



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

ANÁLISIS TEÓRICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA EN FASE GAS DE
LA OXETAN-2-ONA Y 4-METIL-OXETAN-2-ONA UTILIZANDO LA TEORÍA
DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD
(Modalidad: Tesis de Grado)

JEHILYS VICTORIA SALAZAR FUENTES

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

CUMANÁ, 2011

ANÁLISIS TEÓRICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA EN FASE GAS DE
LA OXETAN-2-ONA Y 4-METIL-OXETAN-2-ONA UTILIZANDO LA TEORÍA
DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

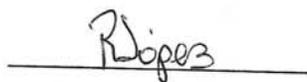
APROBADO POR:



Prof. Marcos Loroño
Asesor Académico



Edgar Márquez
Jurado/Principal



Ramón López Planes
Jurado Principal

INDICE

DEDICATORIA	1
AGRADECIMIENTO	iii
LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
RESUMEN	vi
INTRODUCCIÓN	7
LA β -LACTONA.....	7
SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL.....	9
MECANISMO DE REACCIÓN	10
Ruptura homolítica (homólisis).....	11
Ruptura heterolítica.....	12
QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL.....	14
Operador hamiltoniano	15
Aproximación Born-Oppenheimer	15
Función de onda.....	16
Funciones bases	17
Conjunto de bases mínimo.....	18
Conjunto de bases de valencia dividida.....	19
Conjunto de base polarizada	19
Funciones difusas.....	20
Teoría del funcional de la densidad	20
Paquete Computacional Gaussian 03W	24
METODOLOGÍA	1
Optimización de la geometría	26
Determinación del estado de transición	26
Calculo de las frecuencias.....	27
Parámetros cinéticos y termodinámicos	28
Análisis del orbital natural de enlace (NBO).....	30
Coordenadas de reacción intrínsecas (IRC).....	31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	1
CONCLUSIONES	1
BIBLIOGRAFÍA	1
HOJA DE METADATOS	42

DEDICATORIA

A:

Dios, por acompañarme en todo momento, dándome fortaleza, salud y voluntad para alcanzar esta meta y no decaer en los momentos difíciles.

Mis padres, por darme la vida y construir a la mujer en la que me he convertido, los amo. Ese mismo orgullo que sienten por mí, yo también lo siento por ustedes.

Mis hermanos, Jostib, Jesús Anselmo, Jackeline, Yucelis, Ángel, Samuel y a mi nueva hermanita Vanesa, por brindarme todo su apoyo y confianza. Para ustedes con mucho cariño y amor.

Mis abuelos, María Victoria, se que desde el cielo debes estar feliz y orgullosa de tu nieta. Carmen Fuentes, por siempre estar ahí cuando más te necesito, te quiero. Jesús Salvador, por demostrarme siempre cariño y afecto incondicional.

Mis segundas mamas, Iraida, Milagros y Carolina, por el gran apoyo y cariño que me han brindado durante toda mi vida, y hacerme una más de sus hijas, para ustedes con mucho amor.

Mis segundos padres, Pedro Salazar y Pedro Salazar (hijo), muchas gracias por ese aprecio tan grande que me tienen, no podían faltar aquí, los quiero.

Mis tíos, Beltrán, Roselis, Jesús Manuel, Maribel, Mariela, Rosa, Francisca, Yaritza, Jesús Salvador y Mauro, por siempre confiar en mí, muchas gracias, los quiero.

Mis sobrinos a quienes quiero con todo mi corazón, Jesús Salvador, Gerónimo, Bárbara, Dieguito, Jostib Alejandro y Jeremiah.

Mis primos con mucho cariño, Abraham, Alberto, Alondra, Dani, Daniela, Erick, Génesis, Giannina, Isaac, Jesus Daniel, José Jesús, Juan José, Marielita, Merlys, Ricardo, Yeannys, Yenegsis.

Mi hermana Mariana, quien con su cariño y apoyo incondicional, ayudo a que este camino tan largo fuera divertido con su simpatía, te quiero mucho manita.

Mi novio Joel, por estar siempre en los momentos más felices y difíciles de mi vida, gracias amor, por todo el apoyo, cariño, comprensión y amor, que me has brindado, te amo mucho.

Mis Amigos, Ana Paola, Angélica, Carla, Emilis, Elibeth, Francimar, Gabriela, María José, María Nazaret, Marines, Pamela, Sahara, Oriana, Víctor, David, Luis y Carlos, por su apoyo y amistad incondicional.

AGRADECIMIENTO

A:

Dios y a la Virgen por darme vida y salud.

El profesor Marcos Loroño, primero por aceptarme como tesista, y segundo por tener la paciencia necesaria para que yo pudiera culminar mi tesis. Muchas gracias.

El doctor Gabriel Chuchani, por brindarme su apoyo, colaboración y aportar información importante para el desarrollo de este trabajo.

Los doctores, Edgar Márquez, José Mora y Tania Córdova por su valiosa colaboración en este proyecto.

La Universidad de Oriente por formar parte de mi hogar y darme la oportunidad de realizar y lograr esta meta.

Todos los profesores y compañeros del Departamento de Química que de una u otra forma me ayudaron a alcanzar esta meta. Muchas gracias a todos.

Oriana Brea, por sus sabios consejos, y prestarme todo su conocimientos para que yo pudiera salir adelante en este trabajo, gracias amiga, tu ayuda fue la clave del éxito.

Las profesoras Alejandra Galantón, Carmelys Rodríguez y Lisbeth Fernández, por su cariño y por estar siempre cuando más las necesite, muchas gracias.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros termodinámicos y de Arrhenius para la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona a 564,15 K.	33
Tabla 2. Parámetros termodinámicos y de Arrhenius para la descomposición en fase gas de la 4-metil-oxetan-2-ona a 503,15 K.	34
Tabla 3. Contribución de la entropía de activación para la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona 564,15K.	36
Tabla 4. Contribución de la entropía de activación para la descomposición en fase gas de la 4-metil-oxetan-2-ona 503,15 K.	37
Tabla 5. Parámetros estructurales del reactante (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona obtenidos por cálculos B3PW91/6-31G (2d, 2p).	40
Tabla 6. Cargas NBO para el reactante (R), estado de transición (ET) y productos (P), para la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona, al nivel de teoría B3PW91/6-31G (2d, 2p).	41
Tabla 7. Índice del enlace de Wiberg para el reactante (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona al nivel de teoría B3PW91/6-31G(2d, 2p).	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formación de la β -lactona o β -propiolactona.....	7
Figura 2. Descarboxilación de β -lactonas substituidas.....	8
Figura 3. Estado de transición de la β -lactona substituida.....	8
Figura 4. 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.	10
Figura 5. Ruptura homolítica.....	12
Figura 6. Ruptura heterolítica.....	12
Figura 7. Descomposición de la oxetan-2-ona.....	13
Figura 8. Estructuras optimizadas para el reactante, R, estado de transición, ET, y producto, P, en la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona al nivel B3PW91/6-31G (2d, 2p).....	39
Figura 9. Estructuras optimizadas para el reactante, R, estado de transición, ET, y producto, P, en la descomposición en fase gas del 4-metil-oxetan-2-ona al nivel B3PW91/6-31G (2d, 2P).....	39
Figura 10. Esquemas para los ET de la descomposición en fase gas del (a) oxetan-2-ona y (b) 4-metil-oxetan-2-ona.....	39
Figura 11. Perfil IRC para la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona al nivel de teoría B3PW91/6-311G (2d, 2p).....	43
Figura 12. Perfil IRC para la descomposición en fase gas de la 4-metil-oxetan-2-ona al nivel de teoría B3PW91/6-31G (2d, 2p).....	44

RESUMEN

Los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación en las lactonas, han sido estudiados a través de una descomposición térmica en fase gas. Se utilizó un paquete computacional Gaussian 03W, empleando la Teoría del Funcional de la Densidad, con diversos funcionales como: B3LYP, B3PW91, MPW1PW91 y PBEPBE; y diferentes funciones bases gaussianas. Mediante este programa, se realizó la optimización de la geometría de los compuestos oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona, la determinación del estado de transición de ambos compuestos, el cálculo de frecuencias, la determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos, el estudio poblacional a través de un análisis del orbital natural de enlace y, finalmente, la determinación del avance de una reacción mediante un estudio de las coordenadas de reacción intrínsecas. Los resultados indican que, las reacciones de la oxetan-2-ona y del 4-metil-oxetan-2-ona ocurren a través de un mecanismo que involucra un proceso de descarboxilación, dando como únicos productos eteno, propeno y dióxido de carbono. En el nivel de teoría B3PW91 y MPW1PW91, se encontró mayor correlación entre los resultados experimentales y los teóricos en las diferentes funciones bases utilizadas. En muchos casos, los cálculos teóricos no pueden dar respuestas definitivas, pero son suficientemente razonables como para permitir una interacción fructífera entre teoría y experimento.

INTRODUCCIÓN

LA β -LACTONA

Una lactona es un éster cíclico que se obtiene mediante esterificación intramolecular a partir de moléculas que contienen un grupo ácido y un alcohol (Figura 1). En dicho proceso, se generan ciclos de cuatro o más miembros. Un anillo de cuatro miembros forma una β -lactona, una de cinco representa una γ -lactona y una de seis δ -lactona (1).



Figura 1. Formación de la β -lactona o β -propiolactona.

Estudios usando rayos X, espectroscopia de microonda y diferentes métodos teóricos han apoyado la idea de que el anillo de la β -lactona adopta una conformación planar. Esto en contraste al ciclobutano y sus derivados los cuales normalmente adoptan una conformación torcida, para evitar interacciones eclipsantes entre hidrógenos y carbonos adyacentes, pero, si la β -lactona adoptara una conformación torcida, se giraría el enlace del éster (2).

La descarboxilación, a través de estudios anteriores, se describe como un proceso no-sincrónico concertado, donde la ruptura del enlace oxígeno-alquilo es el paso determinante de la reacción. Los sustituyentes donadores de electrones sobre el carbono 4 (Figura 2) promueven la descarboxilación, mientras que los sustituyentes atractores de electrones disminuyen la rapidez de reacción. Esto es debido a la estabilización de la carga transitoria positiva en el átomo de carbono 4. Este mecanismo ha sido utilizado en múltiples síntesis como para formar esteroides, terpenos, isoflavones, ésteres enólicos y benzofurano. Recientemente, también, se ha empleado en la preparación de óxidos de arenos y otros dihidroaromáticos así como compuestos aromáticos. El anillo de la β -

lactona es muy inestable y, por ello, participa de manera muy activa en los procesos de descarboxilación, a pequeños cambios de temperatura. Se deduce que el proceso puede ocurrir a través de una eliminación cis para formar dióxido de carbono y un alqueno. Este enfoque ha sido utilizado en varias síntesis como una alternativa para la reacción de Wittig; lo cual representa uno de los pocos ejemplos de un proceso de ciclo reversión [2+2] que tiene lugar con retención de la configuración (Figura 2) (2,3).

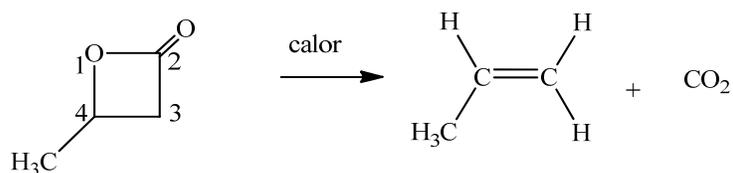


Figura 2. Descarboxilación de β -lactonas substituidas.

Una forma de estudiar los parámetros cinéticos y termodinámicos en las lactonas es a través de procesos de descomposición térmica, los cuales son de suma importancia, tanto a nivel educativo como a nivel industrial, ya que aportan datos relevantes de las reacciones en un rango de temperatura importante. Sintéticamente, estas reacciones son a menudo un método de elección para la introducción de las insaturaciones en condiciones suaves y sin reordenamiento, debido a su extrema sencillez. El estado de transición se puede observar en la figura 3. Éste ocurre a través de un rearrreglo intramolecular que involucra un anillo de cuatro miembros, sin la intervención de radicales libres. La descomposición térmica de ésteres es extremadamente simple en el procedimiento experimental y la ausencia de disolventes u otros reactantes hacen que las mezclas de reacción sea más fácil de trabajar, por eso se obtienen excelentes rendimientos (4).

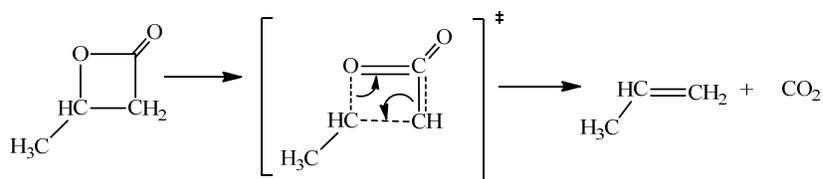


Figura 3. Estado de transición de la β -lactona substituida.

SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL

En una reacción química la superficie de energía potencial (SEP), se define como una función que representa la variación de energía, que se produce cuando tiene lugar una deformación de la geometría del sistema (representando en coordenada nucleares), para obtener información acerca de la misma, se deben caracterizar sobre dicha superficie las distintas especies que participan en la reacción. En tal caso, es interesante saber cuál es el valor del gradiente de la energía (variación de la energía potencial del sistema respecto a las coordenadas nucleares del sistema químico) y de la matriz hessiana (dada por la segunda derivada de la energía respecto a las coordenadas internas) que se definen en función de las coordenadas internas del sistema.

Una de las características de las estructuras estables sobre la SEP, tales como reactantes, productos e intermedios de reacción y del complejo activado (estructuras conocidas como puntos estacionarios), es que han de tener gradiente nulo. Para saber si una geometría molecular con gradiente nulo hallado sobre la SEP corresponde a un intermedio de reacción, reactante, producto o estado de transición, se deben obtener los valores propios resultantes de la diagonalización de la matriz hessiana. Las geometrías moleculares de reactantes, productos e intermedios de reacción se caracterizan por tener todos los valores propios de la hessiana positivos (5).

Un estado de transición presenta un único valor propio negativo, lo cual se puede visualizar como un punto sobre la SEP, donde, todas las direcciones dan lugar a un aumento de la energía excepto en una, correspondiente a la coordenada de reacción, lo cual, representa un máximo energético. Esta descripción geométrica del estado de transición sobre la SEP hace que, por analogía, también reciba el nombre de punto de silla (figura 4).

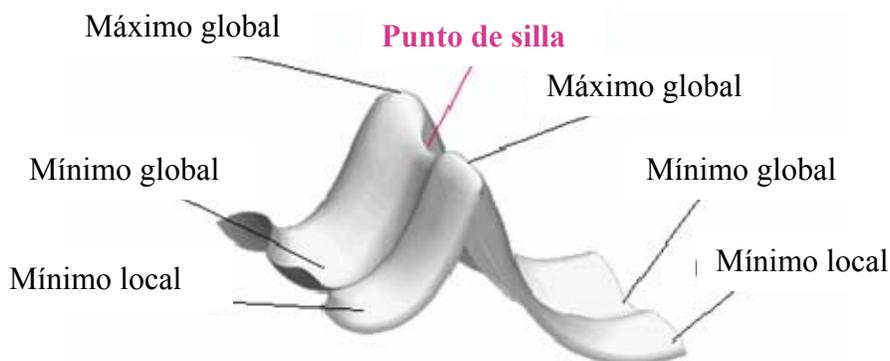


Figura 4. Superficie de energía potencial donde se identifican los mínimos globales correspondientes a reactantes, productos y punto de ensilladura de primer orden correspondiente al estado de transición.

Para simplificar el cálculo de la SEP y no se pierda información de la reacción química, se introduce el concepto de coordenada de reacción, tomada como un parámetro geométrico arbitrario asociado a la evolución del sistema de reactantes a productos. Este parámetro geométrico puede ser una única coordenada interna (distancia, ángulo o ángulo diedro) o una combinación de las mismas. De este modo, la SEP se convierte en la representación de la energía potencial del sistema, frente a la coordenada de reacción. La forma final de la SEP variará en función del parámetro o parámetros geométricos escogidos para representar la evolución del sistema, pero deben permanecer invariables la estructura y energía relativa de los puntos estacionarios del sistema (5).

MECANISMO DE REACCIÓN

El estudio de la termodinámica permite predecir si una reacción puede ser o no posible, ya que se refiere a las entalpías y entropías relativas de los reactantes y de los productos de un equilibrio químico; a partir de esas cantidades y de la temperatura absoluta se puede calcular la energía libre de la reacción, ΔG° . Un valor negativo de ΔG° indica que favorece el curso de la reacción en ese sentido. Sin embargo, esto no asegura necesariamente que la reacción pueda ocurrir. La termodinámica solo indica la posición del equilibrio entre los reactantes y los productos y no señala nada sobre el modo de ir desde los unos a los otros. La rapidez con que la reacción transcurre hacia el equilibrio

puede ser significativamente grande o prácticamente nula, y desde el punto de vista práctico, una reacción que tiene lugar a una rapidez cercana a cero, no marcha, a pesar de lo que la termodinámica prediga sobre el equilibrio. Si una reacción no tiene lugar en ciertas condiciones, es inútil probarlo en el laboratorio (simplemente no marcha). Sin embargo, si una reacción puede ocurrir, queda todavía la posibilidad de si tendrá o no una rapidez suficiente para ser de utilidad. Para entender la rapidez de una reacción, se tiene que conocer las etapas que suceden desde los materiales de partida hasta los productos finales y la clase de intermedios que se forman durante la reacción (6).

A la descripción de cómo sucede una reacción específica, se denomina mecanismo de reacción. Un mecanismo describe con detalle qué ocurre exactamente en cada paso de una transformación química (reacción), es decir, qué enlaces se rompen y forman, y en qué orden; así como la rapidez relativa de cada paso. Un mecanismo completo debe dar un avance de los reactantes empleados y de los productos formados, así mismo de sus cantidades y de las condiciones en que se lleva a cabo la reacción (temperatura, presión, catalizador, etc). Todas las reacciones químicas implican ruptura y formación de enlaces. Básicamente, existen dos formas en que se puede romper un enlace covalente: homolítica y heterolíticamente (7).

Ruptura homolítica (homólisis)

En una ruptura homolítica, cada uno de los fragmentos conserva un electrón del enlace figura 5. Este proceso de ruptura permite formar dos partículas muy activas y neutras (sin carga eléctrica) a las cuales se les denominan radicales libres. Un radical libre es un átomo o grupo atómico que contiene un número impar de electrones de valencia o un electrón sin aparear en uno de sus orbitales. Cabe precisar que las rupturas homolíticas, generalmente se efectúan en fase gas o en presencia de solventes no polares. Normalmente son catalizadas por la acción de la luz, el calor o por la adición de otros radicales libres (7).



Figura 5. Ruptura homolítica.

Ruptura heterolítica

En una ruptura heterolítica, uno de los dos fragmentos conserva los dos electrones del enlace, en tanto que el otro queda desprovisto de ellos, formándose así dos iones, uno con carga negativa y el otro con carga positiva, respectivamente, como se muestra en la figura 6 (7).



Figura 6. Ruptura heterolítica.

En una reacción química, los reactantes se van transformando en productos, con el transcurso del tiempo. Para ello se utiliza el término de rapidez de reacción cuyo significado es análogo al de otro tipo de rapidez. La rapidez de reacción representa la cantidad de uno de los reactantes que desaparece por unidad de tiempo o bien la cantidad de uno de los productos que se forman por unidad de tiempo.

La rapidez de las reacciones químicas varía bastante con el tiempo, por lo tanto, para que la rapidez de reacción no dependa del reactante o producto que se elija, se toma como la derivada de la concentración con respecto al tiempo, de cualquier reactante o producto, dividida por su respectivo coeficiente estequiométrico y convertida en un número positivo (8).

Una reacción se califica homogénea cuando todas las sustancias que componen el sistema de reacción se encuentran en una sola fase. Normalmente, la rapidez de una reacción homogénea depende de las condiciones de la fase donde se desarrolla: composición, temperatura y, especialmente para los gases, presión (8). En términos de la cinética química, una reacción unimolecular se define como una reacción elemental del tipo reactantes a productos. Como ejemplo de reacciones unimoleculares se tienen

las reacciones de disociación y de isomerización. La ley de rapidez de una reacción unimolecular es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad [1]$$

la cual, cuando es integrada, permite obtener la dependencia con el tiempo de la concentración de A, donde k es la constante de rapidez unimolecular y A_0 es la concentración de la especie A en el tiempo $t = 0$. La constante k depende de la energía interna de A_0 , en el caso de un sistema en equilibrio térmico, de la temperatura.

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad [2]$$

En los estudios de reacciones unimoleculares, se dice, que la rapidez de disociación depende de la energía interna de la molécula que sufre la disociación. Por este motivo, las teorías estadísticas para las reacciones unimoleculares comienzan con el cálculo de $k(E)$, la constante de rapidez como función de la energía interna E de la molécula (9).

La reacción de descomposición de la oxetan-2-ona (figura 7), obedece una cinética de primer orden y es un proceso unimolecular, cuando el rango de presiones es $\approx 799,74$ Pa, debido a que se encuentra en la caída de la región.

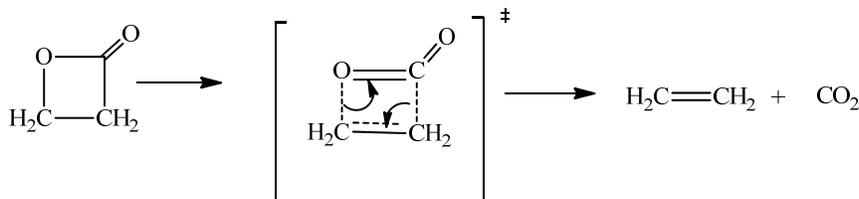


Figura 7. Descomposición de la oxetan-2-ona

El método preferido utiliza los argumentos de K^{-1} contra la $p^{-0.61}$ dado por la ecuación de Arrhenius:

$$\log \frac{k}{\text{min}} s^{-1} = 14,86 \pm 0,30 - 180,46 \pm 3,20 \frac{\text{kJmol}^{-1}}{RT} \ln 10, \quad [3]$$

En la descomposición de la 4-metiloxetan-2-ona (figura 3), toda la evidencia experimental indica que la reacción ocurre vía unimolecular, aunque, a una presión de 1332,89 Pa se encuentra en su límite superior (11). La ecuación de Arrhenius correspondiente a este límite de registro:

$$\log \frac{k}{\text{min}} s^{-1} = 14,39 \pm 0,10 - 163,40 \pm 1,0 \frac{\text{kJmol}^{-1}}{RT} \ln 10. \quad [4]$$

QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL

El conocimiento de las leyes que determinan el mundo microscópico depende, fundamentalmente, de una mecánica diferente a la mecánica newtoniana. Los fenómenos relacionados con el universo atómico están en función de las descripciones provenientes de la denominada mecánica cuántica. La diferencia fundamental entre esta última y la mecánica newtoniana consiste en el hecho de que la información para todo modelaje de un sistema microscópico está basada en el carácter estadístico (12). La química cuántica, mediante aplicaciones de la mecánica cuántica, estudia el movimiento de diversas micropartículas (atómicas y subatómicas), y estos movimientos pueden ser utilizados para calcular propiedades fisicoquímicas de átomos y/o moléculas. Para los químicos, es importante calcular la energía de un sistema (molécula y/o átomo) y para lograrlo utilizan la química cuántica mediante la ecuación de Schrödinger, cuya notación más sencilla es la siguiente:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad [5]$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano, definido como la suma de los operadores de energía cinética y de energía potencial, ψ es la función de onda del sistema y E es la

energía asociada al sistema que se relaciona con la energía asociada al operador hamiltoniano (12).

Operador hamiltoniano

El operador hamiltoniano molecular se expresa como la suma de un término del operador de energía potencial y un término del operador de energía cinética.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad [6]$$

La expresión completa para el hamiltoniano no relativista (que no cambia con el tiempo) es:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A \rightarrow B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad [7]$$

donde i, j son subíndices que representan a los electrones, A y B representan los núcleos, \hbar es la constante de Planck, m_i representa la masa del electrón i , M_A es la masa del núcleo A , ∇^2 se define como el operador laplaciano, Z_A es la carga del núcleo A , R_{AB} representa la distancia entre el núcleo A y B , r_{Ai} es la distancia entre el núcleo A y el electrón i y r_{ij} es la distancia entre el electrón i y el electrón j (12).

Aproximación Born-Oppenheimer

Para separar el operador hamiltoniano en dos partes, se parte del hecho de que los núcleos son aproximadamente 1836 veces más pesados que los electrones, por lo cual los primeros se encuentran en un estado estacionario respecto a los segundos y, por tanto, se cancela el término correspondiente a la energía cinética de los núcleos.

De esta forma, el hamiltoniano electrónico \hat{H}_e , es normalmente escrito, de forma más sencilla, como:

$$\hat{H}_e = -\sum_I \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_I^2 - \sum_I \sum_A \frac{Z_A}{r_{AI}} + \sum_{I < J} \frac{1}{r_{IJ}}, \quad [8]$$

donde, el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo término es la atracción núcleo-electrón y el último término es la repulsión electrón-electrón. La energía total \hat{H}_t , donde el segundo término es la repulsión núcleo-núcleo (12):

$$\hat{H}_t = \hat{H}_e + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad [9]$$

Función de onda

La función de onda ψ se determina resolviendo la ecuación de Schrödinger, pero una de las condiciones que debe cumplir es que ψ sea antisimétrica, por lo tanto, debe cambiar de signo cuando se intercambian dos partículas idénticas. Para una función simple, la antisimetría significa que la función debe cumplir:

$$f(i, j) = -f(j, i). \quad [10]$$

Para la función de onda, la antisimetría es un requerimiento físico, lo cual se deriva del hecho de que los electrones sean fermiones, es decir, tienen un espín de $\frac{1}{2}$. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, no puede haber dos electrones con los mismos números cuánticos.

La antisimetría de la función de onda nos lleva a la construcción de un determinante de Slater (Φ_{SD}) de espín-orbitales (corresponden a la configuración de un solo electrón, es decir, una posible ocupación de los orbitales).

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad [11]$$

La función de onda para un electrón que describe su distribución espacial y su espín es un espín-orbital de orden N, $\phi_n(N)$. En este determinante de Slater se tiene que las columnas son los orbitales; los renglones representan las coordenadas del electrón (posibles acomodos de electrón, en todas las combinaciones posibles en los orbitales), y la constante de normalización es $1/\sqrt{N!}$ (12).

Funciones bases

Para moléculas diatómicas, las funciones base se toman habitualmente como orbitales atómicos, algunos centrados sobre un átomo y los restantes centrados sobre los otros átomos; cada orbital molecular se puede representar como una combinación lineal de una o más función base. Cada orbital molecular ϕ_i se expresa como:

$$\phi_i = \sum_p C_{pi} X_p \quad [12]$$

donde las X_p son las funciones bases (13).

Un tipo de función base son los Orbitales Tipo Slater (Slater Type Orbital, STO), los cuales generan una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y presenta la forma:

$$\text{STO} = N e^{-\zeta r}, \quad [13]$$

en la cual, N es la constante de normalización, ζ , es el exponencial del orbital y r el radio atómico en angstrom. Conceptualmente las bases STO dan una solución exacta de los orbitales atómicos para átomos con un solo electrón, sin embargo, representan un costo de tiempo computacional elevado, para resolver este problema, se sugiere el uso de combinaciones de Orbitales Tipo Gaussianos (Gaussian Type Orbital, GTO) representados matemáticamente (14):

$$\text{GTO} = N e^{-\alpha r^2}. \quad [14]$$

Los conjuntos bases estándares para cálculos de estructura electrónica, son combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar cada orbital, de allí el nombre de el paquete computacional Gaussian. Un conjunto base es una descripción matemática de los orbitales en un sistema molecular, los conjuntos bases más grandes, constituyen una aproximación más exacta de los orbitales, por imponer pocas restricciones sobre la localización de los electrones en el espacio (15).

Conjunto de bases mínimo

Contiene el mínimo número de funciones bases necesarias para cada átomo, es decir, una función para cada orbital atómico, que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente. Por ejemplo: STO-3G. El empleo de bases mínimas da lugar a resultados poco satisfactorios. Para solucionar este problema, se emplean bases con un número mayor de funciones, que se pueden construir, aumentando el número de funciones que se utilizan para representar los orbitales de las capas ocupadas o haciendo uso de funciones con número cuántico “l” superior al de los orbitales de valencia del átomo (5).

Conjunto de bases de valencia dividida

La primera forma en que una base puede hacerse mayor, es incrementando el número de funciones de bases por átomo. Los conjuntos de base de valencia dividida, tales como 3-21G y 6-31G tienen dos o más tamaños de funciones bases por cada orbital de valencia. Por ejemplo, en la base 6-31G, cada orbital interno está descrito por una función gaussiana contraída que es combinación lineal de 6 gaussianas primitivas y cada orbital atómico de valencia está formado por dos gaussianas contraídas de 3 primitivas y 1 primitiva, respectivamente. En general, los conjuntos de base de valencia dividida, ofrecen una mejor descripción de las propiedades moleculares, que los conjuntos de funciones de base mínimo y siguen siendo suficientemente pequeñas como para ser ampliamente aplicables. A pesar de esto, no ofrecen una descripción exacta de las energías moleculares relativas y tampoco resultan adecuadas para su empleo en métodos multiconfiguracionales (5).

Conjunto de base polarizada

Los conjuntos de base dividida permiten cambiar el tamaño de los orbitales, pero no cambian su forma, por lo tanto, los conjuntos de base polarizada remueven esta limitación, al adicionar orbitales con momento angular más allá del que es requerido para la descripción del estado basal de cada átomo, y por ende, permiten sumar orbitales con momento angular más allá que el requerido por el estado fundamental para describir a cada átomo, por ejemplo, los conjuntos de bases polarizada agregan funciones *d* a los átomos de carbonos y funciones *f* a los metales de transición, y algunos de ellos agregan funciones *p* a los átomos de hidrógeno. El conjunto de base 6-31G* indica al conjunto de base 6-31G con funciones *d* agregadas a los átomos pesados y el conjunto de base 6-31G** agrega funciones *d* a los átomos pesados y funciones *p* a los átomos de hidrógeno (15 y 5).

Funciones difusas

Las funciones difusas, son funciones tipo s o p que permiten a los orbitales ocupar una gran región en el espacio. Los conjuntos de bases con funciones difusas son importantes para sistemas donde los electrones están relativamente lejos de los núcleos: moléculas con pares de electrones libres, aniones, dímeros con enlaces de hidrógeno, sistemas en estados excitados, sistemas con bajo potencial de ionización, sistemas con significativa carga negativa, entre otros. El conjunto de bases 6-31G+ (d) agrega funciones difusas a los átomos pesados, y la versión con doble más, 6-31G++ (d), agrega funciones difusas a los átomos de hidrógeno (15 y 5).

Teoría del funcional de la densidad

Una de las clases de métodos de cálculo de estructura electrónica, es la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés, density functional theory). Es similar a los métodos *ab initio* en muchas formas, pues requiere fuentes similares de cálculos de la teoría Hartree Fock y tiene un costo computacional cercano, pero en comparación al método anterior es menor (12).

El funcional es una función de otra función, tomando una función y proporciona un número. Por lo general se escriben con la función entre corchetes como $F[f]$ [15]. Por ejemplo se considera una función sometida a la integración:

$$F[f] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx, \quad [16]$$

El diferencial de la funcional se define como:

$$\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f] = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx. \quad [17]$$

Hohenberg y Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental.

La energía del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 y se escribe como $E_0 = E_0[\rho_0]$ [18], donde los corchetes denota la relación funcional. La DFT calcula E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 (12).

El objetivo de la DFT es designar funcionales que relacionan la densidad electrónica con la energía; todos los términos, excepto la repulsión núcleo-núcleo, son funciones de ρ . La energía funcional $E_{DFT}[\rho]$ puede ser dividida en tres partes: energía cinética $T_S[\rho]$, atracción entre núcleos y electrones $E_{ne}[\rho]$, y la repulsión electrón-electrón $E_{ee}[\rho]$, mientras que la repulsión núcleo-núcleo no se considera por ser una constante en la aproximación de Born-Oppenheimer. E_{xc} es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo (o uniforme) con densidad electrónica (12).

El fundamento para el uso de métodos DFT en química computacional fue la introducción de orbitales por Kohn y Sham, y la idea básica en ese formalismo es dividir el funcional de energía cinética en dos partes, uno de los cuales puede ser calculado exactamente, y un pequeño término de corrección. Así, la clave para la teoría de Kohn-Sham es el cálculo de la energía cinética bajo la consideración de electrones no interactuantes, y, en general, la expresión de energía DFT puede ser escrita como:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad [19]$$

A pesar que la teoría de la DFT ofrece la posibilidad de proveer resultados exactos. Sin embargo, el mayor obstáculo en este método es derivar las fórmulas para los términos de intercambio-correlación.

Asumiendo que tal funcional puede desarrollarse, el problema es similar al de encontrar la función de onda en teoría Hartree Fock. La diferencia entre los métodos DFT consiste en elegir la forma del funcional de energía de intercambio y correlación (12).

La DFT, además de constituir una potente herramienta computacional para el estudio de la estructura electrónica, también ha ayudado en gran medida a iluminar importantes conceptos químicos, tales como: el potencial químico, la electronegatividad, la dureza o blandura electrónica tanto global como local, esto se debe a que, en la DFT, el número de electrones del sistema N , tiene un lugar central, lo que facilita la visualización de la densidad electrónica, ya que, gran parte de la química está relacionada con la transferencia electrónica de un lugar a otro (5).

En la aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés, Local Density Approximation) se empleó originalmente dentro de la DFT, para indicar cualquier Teoría del Funcional de la Densidad, donde el valor de la energía de cambio y correlación (ϵ_{XC}) en una posición \mathbf{r} , puede ser obtenida exclusivamente a partir del valor “local” de la densidad electrónica ρ .

En principio, el único requerimiento sobre ρ es que ésta tenga un único valor en cada punto, aunque su valor varíe bruscamente (sobre los núcleos existen cúspides en el valor de densidad electrónica) (12).

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} \quad [20]$$

En un sistema molecular, la densidad electrónica no es espacialmente uniforme, lo que hace que la aproximación LDA tenga ciertas limitaciones en su aplicabilidad sobre estos

sistemas. Una forma obvia de mejorar el funcional de correlación es hacerlo dependiente, no sólo del valor local de la densidad electrónica, sino del cambio local que experimenta la densidad: el gradiente de la densidad electrónica. Esta aproximación tomó el nombre de DFT no local, debido a que el formalismo de expansión tipo Taylor implica el conocimiento de la densidad en más de una posición (5).

En la aproximación densidad de espín local, para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación densidad de espín local (LSDA por sus siglas en inglés Local Spin Density Approximation) da mejores resultados que la LDA. Mientras que en la LDA, los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial, la LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales (12).

A pesar de que ρ en una molécula, no es una función de la posición que varíe suavemente, el LDSA trabaja sorprendentemente bien para calcular geometría de equilibrio molecular, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, incluso de compuestos de los metales de transición, donde los cálculos Hartree Fock dan, a menudo, pobres resultados. Sin embargo, la energía de atomización molecular LDSA calculadas son muy imprecisas. Las energías de disociación precisas, requieren funcionales que vayan más allá del LDSA (12).

Matemáticamente hablando, a pesar de que la primera derivada de una función en un punto es una propiedad local, el nombre más común en la nomenclatura moderna de los funcionales que dependen de la densidad y del gradiente de la densidad es “gradiente corregido” o “aproximación de gradiente generalizado” (GGA por sus siglas en inglés, Generalized Gradient Approximation). El funcional de cambio GGA más popular hasta la fecha ha sido el desarrollado por Becke en 1988. Usualmente abreviado como “B”, este funcional ha corregido el comportamiento asintótico de la densidad de energía a gran distancia e incorpora un único parámetro empírico, cuyo valor fue optimizado para

corresponder exactamente la energía de cambio de seis átomos de gas noble (desde el helio hasta el radón) (5).

Un funcional de correlación muy popular, LYP (Lee, Yang y Parr, 1988), no corrige la expresión de la aproximación LDA, sino que tiene en cuenta la energía de correlación total, empleando cuatro parámetros empíricos, para corresponder al átomo de helio. Éste es el único funcional de correlación (comparándolo con PW91, P86, B85, B95) que proporciona una cancelación exacta del error de auto-interacción en sistemas monoelectrónicos. Además, este funcional parece mostrarse más robusto en sistemas que tienden a presentar sobre-deslocalización electrónica, debido a que maneja de forma más eficiente el error de auto-interacción en sistemas multielectrónicos. Típicamente, en la literatura, la especificación completa de un funcional de cambio y correlación se hace relacionando los dos acrónimos en dicho orden. En este sentido, por ejemplo, un cálculo BLYP combina el funcional de cambio GGA de Becke con el funcional de correlación GGA de Lee, Yang y Parr.

En cualquier caso, antes de elegir el funcional DFT adecuado para un sistema, se debe seguir la misma indicación que en otros métodos computacionales. Los métodos DFT híbridos provienen de la conexión adiabática (ACM por sus siglas en inglés, Adiabatic Connection Model). En ella, se trata de controlar la cantidad de interacciones electrón-electrón en el sistema molecular a través de un coeficiente z . Es decir, este coeficiente realiza una mezcla entre el sistema no interaccionante hipotético y el sistema real con todas las interacciones. La optimización de los métodos ACM, dio lugar a la inclusión de parámetros empíricos adicionales (5).

Paquete Computacional Gaussian 03W

Es un programa de software de química computacional que nace de los orbitales gaussianos, para acelerar los cálculos en comparación con aquellos que utilizan orbitales de tipo Slater, lo cual representó una opción para mejorar el rendimiento de las

capacidades de computación limitado de hardware en ese momento para los cálculos de Hartree Fock.

Gaussian es un paquete de programas versátiles, ampliamente usado, que incluye todos los métodos *ab-initio* comunes, tales como Hartree Fock, teoría del funcional de la densidad, Möller-Plesset, métodos semiempíricos y métodos de la mecánica molecular. Este programa puede ser usado para optimizar la geometría, calcular frecuencias vibracionales, propiedades termodinámicas y, para buscar estados de transición. El paquete también incluye un software para un análisis poblacional a través de un análisis orbital natural de enlace (NBO por sus siglas en inglés, Natural Bond Orbital), finalmente, se puede determinar el avance de una reacción mediante un estudio de las coordenadas de reacción intrínsecas (IRC por sus siglas en inglés, Intrinsic Reaction Coordinate).

Gaussian, está diseñado para estudiar sistemas en fase gas y en solución en el estado fundamental y estados excitados; lo cual permite explorar áreas de interés químico como efectos del sustituyente, mecanismos de reacción, superficies de energía potencial, energías de excitación, etc (13).

El mecanismo de reacción en la descarboxilación puede proceder a través de una eliminación intramolecular unimolecular, y no vía radicales libres. Para demostrar este comportamiento experimental fue necesario realizar un análisis teórico cinético molecular, el cual permitió determinar diferentes parámetros termodinámicos y de Arrhenius, donde se observó que la energía de activación disminuía considerablemente en la 4-metil-oxetan-2-ona en comparación a la 2-oxetan-2-ona, determinándose así, el verdadero efecto que tiene el grupo metilo en la descarboxilación en fase gas, y comparando con los resultados experimentales, se observó que, éstos estaban dentro de un rango de diferencias aceptable, validando así el planteamiento experimental.

METODOLOGÍA

Optimización de la geometría

La forma en que varía la energía con pequeños cambios en la estructura molecular está dada por la superficie de energía potencial, por tanto, la superficie de energía potencial es la relación matemática entre la estructura molecular y la energía resultante.

La optimización de la geometría intenta localizar un mínimo de energía en la superficie de energía potencial y, así, conseguir la estructura de equilibrio de un sistema molecular. Entonces, lo que se busca es que el gradiente de energía sea igual a cero, pero esto no sólo ocurre para los mínimos, también, para los puntos de ensilladura. Los algoritmos de optimización calculan el gradiente de energía (hacia donde decrece más rápidamente la energía), hasta conseguir un punto estable.

Para la optimización, se realizó un cálculo de la primera y segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas nucleares utilizando el programa Gaussian, con el objetivo de alcanzar la geometría de energía mínima para el modelo molecular propuesto, variando las coordenadas nucleares y empleando métodos de optimización hasta alcanzar la geometría de energía mínima deseada.

Se ejecutó una minimización de los reactantes y productos para los compuestos oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona utilizando diferentes métodos DFT y conjuntos bases 6-31G y 6-311G, funciones de polarización (d y p) y difusas (++) (17).

Determinación del estado de transición

Esta determinación se fundamenta en dos métodos, los cuales se denominan QST2, donde se especificaran dos estructuras minimizadas, reactante y producto, y QST3, donde se especificaran tres estructuras minimizadas en este caso, reactante, producto y

una posible entrada del estado de transición. Este último se puede generar como un camino entre el reactante y el producto, en términos de coordenadas internas redundantes.

Se determinó el estado de transición minimizado para los compuestos oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona, utilizando diferentes métodos DFT y los conjuntos bases 6-31G y 6-311G, funciones de polarización (d y p) y difusas (++) (15).

Calculo de las frecuencias

Los cálculos de energía y optimización de geometría ignoran el modo vibracional en el sistema molecular. En realidad, los núcleos se mueven constantemente en equilibrio, y estas vibraciones son regulares y predecibles, por tanto, las moléculas pueden ser identificadas por su espectro característico.

Los cálculos de frecuencia dependen de la segunda derivada de la energía, permiten calcular constantes de fuerza para una optimización de geometría, identificar la naturaleza del punto estacionario correspondiente sobre la superficie de energía potencial, y calcular cantidades termodinámicas como entalpía (ΔH^\ddagger) y entropía (ΔS^\ddagger).

El paquete computacional Gaussian puede calcular analíticamente la segunda derivada con respecto a las posiciones nucleares y, por tanto, predecir las frecuencias moleculares para Hartree Fock, teoría del funcional de la densidad y teoría de perturbaciones de segundo orden. También, puede calcular la segunda derivada de la energía con respecto al campo eléctrico, lo que permite explorar propiedades como polarización e hiperpolarización (18).

Cuando se realizó el cálculo de las frecuenciales, la estructura en estudio estaba minimizada en la misma combinación método/base del nivel de teoría en que se realizó la frecuencial. Se especificaron parámetros termodinámicos experimentales como la

presión y la temperatura, y se utilizó un factor de escala con el fin de producir mejores resultados de acuerdo con los experimentales.

Para los reactantes y estado de transición, se usó las siguientes condiciones experimentales: temperatura igual a 564,15 K, una presión 666,61 Pa y temperatura igual a 503,15 K, una presión 2665,78 Pa para la oxetan-2-ona y 4-metiloxetan-2-ona respectivamente, y utilizando los factores de escalas suministrados por una fuente de datos web: Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base (CCCBDB) (19).

Parámetros cinéticos y termodinámicos

La teoría del estado de transición (llamada algunas veces teoría de la rapidez absoluta) consiste en incorporar los principios más salientes de la termodinámica al problema de los mecanismos de reacción, utilizando la idea de la existencia de una configuración de elevada energía (una barrera energética) a través de la cual han de pasar las sustancias de partida para llegar a los productos, durante el transcurso de la reacción.

La teoría del estado de transición dice que la rapidez de una reacción viene determinada por el paso o tránsito del sistema a través de esta configuración de elevada energía, que se denomina estado de transición y que se simboliza por una doble cruz (\ddagger).

Esta rapidez de tránsito es proporcional a la concentración de la especie en el estado de transición y viene determinada por una constante de equilibrio. Según la teoría del estado de transición, la constante de rapidez (k) de una reacción viene dada por la ecuación:

[21]

que se llama normalmente ecuación de Eyring. Los símbolos tienen los significados siguientes: k_B , es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck, T es la temperatura absoluta, R es la constante de los gases y ΔG^\ddagger , es la energía de activación libre de Gibbs.

Cuando se determinó los parámetros cinéticos y termodinámicos, se utilizó los resultados obtenidos de las frecuencias con el fin de determinar la energía libre de Gibbs (ΔG^\ddagger), entalpia (ΔH^\ddagger) y entropía (ΔS^\ddagger) de activación, utilizando las siguientes ecuaciones clásicas de la termodinámica:

$$\Delta G^\ddagger = G_{ET} - G_{Rt} \quad [22]$$

$$\Delta H^\ddagger = H_{ET} - H_{Rt} \quad [23]$$

$$\Delta S^\ddagger = S_{ET} - S_{Rt} \quad [24]$$

donde los subíndices ET y R corresponden a los estados de transición y a los reactantes respectivamente.

La energía de activación (E_a) se calculó en función de la ΔH^\ddagger ,

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT, \quad [25]$$

donde n es la molecularidad de la reacción, la cual se define como el número de moléculas de reactante que intervienen en una reacción simple consistente en un paso sencillo elemental.

El factor de frecuencia (A) de choques asociado a número de choques por segundo y a la orientación de las moléculas, se determinó a través de la siguiente ecuación (6):

[26]

Análisis del orbital natural de enlace (NBO)

Para el análisis de orbitales de enlace del reactante, estado de transición y los productos, se utilizó los orbitales naturales de enlace (NBO) el cual proporcionó las cargas totales de los orbitales atómicos y también suministro los índices de enlace de Wiberg usado para seguir el progreso de las reacciones.

Con estos NBO se calculó el grado de sincronidad (S) de la reacción, definido como:

$$S = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\delta B_i - \delta B_{av}|}{\delta B_{av}}}{2n - 2}, \quad [27]$$

donde n es el número de enlaces directamente involucrados en la reacción, y la variación relativa del orden de enlace en el ET para cada enlace (i) involucrado en la reacción química:

$$\delta B_i = \frac{B_i^{ET} - B_i^R}{B_i^P - B_i^R}, \quad [28]$$

donde B_i son los orbitales de enlace de Wiberg del reactante (**R**), productos (**P**) y estado de transición (**ET**), y el porcentaje de evolución se define como, $\%E_v = \delta B_i 100$ [29].

Y el valor promedio se calculó mediante,

$$\delta B_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta B_i. \quad [30]$$

De acuerdo con esta definición, la sincronicidad absoluta (S) de una reacción concertada puede variar entre uno (cuando todos los n enlaces han sido rotos o formados en la misma extensión en el ET) y cero (cuando uno de los n enlaces ha sido completamente roto o formado en el ET mientras que los otros $n - 1$ enlaces permanecen inalterados) (20).

Se realizó un cálculo NBO para las estructuras optimizadas para el reactante, estado de transición y productos para las reacciones de descomposición térmica en fase gas de la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona en el mejor nivel de teoría.

Coordenadas de reacción intrínsecas (IRC)

La coordenada de reacción intrínseca se define como el camino que podría tomar una partícula clásica deslizándose desde el estado de transición a cada uno de los mínimos por la pendiente con rapidez infinitesimal. El giro hacia afuera del IRC corresponde al camino de mínima energía (el camino de etapas descendentes desde el estado de transición) sobre una superficie cuyas coordenadas son las coordenadas cartesianas ponderadas con la masa de los núcleos. La IRC, también, se llama camino de reacción. Sin embargo, el camino de reacción no es igual si se toma para moléculas reactantes que se mueven de acuerdo con la mecánica clásica, ya que las moléculas tienen energía cinética traslacional, rotacional y vibracional.

Este cálculo se empleó para las estructuras optimizadas del estado de transición para las reacciones de descomposición térmica en fase gas de la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona para el mejor nivel de teoría (13).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de la superficie de energía potencial (SEP), permitió caracterizar mediante el cálculo del gradiente de la energía potencial (optimización) y de la matriz hessiana (frecuencias vibracionales), todos los puntos estacionarios que fueron determinados para las descomposiciones térmicas en fase gas de los compuestos oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona. Para el caso del cálculo frecuencial, los reactantes y productos mostraron todos los valores propios de la matriz hessiana positivos, mientras que en los estados de transición, una de la segunda derivada de la energía fue negativa, lo cual se traduce en una frecuencia de vibración imaginaria en la coordenada de reacción. Esto se debe a que en la SEP, el estado de transición se encuentra en un punto en donde el movimiento a cualquier dirección ocasiona un incremento de la energía, menos en la dirección que une a reactantes y productos.

Para la determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación, en la descomposición en fase gas de los compuestos antes mencionados, se utilizó la Teoría del Funcional de la Densidad, para así compararlos con los determinados experimentalmente, encontrándose un comportamiento general tanto en los funcionales como en las funciones bases utilizadas. Arrojando mejores resultados los siguientes funcionales B3LYP, B3PW91 y MPW1PW91; sin embargo, el funcional PBEPBE, no describió de forma adecuada los estados de transición de las reacciones en estudio. Una vez localizados los puntos críticos (mínimos y estados de transición) en la SEP, se continuó con el análisis frecuencial. Los parámetros cinéticos y termodinámicos fueron determinados utilizando diversos niveles de teoría, tales como se muestran en las tablas 1 y 2. El funcional B3LYP, para el oxetan-2-ona presentó, en la mayoría de las funciones bases, diferencias menores al 5%, sin embargo, para el 4-metil-oxetan-2-ona, algunas de las funciones bases presentaron diferencias menores al 10% con respecto a la energía de activación experimental (E_a), aunque en comparación al anterior este no se

puede descartar ya que son diferencias que se encuentran en el rango de aceptabilidad del mejor nivel de teoría que describe las reacciones en estudio.

Tabla 1. Parámetros termodinámicos y de Arrhenius para la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona a 564,15 K.

Método/base	10^3k (s^{-1})	E_a (kJ/mol)	$\log A$ (s^{-1})	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol K)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Experimental	14,35	169,39	13,66	164,69	2,94	163,03
6-31G	1474,46	152,43	14,28	147,74	14,91	139,34
6-31G(d)	53,69	167,92	14,28	163,23	14,83	154,87
B 6-31G(d,p)	66,12	166,91	14,28	162,22	14,76	153,90
3 6-31G(2d,p)	126,86	163,49	14,24	158,80	14,02	150,84
L 6-31G(2d,2p)	142,28	162,97	14,25	158,28	14,20	150,30
Y 6-311G	2185,45	150,61	14,29	145,92	14,96	137,49
P 6-311G(d)	499,13	156,88	14,22	152,19	13,79	144,42
6-311G(d,p)	576,68	156,20	14,22	151,51	13,79	143,74
6-31G++(d,p)	238,00	161,08	14,29	156,39	15,08	147,89
6-31G	226,05	161,48	14,31	156,79	15,37	148,13
6-31G(d)	6,71	177,82	14,29	173,13	15,08	164,62
B 6-31G(d,p)	8,05	176,96	14,29	172,27	15,07	163,77
3 6-31G(2d,p)	15,73	173,41	14,35	168,72	14,25	160,63
P 6-31G(2d,2p)	17,59	172,89	14,25	168,20	14,36	160,11
W 6-311G	200,19	162,21	14,32	157,52	15,65	148,70
9 6-311G(d)	46,81	168,18	14,24	163,49	14,15	155,52
1 6-311G(d,p)	52,44	167,68	14,25	162,99	14,21	154,98
6-31G++(d,p)	21,39	172,58	14,31	167,89	15,43	159,19
6-31G	47,66	168,85	14,31	164,16	15,48	155,43
M 6-31G(d)	3,62	180,75	14,30	176,06	15,15	167,53
P 6-31G(d,p)	4,37	179,87	14,30	175,18	15,15	166,64
W 6-31G(2d,p)	1,25	185,28	14,26	180,59	14,37	172,49
1 6-31G(2d,2p)	1,40	184,81	14,26	180,12	14,43	171,98
P 6-311G	36,77	170,31	14,34	165,62	14,34	156,65
W 6-311G(d)	16,84	173,08	14,25	168,39	14,34	160,31
9 6-311G(d,p)	3,82	180,02	14,25	175,33	14,31	167,27
1 6-31G++(d,p)	4,62	179,80	14,31	175,11	15,48	166,38
6-31G	34521,10	137,83	14,30	133,14	15,24	124,54
6-31G(d)	1319,76	153,05	14,29	148,36	15,09	139,86
P 6-31G(d,p)	1580,44	152,21	14,29	147,52	15,10	139,01
B 6-31G(2d,p)	2307,40	150,08	14,26	145,39	14,47	137,23
E 631G(2d,2p)	2576,41	149,58	14,26	144,89	14,49	136,72
P 6-311G	42679,98	136,83	14,30	132,14	15,23	123,55

B	6-311G(d)	8862,67	143,51	14,24	138,82	14,01	130,92
E	6-311G(d,p)	10233,98	142,90	14,24	138,21	14,12	130,25
	6-31G++(d,p)	4299,95	147,70	14,31	143,01	15,43	134,32

Tabla 2. Parámetros termodinámicos y de Arrhenius para la descomposición en fase gas de la 4-metil-oxetan-2-ona a 503,15 K.

Método/base	10³k (s⁻¹)	E_a (kJ/mol)	log A (s⁻¹)	ΔH[‡] (kJ/mol)	ΔS[‡] (J/mol K)	ΔG[‡] (kJ/mol)
Experimental	0,95	162,50	14,22	158,32	14,72	150,91
	6-31G	1622,15	135,96	14,33	131,78	123,40
	6-31G(d)	27,99	152,63	14,29	148,45	140,38
B	6-31G(d,p)	34,44	151,82	14,30	147,64	139,51
3	6-31G(2d,p)	75,13	148,11	14,25	143,93	136,25
L	6-31G(2d,2p)	85,23	147,64	14,25	143,45	135,72
Y	6-311G	2884,32	133,31	14,38	129,13	120,99
P	6-311G(d)	320,44	141,74	14,22	137,56	130,18
	6-311G(d,p)	382,49	141,05	14,23	136,86	129,44
	6-31G++(d,p)	217,01	144,59	14,35	140,41	131,81
	6-31G	233,25	144,43	14,36	140,24	131,51
	6-31G(d)	2,99	162,24	14,32	158,06	149,74
B	6-31G(d,p)	3,69	161,44	14,33	157,26	148,85
3	6-31G(2d,p)	7,71	157,83	14,27	153,64	145,77
P	6-31G(2d,2p)	8,75	157,38	14,28	153,20	145,24
W	6-311G	267,12	143,74	14,35	139,56	130,94
9	6-311G(d)	26,76	152,39	14,25	148,20	140,57
1	6-311G(d,p)	31,32	151,78	14,25	147,60	139,91
	6-31G++(d,p)	15,90	155,79	14,38	151,61	142,74
	6-31G	163,31	146,00	14,31	141,81	132,99
M	6-31G(d)	1,00	169,53	14,32	165,35	157,00
P	6-31G(d,p)	0,18	174,10	14,32	169,92	161,56
W	6-31G(2d,p)	1,42	164,90	14,27	160,72	152,84
1	6-31G(2d,2p)	1,60	164,48	14,28	160,29	152,35
P	6-311G	12,37	156,76	14,36	152,55	143,79
W	6-311G(d)	1,22	165,28	14,25	161,09	153,48
9	6-311G(d,p)	5,16	159,36	14,26	155,18	147,45
1	6-31G++(d,p)	2,90	162,91	14,38	158,72	149,86
	6-31G	45159,32	122,40	14,36	118,21	109,48
P	6-31G(d)	911,73	138,39	14,33	134,21	125,81
B	6-31G(d,p)	1119,43	137,61	14,34	133,43	124,95
E	6-31G(2d,p)	1811,61	135,09	14,28	130,91	122,93
P	631G(2d,2p)	2059,06	134,63	14,29	130,45	122,40
B	6-311G	67610,51	120,42	14,33	116,24	107,79
E	6-311G(d)	7814,40	128,65	14,25	124,46	116,82

6-311G(d,p)	9211,08	128,03	14,26	123,84	15,34	116,13
6-31G++(d,p)	5102,89	131,78	14,39	127,59	17,88	118,60

En la oxetan-2-ona, el funcional B3PW91 en todas las funciones bases presentó diferencias por debajo del 5%, por otro lado en el 4-metil-oxetan-2-ona, diferencias por debajo del 5% al 10% con respecto a la energía de activación y resaltando como mejor método/base el B3PW91/6-31G(d) con una diferencia porcentual de aproximadamente 0,16% para el 4-metil-oxetan-2-ona. Haciendo una comparación se puede observar, que a medida que la energía de activación va aumentando la rapidez de reacción es cada vez más lenta y viceversa. La entropía de activación es mayor que la experimental, pero ambas son positivas, lo que indica que al evolucionar la reacción se ganan grados de libertad en el estado de transición, el logaritmo del factor de frecuencia se encuentra un poco por encima del valor experimental y sale del rango establecido para los estados de transición con la geometría planteada; no obstante, este parámetro se encuentra afectado por la entropía de activación del sistema, pero como el logaritmo de A es mayor a 13, es aceptable. El funcional MPW1PW91 en la mayoría de las funciones bases para la oxetan-2-ona presentó diferencias menores al 5% y 10% con respecto a la energía de activación; sin embargo, para el 4-metil-oxetan-2-ona, la mayoría de las funciones bases presentaron diferencias menores al 5%; resaltando como mejor método/base el MPW1PW91/6-31G con una diferencia porcentual de aproximadamente 0,32% para la oxetan-2-ona, por otro lado, cuando se utilizó el funcional PBEPBE, se observó que el valor teórico de la E_a se alejaba considerablemente del obtenido experimentalmente, lo que se deduce que para ambos compuestos este método no es apropiado para trabajar este tipo de reacciones. Cuando se adicionaban funciones polarizadas se observó que al considerar todos los átomos, con excepción al Hidrógeno, la E_a aumentaba un poco y al incluirlo la energía disminuía, lo que indica que cuando no se considera los átomos de hidrógeno aumenta la repulsión de cargas formadas en el estado de transición incrementando la energía, lo cual se compensa al adicionar funciones p al átomo de hidrógeno, observándose en la disminución de la E_a , a pesar de que las funciones difusas permiten describir correctamente los estados de transición, especialmente

aquellos con alta polarización, ya que, describen adecuadamente los orbitales más externos, representando las cargas formadas.

Tabla 3. Contribución de la entropía de activación para la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona 564,15K.

	Método	ΔS^{\ddagger} Rotacional (J/mol K)	ΔS^{\ddagger} Vibracional (J/mol K)	ΔS^{\ddagger} Traslacional (J/mol K)	ΔS^{\ddagger} Total (J/mol K)
	6-31G	1,56	13,35	0,00	14,91
	6-31G(d)	1,56	13,27	0,00	14,83
B	6-31G(d,p)	1,56	13,20	0,00	14,75
3	6-31G(2d,p)	1,54	12,58	0,00	14,12
L	6-31G(2d,2p)	1,53	12,61	0,00	14,14
Y	6-311G	1,56	13,41	0,00	14,96
P	6-311G(d)	1,52	12,26	0,00	13,78
	6-311G(d,p)	1,52	12,27	0,00	13,79
	6-31G++(d,p)	1,57	13,51	0,00	15,08
	6-31G	1,58	13,79	0,00	15,37
	6-31G(d)	1,57	13,51	0,00	15,09
B	6-31G(d,p)	1,57	13,49	0,00	15,07
3	6-31G(2d,p)	1,54	12,82	0,00	14,36
P	6-31G(2d,2p)	1,53	12,82	0,00	14,36
W	6-311G	1,58	14,07	0,00	15,65
9	6-311G(d)	1,53	12,62	0,00	14,15
1	6-311G(d,p)	1,53	12,68	0,00	14,21
	6-31G++(d,p)	1,58	13,85	0,00	15,43
	6-31G	1,58	13,90	0,00	15,48
M	6-31G(d)	1,57	13,58	0,00	15,14
P	6-31G(d,p)	1,57	13,58	0,00	15,15
W	6-31G(2d,p)	1,53	12,84	0,00	14,38
1	6-31G(2d,2p)	1,53	12,90	0,00	14,44
P	6-311G	1,59	14,33	0,00	15,92
W	6-311G(d)	1,12	13,22	0,00	14,34
9	6-311G(d,p)	1,53	12,77	0,00	14,31
1	6-31G++(d,p)	1,58	13,90	0,00	15,48
	6-31G	1,57	13,68	0,00	15,24
P	6-31G(d)	1,58	13,51	0,00	15,09
B	6-31G(d,p)	1,58	13,51	0,00	15,09
E	6-31G(2d,p)	1,55	12,92	0,00	14,47
P	631G(2d,2p)	1,54	12,95	0,00	14,49

B	6-311G	1,57	13,66	0,00	15,23
E	6-311G(d)	1,54	12,48	0,00	14,01
	6-311G(d,p)	1,54	12,58	0,00	14,12
	6-31G++(d,p)	1,59	13,84	0,00	15,43

Tabla 4. Contribución de la entropía de activación para la descomposición en fase gas de la 4-metil-oxetan-2-ona 503,15 K.

	Método	$\Delta S^{\ddagger}_{\text{Rotacional}}$ (J/mol K)	$\Delta S^{\ddagger}_{\text{Vibracional}}$ (J/mol K)	$\Delta S^{\ddagger}_{\text{Traslacional}}$ (J/mol K)	$\Delta S^{\ddagger}_{\text{Total}}$ (J/mol K)
	6-31G	1,25	15,42	0,00	16,67
	6-31G(d)	1,22	14,84	0,00	16,06
B	6-31G(d,p)	1,23	14,93	0,00	16,17
3	6-31G(2d,p)	1,20	14,08	0,00	15,28
L	6-31G(2d,2p)	1,20	14,18	0,00	15,37
Y	6-311G	1,26	14,94	0,00	16,19
P	6-311G(d)	1,18	13,46	0,00	14,64
	6-311G(d,p)	1,19	13,56	0,00	14,75
	6-31G++(d,p)	1,29	15,74	0,00	17,02
	6-31G	1,28	16,09	0,00	17,37
	6-31G(d)	1,23	15,32	0,00	16,55
B	6-31G(d,p)	1,24	15,49	0,00	16,73
3	6-31G(2d,p)	1,20	14,45	0,00	15,65
P	6-31G(2d,2p)	1,20	14,62	0,00	15,82
W	6-311G	1,28	15,86	0,00	17,14
9	6-311G(d)	1,21	14,00	0,00	15,20
1	6-311G(d,p)	1,20	14,09	0,00	15,29
	6-31G++(d,p)	1,29	16,34	0,00	17,63
	6-31G	1,27	16,26	0,00	17,53
M	6-31G(d)	1,22	15,38	0,00	16,60
P	6-31G(d,p)	1,23	15,39	0,00	16,62
W	6-31G(2d,p)	1,19	14,48	0,00	15,67
1	6-31G(2d,2p)	1,19	14,61	0,00	15,80
P	6-311G	1,28	16,14	0,00	17,41
W	6-311G(d)	1,19	13,95	0,00	15,14
9	6-311G(d,p)	1,20	14,16	0,00	15,36
1	6-31G++(d,p)	1,28	16,35	0,00	17,63
	6-31G	1,28	16,09	0,00	17,37
P	6-31G(d)	1,26	15,46	0,00	16,71
B	6-31G(d,p)	1,26	15,61	0,00	16,87
E	6-31G(2d,p)	1,22	14,63	0,00	15,85
P	6-31G(2d,2p)	1,22	14,78	0,00	16,01

B	6-311G	1,28	15,52	0,00	16,80
E	6-311G(d)	1,21	13,98	0,00	15,20
	6-311G(d,p)	1,22	14,12	0,00	15,34
	6-31G++(d,p)	1,32	16,56	0,00	17,88

Con el estudio de las diferentes contribuciones de la entropía rotacional, vibracional y traslacional, se puede observar en las tablas 3 y 4, que esta última depende de la masa reducida de la molécula y como es la misma tanto para el reactante como para el estado de transición, por lo tanto es cero.

Como la entropía vibracional se ve afectada por la ruptura y formación de los enlaces, lo cual son las variaciones más grandes de reactante al estado de transición, por ende tiene el mayor aporte. En el caso de la entropía rotacional, depende principalmente de los momentos de inercia de la molécula y de su geometría, por ende incrementa en el estado de transición, debido a que contemplan las rotaciones de la molécula para que ocurra la reacción.

Los compuestos oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona a 564,15K y a 503,15K respectivamente se descomponen en su correspondiente olefina y en dióxido de carbono.

En las figuras 8 y 9, se puede apreciar que los mecanismos proceden a través de un mecanismo con estado de transición cíclico de 4 miembros. El vector de transición (VT) muestra el movimiento del enlace O4 y C1 para la formación de la correspondiente olefina, de acuerdo a la figura 10a y 10b.

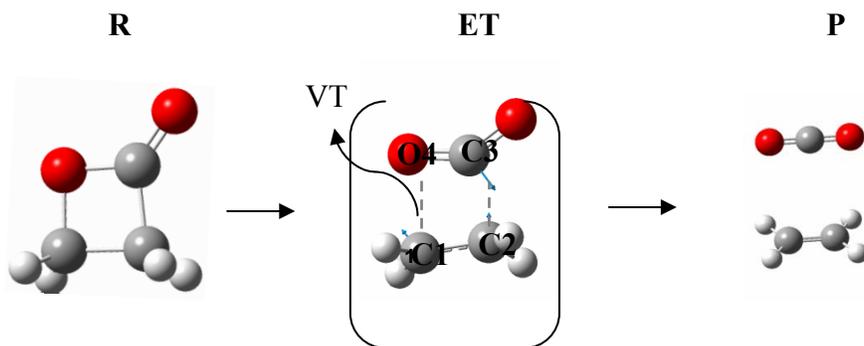


Figura 8. Estructuras optimizadas para el reactante, R, estado de transición, ET, y producto, P, en la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona al nivel B3PW91/6-31G (2d, 2p).

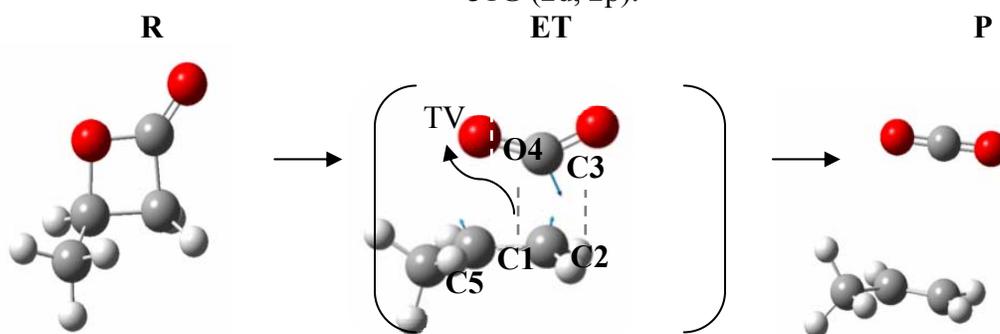


Figura 9. Estructuras optimizadas para el reactante, R, estado de transición, ET, y producto, P, en la descomposición en fase gas del 4-metil-oxetan-2-ona al nivel B3PW91/6-31G (2d, 2P).

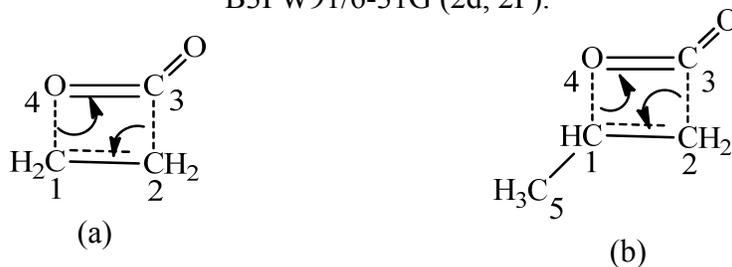


Figura 10. Esquemas para los ET de la descomposición en fase gas del (a) oxetan-2-ona y (b) 4-metil-oxetan-2-ona.

Los cambios en la longitud de los enlaces involucrados directamente en la descarboxilación de la oxetan-2-ona y del 4-metil-oxetan-2-ona en su transición de reactante a productos, se muestran en la tabla 5. Estos fueron obtenidos utilizando

diferentes funcionales y funciones bases, escogiéndose aquel que arrojó mejores resultados con respecto a los valores experimentales de Energía de Activación (E_a) en ambos compuestos. Dicha tabla también muestran los valores de los ángulos diedrales correspondientes al estado de transición, así como también la frecuencia imaginaria que lo caracteriza sobre la SEP, obtenida mediante el cálculo de la matriz Hessiana. Además se puede apreciar la evolución de los enlaces del reactante, estado de transición y producto. Por ejemplo, se puede observar la elongación de los enlaces C1-O4 y C2-C3 del R al ET, indicando la ruptura de los enlaces; como se puede observar el enlace C1-O4 tiene mayor longitud en el estado de transición en ambos compuestos indicando el paso determinante de la reacción y en el caso de la 4-metil-oxetan-2-ona indica mayor rapidez de reacción; no obstante, en los enlaces C3-O4 y C1-C2 disminuye, debido a la formación de ambos enlaces, los dobles enlaces tanto para el dióxido de carbono, como para la olefina respectivamente; los ángulos diedrales del estado de transición son pequeños, indicando que el centro de la reacción es casi plano; las longitudes de enlaces muestran que es un ciclo de cuatro miembros, más no es un cuadrado perfecto y que su frecuencia imaginaria negativa demuestra que se encuentra en un máximo de la SEP.

Tabla 5. Parámetros estructurales del reactante (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona obtenidos por cálculos B3PW91/6-31G (2d, 2p).

Oxetan 2-ona				
Distancia interatómica (Å)				
	C1-O4	C2-C3	C3-O4	C1-C2
R	1,46	1,52	1,37	1,53
ET	2,05	1,85	1,24	1,40
P	3,52	3,54	1,16	1,33
Ángulos Diedrales (Grados)				
	C1-C2-C3-O4	C2-C3-O4-C1	C3-O4-C1-C2	O4-C1-C2-C3
ET	0,05	-0,03	0,04	-0,03
Frecuencia Imaginaria (cm^{-1})				
-873,715				
4-metil-oxetan-2-ona				
Distancia interatómica (Å)				
	C1-O4	C2-C3	C3-O4	C1-C2

R	1,47	1,52	1,37	1,54
ET	2,13	1,80	1,24	1,41
P	3,50	3,54	1,16	1,33
Ángulos Diedrales (Grados)				
	C1-C2-C3-O4	C2-C3-O4-C1	C3-O4-C1-C2	O4-C1-C2-C3
ET	-1,74	1,18	-1,44	0,97
Frecuencia Imaginaria (cm ⁻¹)				
-805,61				

El análisis de las cargas NBO se utilizó para estudiar los cambios de la redistribución de la densidad electrónica que producen cambios de reacción y formación de producto. Se emplearon los resultados de los cálculos NBO para ilustrar la distribución de las cargas parciales en los reactivos, productos, y en las estructuras del estado de transición, con el objetivo de conseguir más información en el mecanismo de reacción y relación de productos. En la tabla 6 se encuentran las cargas NBO, los cuales se realizaron utilizando la función base 6-31G (2d, 2p) con el fin de comparar los dos compuestos en estudio, para las reacciones de descarboxilación de la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona, las cargas muestran mayor polarización de enlace en C1-O4 y C2-C3 del reactante al estado de transición, debido a la ruptura de ambos enlaces, siendo el enlace C1-O4 el paso determinante de la reacción en ambos compuestos.

Tabla 6. Cargas NBO para el reactante (R), estado de transición (ET) y productos (P), para la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona, al nivel de teoría B3PW91/6-31G (2d, 2p).

Sustrato	átomos	R	ET	P
Oxetan-2-ona	C1	-0,138	-0,157	-0,458
	C2	-0,625	-0,703	-0,458
	C3	0,804	0,913	1,006
	O4	-0,530	-0,627	-0,504
4-metil-oxetan-2-ona	C1	0,063	0,069	-0,233
	C2	-0,616	-0,690	-0,470
	C3	0,805	0,893	1,007
	O4	-0,530	-0,649	-0,507
	C5	-0,746	-0,764	-0,747

Tabla 7. Índice del enlace de Wiberg para el reactante (R), estado de transición (ET) y productos (P) para la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona al nivel de teoría B3PW91/6-31G(2d, 2p).

Sustrato	Enlaces	B_{iR}	B_{iET}	B_{iP}	%E _v	S _y
Oxetan-2-ona	C1-O4	0,852	0,202	0,001	76,42	0,83
	C2-C3	0,962	0,540	0,002	43,96	
	C3-O4	1,014	1,456	1,889	50,55	
	C1-C2	0,995	1,305	1,975	31,63	
4-metil-oxetan-2-ona	C1-O4	0,8767	0,2482	0,0009	71,76	0,90
	C2-C3	0,9621	0,4891	0,0021	49,27	
	C3-O4	1,0081	1,4481	1,8928	49,73	
	C1-C2	0,8289	1,3563	2,0371	43,65	

También se puede observar que en la oxetan-2-ona en el caso del átomo de oxígeno, el cual aumenta -0,097 su carga negativa debido a la ruptura del enlace C1-O4. El oxígeno al ser más electronegativo que el carbono, atrae el par de electrones del enlace, restándole densidad electrónica a dicho carbono. Un análisis similar pasa en la 4-metil-oxetan-2-ona, el átomo C1 la carga se hace 0,006 más positiva de reactante a producto, debido a que el átomo de O4 tiene efecto atractor aumentando -0,119 su carga y el grupo metilo tiene efecto donador, haciendo al átomo de C1 0,006 más positivo y estabilizando la carga en el estado de transición.

La evolución del enlace C1-O4 desde el reactante al estado de transición en la oxetan-2-ona varía de 1,46 Å a 2,05 Å y en la 4-metil-oxetan-2-ona de 1,47 Å a 2,13 Å (Tabla 5) y esto se puede evidenciar mejor ahora en la tabla 8, donde para el oxetan-2-ona en el estado de transición la carga en el átomo de O4 de reactante -0,35 a estado de transición -0,40 y para el 4-metil-oxetan-2-ona en el estado de transición la carga en el átomo de O4 de reactante -0,37 a estado de transición -0,42; indicando la ruptura del enlace C1-O4, siendo este el paso determinante en la rapidez de reacción en ambas reacciones. También, se puede verificar con los índices de enlaces de Wiberg en la tabla 9, donde el porcentaje de evolución es de 71, 76% y 76,42%, y la sincronidad de la reacciones es de 0,90 y 0,83 respectivamente, lo que indica que el mecanismo de descarboxilación de la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona, es concertado y no sincrónico.

Otra vía que se pudo haber estudiado en las oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona fue la posibilidad de formación de radicales libres. Sin embargo, estudios anteriores sobre estos compuestos (21) no arrojaron resultados concluyentes al comparar las entropías experimentales con las calculadas. Por otra parte, dichos procesos se hacen importantes con el incremento de la temperatura muy por encima de 573 K, por lo tanto, lejos de la temperatura de trabajo (10).

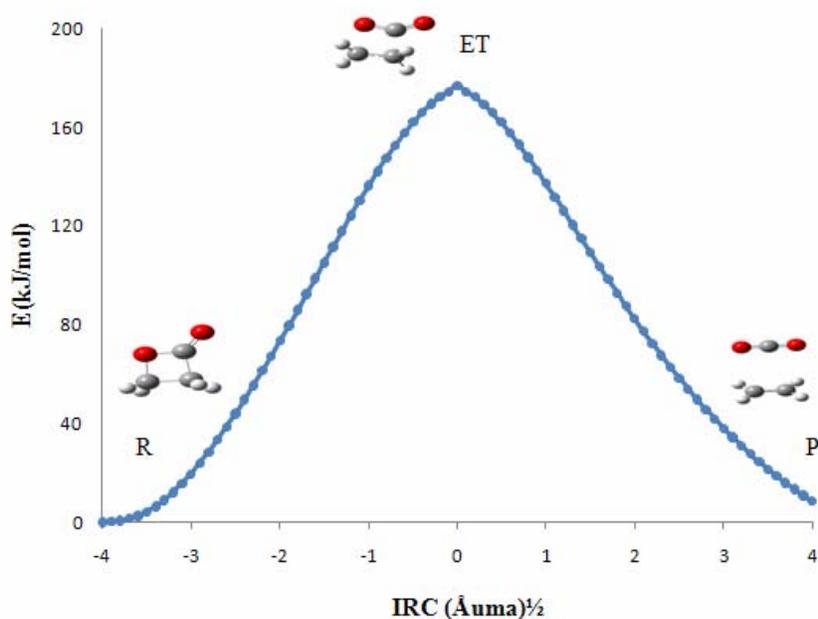


Figura 11. Perfil IRC para la descomposición en fase gas de la oxetan-2-ona al nivel de teoría B3PW91/6-311G (2d, 2p).

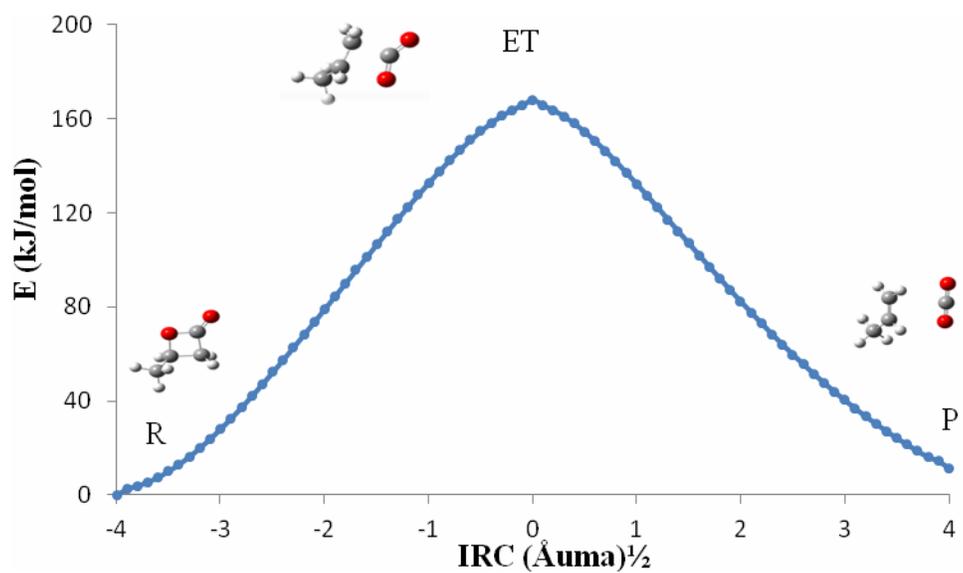


Figura 12. Perfil IRC para la descomposición en fase gas de la 4-metil-oxetan-2-ona al nivel de teoría B3PW91/6-31G (2d, 2p).

CONCLUSIONES

A través del estudio teórico utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad, se puede proponer un mecanismo adecuado para la descomposición térmica en fase gas de la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona.

Las dos reacciones en estudio se llevaron a cabo a través de un mismo mecanismo, debido a que en el proceso de ruptura y formación de enlaces están involucrados los mismos enlaces.

El estado de transición de las reacciones de descarboxilación de ambos compuestos, corresponde a un ciclo de cuatro miembros entre 3 átomos de carbonos y uno de oxígeno, donde la polarización ocurre en los enlaces carbono-oxígeno y carbono-carbono.

El funcional B3PW91 fue el mejor que describió el comportamiento de las reacciones de los compuestos anteriores, con las funciones bases 6-311G (d) para el oxetan-2-ona y 6-31G (d) para el 4-metil-oxetan-2-ona, con diferencias por debajo del 1% con respecto a la energía de activación.

El paso determinante de la reacción, en ambos compuestos, fue la ruptura del enlace carbono-oxígeno, determinado por su mayor porcentaje de evolución de enlace, por las cargas NBO.

La sincronicidad de los mecanismos de la descarboxilación de la oxetan-2-ona y 4-metil-oxetan-2-ona es cercano a uno, por lo tanto son no sincrónico.

Mediante el cálculo IRC se pudo comprobar que los estados de transición se conectaban, indudablemente, tanto con el reactivo como con los productos.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Albores, M.; Caballero, Y.; González, Y. y Pozas, R. 2006. *Grupo funcionales, nomenclatura y reacciones principales*. México.
- 2 Jenkins, S. 2003. Preparation of β -lactones. Trabajo de doctorado. Departamento de Química, Universidad McMaster, Hamilton.
- 3 Kull, T. 2008. Catalytic asymmetric formation of β -Lactones. Trabajo de doctorado. Instituto Suizo Federal de Tecnología ETH, Zürich.
- 4 Depuy, C.; y King, R. 1960. Pyrolytic cis eliminations. Department of chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa.
- 5 Sáez, J. 2007. Estudio teórico de mecanismos de reacciones orgánicas. Tesis doctoral. Departamento de Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia. España.
- 6 Alliger, C.; De jongh, J. y Lebel, S. 1984. *Química orgánica*. Segunda edición. Reverté.
- 7 Guardado, J.; Osuna, M.; Ávila, G. y Cabrera, A. 2006. *Química orgánica, nomenclatura, reacciones y aplicaciones*. México.
- 8 Izquierdo, J.; Cunill, F.; Tejero, D.; Iborra, M. y Fité, C. 2004. *Cinética de las reacciones química*. España.
- 9 López, J. y Moyano, G. 2009. *Teorías estadísticas de reacciones unimoleculares*. Instituto de Química, Universidad de Antioquia. Colombia.
- 10 Frey, H. y Pidglon, I. 1984. Thermal unimolecular decomposition of β -propiolactone (oxetan-2-one). *Chemistry. Society, Faraday Trans*, 81: 1087.
- 11 Frey H. y Watts, H. 1983. Thermal unimolecular decomposition of β -butyrolactone (4-methyloxetan-2-one). *Chemistry Society, Faraday Trans. 1*, 79:1659.
- 12 Nicolas, I.; Marín, E.; Castro, F. y Miranda, R. 2006. *Algunos aspectos básicos de la química computacional*. Comité editorial. México.
- 13 Levine, I. 2001. *Química cuántica*. Quinta edición. Prentice-Hall. España.
- 14 Bachrach, S. 2007. *Computational organic chemistry*. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos.

- 15 Foresman, J. y Frisch, A. 1996. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Segunda edición. Gaussian Inc. Pittsburgh.
- 16 Ramachandran, K.; Deepa, G. y Namboori, K. 2008. *Computational chemistry and molecular modeling*. Springer. Berlin.
- 17 Diez, M. Vera, R. 1998. “Optimización de geometría”. <<http://www.cecalc.ula.ve/documentacion/tutoriales/gaussian/g94/node19.html>> (30/09/2010).
- 18 Diez, M. y Vera, R. 1998. “Cálculos de frecuencia”. <<http://www.cecalc.ula.ve/documentacion/tutoriales/gaussian/g94/node19.html>> (30/09/2010).
- 19 Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base. “Precomputed vibrational scaling factors”. <<http://cccbdb.nist.gov/>>. (30/09/2010).
- 20 Vidal, A.; Añez, R.; Izquierdo, R.; Araujo, V. y Rodriguez, L. 2008. Cálculo de la energía de activación de la reacción retro-ene de eliminación de propileno a partir de alil-metil-amina. *Ciencia*, 16: 426-437.
- 21 James, T. y Wellington C. 1969. Thermal decomposition of β -propiolactone in the gas phase. *Journal American Chemistry Society*, 91: 7743.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso

– 1/6

Título	Análisis Teórico de la Descomposición Térmica en Fase Gas de la Oxetan-2-Ona Y 4-Metil-Oxetan-2-Ona Utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad.
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
	SALAZAR FUENTES, Jehilys Victoria	CVLAC
e-mail		Jelisa2089@gmail.com
e-mail		Jelisa2089@hotmail.com
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Descomposición térmica
Descarboxilación
Densidad del funcional de la densidad
Estados de transición

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso

– 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail								
Loroño, Marcos	ROL	CA	<input type="checkbox"/>	AS	<input type="checkbox"/>	TU	<input checked="" type="checkbox"/>	JU	<input type="checkbox"/>
	CVLAC	9.294.675							
	e-mail	Loronom.hotmail.com							
	e-mail								
Márquez, Edgar	ROL	CA	<input type="checkbox"/>	AS	<input type="checkbox"/>	TU	<input type="checkbox"/>	JU	<input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	14.064.155							
	e-mail	emarquezbrazon@gmail.com							
	e-mail								
López, Ramón	ROL	CA	<input type="checkbox"/>	AS	<input type="checkbox"/>	TU	<input type="checkbox"/>	JU	<input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	5.080.995							
	e-mail	ralopez@sucre.udo.edu.ve							
	e-mail								
	ROL	CA	<input type="checkbox"/>	AS	<input type="checkbox"/>	TU	<input type="checkbox"/>	JU	<input type="checkbox"/>
	CVLAC								
	e-mail								
	e-mail								

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2011	07	21

Lenguaje: SPA

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

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
tesis-jehilys	Application/word

Alcance:

Espacial: NACIONAL (Opcional)

Temporal: TEMPORAL (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciada en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: LICENCIADA

Área de Estudio: QUÍMICA

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

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

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



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU N° 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

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

Estimado Profesor Martínez:

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

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

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA
RECIBIDO POR *[Firma]*
FECHA 5/8/09 HORA 5:30

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

[Firma]
JUAN A. BOLAÑOS CUNDELO
Secretario



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

JABC/YGC/maruja

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

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

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



Jehilys Salazar
AUTOR



Marcos Loroño
TUTOR