodos *ab initio*

Los métodos *ab initio* no incluyen parámetros empíricos o semiempíricos en

sus ecuaciones; sus fórmulas y valores se deducen a partir de principios teóricos, sin la inclusión de datos experimentales. Esto no implica que la solución encontrada reproduzca con exactitud los datos observados experimentalmente, ya que como es sabido estos siguen siendo valores aproximados que emulan valores experimentales, que dependiendo del método y el conjunto base usado, se tendrá más o menos mayor precisión. En términos cuánticos esto significa que dicha aproximación está rigurosamente definida en base a los “primeros principios” y su resolución presentará de antemano un margen de error cualitativamente conocido. Si el método iterativo ha sido empleado, la meta es iterar hasta obtener una mejor precisión, dependiendo de la capacidad del computador y en base por supuesto a las aproximaciones matemáticas y/o físicas realizadas (11).

En términos reales, los electrones presentes en un sistema experimentan fuertes interacciones entre ellos; muy difíciles de considerar hasta ahora, con los métodos ya descritos. Dichas interacciones, en un sistema cuántico generan lo que se conoce como correlación electrónica. Por lo que, dentro del límite de computación de Hartree-Fock, la función onda antisimétrica, representada por un simple determinante de Slater, no incluye la correlación coulombica. Lo cual, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, hace que la energía calculada de esta forma sea bastante diferente que la calculada exactamente a partir de la ecuación de Schrödinger no-relativista. La diferencia de energía entre el límite HF y la real (teórica) se conoce como energía de correlación. Cabe destacar sin embargo, que la aproximación HF incluye cierta correlación electrónica con electrones del mismo espín. El efecto de la correlación electrónica puede ser explicado a través de la densidad electrónica. En la vecindad inmediata, existe una probabilidad muy reducida de encontrar otro electrón. Para electrones con espines opuestos, esto se conoce como “hueco” coulombico; si en cambio presentan espines paralelos se conoce como “hueco” de Fermi (12).

Densidad funcional

Es una formulación alternativa de la mecánica cuántica, en la que la “entidad” es la densidad y no la función de onda de muchos cuerpos. La ventaja es que la densidad es mucho más simple que la función de onda. La desventaja es que no se conoce de manera exacta las ecuaciones de la teoría del funcional y se debe aproximar. Su aplicación es principalmente la descripción del comportamiento de los electrones de la materia condensada, donde el objeto central es la densidad electrónica. En la teoría del funcional, se modela la correlación electrónica mediante funcionales generales de la densidad electrónica. No se trata de evaluar la función de onda, sino de calcular la probabilidad electrónica molecular y así la energía electrónica molecular. Se ha demostrado matemáticamente que existe una relación uno a uno entre la densidad y la función de onda, por la que en principio se puede utilizar indistintamente una de otra (12).

Métodos de densidad funcional

Una manera de abordar el problema del hamiltoniano electrónico es mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT). Mientras que los métodos descritos anteriormente, la energía del sistema se obtiene mediante un hamiltoniano que opera sobre la función de onda, los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad, la energía se obtiene, a partir de la densidad electrónica. Esta teoría usa el teorema de Hohenberg-Kohn, en que muestra la existencia de un solo funcional que determina la energía del estado fundamental y densidad electrónica, sin embargo, este teorema no da la forma del funcional. Kohn y Sham define la energía electrónica como la suma de varios términos donde E^T es la energía cinética electrónica, E^V , la energía potencial de atracción núcleo-electrón y repulsión entre pares de núcleo, E^J es el término de repulsión electrón-electrón y E^{XC} es la energía de correlación-intercambio que incluye las interacciones electrón-electrón.

$$E = E^T + E^V + E^j + E^{XC} . \quad [19]$$

y repulsión entre pares de núcleo, es el término de repulsión electrón-electrón y es la energía de correlación-intercambio que incluye las interacciones electrón-electrón. Todos los términos, excepto la repulsión núcleo-núcleo, son funcionales de la densidad electrónica (ρ). La suma de término $E^T + E^V + E^j$ se corresponde con la energía clásica de la distribución de carga (ρ), donde el término E^j viene dado por la expresión:

$$E^j = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \quad [20]$$

La energía de correlación-intercambio, $E^{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, viene expresada por:

$$E^{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha(r^\rho), \rho_\beta(r^\rho), \nabla_{\rho_\alpha}(r^\rho), \nabla_{\rho_\beta}(\vec{r})) d^3\vec{r} , \quad [21]$$

donde los términos ρ_α, ρ_β se refieren a la densidad del spín α , del spín β , repectivamente.

La energía de correlación intercambio, $E^{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ se divide en dos partes. La parte correspondiente al intercambio $E^X[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ y la parte de la correlación $E^C[\rho_\alpha, \rho_\beta]$. Ella se representa como una combinación de ambas partes como:

$$E^{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E^X[\rho_\alpha, \rho_\beta] + E^C[\rho_\alpha, \rho_\beta]. \quad [22]$$

Usualmente, cuando se resuelve la ecuación de Konh y Sham, ésta se expresa de la siguiente forma:

$$[\hat{F} + \mu_c(r)]\psi_i(r) = E_i \psi_i(r), \quad [23]$$

donde \hat{F} es un nuevo operador de Fock y $\mu_c(r)$ es el potencial de correlación.

Cuando se utiliza el potencial de intercambio exacto, las ecuaciones de Konh y Sham toma la misma forma que las funciones de Hartree-Fock, pero con un término perturbativo debido a la energía de correlación. Estas ecuaciones se denominan las ecuaciones de Konh y Sham con intercambio exacto. También llamado por Parr ecuaciones de Hartree-Fock-Konh-Sham (16).

Funcionales híbridos

En la práctica, los cálculos DFT son ejecutados de manera iterativa, al igual que los cálculos SCF (campo autoconsistente), esta es similar a la utilizada en la teoría Hartree-Fock. Becke formuló funcionales, los cuales incluyen una mezcla de la teoría de Hartree-Fock y densidad funcional con correlación, y definida como:

$$E^{XC}_{hibrido} = C_{HF}E_{HF}^X + C_{DFT}E_{DFT}^{XC}, \quad [24]$$

donde C es una constante. Si se usa el funcional de Becke con correlación Perdew y Wang 91 se obtiene B3PW91. En cambio, si se conoce un funcional de correlación el de Lee, Yang y Parr, se tendrá la conocida B3LYP. Por su parte, si se modifica el funcional Perdew y Wang (mPW), el cual es usado en los métodos de conexión adiabática (ACM), se genera el funcional MPW1PW91, que ha dado buenos resultados en la predicción de las propiedades electrónicas. A estas funcionales, también, se le conoce como funcionales de energía de intercambio-correlación híbridos, debido a que el término Hartree-Fock (HF) aparece mezclado en una proporción específica en todos ellos.

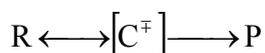
Teoría del estado de transición

La superficie de energía potencial se genera al resolver la ecuación de onda para un gran número de configuraciones nucleares; lo que permite evaluar la constante de rapidez para una reacción determinada de una forma rigurosa; sin

embargo este proceso resulta muy engorroso, por lo que se hace uso de la teoría del estado de transición (TET), una teoría más simple que permite la obtención de estos parámetros.

La teoría del estado de transición elimina la necesidad de los cálculos de trayectorias, pues, sólo requiere conocer la SEP en la región que abarca los reactivos y el estado de transición. De manera adicional, el desarrollo de la TET implicó el uso de algunas aproximaciones y suposiciones, las cuales se señalan a continuación:

Todas las moléculas que pasan el máximo de las coordenadas de reacción, o superficie crítica, desde el lado de los reactivos originan productos; es decir, no pueden regresar a su estado inicial,



la distribución de energía entre las moléculas de reactante concuerda con la distribución de Maxwell-Boltzmann, además se asume que aun cuando el sistema no está en equilibrio, la concentración del complejo activado que pasa a producto puede calcularse por medios de la teoría del equilibrio. Un complejo activado no lineal con N átomos posee tres grados de libertad o coordenadas traslacionales, tres rotacionales y 3N-6 vibracionales. La estructura del estado de transición se supone en equilibrio con los reactantes, y se encuentra situada en el punto de silla que conecta a R y P. Este estado de transición es un máximo en la coordenada de reacción y un mínimo en todas las demás direcciones. La vibración en esta coordenada es anómala, pues dado que la superficie de energía potencial tiene una pendiente descendente a lo largo de la coordenada de reacción, una vibración en este sentido no es restaurada por ninguna fuerza, por lo que, consecuentemente, el movimiento de núcleos a lo largo de esta coordenada descompone el complejo activado en productos(17).

Análisis del orden de enlace y sincronidad

El orden de enlace entre dos átomos es una medida de la fuerza del enlace entre

ellos. Si se analiza la evaluación de los índices de los enlaces que se rompen y se forman a lo largo de un mecanismo de la reacción, se puede obtener una imagen bastante precisa de la extensión de los procesos de ruptura y formación de enlaces.

El modelo de análisis de orden de enlace y sincronicidad propuesto por Moyano *et al* (18), define la variación relativa del orden de enlace en el estado de transición (δB_i), para cada

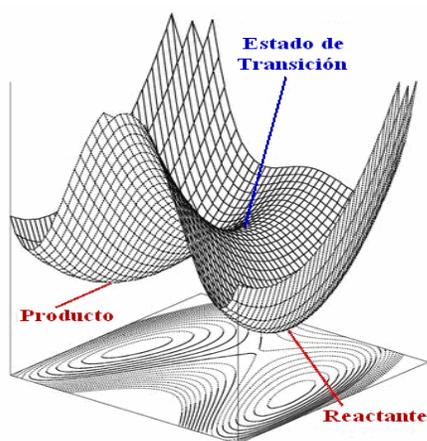


Figura 5. Superficie de energía potencial donde se identifican los mínimos globales correspondientes a reactantes, productos y punto de ensilladura de primer orden correspondiente al estado de transición entre ambos.

enlace involucrado en la reacción química como:

$$\delta B_i = \frac{B_i^{TS} - B_i^R}{B_i^P - B_i^R}, \quad [25]$$

donde los superíndices R , TS y P se refiere a reactivo, estado de transición y producto, respectivamente. El concepto de sincronicidad se utiliza para determinar la naturaleza global de la reacción de descomposición utilizando la siguiente expresión

$$S_y = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n |\delta B_i - \delta B_{av}|}{2n - 2}, \quad [26]$$

donde n corresponde al número de enlace modificados en la reacción y el valor promedio de la variación relativa de los índices de enlace δB_{av} está dado por:

$$\delta B_{av} = n^{-1} \sum_{i=1}^n \delta B_i . \quad [27]$$

Cálculo de la entropía de activación (Factor C)

Como se describió anteriormente, los métodos de estructura electrónica se basan en las ecuaciones derivadas de la mecánica cuántica, y ellos se refieren a una molécula y no a una población de moléculas, como correspondería en el caso real. De acuerdo a esta limitación se ha encontrado que con métodos teóricos se pueden calcular entalpías y energía de activación en buena concordancia con los valores experimentales. Sin embargo, las entropías de activación calculadas presentan errores relativos muy altos, por esta razón, se ha sugerido que los valores de energías libre y entropías de activación se deben re-calcular incluyendo el factor C propuesto por Rotinov *et al* (7), cuya justificación es la inclusión de otros factores, como la entropía colisional, que no se considera en la TET y en los cálculos vibracionales.

De la experiencia en reacciones de eliminación en fase gaseosa se ha observado que la entropía experimental del estado de transición es muy similar a la obtenida teóricamente, al igual que los términos correspondiente a la energía de activación, consecuentemente se esperaría que las energía de Gibbs de transición, tanto experimental como teórica fuesen aproximadamente iguales.

$$\begin{aligned} \Delta H_{exp}^{\ddagger} &= \Delta H_{teo}^{\ddagger} & \Delta G_{exp}^{\ddagger} &= \Delta G_{teo}^{\ddagger} \\ E_{a\ exp} &= E_{a\ teo} \end{aligned} \quad [28]$$

De no ser así, se puede hacer uso del factor C. Dado por: $C = \Delta G_{exp}^{\ddagger} - E_{a\ exp}$; es decir, a la diferencia entre el cambio de energía libre experimental del estado de transición y la energía de activación experimental. Para así determinar la energía libre

teórica corregida por el factor C como: $\Delta G^{\ddagger}_{teo} = E_{ateo} + C$. Dicho factor asegura que las entropías tanto experimental como teórica sean iguales,

$$\Delta G^{\ddagger}_{teo} = E_{ateo} + C = E_{ateo} + \Delta G^{\ddagger}_{exp} - E_{aexp} \quad [29]$$

$$\Delta G^{\ddagger}_{teo} = \Delta H^{\ddagger}_{teo} - T\Delta S^{\ddagger}_{teo} \quad \text{y} \quad \Delta G^{\ddagger}_{exp} = \Delta H^{\ddagger}_{exp} - T\Delta S^{\ddagger}_{exp} \quad [30]$$

$$\Delta H^{\ddagger}_{exp} = E_{aexp} - RT \quad \text{y} \quad \Delta H^{\ddagger}_{teo} = E_{ateo} - RT \quad [31]$$

Haciendo uso de las ecuaciones [30-31] en [29] se verifica que las entropías son iguales.

Paquete computacional GAUSSIAN 03W

El paquete computacional Gaussian 03W es un programa que permite hacer cálculos mecano-cuánticos y semiempíricos de estructuras electrónicas de tipos DFT, HF, MP2, cálculos configuracionales, etc, permitiendo modelar sistemas químicos, ya sea en estado fundamental y/o excitados tanto en fase gaseosa como en soluciones (19).

Con estos principios de la mecánica cuántica y el uso de software computacional, se demostrará teóricamente la participación que tiene el anillo aromático en la eliminación pirolítica de los cloruros de ω -fenilalquilo (2-cloro-1-feniletano, 3-cloro-1-fenilpropano y 4-cloro-1-fenilbutano). Para esto, se compararán las respectivas rapidezces de deshalogenación de los cloruros de alquilo sin sustituir y los cloruros de alquilo sustituido con el anillo aromático.

METODOLOGÍA

Optimización de los parámetros moleculares

Para encontrar la geometría de energía mínima de las moléculas, 2-cloro-1-feniletano (I), 3-cloro-1-fenilpropano (II) y 4-cloro-1-fenilbutano (III), se realizó primeramente una aproximación a la estructura molecular, para la cual se obtuvieron las coordenadas nuclear da cada molécula en estudio, representada por la matrix Z. Esta se utilizó como entrada de parámetros geométricos en el programa Gaussian 03W, posteriormente, se seleccionó el método y el conjunto base para la optimización mediante el cálculo de las derivadas de la energía electrónica con respecto a cada una de las coordenadas nucleares (cálculo del gradiente de energía), empleando inicialmente una base pequeña como STO-3G y el método Hartree-Fock, luego se aumentó la base progresivamente hasta llegar a 6-311G, y se continuó hasta nivel DFT con la base 6-311G con funciones de polarización. Con los valores que se obtuvieron en el gradiente de energía, se variaron las coordenadas nucleares de las moléculas en estudio hasta que se alcanzó de geometría de energía mínima.

Los parámetros geométricos de los compuestos 2-cloro-1-feniletano, 3-cloro-1-fenilpropano y 4-cloro-1-fenilbutano, fueron optimizados recurriendo a cálculos *ab initio* a un nivel DFT con el conjunto base 6-311g y funciones de polarizaciones (*d,p*), para el 2-cloro-1-feniletano se estableció un estado de transición bicíclico de 3 y 4 miembro, fue estudiado a un nivel B3LYP/6-311g, el 3-cloro-1-fenilpropano con un comportamiento distinto según se muestra en la figura 2, fue estudiado a un nivel MPW1PW91/6-31g(d).

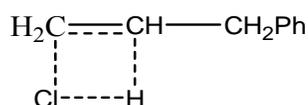


Figura 6. Estado de transición para la eliminación pirolítica en fase gaseosa del 3-

cloro-1-fenilpropano.

Para el tercer compuesto se estableció el mismo principio del primer compuesto, pero ahora, un estado de transición bicíclico de 5 y 4 miembros, su mejor comportamiento se observó a un nivel B3LYP/6-31g.

Se calculó los frecuenciales para todos los compuestos, para esto, se tomó en consideración los efectos de rotación, traslación y vibración de la molécula en estudio, se utilizó el factor de corrección de la energía de 0,9676.

Parámetros cinéticos y termodinámicos.

Los parámetros cinéticos y termodinámicos fueron calculados para los cloruros de ω -fenilalquilo: 2-cloro-1-feniletano, 3-cloro-1-fenilpropano y 4-cloro-1-fenilbutano a una presión y temperatura promedio de 0,1316 atm y 440⁰C, respectivamente. Esto se realizó utilizando la teoría del estado de transición. Se hicieron cálculos de las frecuencias de vibraciones (frecuenciales) para el reactante y estado de transición de cada compuesto en estudio, y, por diferencia de energía entre estos estados, se obtuvieron la energía de activación (E_a) y la energía de activación (ΔG^\ddagger) de los compuestos. A partir de estos parámetros, se calculó el (ΔH^\ddagger) y la entropía (ΔS^\ddagger) de activación, el factor pre-exponencial (A) y la constante de rapidez [$k(T)$], empleando las ecuaciones termodinámicas y de la cinética común. La constante de rapidez de primer orden $k [(T)]$ se calculó con la siguiente ecuación:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger(T)/RT} \quad [32]$$

donde R , k_B y h , son las constante de los gases, Boltzmann y Plack, respectivamente. Por otro lado, el factor pre-exponencial (A) se despejó de la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad [33]$$

Análisis del orden de enlace

Después de optimizado cada molécula, reactante, estado de transición y producto, se utilizó los datos de la matriz Z de cada uno de estos y, se realizó los cálculos tipo NBO al nivel B3LYP/6-31g.

Mediante este cálculo se obtuvo una matriz que representa los índices de enlace de Wiberg basado en el método de orbital de enlace, la matriz se muestra en la figura 7.

Wiberg bond index matrix in the NAO basis:

Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. C	0.0000	1.2816	0.0120	0.0701	0.0134	1.2913	0.0032	0.0080	0.0002
2. C	1.2816	0.0000	1.4727	0.0194	0.0935	0.0220	0.8774	0.0041	0.0078
3. C	0.0120	1.4727	0.0000	1.4072	0.0101	0.0945	0.0044	0.9021	0.0034
4. C	0.0701	0.0194	1.4072	0.0000	1.4048	0.0152	0.0076	0.0035	0.9074
5. C	0.0134	0.0935	0.0101	1.4048	0.0000	1.4725	0.0002	0.0078	0.0032
6. C	1.2913	0.0220	0.0945	0.0152	1.4725	0.0000	0.0073	0.0002	0.0077
7. H	0.0032	0.8774	0.0044	0.0076	0.0002	0.0073	0.0000	0.0021	0.0003
8. H	0.0080	0.0041	0.9021	0.0035	0.0078	0.0002	0.0021	0.0000	0.0021
9. H	0.0002	0.0078	0.0034	0.9074	0.0032	0.0077	0.0003	0.0021	0.0000
10. H	0.0078	0.0002	0.0079	0.0037	0.9051	0.0037	0.0004	0.0003	0.0021
11. H	0.0032	0.0084	0.0002	0.0083	0.0042	0.9057	0.0003	0.0005	0.0003
12. C	0.8836	0.0160	0.0073	0.0052	0.0075	0.0159	0.0003	0.0003	0.0003
13. C	0.3902	0.0492	0.0081	0.0385	0.0107	0.0445	0.0006	0.0001	0.0001
14. H	0.0034	0.0031	0.0003	0.0022	0.0003	0.0079	0.0002	0.0000	0.0000
15. H	0.0006	0.0005	0.0003	0.0001	0.0002	0.0008	0.0001	0.0000	0.0000
16. H	0.0010	0.0005	0.0003	0.0000	0.0002	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000
17. H	0.0023	0.0067	0.0003	0.0010	0.0002	0.0018	0.0001	0.0002	0.0000
18. Cl	0.0147	0.0403	0.0012	0.0373	0.0007	0.0408	0.0140	0.0002	0.0001

Atom	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1. C	0.0078	0.0032	0.8836	0.3902	0.0034	0.0006	0.0010	0.0023	0.0147
2. C	0.0002	0.0084	0.0160	0.0492	0.0031	0.0005	0.0005	0.0067	0.0403
3. C	0.0079	0.0002	0.0073	0.0081	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0012
4. C	0.0037	0.0083	0.0052	0.0385	0.0022	0.0001	0.0000	0.0010	0.0373
5. C	0.9051	0.0042	0.0075	0.0107	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0007
6. C	0.0037	0.9057	0.0159	0.0445	0.0079	0.0008	0.0003	0.0018	0.0408
7. H	0.0004	0.0003	0.0017	0.0006	0.0002	0.0001	0.0000	0.0001	0.0140
8. H	0.0003	0.0005	0.0003	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002
9. H	0.0021	0.0003	0.0003	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
10. H	0.0000	0.0022	0.0004	0.0002	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
11. H	0.0022	0.0000	0.0018	0.0004	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0003
12. C	0.0004	0.0018	0.0000	1.1046	0.8590	0.0027	0.0032	0.8997	0.0194
13. C	0.0002	0.0004	1.1046	0.0000	0.0040	0.8363	0.9183	0.0041	2.2403
14. H	0.0001	0.0000	0.8590	0.0040	0.0000	0.0014	0.0083	0.0010	0.0137
15. H	0.0000	0.0000	0.0027	0.8363	0.0014	0.0000	0.0006	0.0075	0.0685
16. H	0.0000	0.0000	0.0032	0.9183	0.0083	0.0006	0.0000	0.0019	0.0057
17. H	0.0000	0.0003	0.8997	0.0041	0.0010	0.0075	0.0019	0.0000	0.0032
18. Cl	0.0001	0.0003	0.0194	0.2403	0.0137	0.0685	0.0057	0.0032	0.0000

Figura 7. Representación matricial de los índices de enlace de Wiberg.

En esta matriz (Figura 7), 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, son representaciones de los átomos que tenga la molécula, cada átomo tiene asignado un número único en el arreglo molecular.

Después de obtenida esta matriz para cada reactante, estado de transición y producto, se procedió a tomar los índices de enlaces de los átomos involucrados directamente en la reacción, para calcular la variación relativa del índice de enlace se utilizó la ecuación [27].

Una vez obtenida la variación relativa del índice de enlace, δB_i , se realizaron los cálculos para la sincronicidad (S_y), el valor medio de la sincronicidad con las ecuaciones [27] y [26].

El porcentaje de evolución del enlace, indicó cuál de los enlaces fue el que más evolucionó en la formación de los productos a partir de los reactantes y se calculó mediante la siguiente expresión

$$\%E_v = \delta B_i \times 100. \quad [34]$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez determinada la superficie de energía potencial (SEP), la cual según la teoría del estado de transición conduce a dilucidar el mecanismo teórico a través del cual un reactante se convierte en producto, se procedió a determinar los diferentes estados de transición, y así como también los correspondientes mecanismos teóricos de eliminación de estos cloruros de ω -fenilalquilos. Los compuestos estudiados en esta tesis fueron: el 2-cloro-1-feniletano (compuesto I), 3-cloro-1-fenilpropano (compuesto II) y 4-cloro-1-fenilbutano (compuesto III). Para los compuestos I y III, en conformidad con los valores experimentales de sus energías de activación, se analizaron todas las distancias de enlaces y ángulos diedros de los átomos involucrados con el rompimiento y formación de nuevos enlaces, a un nivel de teoría B3LYP/6-31g, ya que fue el nivel más consistente en la obtención del estado de transición de todos los cloruros de ω -fenilalquilos. Los cálculos teóricos sugieren que para estos dos compuestos, el proceso de deshalogenación ocurre en dos etapas, como se muestran en las figuras 8 y 10. Los datos estructurales se muestran en la Tabla 3. Los enlaces que más sufrieron cambios durante el proceso de deshalogenación fueron las distancias de enlaces: C_1-C_2 y C_1-Cl_4 . Para el enlace C_1-C_2 , se observó un descenso en la distancia de enlace de reactantes a productos de 1,53 a 1,45 Å y de 1,52 a 1,48 Å para tanto el 2-cloro-1-feniletano como para el 4-cloro-1-fenilbutano, respectivamente y de allí a 1,34 Å, debido al cambio de hibridación de los carbonos que participan en el enlace de sp^3 a sp^2 . Para el compuesto I, se forma un anillo de tres miembros, en cambio que para el compuesto III se forma un anillo de cinco miembros. La ligera diferencia en las distancias de enlace, es probable que se deba a un posible efecto estérico en el caso del anillo de cinco miembros, en adición al ataque anquimérico, que como se verá más tarde conlleva a un aumento de la rapidez de reacción. La disminución de la distancia de enlace entre estos carbonos, vendría

acompañada por un cambio de hibridación de los carbonos y con una subsiguiente salida del ión cloruro del carbono terminal de la cadena alquílica, éste proceso se ha denominado etapa I. Un efecto aún mayor, no de disminución sino de aumento de las distancias de enlace, se dan en los enlaces C_1-Cl_4 .

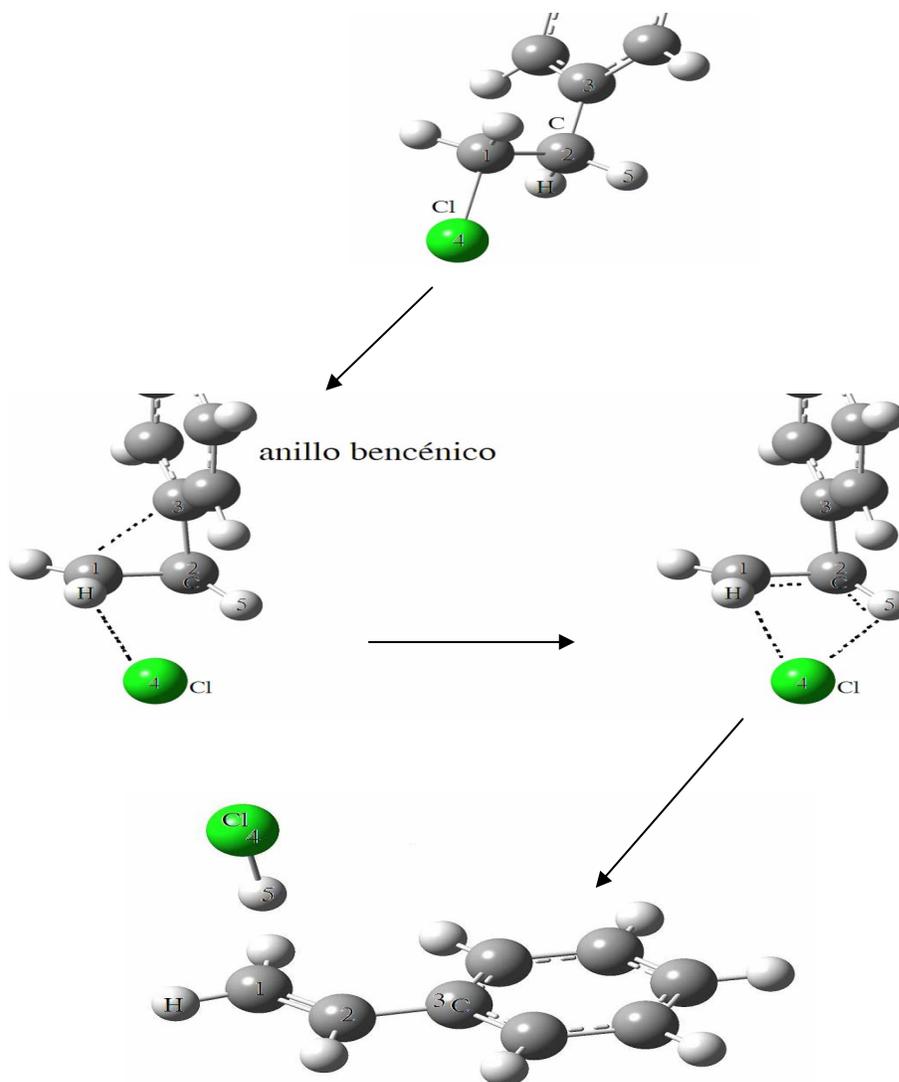


Figura 8. Estructuras optimizadas en la reacción de eliminación del 2-cloro-1-feniletano, para el reactante, estado de transición y producto, estudiado a nivel B3LYP/6-31g.

Sus longitudes de enlace variaron de 1,93 a 2,97 Å y de 1,90 a 3,06 Å, compuesto I y compuesto III, respectivamente. Se cree que el ataque anquimérico se ve un poco favorecido al aumentar la cadena alquílica, debido a como se dijo anteriormente, a un posible efecto estérico presente. Para resumir, tanto el primer como el tercer compuesto proceden a través de estados de transición bicíclicos con participación anquimérica del anillo bencénico.

Con el compuesto II, la deshalogenación debe proceder mediante un estado de transición cíclico de 4 miembros sin participación del anillo aromático, Figura 9, como así lo indican los datos reportados experimentalmente, debido a que por razones estéricas o posiblemente por la ubicación de los átomos del centro de la reacción con respecto al grupo fenilo, es improbable que este pueda asistir a la salida del ión cloruro en un anillo de sólo cuatro miembros.

Los estados de transición fueron verificados por la presencia de una sola frecuencia imaginaria negativa asociada al vector de transición (VT) como se muestra en la Tabla 3; tanto para el primer como el tercer compuesto, se predice una participación anquimérica del anillo, un valor que oscila entre -210 y -153 cm^{-1} podría indicar un desplazamiento débil de los átomos involucrados en el centro de la reacción, especialmente el cloro. En cambio que para el segundo compuesto, un valor de -1109 cm^{-1} indica un fuerte desplazamiento del hidrógeno etiquetado, H_5 , en una sola etapa hacia la formación de una olefina; hecho que no sucede aparentemente en el primer y tercer compuesto donde se propone una formación de un estado de transición, antes de la migración del hidrógeno ácido hacia el cloro; ya desprendido. Los vectores de transición están principalmente controlados por la polarización del enlace $\text{C}_1\text{-Cl}_4$ y con una segunda etapa, la polarización de los hidrógenos del C_β para la formación de cloruro de hidrógeno con las respectivas olefinas (18). Por otro lado, en la deshalogenación del segundo compuesto se muestra una discrepancia en cuanto al proceso de eliminación sugerido para los compuestos I y III, en donde el anillo

aromático contribuye a la polarización del enlace C_{α} -Cl.

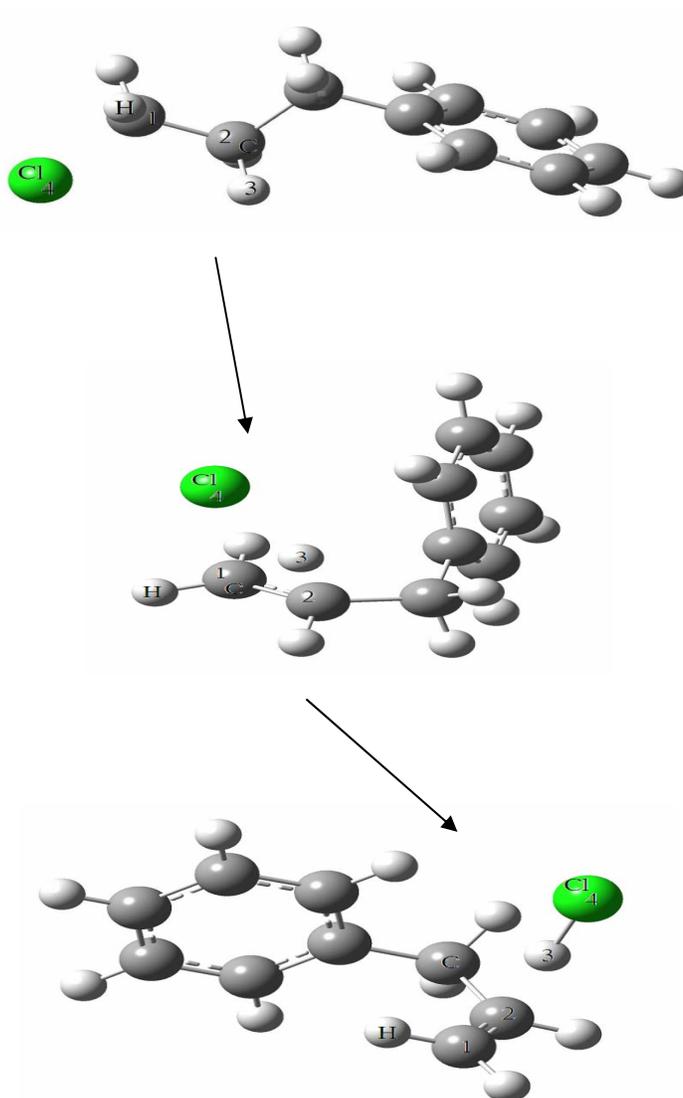


Figura 9. Estructuras optimizadas en la reacción de eliminación del 3-cloro-1-fenilpropano, para el reactante, estado de transición y producto, estudiado a nivel B3LYP/6-31g.

En el II compuesto, se muestra que el vector de transición viene dado por la polarización de los enlaces C_1 -Cl₄ y C_2 -H₃ con la interacción del H₃ y Cl₄ para formar

el cloruro de hidrógeno. En cambio que para el primer y tercer compuesto, por una parte con la interacción de los carbonos C₁ y C₃ (el carbono C₃ el del anillo bencénico) y el alargamiento del enlace C₁-Cl₄ y posterior formación del doble enlace C₁-C₂, rompimiento del enlace C₂-H₅ y formación del enlace Cl₄-H₅.

En el segundo compuesto, donde no se observa el efecto de participación del anillo sobre el átomo de cloro, la distancia atómica H₃-C₂ para el reactante fue 1,09 Å, mientras que para el estado de transición fue de 1,23 Å, evidenciando que la elongación de este enlace toma lugar en la deshalogenación de estos haluros de alquilo.

Tabla 3. Parámetros estructurales de los reactantes y estado de transición, calculados a 440⁰C al nivel B3LYP/6-31g, para el 2-cloro-1-feniletano, 3-cloro-1-feniletano y 4-cloro-1-fenilbutano, respectivamente.

C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ Cl (I)				C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃ Cl (II)				C ₆ H ₅ (CH ₂) ₄ Cl (III)			
Longitud de enlace (Å)											
Enlace	R	T	P	Enlace	R	ET	P	Enlace	R	ET	P
C ₁ -C ₂	1,53	1,45	1,34	C ₁ -C ₂	1,52	1,41	1,34	C ₁ -C ₂	1,52	1,48	1,33
C ₂ -C ₃	1,52	1,55	1,47	C ₂ -H ₃	1,09	1,23	2,24	C ₂ -C ₃	---	---	---
C ₁ -Cl ₄	1,93	2,97	3,46	H ₃ -Cl ₄	2,98	1,91	1,35	C ₁ -Cl ₄	1,90	3,06	3,81
C ₁ -C ₃	2,50	1,94	2,52	C ₁ -Cl ₄	1,90	2,78	3,49	C ₁ -C ₃	4,55	2,29	3,80
H ₅ -Cl ₄	2,98	2,78	1,30					H ₅ -Cl ₄	2,99	3,22	1,30
H ₅ -C ₂	1,09	1,09	2,46					H ₅ -C ₂	1,09	1,09	2,65
Ángulos diedrales (grados), Estados de transición											
C ₁ C ₂ C ₃ Cl ₄		58,49		C ₁ C ₂ H ₃ Cl ₄		0,64		C ₁ C ₂ C ₃ C ₆		7,50	
Cl ₄ C ₁ C ₂ H ₅		-2,21		Cl ₄ C ₁ C ₂ H ₃		-0,24		C ₆ C ₃ H ₅ C ₁		-9,36	
Frecuencia imaginaria (cm⁻¹)											
-210				-1109				-153			

La Tabla 3 permite también observar, que los estados de transición de tanto el

primero como para el tercer compuesto no presentan una planaridad bien definidas, cuando se toma en consideración el átomo de cloro.

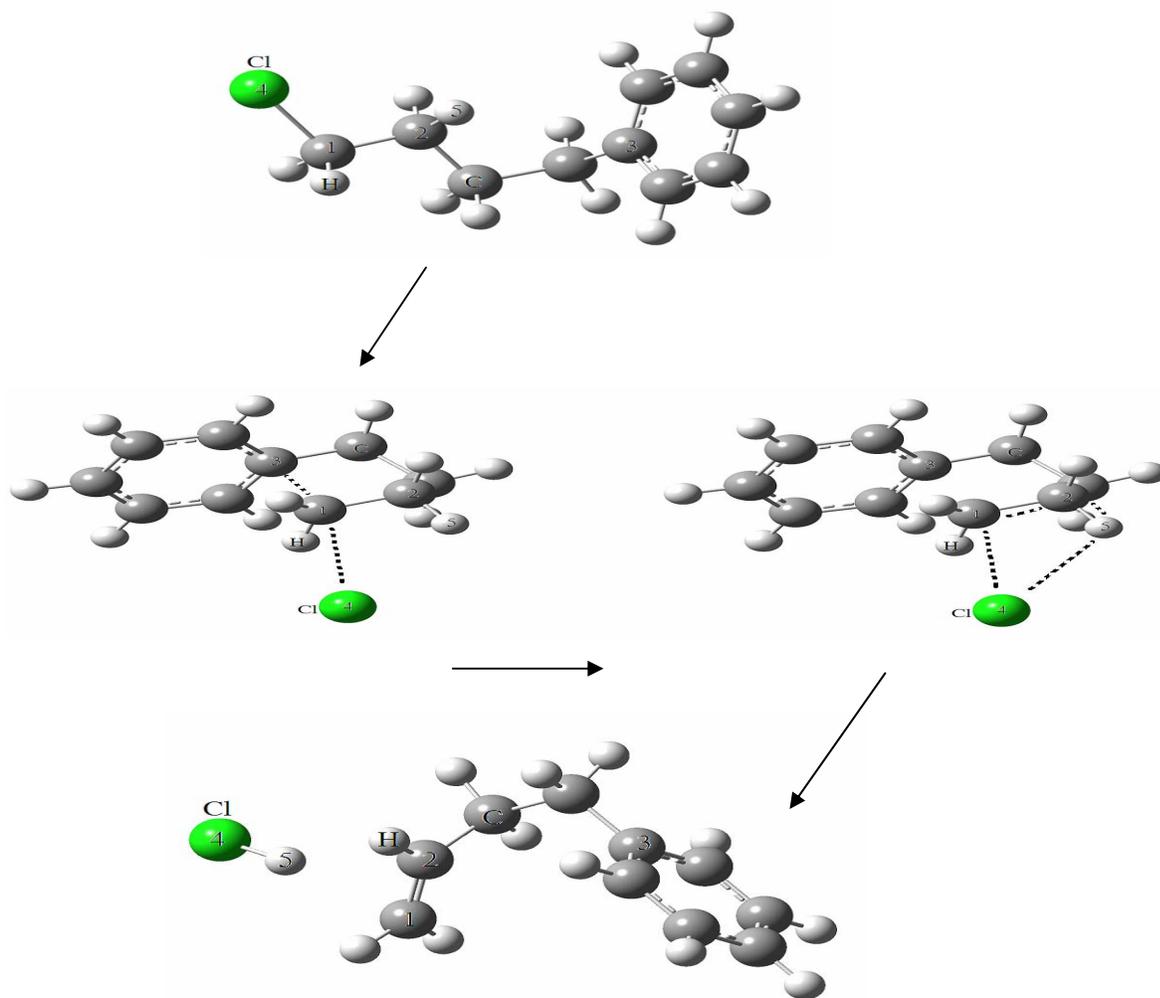


Figura 10. Estructuras optimizadas para la eliminación en la reacción de eliminación del 4-cloro-1-fenilbutano, para el reactante, estado de transición y producto, estudiado a nivel B3LYP/6-31g.

Aquí se podría decir, que luego que el anillo aromático polariza el enlace C_1-Cl_4 , el cloro permanece por encima de los anillos de tres y cinco en los compuestos I y III. Sin tomar en cuenta el cloro, los anillos formados debido al efecto anquimérico son bastante planares, como lo muestran los ángulos diedrales entre los átomos involucrados en el centro de la reacción; mientras que para el segundo compuesto, si

se puede observar una gran planaridad entre los átomos que están en el centro de la reacción y se incluye el átomo de cloro, formando así un anillo de cuatro miembros.

Las Tablas 4-6 muestran los parámetros termodinámicos calculados para los diferentes compuestos de deshalogenación de los cloruros de ω -fenilalquilo a 440⁰C y 0,1316 atm. Para el 2-cloro-1-feniletano, los mejores resultados se obtuvieron al nivel computacional B3LYP/6-31g. Por ejemplo, se obtuvo un valor de energía de activación de 226,32 kJ/mol en comparación con 220,90 kJ/mol como valor experimental. Por su parte, el valor de la entropía fue bastante cercano al valor experimental, incluyendo el signo negativo de ella. Un signo negativo de la entropía presupone cierto ordenamiento en el estado de transición, lo cual es evidente si se observa la Figura 9, donde se forma un anillo de tres miembros. Si se mantiene el mismo método, es decir B3LYP y se agregan funciones de polarización a la base 6-31g, se observa un aumento considerable de la energía de activación y disminución en términos generales de la constante de rapidez teórica desde un valor de $0,18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a $0,09 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1})$. Ahora si se mantiene la misma base y se cambia el método, se observa la misma tendencia de aumento de la energía de activación; es decir, es muy probable que el estado de transición se haga más inestable o que la especie reactante se hace más estable, no importando si se agregan funciones polarización al átomo de hidrógeno, la cual sufre el ataque por el átomo de cloro o si se agregan las mismas funciones a los átomos diferentes al hidrógeno. También se observa que si se cambia la base de doble Z a triple Zeta como 6-311g, se mejora el resultado tanto para los métodos B3LYP como MPW1PW91, no así para el B3PW91 donde se encuentra un valor muy elevado de 463,54 kJ/mol. No se observa ninguna mejoría al agregar funciones de polarización. El mismo efecto se predice para el compuesto III, 4-cloro-1-fenilbutano (Tabla 6). Sin embargo, por falta de recurso computacional no se pudo variar a placer, las diferentes bases y métodos, para seguir el mecanismo de reacción en detalles.

Tabla 4. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440 0C y 0,1316 atm del 2-cloro-1-feniletano (C6H5(CH2)2Cl) a diferentes métodos y bases.

Método	Base	Ea (kJ/mol)	Log(A)	ΔS^\ddagger J/Kmol	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Teórica $k \times 10^{-4} (s^{-1})$
B3LYP	6-31g	226,32	12,51	-13,12	220,39	229,95	2,14
	6-31g(d)	245,07	13,21	-7,57	239,14	244,54	0,18
	6-31g(d,p)	245,30	12,95	-12,60	239,37	248,36	0,10
	6-31g(2d)	250,02	12,91	-13,42	244,09	253,66	0,04
	6-31g(2d,p)	245,74	12,89	-13,69	239,81	249,57	0,08
	6-31g(2d,2)	245,35	12,91	-13,33	239,42	248,93	0,09
	6-311g	217,15	12,95	-12,55	211,22	220,17	11,16
	6-311(d,p)	236,87	11,51	-12,58	230,94	239,91	0,40
	MPW1PW91	6-31g	237,90	12,87	-14,15	231,97	242,06
6-31g(d)		262,00	12,92	-13,09	256,07	265,41	(5,42x10 ⁻⁷)
6-31g(d,p)		257,43	12,89	-13,71	251,50	261,30	0,01
6-31g(2d)		263,56	12,88	-13,85	257,63	267,51	(3,81x10 ⁻⁷)
6-31g(2d,p)		258,56	12,85	-14,44	252,63	262,93	(8,24x10 ⁻⁷)
6-31g(2d,2)		257,70	12,87	-14,21	251,77	261,91	(9,79x10 ⁻⁷)
6-311g		236,06	13,35	-4,90	230,13	233,63	1,15
6-311(d,p)		250,89	12,91	-13,39	244,96	254,51	0,03
B3PW91		6-31g	463,78	12,86	-14,41	457,85	468,13
	6-31g(d)	255,96	12,93	-12,96	250,03	259,27	0,02
	6-31g(d,p)	112,88	-13,66	-522,06	106,95	479,26	(1,18x10 ⁻²²)
	6-31g(2d)	257,67	12,90	-13,41	251,74	261,31	0,01
	6-31g(2d,p)	253,77	12,93	-12,96	247,84	257,08	0,02
	6-31g(2d,2)	252,08	1,83	-245,26	246,15	421,06	(2,16x10 ⁻¹⁸)
	6-311g	463,54	12,83	-14,75	457,61	468,13	(7,70x10 ⁻²²)
	6-311(d,p)	244,97	12,92	-13,11	239,04	248,39	0,10
	Experimental		220,90	13,07	-10,25	215,00	222,31

Sin embargo, el método B3LYP y base 6-31g predice una entropía de -29,39 J/K mol muy distante del valor encontrado experimentalmente de -9,25 J/K mol. Si se

Tabla 5. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440⁰C y 0,1316 atm del 3-cloro-1-fenilpropano (C₂H₆(CH₂)₃Cl) a diferentes métodos y bases.

Método	Base	Ea kJ/mol	Log(A)	ΔS^\ddagger J/Kmol	ΔH^\ddagger kJ/mol	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Teórica kx10 ⁻⁴ (s ⁻¹)
B3L YP	6-31g	197,39	13,07	-10,17	191,46	198,71	416,60
	6-31g(d)	226,05	13,32	-5,40	220,12	223,97	5,88
	6-31g(d,p)	129,83	-11,41	-478,93	123,90	465,45	(1,21x10 ⁻²¹)
	6-31g(2d)	221,84	13,32	-5,50	215,91	219,83	11,82
	6-31g(2d,p)	86,15	2,45	-240,11	80,22	251,46	0,06
	6-31g(2d,2p)	127,28	-11,42	-479,11	121,35	463,03	(1,82x10 ⁻²¹)
	6-311g	190,07	13,31	-5,65	184,14	188,17	(0,25)
	6-311(d,p)	211,02	13,46	-2,83	205,09	207,11	101,00
MPW1PW91	6-31g	206,82	13,05	-57,72	200,89	242,06	81,28
	6-1g(d)	238,19	13,24	-46,48	232,26	265,41	0,63
	6-31g(d,p)	229,24	13,18	-53,27	223,31	261,30	2,50
	6-31g(2d)	327,71	84,93	76,10	321,78	267,51	(4,65x10 ¹²)
	6-31g(2d,p)	227,20	13,15	-58,42	221,27	262,93	3,24
	6-31g(2d,2p)	320,84	82,09	74,32	314,91	261,91	(1,42x10 ¹³)
	6-311g	220,08	14,48	-27,32	214,15	233,63	227,70
	6-311(d,p)	316,54	80,49	78,67	310,61	254,51	(5,97x10 ¹¹)
B3PW91	6-31g	204,14	13,08	-378,50	198,21	468,13	134,30
	6-31g(d)	65,92	12,95	-279,44	59,99	259,27	(1,34x10 ⁸)
	6-31g(d,p)	224,49	13,24	-365,56	218,56	479,26	6,36
	6-31g(2d)	228,37	13,27	-54,50	222,44	261,31	3,50
	6-31g(2d,p)	309,72	78,02	65,50	303,79	257,08	(1,59x10 ¹¹)
	6-31g(2d,2p)	221,67	13,27	-287,91	215,74	421,06	10,86
	6-311g	197,46	13,24	-387,86	191,53	468,13	610,90
	6-311(d,p)	217,23	13,35	-52,01	211,30	248,39	27,62
Experimental		238,40	13,98	7,25	232,47	227,30	3,36

agregan funciones polarización o se cambian los métodos se encuentran valores discordantes del log(A), donde se debió encontrar valores cercanos a 13,07. Un valor cercano a 13 indica la formación de anillos de entre 3 y 4 miembros. Finalmente, la

Tabla 5 muestra los resultados para el 3-cloro-1-fenilpropano, para este compuesto no se espera la participación anquímica del anillo, sino que el ataque del cloro al hidrógeno ácido se produce por efectos térmicos. En este caso experimentalmente se predice una cierta inestabilidad del estado de transición, al encontrar un valor positivo de 7,25 J/K mol para la entropía. Sin embargo, todos los cálculos, incluyendo diferentes bases y métodos, reportan valores negativos de la entropía. En cuanto al valor de la energía de activación se encontraron mejores resultados para la base 6-31g(d); es decir, incluyendo una función de polarización d a los átomos distintos al hidrógeno. Por ejemplo, para el método B3LYP/6-31g(d) el valor calculado fue de 226,05 kJ/mol, si se cambia el método por MPW1PW91, éste valor sube a 238,19 kJ/mol muy cercano al valor experimental de 238,40 kJ/mol. Es bastante extraño, que usando el método B3PW91 el valor calculado fuera de 65,92 kJ/mol, es posible que haya existido un grado de contaminación de valores al no tomar el mismo método o base, o que se haya estabilizado en gran forma el estado de transición. Se debe acotar, finalmente, que los valores reportados de las constantes de rapidez mostrados entre paréntesis en las Tablas 4-6, fueron valores calculados tal cual fueron obtenidos sin utilizar la potencia de 10^{-4} , se hizo de esta manera para mostrar lo exagerado o lo diminuto del cálculo en los diferentes casos.

Tabla 6. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440°C y 0,1316 atm del 4-cloro-1-fenilbutano ($\text{C}_2\text{H}_6(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$) a diferentes métodos y bases.

Método	Base	Ea kJ/mol	Log(A)	ΔS^{\ddagger} J/Kmol	ΔH^{\ddagger} kJ/mol	ΔG^{\ddagger} (kJ/mol)	Teórica $\text{kx}10^{-4}(\text{s}^{-1})$
B3LYP	6-31g	214,92	12,80	-29,39	208,99	229,95	11,51
	6-311g(d,p)	205,62	51,67	-28,72	199,69	220,17	(2,41x10 ⁷)
MPW1PW91	6-31g	327,54	81,91	111,55	321,61	242,06	(3,82x10 ¹¹)
	6-31g(d,p)	241,19	26,37	-36,51	235,26	261,30	(6,13x10 ⁻⁷)
B3PW91	6-31g	348,13	86,75	-176,58	342,20	468,13	(1,51x10 ¹²)
Experimental		220,50	13,07	-9,25	214,60	221,20	9,39

Para mejorar los valores de la entropía de activación ΔS^\ddagger , $\text{Log}(A)$ y la rapidez de eliminación mostrados en las Tablas 4-6, sobre todo el valor negativo de la entropía del segundo compuesto, se aplicó el factor C, propuesto por Rotinov *et al* (7). El factor C se utilizó en el proceso de deshalogenación de estos haluros de alquilos por el hecho de que $E_a(\text{teórica}) \approx E_a(\text{experimental})$ y $\Delta G^\ddagger(\text{teórico}) \approx \Delta G^\ddagger(\text{experimental})$, lo que llevó a obtener los resultados mostrados en las Tablas 7-9 donde se reflejan una mejora en los parámetros como $\text{Log}(A)$, ΔS^\ddagger y la constante de rapidez k. Como se puede observar el uso del factor C fuerza a que la entropía del segundo compuesto sea positiva en conformidad con los valores experimentales reportados. Un valor positivo de la entropía indica una posible inestabilidad del estado de transición, donde no existe participación anquimérica del anillo aromático. En general se observan que los valores de $\text{Log}(A)$ y de la entropía se hacen iguales a las reportadas experimentalmente para todos los compuestos, no así para las constantes de rapidez, donde existe solo una mejora en términos generales.

Los valores positivos de la energía libre del estado de transición ΔG^\ddagger , aseguran que el proceso de deshalogenación de estos haluros proceda con suministro de energía en forma de calor (ΔH^\ddagger), en conformidad con la teoría del estado de transición. El cálculo del factor de frecuencia $\text{Log}(A)$ se corresponde con el rango establecido para el estado de transición de 3 y 4 miembros, tanto para el primero como para el tercer compuesto. Sin embargo, un valor cercano a 14 para el segundo compuesto, se observa la tendencia a la formación de un anillo de 4 o más miembros, aquí se predice un desplazamiento o migración del H ácido como única etapa en la formación de la olefina.

Tabla 7. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440⁰C y 0,1316 atm para el 2-cloro-1-feniletano usando el factor C.

Método	Base	Ea kJ/mol	Log(A)	ΔS^\ddagger J/Kmol	ΔH^\ddagger kJ/mol	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Teórica kx10 ⁻⁴ s ⁻¹
B3LYP	6-31g	226,32	13,07	-10,29	220,39	227,73	3,12
	6-31g(d)	245,07	13,07	-10,29	239,14	246,48	0,13
	6-31g(d,p)	245,30	13,07	-10,29	239,37	246,71	0,13
	6-31g(2d)	250,02	13,07	-10,29	244,09	251,43	0,06
	6-31g(2d,p)	245,74	13,07	-10,29	239,81	247,15	0,12
	6-31g(2d,2)	245,35	13,07	-10,29	239,42	246,76	0,13
	6-311g	217,15	13,07	-10,29	211,22	218,56	14,65
	6-311(d,p)	236,87	13,07	-10,29	230,94	238,28	0,53
MPW1PW91	6-31g	237,90	13,07	-10,29	231,97	239,31	0,44
	6-31g(d)	262,00	13,07	-10,29	256,07	263,41	(7,60x10 ⁻⁷)
	6-31g(d,p)	257,43	13,07	-10,29	251,50	258,84	0,02
	6-31g(2d)	263,56	13,07	-10,29	257,63	264,97	(5,84x10 ⁻⁷)
	6-31g(2d,p)	258,56	13,07	-10,29	252,63	259,97	(1,36x10 ⁻⁶)
	6-31g(2d,2)	257,70	13,07	-10,29	251,77	259,11	(1,57x10 ⁻⁶)
	6-311g	236,06	13,07	-10,29	230,13	237,47	0,60
	6-311(d,p)	250,89	13,07	-10,29	244,96	252,30	0,05
B3PW91	6-31g	463,78	13,07	-10,29	457,85	465,19	(1,26x10 ⁻²¹)
	6-31g(d)	255,96	13,07	-10,29	250,03	257,37	0,02
	6-31g(d,p)	112,88	13,07	-10,29	106,95	114,29	(6,35x10 ⁴)
	6-31g(2d)	257,67	13,07	-10,29	251,74	259,08	0,02
	6-31g(2d,p)	253,77	13,07	-10,29	247,84	255,18	0,03
	6-31g(2d,2p)	252,08	13,07	-10,28	246,15	253,48	0,04
	6-311g	463,54	13,07	-10,29	457,61	464,95	(1,32x10 ⁻²¹)
	6-311(d,p)	244,97	13,07	-10,29	239,04	246,38	0,13
Experimental		220,90	13,07	-10,25	215,00	222,31	7,78

Tabla 8. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440⁰C y 0,1316 atm para el 3-cloro-1-fenilpropano usando el factor C.

Método	Base	Ea kJ/mol	Log(A)	ΔS^\ddagger J/Kmol	ΔH^\ddagger kJ/mol	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Teórica kx10 ⁻⁴ s ⁻¹
B3LYP	6-31g	197,39	13,98	7,25	191,46	186,29	3383,0
	6-31g(d)	226,05	13,98	7,25	220,12	214,95	26,93
	6-31g(d,p)	129,83	13,98	7,25	123,90	118,73	(3,00x10 ⁴)
	6-31g(2d)	221,84	13,98	7,25	215,91	210,74	54,78
	6-31g(2d,p)	86,15	13,98	7,25	80,22	75,05	(4,75x10 ⁷)
	6-31g(2d,2p)	127,28	13,98	7,25	121,35	116,18	(4,62x10 ⁴)
	6-311g	190,07	13,98	7,25	184,14	178,97	(1,16)
	6-311(d,p)	211,02	13,98	7,25	205,09	199,92	(1,16)
MPW1PW91	6-31g	206,82	13,98	7,25	200,89	195,72	689,70
	6-31g(d)	238,19	13,98	7,25	232,26	227,09	3,48
	6-31g(d,p)	229,24	13,98	7,25	223,31	218,14	15,72
	6-31g(2d)	327,71	13,98	7,25	321,78	316,61	(9,65x1 ⁻¹¹)
	6-31g(2d,p)	227,20	13,98	7,25	221,27	216,10	22,18
	6-31g(2d,2p)	320,84	13,98	7,25	314,91	309,74	(3,07x10 ⁻¹⁰)
	6-311g	220,08	13,98	7,25	214,15	208,98	77,71
	6-311(d,p)	316,54	13,98	7,25	310,61	305,44	(6,35x10 ⁻¹⁰)
B3PW91	6-31g	204,14	13,98	7,25	198,21	193,04	1080,00
	6-31g(d)	65,92	13,98	7,25	59,99	54,82	(1,44x10 ⁹)
	6-31g(d,p)	224,49	13,98	7,25	218,56	213,39	35,03
	6-31g(2d)	228,37	13,98	7,25	222,44	217,27	18,21
	6-31g(2d,p)	309,72	13,98	7,25	303,79	298,62	(2,00x10 ⁻⁹)
	6-31g(2d,2p)	221,67	13,98	7,25	215,74	210,57	56,37
	6-311g	197,46	13,98	7,25	191,53	186,36	3344,00
	6-311(d,p)	217,23	13,98	7,25	211,30	206,13	119,20
Experimental		238,40	13,98	7,25	232,47	227,30	3,36

Tabla 9. Parámetros de activación calculados para la deshalogenación a 440⁰C y 0,1316 atm para el 4-cloro-1-fenilbutano usando el factor C.

Método	Base	Ea kJ/mol	Log(A)	ΔS^\ddagger J/Kmol	ΔH^\ddagger kJ/mol	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Teórica kx10 ⁻⁴ (s ⁻¹)
B3LYP	6-31g	214,92	13,12	-9,29	208,99	215,62	24,05
	6-311g(d,p)	205,62	13,12	-9,29	199,69	206,32	115,40
MPW1PW91	6-31g	327,54	13,12	-9,29	321,61	328,24	(1,36x10 ⁻¹¹)
	6-31g(d,p)	241,19	13,12	-9,29	235,26	241,89	(2,86x10 ⁻⁵)
B3PW91	6-31g	348,13	13,12	-9,29	342,20	348,83	(4,21x10 ⁻¹³)
Experimental		220,50	13,12	-9,25	214,60	221,20	9,39

Rapidez de reacción

Para una mejor observación de las constantes de rapidez a 440⁰C, se hizo un extracto de los mejores resultados, los cuales, se muestran en la Tabla 10. Para el primer y tercer compuesto el cálculo teórico al nivel B3LYP/6-31g, reproduce la tendencia de aumento de 3,12x10⁻⁴s⁻¹ a 24,05x10⁻⁴s⁻¹, respectivamente. En estos dos compuestos existiría la participación anquímica especialmente para el tercero compuesto. Es decir, al aumentar la cadena alquílica se vería favorecida la participación. Sin embargo, en el segundo compuesto donde no existe participación, la rapidez depende exclusivamente del ataque directo del cloro al hidrógeno ácido, sin asistencia por parte del anillo aromático, de allí que su valor experimental es bastante bajo.

Tabla 10. Constante de rapidez calculada de los cloruros de ω-fenilalquilo para los mejores métodos y bases, usando el factor C.

Compuesto	Método	Base	Teórica kx10 ⁻⁴ s ⁻¹	Experimental kx10 ⁻⁴ (s ⁻¹)
2-cloro-1-feniletano	B3LYP	6-31g	3,12	7,73
		6-311g	14,65	7,73
3-cloro-1-fenilpropano	MPW1PW91	6-31g(d)	3,48	3,36
4-cloro-1-fenilbutano	B3LYP	6-31g	24,05	8,27

Análisis de orden de enlace

Para la deshalogenación de los cloruro de alquilo, se realizó un análisis NBO [18], permitiendo determinar la distribución de carga de los átomos que participan en el rompimiento y formación de enlace de reactantes, estado de transición y productos (Tabla 11). Para el primer compuesto, se observa un incremento en la carga negativa del átomo de cloro de -0,137 como reactante unido al carbono a -0,723 en el estado de transición y -0,316 como producto unido al átomo de hidrógeno. Este hecho es claramente predecible, ya que este átomo sufre prácticamente un desprendimiento de la molécula bajo calor y ataque del anillo aromático al carbono C_1 . Este mismo comportamiento es observado en el tercer compuesto. Con respecto al carbono del anillo aromático C_3 , éste muestra un aumento de la carga de -0,041 a -0,080 para el compuesto I, es decir el carbono se hace más negativo con la consecuencia de que el carbono C_1 donde está originalmente conectado el cloro, muestra una disminución de carga negativa de -0,403 a -0,162; es decir, se hace más positivo al expulsar un átomo negativo. Con respecto al compuesto II, el carbono C_1 pasa de -0,409 a -0,150, en cambio que el cloro no se observa un marcado cambio de carga, sino que pasa de -0,133 a -0,572. Este hecho evidencia que el anillo aromático está de alguna forma desplazando carga al átomo de carbono unido al cloro, para facilitar su salida, en el caso de los compuestos I y III. Para el caso del hidrógeno que interacciona con el átomo de cloro para finalmente formar el HCl, se observa que en todos los compuestos el hidrógeno se hace más positivo, es decir, se hace más ácido.

Un cálculo NBO, además de obtener sus cargas, permite obtener los índices de enlace de Wiberg de los átomos involucrados en el centro de la reacción, correspondientes a la formación y ruptura del enlace. A través de estos índices se determinó el porcentaje de evolución del orden de enlace, los resultados se muestran en las Tablas 12-14.

Tabla 11. Cargas NBO de los átomos involucrados en los estados de transición del 2-cloro-1-feniletano, 3-cloro-1-fenilpropano y el 4-cloro-1-fenilbutano, al nivel de teoría B3LYP/6-31g, respectivamente.

2-cloro-1-feniletano				3-cloro-1-fenilpropano				4-cloro-1-fenilbutano			
tomo	R	T	P	tomo	R	ET	P	tomo	R	T	P
C ₁	-0,403	-0,162	-0,478	C ₁	-0,409	-0,150	-0,481	C ₁	-0,438	-0,135	-0,463
C ₂	-0,507	-0,482	-0,212	C ₂	-0,487	-0,529	-0,203	C ₂	-0,495	-0,559	-0,212
C ₃	-0,041	-0,080	-0,086	Cl ₄	-0,133	-0,572	-0,331	C ₃	-0,038	-0,063	-0,034
Cl ₄	-0,137	-0,723	-0,316	H ₃	0,257	0,367	0,275	Cl ₄	-0,098	-0,736	-0,311
H ₅	0,263	0,314	0,275					H ₅	0,258	0,331	0,284

En la deshalogenación del 2-cloro-1-feniletano, (Tabla 12), se determinó, que los enlaces C₁-Cl₄ y C₂-H₅ fueron los que más cambiaron significativamente del 76,00% y 47,65% de evolución, respectivamente. Mientras que el enlace C₁-C₂ un avance del 10,75 %. Para el 3-cloro-1-fenilpropano, (Tabla 13), se determinó que la ruptura del enlace C₁-Cl₄, es del orden de 65,36 %, al igual que el enlace H₃-C₂ de un 48,99 %. Por su parte, C₁-C₂ y Cl₄-H₃, presentan una evolución de 38,24% y 30,04%, respectivamente. Todos los enlaces presentes en el centro de la reacción presentaron evolución en el transcurso de la reacción. Finalmente, para el tercer compuesto (Tabla 14) se observó un comportamiento análogo con el primer compuesto, los enlaces C₁-Cl₄ con un porcentaje de evolución del 77,81 %; C₁-C₂ del 9,55 % y por último H₅-C₂, con un 8,69 % de evolución. Otros enlaces no presentaron una evolución significativa, por lo cual no fueron tomados en cuenta para análisis posteriores.

Con estos porcentajes de evolución de enlace, se puede inferir que tanto para el primer como el tercer compuesto no todos los enlaces presentes en el estado de transición, presentan actividad en el centro de la reacción, se propone un estado de transición bicíclico. El primero un estado de transición cíclico (ET1) de 3 miembros, en la cual se observa el efecto que tiene la densidad electrónica del anillo sobre la polarización del enlace C_α-Cl y otro estado de transición de 4 miembros donde ocurre

la interacción del átomo de cloro con el hidrógeno del C_β, para la formación del cloruro de hidrógeno y la respectiva olefina.

Tabla 12. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje 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-cloro-1-feniletano al nivel B3LYP/6-31g.

	C ₁ -C ₂	C ₁ -Cl ₄	C ₂ -H ₅	Cl ₄ -H ₅
B_i^R	1,0144	0,9630	0,9011	0,0025
B_i^{TS}	1,1046	0,2403	0,8590	0,0137
B_i^P	1,8534	0,0121	0,0175	0,8680
%E_v	10,75	76,00	47,65	1,2900
δB_{av}		0,34		
S_y		0,45		

El valor medio de sincronicidad (δB_{av}) muestra que los estados de transición tienen un carácter intermedio entre reactante y producto.

Los valores de sincronicidad (S_y) reflejados en las tablas 12-14, indican que el proceso de deshalogenación, de los compuestos I y III con valores de 0,45 y 0,24 respectivamente, ocurren bajo procesos muy similares. En cambio que el segundo compuesto con un valor de sincronicidad de 0,83 (cercano a uno), presupone que para este último compuesto, el proceso debe ser concertado y semipolar (18).

Tabla 13. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje 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 3-cloro-1-fenilpropano al nivel B3LYP-6-31g.

	C ₁ -C ₂	C ₁ -Cl ₄	Cl ₄ -H ₅	H ₅ -C ₂
B_i^R	1,0233	0,9891	0,0022	0,9001
B_i^{TS}	1,1119	0,2264	0,0072	0,8232
B_i^P	1,9508	0,0089	0,8863	0,0148
%E_v	9,55	77,81	0,57	8,69
δB_{av}		0,24		

Tabla 14. Índice de enlace de Wiberg, porcentaje 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 4-cloro-1-fenilbutano al nivel B3LYP/6-31g.

	C ₁ -C ₂	C ₁ -Cl ₄	Cl ₄ -H ₃	H ₃ -C ₂
B_i^R	1,0302	0,9681	0,0025	0,9033
B_i^{TS}	1,3676	0,3501	0,2553	0,4782
B_i^P	1,9124	0,0225	0,8441	0,0354
%E_v	38,24	65,36	30,04	48,98
δB_{av}		0,46		
S_y		0,83		

CONCLUSIÓN

El estudio teórico de la descomposición térmica de los cloruros de ω -fenilalquilo, permitió calcular la rapidez de reacción para estos haluros de alquilo a partir de un mecanismo propuesto.

En el mecanismo de reacción propuesto para el primer y en especial para el tercer compuesto se sugiere primero un estado de transición (ET1) cíclico de 3 y 5 miembros respectivamente, donde ocurre la participación de la densidad electrónica del anillo aromático sobre la polarización del enlace C_{α} -Cl y, un segundo estado de transición (TS2), donde se observa la interacción entre el átomo de cloro y el hidrógeno del C_{β} para formar el cloruro de hidrógeno y la olefina correspondiente.

En el mecanismo de reacción para el segundo compuesto se sugiere un estado de transición cíclico de 4 miembros, sin la participación de la densidad electrónica del anillo aromático.

El vector de transición (VT) muestra una interacción con los hidrógenos del C_{α} , no obstante, el hidrógeno del C_{β} es el átomo que tiene mayor afinidad electrónica en el transcurso de la reacción.

Para el segundo compuesto el vector de transición (VT) muestra la interacción del átomo de hidrógeno del C_{β} , con el átomo de cloro para formar el cloruro de hidrógeno y la respectiva olefina.

Debido a la similitud de los estados de transición propuesto para el I y III

compuestos, se usó el mismo método B3LYP, y el conjunto base varió de 6-311g a 6-31g.

En el análisis de orden de enlace del 2-cloro-1-feniletano y el 4-cloro-1-fenilbutano, permitió determinar que no todos los enlaces involucrados en el centro de la reacción participan, en forma activa en la formación de los productos, se encuentran un estados de transición bicíclicos, un estado de transición (ET1) donde la densidad electrónica contribuye en la salida del átomo de cloro y, un estado de transición (ET2) donde se lleva a cabo la interacción del átomo de cloro con el átomo de hidrógeno del C_{β} .

El paso determinante de la rapidez de la reacción para el tercer compuesto podría ser la polarización del enlace C_{α} -Cl, ya que es el enlace que presenta mayor evolución en el transcurso de la reacción.

En el segundo compuesto se observa un menor avance comparado con el primer y tercer compuesto. El enlace C_{β} -H₃ muestra un mayor avance que en los otros compuestos, contribuyendo la acidez de este hidrógeno a la deshalogenación de este cloruro de alquilo.

El valor de sincronicidad (S_y), indica que el proceso de eliminación de los reactantes estudiados está dado por un proceso concertado y semipolar, especialmente para el último compuesto.

BIBLIOGRAFÍA

1. Graham Solomon, T.W. 2004. *Química orgánica*. Segunda edición. Limusa Wiley.
2. Marcano, D. y Cortez, L. 1982. *Química orgánica*. Tomo 2. Reverté Venezolano Caracas.
3. Pine, S.; James, H.; Donald, C. y George, H. 1980. *Química orgánica*. Cuarta edición. McGraw-Hill. México.
4. Trofimenko, S. 1986. Polypyrozdyborato ligands and their coordination chemistry. *Program inorganic chemistry*, 34:115.
5. Trofimenko, S. 1972. Polyazolchetale chemistry. *Chemistry review*, 72:497.
6. Morrison, R.T. y Boyd, R.N. 1996. *Química Orgánica*. Cuarta edición. Addison-Wesley Iberoamérica.
7. Chuchani, G.; Rotinov, A. y Martin, I. 1985. Gas-phase elimination kinetic of ω -phenylalkyl chlorides. Participacion of the phenyl ring. *Journal of physical chemistry*, 89:551.
8. Foresman, B. y Frisch, E. 1996. *Exploring with electronic structure methods*. Second edition. Gaussian, Inc, Pittsburgh.
9. Hehre, W.; Radom. L.; Schleyer, P. y Pople, J. 1986. *Ab initio molecular orbital theory*. Jonh Wiley y Sons, New York.
10. Levine, I. 1996. *Fisicoquímica*. Cuarta Edición. McGraw-Hill. New York.
11. Smith, S. J. y Sutcliffe B. T. 1997. The development of computational chemistry in the United Kingdom. *Review in computational chemistry*, 70:271-273.
12. Hohenberg, P. y Kohn, W. 1964. Density functional theory. *Physical review*, 136, B864.

13. Levine, I. 2000. *Quantum chemistry*. Fifth edition. Printice Hall, Inc, New Jersey.
14. Leach, A. 1996. *Molecular modeling. Principios and applications*. Firh edition. Addison, Wesley, longnom. Essex, Inglaterra.
15. Fisher, C. 1997. *The Hartree-Fock method for atoms*. First edition. Jonh Wiley & Sons. New York.
16. Becke, A. 1986. Density functional calculations of molecular bond energies. *Physical review*, 84:4524-4526.
17. Levine, I. 2004. *Fisicoquímica*. Quinta edition. McGraw-Hill. Interamericana de España. S.A.U.
18. Moyano, A.; Pericas, M. y Valentín, A. 1989. Natural bond orbital. *Journal organic chemistry*, 54:573-582.
19. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Heeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J.A.; Stratmann, R. E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A.D; Kudin, K.N.; Strain; M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci; B.; Pomeli, C.; Adamo, C.; Clifford, S; Ochterski, J; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M.; Johnson, B.; Chem, W.; Wong, M. W.; Andres, J.L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S y Pople, J. A. 2001. *Gaussian 2003*, gaussian, Inc. Pittsburg.

Hoja de Metadatos

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

Título	ESTUDIO TEÓRICO DE ELIMINACION EN FASE GASEOSA DE CLORURO DE ω -FENILALQUILO CON PARTICIPACION DEL ANILLO AROMÁTICO
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Subero C., Simón José	CVLAC	15278675
	e-mail	simonsubero@hotmail.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Pirólisis
Deshalogenación
Participación anquimérica

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

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

En este trabajo, se realizó un estudio teórico de participación anquimérica de: 2-cloro-1-feniletano, 3-cloro-1-fenilpropano y 4-cloro-1-fenilbutano. Se utilizó la teoría del funcional de densidad y los métodos: B3LYP y MPW1PW91, con los conjuntos bases: 6-311g, 6-31g(d) y 6-31g, haciendo uso del programa computacional Gaussian 2003 para Windows. Se sugiere que tanto la deshalogenación del 2-cloro-1-feniletano como la del 4-cloro-1-fenilbutano procede a través de un estado de transición bicíclico en dos etapas. La primera etapa llamada (ET1), ocurre con la participación del anillo aromático para liberar el halógeno, seguido de una segunda etapa (ET2), en donde el halógeno ataca a un hidrógeno ácido para finalmente formar los productos. En cambio que, para el compuesto 3-cloro-1-fenilpropano, se predice una simple eliminación del HCl, vía un ataque directo del cloro sobre el hidrógeno ácido del carbono beta, C β . El proceso de formación y ruptura de enlace, fue estudiado por medio del índice de enlace de Wiberg (δB_{av}). Los resultados reflejan que los estados de transición propuestos teóricamente, tienen carácter intermedio entre el reactante y los productos. Los cálculos de sincronidad (S_y) muestran que la reacción se da por un proceso concertado y semi-polar. Los mecanismos de reacción para estos haluros de alquilo sugieren que el paso determinante de la deshalogenación está dado por la polarización del enlace C α -Cl, en el sentido C $\alpha\delta^+$...Cl δ^- , y el desplazamiento intramolecular del ión cloro al hidrógeno del C β . Esta evolución de reacción se observa para todos los compuestos en estudio, con un aporte adicional en la polarización de este enlace para el 2-cloro-1-feniletano y el 4-cloro-1-feniletano, debido a la participación de la densidad electrónica del anillo aromático. Los parámetros cinético-termodinámicos obtenidos teóricamente se aproximan en magnitud a los valores suministrados experimentalmente por el grupo de investigación del Laboratorio de Físicoquímica Orgánica del Instituto de Investigaciones Científicas (IVIC).

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 type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	9294675
	e-mail	loronom@hotmail.com
	e-mail	
Dr. Gabriel Chuchani	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	205891
	e-mail	gchuchani@ivic.gob.ve
	e-mail	
Dra. Tania Córdova	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	8954789
	e-mail	taniacsintjgo@ufl.edu
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2010	01	18

Lenguaje: spa

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

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-suberos.doc	Application/Word

Alcance:

Espacial: Nacional (opcional)

Temporal: Temporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Nivel Asociado con el Trabajo: LICENCIATURA

Área de Estudio: Química

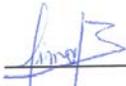
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

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

Derechos:

Yo, **Simón J. Subero C.**, portador de la C.I 15 278 675, autorizo a la biblioteca central de la UDO-Sucre a la utilización de mi tesis de grado, para ser publicada en su totalidad.



Autor 1

Autor 2

Autor 3

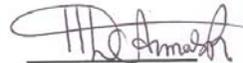
Autor 4



Tutor

J.R. Anaco
J.R. Anaco Ph.D.

Jurado 1



Jurado 2

POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS

Mag. Subero C.
