

37



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELADO MOLECULAR DE LA  
REACCION DE GLASER**

**T E S I S**

*QUE PARA OBTENER EL TITULO DE*

**Q U I M I C O**

*P R E S E N T A*

**TKATCHOUK VLADIMIROVNA | EKATERINA**



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2002



D. F.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA



TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO  
PRESENTA  
TKATCHOUK VLADIMIROVNA EKATERINA

MÉXICO D. F.

2002

## JURADO ASIGNADO

**PRESIDENTE** Prof. Francisco Miguel Castro Martínez  
**VOCAL** Prof. Alejandrina Acosta Huerta  
**SECRETARIO** Prof. Serguei Fomine Fomina  
**1ER SUPLENTE** Prof. Gema Lopez Lopez  
**2DO SUPLENTE** Prof. Federico Gomez Garibay



**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA**

**Instituto de investigaciones en materiales, Ciudad Universitaria**

**ASESOR DEL TEMA**

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Serguei Fomine Fomina', written over a horizontal line.

**Dr. Serguei Fomine Fomina**

**SUSTENTANTE**

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Tkatchouk Vladimirovna Ekaterina', written over a horizontal line.

**Tkatchouk Vladimirovna Ekaterina**

## DEDICATORIAS

A los mejores padres del mundo

VLADIMIR Y TATIANA

*Sólo con el paso del tiempo he entendido lo difícil que es ser madre por lo que me he acercado más a ustedes y los he comprendido perfectamente. Quiero que sepan que siempre he valorado todo lo que me han enseñado y me ha seruido demasiado, aunque a veces diga lo contrario. Agradezco que me dieron todo lo que puede pedir una hija y de antemano les doy las gracias por todo lo que me falta por vivir con ustedes.*

**Solamente al ver diario esta carita me daban ganas de estudiar más y más. Así que aunque no lo sepas, tu también participaste en este trabajo, hijo.**



**MAR 25 2002**

**AGRADECIMIENTOS**

**A MIS PAPAS**

**Por sus consejos, educación, amor y apoyo.**

**A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**A SERGUEI FOMINE FOMINA y su esposa**

**Por su paciencia y ayuda en todo.**

## ÍNDICE

RESUMEN	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
3. GENERALIDADES	7
3.1 Condiciones de la reacción	7
3.2 Mecanismos propuestos.	9
4. QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL	11
4.1 Mecánica molecular	11
4.2 Métodos de estructura electrónica	17
4.3 Ecuación de Schrödinger	17
4.4 Métodos semiempíricos	19
4.5 Métodos Hartree Fock	22
4.6 Métodos Post-Hartree Fock	28
4.6.1 Interacción de configuraciones	29
4.6.2 Métodos perturbacionales	33
4.6.3 Coupled clusters	35
4.6.4 Métodos funcionales de la densidad	37
4.6.4.1 <u>Introducción</u>	37
4.6.4.2 <u>Teoría de DFT</u>	39
4.7 Elección de base	42
4.8 Funciones de base GTO	45
4.9 Bases N-21G y N-31G	47
5. HIPÓTESIS	48
6. JUSTIFICACIÓN	48

<b>7. OBJETIVOS</b>	<b>50</b>
<b>8. METODOLOGÍA</b>	<b>51</b>
<b>8.1 Optimización de la geometría y cálculo de la energía.</b>	<b>51</b>
<b>8.2 Determinación del estado de transición</b>	<b>55</b>
<u>8.2.1 Encontrar el estado de transición</u>	<u>56</u>
<u>8.2.2 Optimización del estado de transición</u>	<u>57</u>
<b>8.3 Análisis NBO</b>	<b>57</b>
<b>9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>59</b>
<b>10. CONCLUSIONES</b>	<b>83</b>
<b>11. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>85</b>



**RESUMEN.**

En este trabajo se presenta un mecanismo detallado de la modificación de Hey para el acoplamiento oxidativo de acetilenos terminales de Glaser basado en cálculos de funcionales de la densidad (DFT) <sup>15,16</sup>.

El mecanismo incluye el ciclo catalítico de  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  y explica el mecanismo de la activación de una molécula de oxígeno diatómico por los iones de  $\text{Cu}^+$  para dar a la molécula de agua como producto final de la reducción del oxígeno. El paso determinante de acuerdo con las observaciones experimentales fue encontrado y es la deprotonización de la molécula del acetileno.

Las energías de activación encontradas para los pasos de la reacción fueron relativamente bajas para apoyar la viabilidad del mecanismo formulado.

## 1. INTRODUCCIÓN.

☺ El modelado molecular por computadora, es una herramienta poderosa que se ha desarrollado y generalizado cubriendo áreas muy variadas, dentro de la necesidad de obtener mayor información sobre distintos fenómenos y nuevos y mejores niveles en cuanto a exactitud, seguridad y manipulación se refiere.

En muchos casos, estos estudios no hubieran podido llevarse a cabo por otro medio. La creciente asistencia de la simulación dentro de la investigación en ciencias tanto básicas como aplicadas, ha fortalecido los conocimientos teóricos en que estas disciplinas se apoyan. Actualmente se ha hecho necesario incluir dentro de la metodología de investigación, en casi cualquier cuestionamiento científico, el aspecto de un análisis teórico como apoyo indispensable a la observación experimental, sobre todo en las reacciones químicas.

☺ Las geometrías posibles que puede adoptar un compuesto (análogas a los conformeros y conformaciones a nivel molecular) no es posible definir las más que en términos probabilísticos, sabiendo que las conformaciones más probables son aquellas con un menor contenido energético en relación a las otras.

Para realizar el modelado molecular se recurre a los programas de computación que realizan las siguientes funciones:

1. Permiten el cálculo de energías moleculares y propiedades asociadas con ella.
2. Permiten el cálculo de la estructura tridimensional de las moléculas.
3. Permiten la visualización de las moléculas y de sus propiedades.
4. Permiten el análisis cuantitativo de los resultados del modelado.

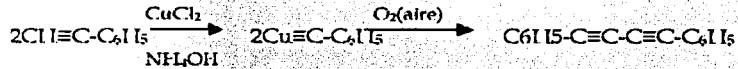
☺ Los procedimientos de manipulación de la geometría molecular permiten el estudio de las diferentes conformaciones de un sistema.

Al utilizar diferentes métodos de cálculo (empíricos, semiempíricos y funcionales de densidad), nos permitieron el estudio de las propiedades moleculares dependientes de la conformación.

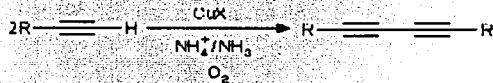
Para calcular las propiedades de un sistema molecular, se necesita generar una estructura bien definida. Los cálculos de propiedades requieren a menudo que la estructura que se está utilizando tenga la energía más baja de todas las posibles en un entorno de la misma y también nos interesa estudiar la manera en que una de dichas conformaciones se transforma en otra. Esto es importante en el caso de una reacción química ya que al calcular todas las propiedades para los reactivos y posteriormente las de los productos se puede determinar con el programa una conformación de mínima energía, que podría ser el intermediario de la reacción.

## 2. ANTECEDENTES

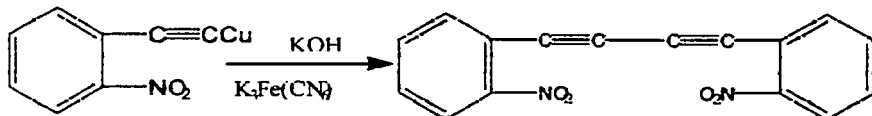
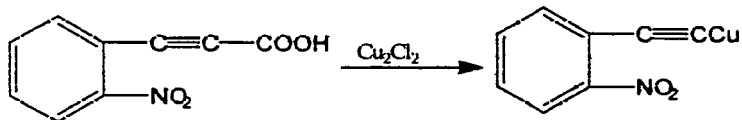
La primera síntesis de un diacetileno fue realizada en 1869 por Carl Andreas Glaser (1841-1935) <sup>1</sup> un científico alemán, que oxidó en el aire fenilacetiluro de cobre en la solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



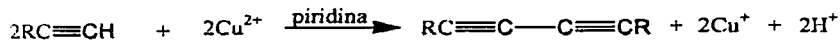
Desde entonces esa reacción ha sido muy utilizada para obtener los diacetilenos sustituidos, que en forma general se presenta así:



Bayer <sup>2</sup> mejoró el método de Glaser utilizando como oxidante a la solución de ferrocianuro de potasio  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , lo que permitió sintetizar a diacetileno de difenilo y gracias a esta reacción posteriormente se pudo determinar la estructura del índigo.



En 1956 Eglinton y Galbraith <sup>2</sup> propusieron utilizar en vez del amoniaco la piridina.



El acetileno terminal se calienta en la solución de piridina anhidra a 60 - 70 ° C con el exceso de acetato de cobre, dando en muy poco tiempo de reacción un alto rendimiento de diacetileno. Este método se utilizó mucho en la síntesis de poliacetilenos simétricos.

En 1962 Allan S. Hay publicó un trabajo en Journal Organic Chemistry <sup>5,6</sup> donde realiza la reacción de Glaser para diferentes acetilenos terminales

- 1) Fenilacetileno
- 2) 1-etinilciclohexanol
- 3) Hexino

en diferentes condiciones:

- A) Catalizador - acetato de cobre y como solvente se utilizó la piridina.
- B) Disolvente - piridina con catalizador cloruro de cobre.
- C) Como solvente se escogió isopropanol o acetona, se agregaron como catalizadores cloruro de cobre y N,N,N,N-tetrametilendiamina.

En la siguiente Tabla se presentan tiempos y rendimientos de cada una de las reacciones:

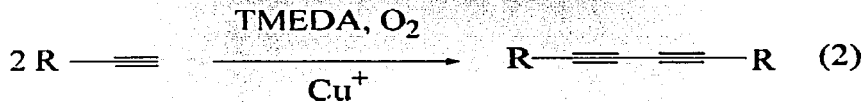
Acetileno	Tiempo ( min )			Rendimiento ( % )		
	A	B	C	A	B	C
Fenilacetileno	270	96	10	85	83.2	97
1-etinilciclohexanol	420	360	13	82.3	80.9	89.5
Hexino	550	950	55	83.4	86	93

Se concluyó en general que:

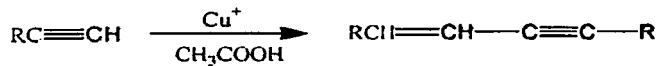
1. La reacción en cualquier disolvente orgánico sucede dando buenos rendimientos
2. La presencia de la amina y un catalizador de cobre es de suma importancia, es decir sin alguno de los dos la reacción no procede
3. El tipo de la amina o sal de cobre influye en el rendimiento y en el tiempo de la reacción
4. Se pueden utilizar hasta temperaturas menores a la de la ambiente siempre y cuando se agrega un catalizador activo.

Con respecto a los estudios mostrados en la tabla se concluyó que como amina la mejor es N,N,N,N-tetrametiletilendiamina, con cloruro de cobre y acetona da los mejores rendimientos.

Hoy en día la modificación de Allan Hay a la reacción de Glaser se representa de la siguiente manera:



En 1905 Straus <sup>2</sup> encontró que en condiciones muy parecidas a la reacción de Glaser los acetilenos terminales pueden formar dímeros:



El proceso que realizó el investigador fue el siguiente:

Fenilacetileno se puso en reflujo por varias horas en solución de ácido acético con un derivado de cobre bajo atmósfera inerte.

Esta reacción normalmente da sólo productos lineales con rendimientos de 70 a 80%. Este caso fue investigado intensivamente y aplicado para la producción de vinilacetileno, el cual se utiliza como materia prima en la obtención de cloropreno.

En 1957 Paul Cadiot y Wladyslaw Chodkiewicz <sup>2</sup> realizaron otro método de obtener diacetilenos asimétricos.



Las propuestas que siguieron después solamente tenían diferencias o en un tipo de amina o agente oxidante de la reacción. Hoy en día existen más de 20 métodos de obtención de diacetilenos totalmente distintos a la reacción de Glaser.

### 3. GENERALIDADES.

#### 3.1 Condiciones de la reacción.

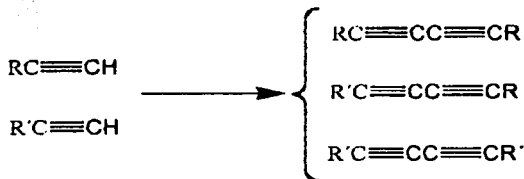
Las características experimentales de la reacción son las siguientes:

- Originalmente los derivados de cobre fueron aislados y después oxidados. Este proceso es un poco inconveniente ya que los sales de cobre raramente cristalizan. Por lo consiguiente en esa técnica se pueden utilizar las sales o catalizadores de cobre más variados. La proporción de la sal de cobre para la reacción puede ser de 0.2 a 600% de la cantidad teórica necesaria. Con un exceso más de 300 % la velocidad de la reacción puede disminuir.<sup>2</sup>
- Es muy importante que en la reacción estén presentes iones amonio, amoniaco o las aminas.<sup>2</sup>
- Como agentes oxidantes se pueden utilizar ferrocianuro de potasio, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, yodo, sin embargo, los mayores rendimientos se obtienen solamente cuando el agente oxidante es el oxígeno.<sup>2</sup>
- El pH de la reacción puede variar mucho dependiendo del acetileno que se esta utilizando, por lo tanto es importante agregar los iones de amonio o aminas para ajustarlo.<sup>2</sup>
- La reacción transcurre a la temperatura del medio ambiente y el tiempo de la reacción varía dependiendo de las condiciones.<sup>2</sup>
- Cualquier disolvente polar es perfecto para que la reacción transcurra Normalmente se utilizan: metanol, etanol, dioxano y THF. Piridina y las amidas terciarias (DMF y NMP) también son excelentes como disolventes y aumentan la velocidad y el rendimiento de la reacción.<sup>3,4</sup>



El método de Glaser da muy buenos rendimientos para los acetilenos simétricos sin importar el grupo funcional.<sup>2</sup>

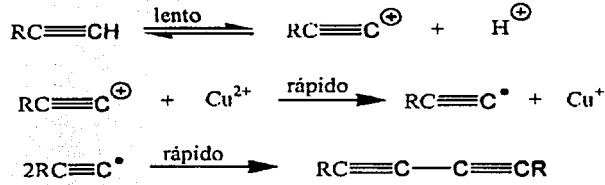
Sin embargo los diacetilenos asimétricos se obtienen con rendimientos bajos 20-30%, siempre predomina la formación de dos diacetilenos simétricos.<sup>2</sup>



### 3.2 Mecanismos propuestos

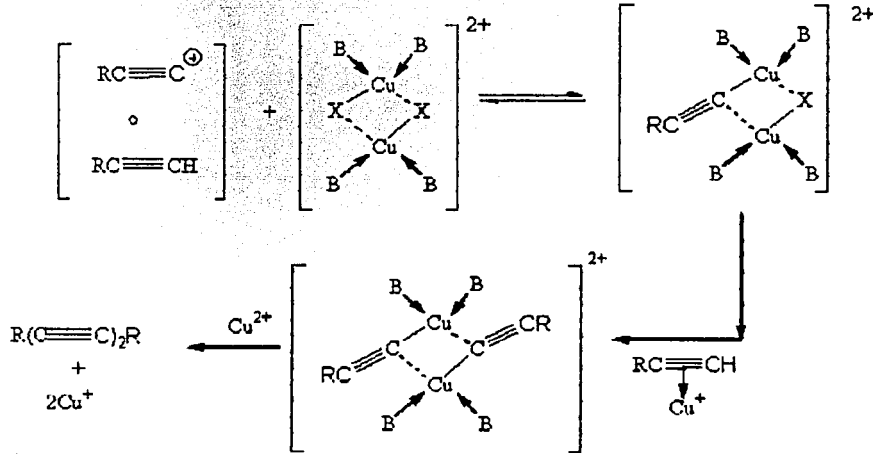
El mecanismo de reacción de Glaser fue investigado durante un tiempo por lo que existen algunas propuestas:

En 1957 Klebanski <sup>7</sup> propuso el siguiente mecanismo:



Esta propuesta fue mejorada varias veces sin cambiar la idea de formación de radicales libres.

El último mecanismo propuesto esta basado en las observaciones experimentales de Bohlmann y Schoenowski en 1964.<sup>8</sup>



Y aunque este mecanismo considera las observaciones experimentales tales como la importancia de ión cúprico, el segundo orden de la reacción de los alquinos, por último descarta el mecanismo de radicales libres, no puede explicar la reacción clásica de Glaser que implica la oxidación del acetiluro del cobre por el oxígeno del aire.

Al usar oxígeno molecular como oxidante para la condensación de Glaser, el intermediario  $\text{Cu-O}_2$  que se forma debe desempeñar un papel muy importante el cual tampoco se refleja en el mecanismo propuesto.

Se ha demostrado recientemente que la forma molecular del oxígeno forma enlaces con  $\text{Cu(I)}$  gracias al soporte que proporcionan las aminas terciarias y esas estructuras podrían ser intermediarios en la reacción de Glaser <sup>8,9</sup>.

#### 4. QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL. <sup>11</sup>

La *química computacional* está compuesta por dos grandes áreas basadas en principios físicos distintos. Por una parte, se tiene la *mecánica molecular* que se basa en la mecánica clásica, considerando a los átomos como partículas puntuales (dotadas de masa y carga) interaccionando unos con otros mediante enlaces que se asimilan mayormente a resortes. Por otra parte, están los *métodos de estructura electrónica* que se basan en la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas atómicos y moleculares.

Tanto la *mecánica molecular* como los *métodos de estructura electrónica* permiten calcular un conjunto básico de propiedades, que son:

1. La *energía* de un determinado arreglo de núcleos (conformación de una molécula)
2. La *geometría óptima* de un sistema molecular (es decir, el arreglo geométrico de los núcleos considerados que brinde la energía más baja con el método de cálculo empleado)
3. Otras *propiedades moleculares* (no todas ellas para todos los métodos) como pueden ser, por ejemplo, las *frecuencias vibracionales* y el *momento dipolar*.

##### 4.1 Mecánica molecular.

Los distintos métodos dentro de la *mecánica molecular* comparten el hecho general de basarse en las mismas leyes de la física clásica. Se diferencian en:

- (a) El tipo de ecuaciones que definen como varía la *energía potencial* de una molécula con la geometría de sus átomos componentes;

- (b) El tipo de los átomos, entendiéndose por ello las características que definen a un átomo de número atómico dado *en el entorno molecular en que se encuentre* (con lo cual, por ejemplo, un oxígeno carboxílico no es equivalente necesariamente a uno alcohólico)
- (c) En el conjunto de parámetros que ajustan las ecuaciones aplicadas a los átomos definidos por su tipo, a los valores experimentales (o calculados por otros métodos) que se emplean para la parametrización.

Estos tres componentes definen lo que se conoce con el nombre de *campo de fuerza* y definen completamente un método de *mecánica molecular*.

Cuando se requiere estudiar sistemas con varios cientos o miles de átomos, resolver la ecuación de Schrödinger electrónica es simplemente imposible.

En su lugar se recurre al desarrollo de la superficie de energía potencial en función de potenciales empíricos, llamados *campos de fuerza*. Los métodos que emplean estos campos de fuerza se conocen con el nombre de *mecánica molecular*. Por lo tanto, por definición, los métodos de mecánica molecular no tratan explícitamente los electrones en el sistema molecular, sino que los consideran implícitamente mediante la definición y parametrización del campo de fuerzas. Hay tres componentes esenciales que definen un campo de fuerza:

- *Ecuaciones*: La superficie de energía potencial se desarrolla en forma de una serie de funciones que describen la variación de la energía potencial con las coordenadas nucleares del sistema considerado.

- Tipos de átomos: A diferencia de los *métodos de estructura electrónica*, en los cuales los átomos se caracterizan por su número atómico y su carga, en *mecánica molecular* la situación es más complicada. Cada átomo en una molécula pertenece a un tipo que describe no sólo las características del átomo en sí mismo, sino también las de su entorno molecular. Los tipos de átomos prescriben diferentes características y comportamiento para un dado elemento, dependiendo de cuales sean los otros átomos a los cuales esté unido. Por lo tanto, el tipo de átomo depende de la hibridización del átomo, de la carga que este posea y de los tipos de los átomos a los cuales éste esté enlazado. Por ejemplo, el átomo de C en un grupo C=O tiene un tipo diferente que el mismo átomo en un grupo CH<sub>4</sub>, etc.
- Conjuntos de parámetros: El ajuste de las ecuaciones que representan la superficie de energía potencial de un determinado sistema molecular, en función de sus átomos componentes (caracterizados por sus tipos atómicos), a la "verdadera" superficie de energía potencial de un sistema se realiza utilizando datos provenientes de los experimentos o de cálculos con los *métodos de estructura electrónica*. Para ello se utilizan conjuntos de parámetros ajustables, fundamentalmente constantes de fuerza (derivadas de la energía respecto a las coordenadas nucleares), datos atómicos y valores estructurales de equilibrio.
- Una función de energía potencial utilizada, consiste normalmente en los siguientes componentes:

- Términos que describen el estiramiento de los enlaces; usualmente se emplea un potencial armónico simple, como

$$\sum_{\text{enlaces}} \frac{1}{2} K_b (R - R_0)^2$$

Debido a que este potencial no representa a veces tan bien el potencial molecular, en los trabajos donde es necesaria mayor precisión, se pueden utilizar componentes anarmónicos. La constante  $K_b$  es la constante de fuerza, determinada empíricamente, y describe la fuerza del enlace.

- Términos que describen la deformación de los ángulos de enlace; también en este caso se describen utilizando un potencial armónico simple

$$\sum_{\text{ángulos}} \frac{1}{2} K_a (\theta - \theta_0)^2$$

Sin embargo en la mayoría de los casos se incluyen también términos cruzados, que describen la deformación de los ángulos en función del estiramiento de los enlaces. También aquí las constantes indican la rigidez del enlace.

- Términos que describen la rotación impedida alrededor de enlaces simples o múltiples (es decir, ángulos de torsión); en este caso se utiliza normalmente una serie de Fourier para representar el potencial de torsión.

$$\sum_{\text{diédros}} K_d [1 + \cos(n\phi - \gamma)]$$

Los parámetros indican la periodicidad y la resistencia a la rotación interna.

- Términos que toman en cuenta interacciones entre átomos no enlazados directamente (separados por tres o más enlaces), usualmente son de dos tipos, los que representan interacciones de van der Walls, y los que se representan por un potencial llamado de *Lennard-Jones*,

$$\sum_{i,j} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

donde los parámetros son característicos de cada átomo en el sistema (las interacciones electrostáticas, representadas simplemente por la ley de Coulomb

Las ecuaciones en el campo de fuerzas  $\frac{q_i q_j}{r_{ij}^2}$  pueden ser más complicadas e incluir muchos términos que no están descritos aquí, pero se cree que no vale la pena adentrarse tanto.

Las aproximaciones contenidas en la *mecánica molecular* hacen que este método sea sumamente rápido comparado con los métodos de estructura electrónica y, por consiguiente, aplicable a moléculas de un tamaño mucho más grande que las estudiadas usando métodos químico-cuánticos. Sin embargo, no debe perderse de vista que la *mecánica molecular* tiene limitaciones importantes, tales como las siguientes:

- Los campos de fuerza particulares consiguen buenos resultados sólo para una clase limitada de moléculas, relacionadas con aquéllas para las que el método fue parametrizado (es decir, no son de aplicación general a cualquier caso de interés).



- El hecho de que los electrones no se consideran explícitamente implica que no pueden tratarse problemas para los cuales los efectos electrónicos sean predominantes. Por ejemplo, la *mecánica molecular* no puede describir fenómenos de ruptura o formación de enlaces, ni propiedades moleculares que dependan de interacciones entre orbitales moleculares.
- Ya que es un método empírico de ninguna forma se pueden determinar los estados de transición de las reacciones.

En los programas de modelado molecular los métodos de mecánica molecular tienen nombres siguientes:

**MM2** (Molecular Mechanics, Allinger Force Field versión 2) y **MM3** (Molecular Mechanics, Allinger Force Field versión 3) se pueden utilizar en todo tipo de compuestos.

**MM4** (Molecular Mechanics, Allinger Force Field versión 4) se utiliza en el caso de hidrocarburos.

**OPLS** (Optimized Potentials for Liquid Simulations) para proteínas, ácidos nucleicos y carbohidratos.

**UFF** ( Universal force field) se puede utilizar para todos los elementos .

Estos métodos difieren entre sí por diferentes aspectos:

1. En la forma funcional del término de la energía
2. En el número de términos incluidos
3. El tipo de información utilizado para incluir parámetros.

#### 4.2 Métodos de estructura electrónica. <sup>29</sup>

Los métodos de estructura electrónica, como se dijo antes, emplean la mecánica cuántica en lugar de la mecánica clásica, para estudiar el comportamiento de núcleos y electrones (y no sólo núcleos como en mecánica molecular) que se consideran como partículas puntuales con carga y masa fijas e invariables. Los métodos de estructura electrónica se dividen en tres grupos principales:

1. Semiempíricos
2. Hartree Fock
3. Post-Hartree Fock

Todos los métodos de estructura electrónica se basan en el planteamiento y solución aproximada de la ecuación de Schrödinger, por lo que vale la pena hablar un poco de ésta.

#### 4.3 Ecuación de Schrödinger

La ecuación de movimiento de las partículas subatómicas (tales como núcleos y electrones) es la llamada *ecuación de Schrödinger*

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi m} \nabla^2 + \mathbf{V} \right\} \Psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{\mathbf{r}}, t)}{\partial t} \quad [1]$$

Esta ecuación tiene la forma típica de la ecuación de onda y surge de la dualidad de comportamiento (como partícula y como onda) que presentan las partículas subatómicas. La función  $\Psi$ , llamada *función de onda* de la partícula no es un observable, sino una construcción matemática con la que puede obtenerse la función

$$|\Psi|^2 = \Psi\Psi^* \quad [2]$$

que se interpreta como la densidad de probabilidad de distribución de la partícula en el espacio. Esta función, a diferencia de  $\Psi$ , sí es un observable.

La ecuación de Schrödinger para un conjunto de partículas (tal como lo es un sistema molecular, entre otras posibilidades) se obtiene de la misma manera, sólo que ahora la función  $\Psi$  dependerá de las coordenadas de todas las partículas en el sistema y no sólo de una de ellas. De ahora en adelante, se considerará que  $\mathbf{r}$  es un vector que representa todas dichas coordenadas del sistema.

La ecuación [1] incluye el tiempo. En caso de que el potencial  $V$  no dependa de éste, es posible entonces simplificar la función de onda, escribiéndola como un producto de una función que depende sólo de las coordenadas de las partículas y otra que depende del tiempo.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})Y(t) \quad [3]$$

Introduciendo la expresión [3] en la [1] nos permite obtener dos ecuaciones independientes (una para la función espacial y otra para la función temporal). De ellas, la más importante es la ecuación que describe el comportamiento de la función de onda independiente del tiempo.

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad [4]$$

donde  $E$  que aparece como la constante de separación de las dos ecuaciones en distintas variables, representa la energía total del sistema, y  $H$  es el operador Hamiltoniano del sistema, que se define como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V \quad [5]$$

La ecuación [4] presenta muchas soluciones que corresponden a distintas energías del sistema. La función de onda que corresponde a la energía más baja posible es la que representa el *estado fundamental* o *estado basal* del sistema. En estas consideraciones no se han tomado en cuenta los efectos relativistas que, si existen, quedan fuera del tratamiento que se está efectuando aquí.

#### 4.4 Métodos semiempíricos.

Los métodos como Hartree-Fock y post-Hartree-Fock tienen el enorme inconveniente de que son muy costosos desde el punto de vista computacional y, consecuentemente aplicables sólo a moléculas de tamaño reducido. El factor limitante en estos métodos es el tiempo necesario para calcular el gran número de integrales bielectrónicas sobre funciones de base (en el caso Hartree-Fock) y/o para transformarlas en integrales sobre orbitales moleculares (Post-Hartree Fock). Los métodos de *mecánica molecular*, por el contrario, son aplicables a grandes moléculas, pero no tienen en cuenta en forma explícita la estructura electrónica. Consecuentemente, es necesario encontrar alguna metodología intermedia que permita tratar la estructura electrónica de las moléculas pero en forma aproximada, sin los costosos requisitos. Este camino del medio lo proporcionan en cierta forma los métodos semiempíricos de los cuales se hablará a continuación.

Todos los métodos semiempíricos están basados en la teoría Hartree-Fock pero realizan aproximaciones drásticas que permiten eliminar todas, gran parte o alguna parte de las integrales que es necesario calcular.

El más antiguo de todos los métodos semiempíricos, antecesor de todos los métodos modernos de estructura molecular es el método de Hückel (HMO). En este caso se realizan las siguientes aproximaciones drásticas:

$$\langle \mu | \hat{H}_1 | \nu \rangle = \begin{cases} \alpha, & \mu = \nu \\ \beta, & \mu \text{ y } \nu \text{ en átomos vecinos} \\ 0, & \text{en cualquier otro caso} \end{cases}$$

- Se tratan únicamente los electrones  $\pi$
- Se ignora la repulsión Coulombiana entre los electrones  $\pi$
- Se asumen valores fijos para las integrales restantes

donde las constantes  $\alpha$  y  $\beta$  son, respectivamente, la integral coulombiana de atracción electrón-núcleo y la integral de resonancia, ambas obtenidas empíricamente. La solución de las ecuaciones del HMO se reduce a la diagonalización de una matriz compuesta exclusivamente por 0,  $\alpha$  y  $\beta$  y las energías de los orbitales quedan expresadas exclusivamente en términos de estas constantes.

Hoffman extendió el método HMO a lo que es conocido hoy en día con el nombre de EHT (Extended Hückel Theory). A diferencia del HMO, EHT trata también los electrones  $\sigma$  e incluye la geometría de la molécula.

Los métodos semiempíricos más modernos se basan en la aproximación ZDO (zero-differential overlap) que implica

$$\psi_\mu(r)\psi_\nu(r) = 0 \text{ si } \mu \neq \nu$$

lo que origina no solamente la ortonormalidad de los orbitales sino también la anulación de muchas integrales bielectrónicas

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}(\mu\mu | \lambda\lambda)$$

Esta aproximación y el hecho diferencial común de tratar únicamente los electrones de valencia son la base de todos los métodos semiempíricos modernos, de los cuales se pueden mencionar

- **CNDO:** Complete Neglect of Differential Overlap
- **INDO:** Intermediate Neglect of Differential Overlap
- **MINDO:** Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap

Estos tres métodos se encuentran actualmente en desuso .

- **MNDO:** Modified Neglect of Differential Overlap,

Este método fue parametrizado para siguientes elementos H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg y Pb.

Las limitaciones de este método son

- 1) Moléculas como neopentano o anillos de cuatro miembros.
- 2) Moléculas hipervalentes como sulfuros o sulfóxidos
- 3) No predice los puentes de hidrógeno

- **AM1:** Austin Model 1, uno de los dos métodos más modernos en uso.

Como el modelo MINDO tiene errores sistemáticos se trató de remediar esto adicionando funciones gaussianas creando así el método de Austin, el cual ahora tiene las siguientes limitaciones:

- 1) A los puentes de hidrógeno sólo los predice en algunos casos y con errores en las geometrías.

- 2) Las moléculas hipervalentes siguen teniendo errores muy significativos.
- 3) Los grupos alquilo siempre tienen una energía mucho mayor.
- 4) Compuestos con fósforo dan muchos problemas.
  - **PM3:** Parametric Method Number 3, el segundo de los dos métodos más modernos el cual tiene un error sistemático con los compuestos con nitrógeno.

MNDO, AM1 y PM3 son distintas parametrizaciones (con algunas diferencias formales) de aproximadamente la misma metodología

Además de las aproximaciones derivadas de la ZDO, todos estos métodos usan parámetros específicos que les permiten aproximar más o menos correctamente distintas propiedades de distintos grupos de moléculas. Así, MNDO, AM1 y PM3 están parametrizados para reproducir calores de formación.

#### 4.5 Método de Hartree Fock. (HF)

Como se ve en la ecuación [6],

$$\hat{V} = -\sum_i \sum_l \frac{e^2 Z_l}{|r_i - R_l|} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_l \sum_{m \neq l} \frac{Z_l Z_m}{|R_m - R_l|} \quad [6]$$

la energía potencial incluida en el Hamiltoniano electrónico tiene un término que es independiente de las coordenadas electrónicas (la repulsión nuclear), un término que depende solamente de las coordenadas de un único electrón (la atracción electrón-núcleo) y un término que depende de las coordenadas de dos electrones (la repulsión interelectrónica). Este término, que se puede representar como

$$\hat{H}^2 = \sum_{i \neq j}^n \hat{H}_{ij}^2 = \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad [7]$$

es el más difícil de tratar desde el punto de vista matemático. Para evitar este problema se recurre a la conocida como *aproximación de las partículas independientes*. Desde el punto de vista físico, esto implica que en lugar de considerar que los electrones interactúan uno con otro mediante un potencial coulombiano, tal cual se muestra en la ecuación [7], se considera que los electrones mantienen *interacción promedio* con todos los otros electrones del sistema. Matemáticamente, esto equivale a sustituir la ecuación [7] con la [8]

$$\hat{H}^2 = \sum_{i \neq j}^n \hat{H}_{ij}^2 = \sum_i^N \hat{V}_i^{av} \quad [8]$$

y, por lo tanto, se puede escribir el Hamiltoniano total del sistema, en la aproximación de los núcleos fijos, en la siguiente forma:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{el} + \sum_{a < b}^{nucleos} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|} \quad [9]$$

donde, el Hamiltoniano electrónico se escribe como

$$\hat{H}_{el} = \sum_i^N (\hat{H}_i^1 + \hat{V}_i^{av}) = \sum_i^N \hat{F}_i \quad [10]$$

donde

$$\hat{H}_i^1 = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|R_a - r_i|}$$

Introduciendo así el operador de Fock  $F$ . La parte monoeléctronica exacta del Hamiltoniano contiene entretanto sólo la energía cinética y la interacción del electrón con todos los núcleos del sistema, en la forma



Lo que se ha hecho con la ecuación [10] es transformar el problema de tal manera que ahora los operadores de Fock dependen (formalmente) sólo de una partícula. Es claro que la evaluación del potencial promedio  $V^{av}$  depende de todos los electrones del sistema y que, necesariamente, se debe realizar algún procedimiento para determinarlo y esto es lo que se va ver más adelante. Por el momento se tiene el operador Hamiltoniano dividido en partes formalmente monoelectrónicas, y no sucede lo mismo con la función de onda, por lo cual se debe empezar a analizar su forma y como representarla para sacar provecho de la nueva forma del operador Hamiltoniano.

El segundo punto importante de la aproximación de las partículas independientes es que permite pensar que cada electrón, al moverse en el campo promedio de los demás electrones, posee su propia función monoelectrónica. Si llamamos  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  a dicha función monoelectrónica, se podría esperar obtener finalmente ecuaciones del estilo:

$$\hat{F}_i \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad [11]$$

donde las  $\varepsilon_i$  serán las energías particulares de cada uno de los electrones en el sistema. Eso es exactamente lo que se obtiene, luego de realizar una manipulación más o menos complicada de la ecuación de Schrödinger dentro de la aproximación de las partículas independientes. Las funciones  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  se llaman *espín-orbitales moleculares*, mientras que las  $\varepsilon_i$  son las *energías de orbitales*. Las ecuaciones [11] son llamadas *ecuaciones de Hartree-Fock*.

Las energías de orbitales tienen una interpretación física muy atractiva, ya que al corresponder a la energía necesaria para remover un electrón dado, pueden interpretarse como que son el respectivo potencial de ionización del sistema con signo cambiado (*teorema de Koopman*).

Por otra parte, se escogen las funciones  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  en forma normal, lo cual quiere decir que

$$\int \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = \delta_{ij} \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad [12]$$

Por otra parte, cabe preguntarse entonces en que forma quedará la función total del sistema en función de los espín-orbitales  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ . Lo que inmediatamente se puede pensar es que si las variables son independientes, entonces se puede representar la función  $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  como

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{i=1}^n \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad [13]$$

Desafortunadamente, este producto, conocido con el nombre de producto de Hartree, no cumple con la condición de antisimetría de la función de onda, por lo cual se debe complicar un poco más su expresión. La extensión más simple posible consiste en una combinación lineal de productos de Hartree convenientemente antisimetrizada (que resulta normalizada si los  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  son ortonormales) y es un determinante, conocido con el nombre de determinante de Slater

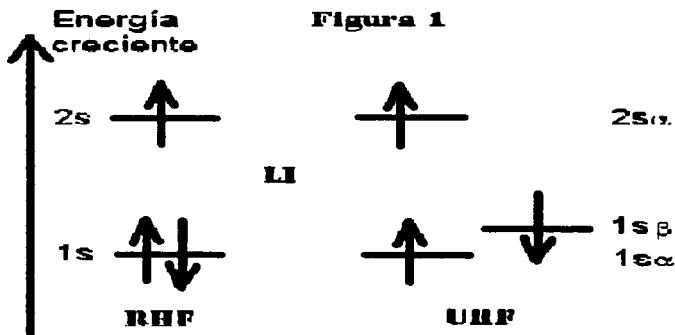
$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n) & \phi_2(\mathbf{r}_n) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad [14]$$

Utilizando esta expresión para la función de onda electrónica, y los operadores de Fock anteriormente mencionados, es posible derivar ecuaciones de Hartree-Fock con una forma explícita para los operadores de interacción promedio de cada uno de los electrones y, resolviéndolas, encontrar la forma de los espín-orbitales

moleculares y sus energías orbitales, así como la energía total de la molécula, su función de onda y por último todas las propiedades del sistema.

Por otra parte vale la pena ver algunos ejemplos de fallos en la representación Hartree-Fock de algunos sistemas:

- Existen casos en que la molécula simplemente no presenta ningún mínimo en la superficie de energía potencial a nivel Hartree-Fock. El ejemplo típico aquí es la molécula de flúor,  $F_2$ .
- Existen tipos de enlace que son descritos en forma absolutamente errónea a nivel Hartree-Fock. Por ejemplo, la molécula de  $Cr_2$  con una distancia de enlace experimental de  $1.68 \text{ \AA}$ , se predice a nivel RHF (figura 1) como en equilibrio a  $1.47 \text{ \AA}$ . Para los enlaces F-O y O-O en la molécula FOOF, RHF predice valores de  $1.36 \text{ \AA}$  y  $1.30 \text{ \AA}$  vs valores experimentales de  $1.58 \text{ \AA}$  y  $1.22 \text{ \AA}$ . (Refs: R. D. Amos et al., Chem. Phys. Lett. 202 (1993) 489; G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 97 (1992) 7528).



En la **Figura 1** los sistemas pueden ser de capa cerrada ( cuando todos los orbitales moleculares están ocupados por exactamente dos electrones del espín opuesto) o de capa abierta (en cualquier otro caso). Ambos sistemas pueden ser estudiados recurriendo a métodos restringidos (RHF) o irrestrictos (UHF)

- Existen serios problemas de *ruptura de la simetría*, donde la estructura geométrica de las moléculas no se obtiene correctamente. Un ejemplo de ello es el radical  $\text{NO}_2$  en el estado  $^2A_2'$  que tiene una simetría experimental  $D_{3h}$  con distancias iguales de 1.24Å. En el nivel RHF, la molécula se predice con simetría  $C_{2v}$ , con dos enlaces NO iguales de 1.21Å mientras el restante se encuentra a una distancia mucho más larga de 1.36Å. Un cálculo más sofisticado (combinado varios determinantes de Slater para formar la función de onda) da la simetría correcta con distancia de enlace de 1.23Å (Referencia P. S. Monks et al, J. Phys. Chem. 98 (1993) 10017).

Finalmente, tanto RHF como UHF fallan en la predicción de la ruptura homolítica de los enlaces. Esto es, si una molécula de capa cerrada (como el  $\text{H}_2$  o el HF) se rompe en sus átomos constituyentes manteniendo el apareamiento de los electrones ( $\text{HF} \Rightarrow \text{H}^\bullet + \text{F}^\bullet$ ), entonces la función de onda Hartree-Fock da el resultado correcto (esto es la disociación heterolítica). Si, en cambio, la disociación no mantiene el apareamiento electrónico ( $\text{HF} \Rightarrow \text{H}^\bullet + \text{F}^\bullet$ ), entonces la función de onda Hartree-Fock es incapaz de describir este fenómeno y la energía electrónica calculada con esta función es cada vez más errónea a medida que aumenta la distancia nuclear. Este tipo de correlación electrónica (no incluida tampoco en la función Hartree-Fock) se conoce con el nombre de *correlación no-dinámica o estática* por contraposición a la *correlación dinámica* que es la que caracteriza a la correlación instantánea de los movimientos electrónicos.

#### 4.6 Métodos post-Hartree Fock

Como ya se había mencionado, la aproximación principal subyacente en toda la metodología Hartree-Fock es la de las partículas independientes, es decir cada electrón se trata independientemente del resto, si bien esta influencia es tomada en cuenta por la existencia de un potencial promedio generado por los  $n-1$  electrones restantes. Es evidente que lo que esto implica es que se desprecian las interacciones instantáneas entre dos electrones cualesquiera, porque consideramos solamente el efecto promedio generado. Esta interacción que no estamos teniendo en cuenta en los cálculos Hartree Fock es conocida con el nombre de *correlación electrónica*. La *energía de correlación* entonces, vendrá definida como la diferencia entre la energía real, no-relativista, del sistema y la energía de Hartree Fock. Los métodos que incluyen el cálculo de la energía de correlación, es decir, que tienen en cuenta de alguna forma la correlación electrónica, son llamados *métodos post-Hartree Fock*.

Existen algunos métodos desarrollados para tratar de calcular la energía de correlación, que pueden clasificarse de la siguiente forma:

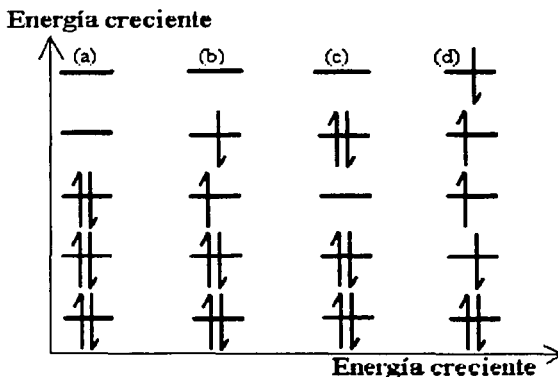
- Interacción de configuraciones.
- Métodos perturbacionales.
- Coupled clusters.
- Métodos de funcionales de la densidad.

En lo que sigue se van a ver algunos métodos para el cálculo de la energía de correlación.

#### 4.6.1 Interacción de configuraciones.

La base del método de *interacción de configuraciones* (CI) es desarrollar la función de onda en una combinación lineal, con coeficientes variables, de un gran número de determinantes de Slater. ¿Cómo se seleccionan estos determinantes de Slater? La respuesta a esta pregunta lleva a los conceptos de *excitación y configuración electrónica*.

Se tiene un sistema de capa cerrada cualquiera con  $N$  electrones. Cuando se selecciona el conjunto de funciones de base, como se va ver más adelante, aún la opción mas pequeña (MBS) usualmente tiene más funciones de base que las que están ocupadas por los electrones (la única excepción sería que se usara una base mínima para un sistema con configuración de gas noble). Consecuentemente, habrá un cierto número de orbitales moleculares, que no estarán ocupados por electrones en el estado fundamental del sistema. Estos orbitales reciben el nombre de *orbitales virtuales*. Siguiendo con el ejemplo de capa cerrada, el sistema con sus orbitales doblemente ocupados y sus orbitales virtuales, se representaría como en la siguiente figura.



Cada uno de los posibles arreglos de los  $N$  electrones en los  $M$  orbitales moleculares ( $M > N$ ) recibe el nombre de *configuración electrónica* y está representado por un determinante de Slater. Si ahora, conservando los mismos orbitales moleculares que se calculan para el caso:

- (a) Se promoverá un único electrón desde un orbital ocupado  $i$  a uno desocupado  $a$ , obteniendo, por ejemplo, la configuración electrónica del caso
- (b) El electrón ha sido promovido *conservando* su orientación de espín, de tal manera que el espín total de esta nueva configuración electrónica es el mismo que el de la configuración de partida.

Lo que se ha hecho para conseguir esta nueva configuración electrónica es lo que se conoce como una *excitación simple*. Evidentemente, para un conjunto de  $N$  electrones y  $M$  orbitales existe un número finito de tales posibles excitaciones simples. Si la configuración electrónica de capa cerrada es efectivamente el estado fundamental del sistema (lo cual no es siempre necesariamente cierto), entonces la energía de todas las configuraciones simplemente excitadas es siempre mayor que la de la configuración de capa cerrada.

Eventualmente se puede excitar un segundo electrón del sistema para obtener una configuración *doblemente excitada* como se muestra en los casos (b) y (c). Se puede observar que los dos electrones excitados pueden ir a diferentes orbitales como en (b) o al mismo, como en (c). En el último caso se tiene también una configuración electrónica de capa cerrada, como la de partida, pero de mayor energía, por lo cual representa (en principio) un estado excitado del sistema. Finalmente, nada impide que se obtengan también excitaciones triples (caso (d)), cuádruples, etc. El límite superior al tipo de excitaciones posibles estará dado únicamente por el número de electrones y el número de orbitales virtuales.

El método de interacción de configuraciones *completas* (full CI) se basa en expresar la función de onda del sistema como una combinación lineal de todas las configuraciones electrónicas posibles del sistema; es decir

$$\begin{aligned} \Psi_{full-CI} = \Psi_0 & \quad \text{(configuración de referencia)} \\ + \sum_{i,a} c_i^a \Psi_i^a & \quad \text{(excitaciones simples)} \\ + \sum_{i,j,a,b} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} & \quad \text{(dobles)} \\ + \sum_{i,j,k,a,b,c} c_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} & \quad \text{(triples)} \quad + \dots \quad [15] \end{aligned}$$

La función [15] da la solución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica *en la base considerada*, pero tiene el gran inconveniente de que sólo es practicable para sistemas pequeños (esto es, con pocos electrones y/o pocos orbitales virtuales). Esto es debido al crecimiento combinatorio de la cantidad de términos en [15] con el nivel de excitación.

Una forma usual de disminuir el tamaño de la CI es considerar únicamente algunas de todas las posibles excitaciones. Esto es lo que se conoce como CI truncada o limitada, cuyo ejemplo más frecuente es la CI que incluye únicamente excitaciones simples y dobles (CISD). En este caso, se tiene simplemente

$$\Psi_{CISD} = \Psi_0 + \sum_{i,a} c_i^a \Psi_i^a + \sum_{i,j,a,b} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad [16]$$

El truncamiento del desarrollo [15] en la forma [16] o cualquier otra forma que no incluya todas las posibles excitaciones (que no sea full-CI) conduce a un error que, en inglés, se conoce como *size consistency* y que se podría llamar en español *consistencia de tamaño*. Básicamente, lo que sucede es que la energía CISD (o cualquier CI truncada) de un sistema de N subsistemas idénticos no es igual a la suma de las N energías CISD de cada uno de los subsistemas.



En particular, la energía de correlación por monómero calculada usando CISD para un sistema de N monómeros guarda la siguiente relación con la energía de cada monómero individual

$$E_{\text{corr}}^{\text{total}}(\text{CISD}) = \sqrt{N} E_{\text{corr}}^{\text{monómero}}(\text{CISD}) \quad [ 17 ]$$

en lugar de la relación lineal que debería tener si el cálculo fuera consistente con el tamaño del sistema.

Los métodos CI en general no son los más utilizados en el cálculo rutinario de la energía de correlación por varias razones. Fundamentalmente, estas razones son:

- La falta de consistencia de tamaño, que ya se discutió.
- La convergencia del desarrollo CI es muy lenta, por lo cual la cantidad de energía de correlación que se recupera con los tratamientos más simples es pequeña.
- Es un método costoso, porque para el cálculo de la energía (que en el caso CISD se representa como

$$E_{\text{CISD}} = E_{\text{HF}} + \sum_{i,j} \sum_{a,b} c_{ij}^{ab} [(ij|ab) - (ia|jb)] \quad [ 18 ]$$

donde  $i, j$  son orbitales ocupados y  $a, b$  orbitales virtuales) necesita el cálculo de las integrales moleculares, que a su vez están relacionadas con las integrales sobre funciones de base en la forma

$$(ij|ab) = \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} c_{i\mu} c_{j\nu} c_{a\lambda} c_{b\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad [ 19 ]$$

Esta transformación (conocida como *transformación de cuatro índices*) es sumamente costosa en tiempo de computadora, por lo cual todo el método se encarece notablemente.

#### 4.6.2 Métodos perturbacionales.

El método posiblemente más popular para el cálculo de la energía de correlación está basado en la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT) y sus realizaciones concretas. La idea general en la teoría perturbacional es que el Hamiltoniano puede dividirse en dos partes, en la forma

$$\hat{H}_{exacto} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad [ 20 ]$$

donde  $H_0$  es el operador del sistema de referencia, cuya energía es la energía Hartree-Fock y cuya solución es la función de onda Hartree-Fock

$$\hat{H}_0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)} \quad [ 21 ]$$

$$E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi^{(0)} \rangle \quad [ 22 ]$$

mientras que el operador  $\hat{H}_1$ , multiplicado por un cierto parámetro de orden que finalmente se hace igual a 1, es la perturbación, que se toma como pequeña respecto al operador de orden cero (y que será, en el caso que se considera, la correlación electrónica). A continuación entonces se puede expresar tanto la energía como la función de onda del Hamiltoniano exacto (el cual incluye la correlación) como una serie en potencias del parámetro de orden

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \quad [ 23 ]$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad [ 24 ]$$

Introduciendo estas expresiones ahora en la ecuación de Schrödinger e igualando término a término los coeficientes de las distintas potencias se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)})\Psi^{(0)} = 0 \quad [ 25 ]$$

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)})\Psi^{(1)} = -(\hat{H}_1 - E^{(1)})\Psi^{(0)} \quad [ 26 ]$$

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)})\Psi^{(2)} = -(\hat{H}_1 - E^{(1)})\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)} \quad [ 27 ]$$

Y de la misma forma se obtienen cuantas ecuaciones de orden superior se requieran. Cuando  $H_0$  es el operador de Fock, la concreción de la MBPT planteada en las ecuaciones anteriores recibe el nombre de *teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT)* y es el método más comúnmente empleado para calcular la energía de correlación. En particular, la MPPT de segundo orden, que recibe el nombre de MP2 está programado en forma tal en la mayor parte de los programas de cálculo que su evaluación es hoy en día muy rápida. En el caso de MP2, la energía de correlación toma la forma

$$E_{corr}^{MP2} = \sum_{i,j,a,b} \frac{2(a|b)b - (nb|a)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} (ia|jb) \quad [ 28 ]$$

donde en el numerador participan las integrales sobre orbitales moleculares mientras que el denominador es una combinación lineal de las energías orbitales.

Los métodos perturbacionales presentan la ventaja sobre los métodos CI de ser consistentes respecto al tamaño del sistema, por lo cual son particularmente útiles para estudiar la energía de correlación en complejos moleculares respecto a sus componentes. Tienen, sin embargo, dos tipos de problemas:

1. Los métodos MBFT no son variacionales, por lo cual no convergen hacia la energía real del sistema, sino que puede estar por encima o por debajo de la misma (normalmente puede darse que las correcciones de orden superior tienen signo opuesto a las correcciones de orden inferior).

- La convergencia de la serie MBPT puede variar mucho de sistema a sistema, incluso en casos en que los sistemas estén íntimamente relacionados (isómeros, por ejemplo). Esto hace que no necesariamente el porcentaje de la energía de correlación recuperado a un nivel determinado sea el mismo en distintos sistemas y puede llevar a notorios errores en la predicción de energías relativas.

Usualmente, el método MP2 se emplea para realizar optimizaciones de geometría. Un cálculo más exacto de la energía de correlación se realiza usualmente a nivel MP4 (es decir a cuarto orden en el desarrollo perturbativo). MP4 (o MP3) son mucho más costosos (en tiempo de computadora) que MP2, especialmente si se incluyen todas las excitaciones hasta cuarto orden, de las cuales las triples son las más costosas. A veces se designa como MP4(SDQ) al método en el cual no se incluyen las excitaciones triples y como MP4(SDTQ) al que incluye todas las excitaciones hasta cuarto orden.

#### 4.6.3 Coupled clusters.

Los métodos de clusters acoplados **coupled clusters (CC)** tienen una filosofía similar a la de los métodos perturbacionales, pero aquí la ecuación es exponencial en lugar de lineal. Se va expresar ahora la función de onda de la siguiente manera:

$$\Psi_{CC} = \exp(\hat{T})\Psi_0 = (\hat{1} + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots)\Psi_0 \quad [ 29 ]$$

donde el operador  $\hat{T}$  es una suma de operadores de cluster

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad [ 30 ]$$

Cada operador de cluster  $T_i$  aplicado a la función de onda de referencia provoca todas las excitaciones de orden  $i$ , por lo cual, por ejemplo, la aplicación del operador  $T^2$  genera todas las configuraciones doblemente excitadas, etc.

Se puede notar que, de la misma forma que sucedía con los métodos CI, realizar un tratamiento completo del problema es imposible cuando el sistema no es muy pequeño. De la misma forma que la CI, la función de onda CC puede truncarse en cualquier punto (es decir, a un cierto orden máximo de excitación). Por ejemplo, la función de onda CC más frecuente es la que incluye sólo el operador de dobles excitaciones, en la forma

$$\Psi_{CCD} = (\hat{1} + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_2^3 + \dots) \Psi_0 \quad [31]$$

Nótese que debido a los productos de operadores, la función de onda CCD contiene los mismos términos que la CI del mismo orden, pero también términos adicionales. En efecto, de la ecuación [31] se obtiene

$$\Psi_{CCD} = \Psi_0 + \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{i,j,k,l,a,b,c,d} t_{ijkl}^{abcd} \Psi_{ijkl}^{abcd} + \dots \quad [32]$$

donde los dos primeros términos son los mismos que surgen de un tratamiento CI, pero los términos siguientes están presentes sólo en CCD. Estos términos hacen que CCD, a diferencia de CI, sea consistente con el tamaño del sistema, con lo que elimina uno de los problemas de aquella. Consecuentemente, la energía CCD recupera mucha más energía de correlación que la MP2, por ejemplo, y converge mucho más rápidamente que esta serie.

El único defecto grave de CC respecto a MPn es que resulta mucho más costosa de calcular, por lo cual las optimizaciones de geometría usando CCD, por ejemplo, son mucho menos frecuentes en la literatura que las obtenidas usando MP2.

#### **4.6.4 Métodos de funcionales de la densidad.**

##### ***4.6.4.1 Introducción***

La teoría de los funcionales de la densidad ha ganado un renombre como herramienta para la química computacional en los últimos diez años. Una demostración clara de esto es el premio Nobel del año pasado en química a Juan Pople y a Walter Kohn. Kohn fundó y desarrolló la teoría de DFT, mientras que Pople hizo varios avances en química cuántica e inició la escritura del código gaussian que es el programa que se utiliza demasiado en la química computacional.

Los físicos de estado sólido han utilizado métodos de DFT para calcular las estructuras cristalinas de los sólidos. En 1965 Kohn y Sham utilizaron por primera vez el método DFT y lo recomendaron para varios estudios DFT.

A los químicos les tomo un tiempo largo para utilizar este método, sobre todo porque en su forma inicial, no podían encontrar las energías de enlace de la forma precisa para las moléculas.

Ahora en los últimos diez años, la gente ha desarrollado un método con mejores propiedades, como por ejemplo incluyeron los efectos de correlación de los electrones en DFT para que ya se pueda obtener las energías de enlace con una alta precisión para las moléculas.

Este esfuerzo ha sido realizado por Perdew y Becke.

Esta es una tercera clase de método de cálculo de estructura electrónica basada en el modelo molecular tomando en cuenta la correlación electrónica como un funcional general de la densidad electrónica. La teoría del funcional de la densidad (DFT) es similar a los métodos post-Hartree Fock presentados anteriormente en muchas formas;

- a) Requiere fuentes similares de cálculo a la teoría Hartree-Fock que toma en cuenta la correlación electrónica,
- b) Tiene un costo computacional bastante cercano a los métodos post-HF.

En los últimos años los métodos basados en teoría del funcional de la densidad (DFT) han aumentado su popularidad porque sus resultados presentan, de lejos, mayor exactitud que la teoría de Hartree-Fock, por un incremento pequeño en los costos computacionales. DFT incluye, en general, la correlación electrónica con un costo computacional menor que los métodos de correlación tradicionales. Esto es porque DFT define la correlación electrónica por medio de funcionales de la densidad electrónica.

#### 4.6.4.2. Teoría de DFT <sup>26,27,28</sup>

La propiedad más importante de la teoría es la densidad del electrón  $\rho(r)$ , y los orbitales se introducen solamente más adelante como herramienta para conseguir energías cinéticas exactas.

En una de las teoremas más simples y más hermosos de la física, Hohenberg y Kohn (HK) demostraron que la densidad del electrón determina el potencial externo de los núcleos. La densidad del electrón se mide por la difracción de rayos X que dispersa, así que esto es muy importante.

Otra implicación de este teorema es que se puede obtener la función de onda de la densidad electrónica, y además un valor de cualquier operador, incluyendo la energía.

Así en principio se puede calcular el hamiltoniano para el sistema. Todo eso solamente está en teoría ya que no se tienen las ecuaciones para eso. Por eso Kohn y el Sham (KS) desarrollaron una aproximación que hizo la teoría útil.

El teorema de HK dice que se puede calcular la energía total de un sistema como sigue:

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

donde  $T$  es energía cinética total. El término  $ee$  incluye la interacción electrostática clásica:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

KS transformaron el teorema de la siguiente manera:

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T_s[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] + J[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho],$$

donde  $T_s$  es la energía cinética de electrones que se mueven en el potencial externo. Se puede describir esto de la siguiente manera:

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho].$$

El primer término es la interacción de los electrones con el núcleo. Ahora:

$$E_{\nu,\nu}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$



$E_{xc}$  incluye las dos energías cinéticas y términos potenciales, obteniendo:

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho].$$

La derivada funcional de  $E_{xc}[\rho]$  con respecto a  $\rho$  da un importante parte como *intercambio de correlación* para el potencial efectivo:

$$v_{xc} = \delta E_{xc} / \delta \rho$$

Se puede escribir la ecuación tipo Schrodinger para el movimiento de un electrón en función de su densidad:

$$\left( \frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r)$$

esa va ser la ecuación de KS para la densidad electrónica

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$$

Una vez más los orbitarios de KS fueron introducidos solamente como herramienta para obtener una energía cinética más exacta.

Si se podría calcular de alguna manera la  $V_{xc}$  exacta, se habría solucionado todo, pero por supuesto que no es posible. Sin embargo, se puede estimarla perfectamente bien.

¿Cómo se resuelven estas ecuaciones? En principio está muy simple (mucho más difícil en la práctica). Se hace simplemente un "inicial guess" (estructura de partida) para los orbitales, se construye un potencial efectivo para esos orbitales fijos, y después se resuelve la ecuación para conseguir otros valores para un nuevo

conjunto de orbitarios, que deben ser más cercanos a los que tiene el átomo en un cierto sentido.

Esto alternadamente genera un nuevo potencial efectivo el cual de nuevo entra a una ecuación hasta que converge el problema.

Si se comparan las ecuaciones del Hartree Fock y de Kohn y Sham, son realmente muy similares. Solamente difieren en el último término. Hace un tiempo que Dirac y Slater descubrieron una expresión muy simple para  $V_{xc}$  que es una función local de la densidad y es proporcional a  $\rho^{1/3}$ .

Este resultado se llama el método de  $X\alpha$  y es notablemente preciso para una expresión tan simple. Slater utilizó este modelo por muchos años en el estudio de los átomos, moléculas, y sólidos.

El siguiente nivel refinamiento del DFT es la aproximación local de la densidad (LDA). Aquí el  $E_{xc}$  se calcula como:

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

donde  $\epsilon_{xc}$  es un valor exacto de la energía de los electrones en estado gaseoso.

Esta expresión incluye tanto intercambio como la correlación, pero asume la uniformidad, que ciertamente no existe en los átomos o moléculas. Puesto que la representación es local, es muy fácil evaluar, y agregar algoritmos de poco costo. Normalmente este método genera errores pequeños en longitudes de enlace con 10-20%.

Los grandes avances en el modelado molecular han ocurrido en los últimos diez años debido a las mejoras en  $V_{xc}$ . Esto ocurre debido a las estimaciones más exactas del término del intercambio y con el uso de las extensiones del gradiente de la energía en términos de los derivados de la densidad de los electrones.

No se quiere adentrarse más detalladamente a la teoría, sin decir que Perdew y Becke son los investigadores más grandes en este método y con mucho trabajo han podido generar los  $V_{xc}$  que pueden rendir exactitudes químicas.

Las versiones modernas de  $V_{xc}$  que se utilizan se llaman:

D-LYP (Becke-Lee-Yang-Parr) <sup>15,16</sup>

B3-LYP (Becke-Lee-Yang-Parr) , etc.

No vale la pena entrar en un análisis crítico completo de estos potenciales, sin embargo cada uno tiene sus pros y sus contra.

El B3LYP parece ser el método más utilizado actualmente. Se han realizado cálculos de metales de la transición con este método obteniendo resultados satisfactorios, por lo que este método es una opción para este trabajo.

En los últimos años, la gente ha comenzado a aplicar métodos de DFT a los sistemas del interés en biología, por ejemplo investigando la estructura del DNA y las interacciones de moléculas con DNA. Éstos son cálculos enormes ya que implican hasta centenares de electrones.

#### 4.7 Elección de base

Una vez que se opta por un método de los presentados anteriormente por ejemplo Hartree Fock, se tiene que resolver para un sistema de  $2N$  electrones y  $A$  núcleos, las siguientes ecuaciones:

$$\{F_i \psi_i - \varepsilon_i \varphi_i\} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad [1]$$

$$F_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{a=1}^A \frac{Z_a}{r_a} + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j) \quad [2]$$

donde

$$J_j \varphi_i(1) = \int \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_i(1) \quad [3]$$

$$K_j \varphi_i(1) = \int \varphi_j^*(2) \varphi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_j(1) \quad [4]$$

las primeras  $N$  ecuaciones forman un sistema acoplado de ecuaciones de valores propios, y cuya solución proporciona el conjunto de valores  $\{\varepsilon_i\}$  y  $\{\varphi_i\}$ . Sin embargo, estas ecuaciones son muy complicadas de resolver, y tan solo para sistemas atómicos ( $A=1$ ), es posible obtener soluciones numéricas de estos orbitales "moleculares", no resultando viable para sistemas con  $A>1$ .

Es por esto que Roothaan introduce una aproximación para tratar los sistemas moleculares, y dice que puesto que una función cualquiera se puede escribir como combinación lineal de un conjunto de funciones completo, se puede hacer una suma total y quedarse con un conjunto de funciones finito:

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \chi_k \quad [5]$$

pasar a

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^n C_k \chi_k \quad \text{siendo } n \text{ finito} \quad [6]$$

Y la aplicación de esta aproximación lleva a las ecuaciones matriciales de HF-Roothaan:

$$FC_i = SC_i \epsilon_i \quad \text{con} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad [7]$$

$$y \quad \mathcal{F}_{pq} = \langle \chi_p | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{a=1}^A \frac{Z_a}{r_a} | \chi_q \rangle + \quad [8]$$

$$\sum_{j=1}^N \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m C_{rj}^* C_{sj} [2 \langle \chi_p \chi_q | \frac{1}{r_{12}} | \chi_r \chi_s \rangle - \langle \chi_p \chi_s | \frac{1}{r_{12}} | \chi_r \chi_q \rangle]$$

$$C_i^* = (C_{i1}, C_{i2}, \dots, C_{im}) \quad [10]$$

y considerando

$$\langle ab | \frac{1}{r_{12}} | cd \rangle = \int \int a^*(1) b(1) \frac{1}{r_{12}} c^*(2) d(2) dr_1 dr_2 \quad [11]$$

y elegido un conjunto  $\{\chi_k\}$  se pueden resolver fácilmente estas ecuaciones para cualquier sistema.

Pero claro ahora aparecen otros problemas:

1. Elegir la forma funcional de este conjunto de funciones de base.
2. Decidir el número de funciones precisas para el cálculo.

Últimamente se han utilizado dos tipos de funciones:

- Funciones de tipo Slater (STO)
- Funciones de tipo Gaussiana (GTO)

Y con relación al segundo, se ha visto que no es preciso emplear un número excesivo de funciones para obtener resultados razonablemente precisos. Así pues, por cada cálculo es preciso indicar el tipo y número de funciones de base empleadas en el mismo.

#### 4.8 Funciones de base GTO.

Fueron introducidas por Boys y tienen una propiedad que las hace muy interesantes en los cálculos moleculares:

El producto de dos funciones GTO centradas en dos puntos del espacio diferentes (A y B), se puede reducir a una combinación lineal de GTO's centradas en un punto del segmento que une A y B. Esto hace que las integrales moleculares se reduzcan como máximo a integrales de dos centros.

$$g_{1A} = e^{-\alpha(r-R_A)^2} \quad [12]$$

$$g'_{1B} = e^{-\beta(r-R_B)^2} \quad [13]$$

$$g_{1A} g'_{1B} = K e^{-(\alpha+\beta)(r-R_P)^2} \quad [14]$$

donde

$$K = e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}|R_A-R_B|^2} \quad R_P = \frac{\alpha R_A + \beta R_B}{\alpha + \beta} \quad [15]$$

Por esto el mayor número de cálculos moleculares se realizan con estas bases. Sin embargo tienen ciertos inconvenientes como es el hecho de que no pueden reproducir el comportamiento de las funciones IIF numéricas ni en regiones próximas al núcleo, ni en regiones muy alejadas de él, por mucho que aumentemos el conjunto de funciones, pues es debido a la forma funcional de estas funciones. Otra desventaja es que se precisa un mayor número de estas funciones que de las STO (otro tipo de funciones de base) para alcanzar una calidad similar en el cálculo.

Dentro de las GTO se trabaja con dos tipos, las GTO esféricas y las GTO's cartesianas, que se definen respectivamente por:

$$\chi_{p\lambda\alpha}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{N}(n_{p\lambda}, \alpha_{p\lambda}) r^{n_{p\lambda}-1} e^{-\alpha_{p\lambda} r^2} \mathcal{Y}_{\lambda\alpha}(\theta, \varphi) \quad [16]$$

$$\mathcal{N}(n_{p\lambda}, \alpha_{p\lambda}) = 2^{n_{p\lambda}+1} [(2n_{p\lambda}-1)!!] (2\pi)^{-\frac{1}{2}} (\alpha_{p\lambda})^{\frac{n_{p\lambda}+1}{2}} \quad [17]$$

$$\chi_{p\lambda\alpha}(x, y, z) = \mathcal{N}(l, \alpha_p) \mathcal{N}(m, \alpha_p) \mathcal{N}(n, \alpha_p) x^l y^m z^n e^{-\alpha_p r^2} \quad [18]$$

$$\mathcal{N}(k, \alpha) = [(2k-1)!!]^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \alpha^{\frac{k+1}{2}} \quad [19]$$

En las cartesianas se habla de GTO s, p, d, ... según el valor  $l+m+n = 0, 1, 2, \dots$  respectivamente.

Es de notar que las GTO cartesianas del tipo d tienen 6 funciones, que son equivalentes a las 5 GTO's esféricas y una GTO esférica del tipo 3s. Dado que el cálculo molecular depende del número de funciones para el cálculo de las integrales ( $M^4$ ), para construcción de la matriz de Fock ( $M^4$ ) y para su diagonalización, ( $M^3$ ) se ha intentado trabajar con el menor número posible de funciones para obtener resultados de calidad.

En este sentido se emplean las GTO contraídas.

La contracción de funciones consiste en generar nuevas funciones de base a partir de combinaciones lineales adecuadas de un conjunto de funciones de bases primitivas previamente generado. Con esto se reduce un conjunto de  $M$  funciones a  $N$ , y aunque las integrales dependan de  $(M^4)$ , ahora los otros dos procesos (Construcción del operador de Fock y diagonalización) sólo dependerán de  $(N^4)$  y  $(N^4)$  además, si se siguen haciendo cálculos post-SCT, estos dependerán de potencias de  $N$  mayores de cuatro.

Hay dos esquemas de contracción el de "contracción segmentada", en el que las primitivas solo están presentes en una contraída, y el de "contracción general", en el que la base contraída es una base mínima en que todas las funciones base son una combinación lineal de todas las primitivas pertenecientes a la misma simetría; este último esquema reproduce exactamente los resultados de la base primitiva.

Existen muchas clases de funciones GTO's, vale la pena ver algunos de los más empleados:

#### 4.9 Bases N-21G y N-31G

Para resolver el problema del empleo de una base mínima, Pople diseñó otros conjuntos de funciones de base. Están basados en el hecho de que los electrones que no son de valencia que han de tener poca influencia en los aspectos químicos, realizan una separación en el tratamiento de dichos electrones y los de "valencia" o más externos, intentando aumentar la flexibilidad de estos (split-valence), manteniendo una representación mínima para los primeros. De estas funciones las más populares son las 3-21G, y las 6-31G en ellas se indica que para los electrones de que no son de valencia se ha empleado una GTO contratda con  $N$  GTO's primitivas, y la capa de valencia se representa con dos funciones de base



contraídas, la primera con 2 ó 3 primitivas respectivamente, y la segunda con tan sólo 1 función GTO primitiva.

Los parámetros de estas funciones (coeficientes y exponentes) se optimizan variacionalmente empleando el método UHF.

## 5. HIPÓTESIS.

- A pesar del hecho que las reacciones del tipo Glaser se han estado utilizando extensamente en química experimental, el mecanismo de esta reacción no se ha explicado de todo.
- Recientemente se ha demostrado que el oxígeno forma enlaces con cobre(1) sustituido con diferentes aminas.
- El acoplamiento oxidativo de Glaser es una de la pocas formaciones de enlace carbono-carbono que transcurre en condiciones suaves, con cualquier disolvente polar, en muy poco tiempo y en presencia de oxígeno, asemejándose a las reacciones enzimáticas.

## 6. JUSTIFICACIÓN.

- ☺ La reacción de Glaser se utiliza mucho en los trabajos de investigación para fines muy distintos. Aunque fue realizada en el año de 1869 quedó de todas formas como una de las mejores maneras de obtención de diacetilenos disustituidos. La condensación de Glaser podría ser un ejemplo más de la formación de enlace y activación de dos átomos de oxígeno por iones de cobre que es importante en numerosos procesos biológicos <sup>23</sup> y diversos catalíticos <sup>23</sup> ya que al establecer el mecanismo detallado de la condensación de Glaser en la presencia del oxígeno molecular podría ser un paso de progresión importante hacia la comprensión de la acción de las enzimas de cobre, por lo que el estudio del mecanismo de la reacción de Glaser tiene un gran valor práctico.

- ⊙ El estudio del mecanismo de una reacción sirve para encontrar aquellos puntos que tengan la máxima energía en ese camino. Estos puntos son los estados de transición para el proceso químico elemental considerado e intervienen en la determinación de la velocidad de reacción. Lo importante es que el modelado molecular con base en mecánica cuántica nos permite determinar propiedades de estos TS (estados de transición), que no pueden encontrarse experimentalmente porque dichos TS no tienen existencia durante un tiempo suficientemente largo como para que se las pueda medir.

## 7. OBJETIVOS.

\* Proponer un mecanismo del acoplamiento oxidativo de Glaser intentando considerar las siguientes observaciones experimentales importantes:

1. La presencia del ion del amonio y de la amina es indispensable para que la reacción ocurra.
2. Los acetiluros de cobre oxidados por el oxígeno molecular producen el diacetileno.
3. La velocidad de la reacción aumenta con la acidez del acetileno.
4. La reacción ocurre a la temperatura ambiente lo que implica las energías de activación bajas para cada paso de progresión de la condensación.

\* Realizar un estudio computacional utilizando los métodos de funcionales de la densidad ( DFT ) para demostrar el mecanismo propuesto.

## 8. METODOLOGÍA.

El acoplamiento oxidativo de los acetilenos, utilizando como disolvente la acetona en la presencia de una cantidad catalítica del complejo de N,N,N',N'-tetraetilenodiamina (TMEDA) con Cu<sup>I</sup> y el oxígeno molecular como oxidante, fue escogido como una reacción modelo para este trabajo. Esta modificación a la reacción de Glaser se conoce como reacción de Hay<sup>5,6</sup>.

Todos los cálculos se realizaron usando el paquete computacional de Jaguar versión 4.1.<sup>12</sup>

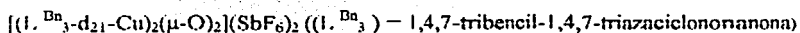
### 8.1 Optimización de la geometría y cálculo de la energía.

La geometría inicial se generó usando Titan o GaussianView donde además se lleva a cabo una optimización preliminar de la geometría con el método de mecánica molecular con el campo de fuerza MMFF o UFF respectivamente.

Posteriormente las geometrías obtenidas (las coordenadas de los átomos) se optimizan con un diferente método en el Jaguar 4.1

La manera en que la energía de un sistema molecular varía frente a ligeros cambios en su estructura está especificada por su superficie de energía potencial (ésta superficie relaciona matemáticamente la estructura molecular con su energía). La optimización de la geometría se enfoca a localizar un mínimo de dicha superficie de energía potencial para así predecir la estructura en equilibrio del sistema molecular en cuestión. La optimización termina cuando el cálculo ha terminado.

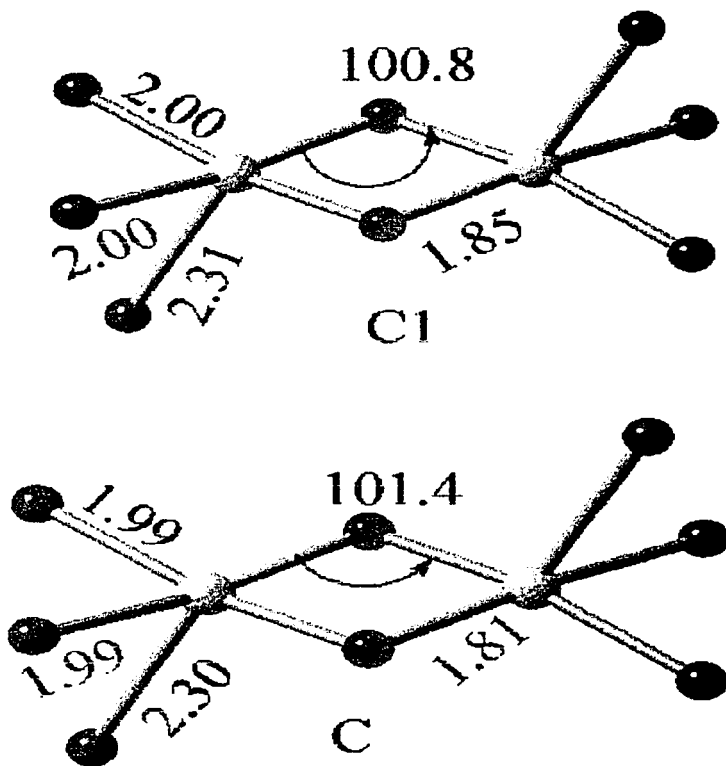
Las optimizaciones de la geometría en Jaguar fueron ejecutadas con la teoría de funcionales de la densidad a nivel de B3LYP/LACVP, ya que se realizó una estimación de la precisión de este método para el modelado molecular de la condensación de Glaser. Fue optimizada la geometría de la porción catiónica de



y la estructura obtenida fue comparada con los datos de los rayos X para estos complejos (10). La figura 1 muestra la esfera de coordinación de la estructura optimizada con B3LYP/LACVP (C1) y la estructura obtenida de los datos obtenidos de una difracción de rayos X (C).

Se puede concluir de la figura que el modelo B3LYP/LACVP reproduce longitudes de enlace y ángulos de éstos con un error de  $\pm 0,05 \text{ \AA}$  y  $1^\circ$  respectivamente, lo cual está demostrando la precisión del método de cálculo escogido.

Figura 1



Los cálculos de energías se realizaron primero para compuestos en estado gaseoso, los cuales sirvieron como punto de partida para realizar todo el modelado bajo influencia de un disolvente. Con el método de Poisson-Boltzman<sup>18,19</sup> que se puede ejecutar en el Jaguar se calcularon los efectos de solvatación sobre la moléculas estudiadas.

El conjunto de base LACVP utiliza la base estándar 6-31G para los elementos de primero y segundo grupo y LAC pseudopotencial para los elementos de tercer grupo y para metales pesados<sup>17</sup>.

Para moléculas con número de electrones par se aplicó el método restringido en el cual un orbital acepta los dos electrones con diferente espín, sin embargo en el caso de moléculas con el número de electrones non se utiliza un método donde cada electrón ocupa su propio orbital. La evaluación de la energía para los intermediarios fue calculada con el método B3LYP/LACVP (d,p)<sup>15,16</sup>.

Cada punto estacionario ( es el punto de hiperespacio de modos vibracionales en el cual las primeras derivadas son cero ) fue caracterizado calculando frecuencias para asegurar que el mínimo de energía fue encontrado ( para intermediarios ( sin modos imaginarios) y para estados de transición ( 1 modo imaginario)).

### **8.2 Determinación de estados de transición.**

La facilidad de encontrar estructuras en el estado de transición, tanto como estructuras en estado base, viene dada por el hecho que ambas corresponden a un punto estacionario en la superficie de energía potencial, pero el estado de transición, a diferencia el estado base, no se encuentra en un mínimo local, sino en un punto de ensilladura.



### 8.2.1 Encontrar el estado de transición.

La primera opción es tener la estructura tanto del producto como del reactivo para que el programa busque a lo largo de la trayectoria energética de la reacción un máximo valor que corresponde al estado de transición.

Este método se llama QST (quadratic synchronous transit) en el programa Jaguar <sup>12</sup>. En este caso como ya se mencionó hay que proporcionar dos o tres estructuras (producto, reactivo, estado de transición imaginario (si es que hay) y la distinción entre el reactivo y el producto es arbitraria para Jaguar.

Si se proporcionan a geometrías del reactivo y del producto, pero no una estructura de estado de transición, Jaguar generará una estructura de estado de transición interpolando entre estos dos complejos.

Primero en una búsqueda de QST, el programa se restringe a buscar solamente a lo largo de la curva circular que conecta el reactivo y el estado de la transición con las estructuras del producto.

Esta restricción evita que el programa se vaya lejos del camino " real " conducido por las inexactitudes del Hessian de la estructura, y lo previene de los estados de la transición que no corresponden a la reacción del interés.

Durante estos pasos, el cálculo (o los resultados) se acercan a la estructura del máximo-energía a lo largo de la curva del reactivo a producto, y también mejora el Hessian.

Una vez que se haya obtenido la estructura mejorada del estado de Hessian y de la transición, el programa quita el último requisito donde la búsqueda debía estar a lo largo de la curva circular entre las estructuras.

Para todos los pasos de progresión subsecuentes en la búsqueda, el programa sigue un vector propio del Hessian que es el parecido a la tangente de la curva circular. (Si no hay un vector propio del Hessian suficientemente similar a la tangente de la curva, el programa sigue el vector propio más pequeño.)

Si se tiene una geometría bastante buena del estado de transición pero no se puede proporcionar a las estructuras del reactivo o del producto, se puede todavía utilizar otro método que se llama **non-QST**. Este método procura, en cada paso de progresión, maximizar la energía a lo largo la menor frecuencia del vector de Hessian y minimizarla a lo largo del resto de las coordenadas.

Este proceso es bien definido y directo cuando el Hessian tiene una frecuencia negativa, indicando que la estructura está muy cerca de un punto máximo (estado de transición).

### 8.2.2 Optimización del estado de transición.

*Jaguar 4.1*<sup>12</sup> incluye facilidades para generar automáticamente una estructura optimizada para el estado de transición partiendo de geometrías para productos y reactivos. Para esto, la palabra clave *Opt*, tiene una opción: *QST2* (o *QST3*), que se utiliza para los estados de transición y puede combinarse con el método de optimización de geometría que se escoge.

### **8.3 Estudio de los orbitales de enlaces naturales NBO.**

El programa de NBO realiza un análisis de la función de onda de varios electrones de la molécula en términos de pares de electrones localizados, que son como unidades de un "enlace".

El programa realiza la determinación de los orbitales atómicos naturales (NAOs), de los orbitales híbridos naturales (NHOs), de los orbitales de enlace naturales (NBOs), y de los orbitales moleculares localizados naturales (NLMOs), y utiliza estos para realizar un análisis de la población natural (NPA), un análisis energético de NBO, y otras propiedades que pretenden localizar a las características de la función de onda.

El análisis de NBO se basa en un método óptimo para transformar la función de onda en forma localizada, para elementos con electrones de un solo átomo ("par solitario") y a par de electrones entre dos átomos ("enlace") es decir correspondiendo a la estructura de Lewis.

El programa de NBO también hace la disposición extensa para el análisis energético de las interacciones de NBO, basado en la disponibilidad de un operador de Fock para el sistema. Las estimaciones de los efectos de la energía se basan en la teoría segundo orden de la perturbación.

## 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se sabe que en la presencia del amoníaco, CuCl forma iones de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  en los medios acuosos.

Una situación similar sucede con TMEDA que es mucho más poderoso como agente complejante formando iones  $\text{Cu}(\text{TMEDA})^+$  (complejo I) comparado con amoníaco en solventes orgánicos.

Según el último mecanismo propuesto para la condensación de Glaser el primer paso de progresión es la reacción del acetileno (A) con el ion del complejo I que conduce a la formación del complejo II (Esquema 1).

Como se puede ver de la Tabla 1 este proceso es exotérmico tanto en fase gaseosa y en la solución y ocurre sin energía de activación.

**Tabla 1. Energías de las reacciones (en kcal/mol)**

Reacción	Fase Gas		Acetona	
	$\Delta E$	$E_a^a)$	$\Delta E$	$E_a^a)$
<b>I+A=II</b>	-32.7	-	-25.4	-
<b>II=IV</b>	21.3	28.8	10.8	27.8
<b>2IV+O<sub>2</sub>=V</b>	39.6	-	15.2	-
<b>V=VI</b>	-4.5	38.7	-7.3	
<b>VI=VII</b>	-22.2		-17.6	
<b>VII=DA+2IX</b>	-83.5	26.0	-56.4	26.0
<b>IX+A=X</b>	-6.9	-	-1.9	-
<b>X=XII</b>	-7.6	12.1	-9.8	11.7
<b>2XII=2XIV+DA</b>	-48.5	42.0	-44.8	9.2
<b>XIV=I+H<sub>2</sub>O</b>	30.5	-	22.1	-

a) Energías de activación

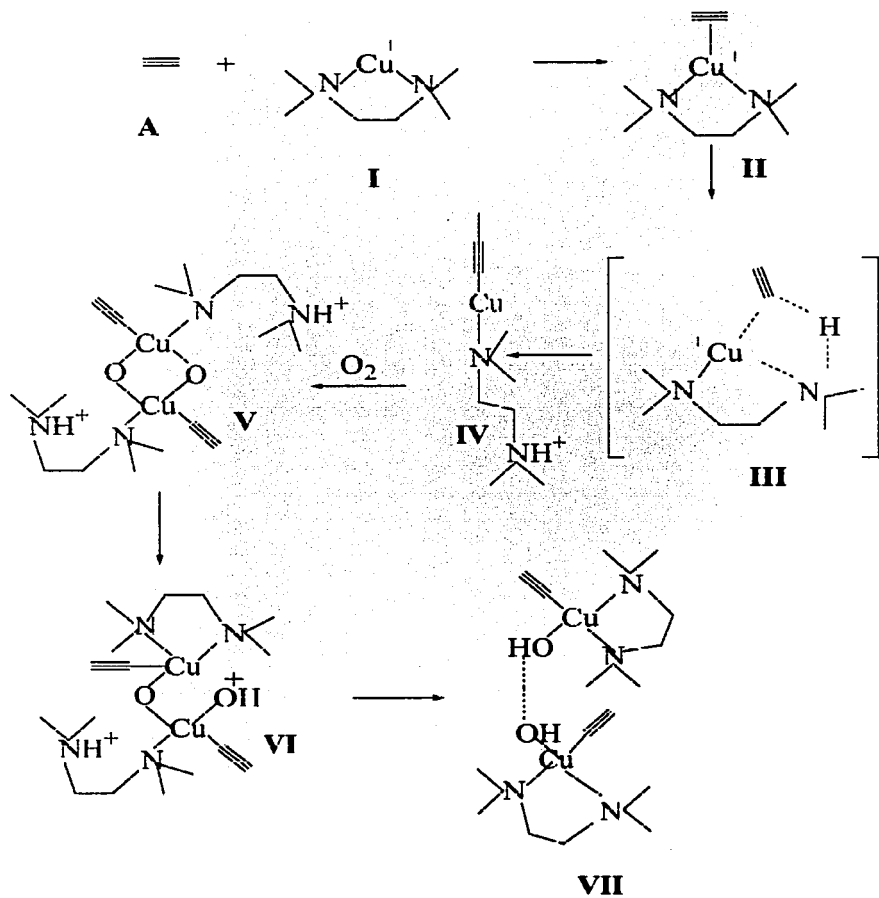
Energía electrónica total ( $E_e$ ), Energía de solvatación ( $E_s$ ) ( unidades Hartree), carga NPA de átomos seleccionados, distancia de enlace Cu-O, en la reacción que en el estudio y de sus intermediarios calculadas con el método B3LYP/LACVP (d,p)// B3LYP/LACVP

molecula	$(E_e)$	$(E_s)$	Cu-O distancia de enlace (A)	Carga NPA		
				Cu	O	C(sp) Sin hidrógeno
A	-77.327794	-0.005788		-	-	-
I	-543.743326	-0.076955		0.83	-	-
II	-621.123153	-0.071090		0.91	-	
III	-621.077242	-0.079599		0.74	-	-0.61
IV	-621.089132	-0.087885		0.67		-0.67
V	-1392.425615	-0.214630	1.84	1.22, 1.22	-0.83, -0.83	-0.49, -0.49
O <sub>2</sub>	-150.310525	0.000023	.	-	0.00	-
VI	-1392.432854	-0.219136	1.87, 1.83, 1.87	1.27 1.21	-0.82, -1.00	-0.42, -0.43
VII	-1392.468233	-0.211749	1.83, 1.82	1.22, 1.22	-0.93, -0.91	-0.43, -0.40
VIII	-1392.426766	-0.215788	1.86, 1.83	1.20	-0.99, -0.95	-0.36, -0.37
IX	-619.560199	-0.081375	1.78	1.18	-1.11	-
DA	-153.480980	-0.005801		-	-	-0.11
X	-696.898965	-0.079249	1.84	1.18	-1.14	-
XI	-696.879707	-0.0798471	1.97	1.22	-1.09	-0.58
XII	-696.911060	-0.082678	2.10	1.18	-1.03	-0.56
XIII	-1393.755213	-0.217638	2.34, 2.34	1.05, 1.05	-1.03	-0.49, -0.48
XIV	-620.209249	-0.076851	1.99	0.78	-1.05	-
H <sub>2</sub> O	-76.417371	-0.013304		-	-1.02	-

Energía electrónica total ( $E_e$ ), Energía de solvatación ( $E_s$ ) ( unidades Hartree), carga NPA de átomos seleccionados, distancia de enlace Cu-O, en la reacción que en el estudio y de sus intermediarios calculadas con el método B3LYP/LACVP (d,p)// B3LYP/LACVP

molecul	$(E_e)$	$(E_s)$	Cu-O distancia de enlace (A)	Carga NPA		
				Cu	O	C(sp) Sin hidrógeno
A	-77.327794	-0.005788		-	-	-
I	-543.743326	-0.076955		0.83	-	-
II	-621.123153	-0.071090		0.91	-	-
III	-621.077242	-0.079599		0.74	-	-0.61
IV	-621.089132	-0.087885		0.67		-0.67
V	-1392.425615	-0.214630	1.84	1.22, 1.22	-0.83, -0.83	-0.49, -0.49
O <sub>2</sub>	-150.310525	0.000023	.	-	0.00	-
VI	-1392.432854	-0.219136	1.87, 1.83, 1.87	1.27 1.21	-0.82, -1.00	-0.42, -0.43
VII	-1392.468233	-0.211749	1.83, 1.82	1.22, 1.22	-0.93, -0.91	-0.43, -0.40
VIII	-1392.426766	-0.215788	1.86, 1.83	1.20	-0.99, -0.95	-0.36, -0.37
IX	-619.560199	-0.081375	1.78	1.18	-1.11	-
DA	-153.480980	-0.005801		-	-	-0.11
X	-696.898965	-0.079249	1.84	1.18	-1.14	-
XI	-696.879707	-0.0798471	1.97	1.22	-1.09	-0.58
XII	-696.911060	-0.082678	2.10	1.18	-1.03	-0.56
XIII	-1393.755213	-0.217638	2.34, 2.34	1.05, 1.05	-1.03	-0.49, -0.48
XIV	-620.209249	-0.076851	1.99	0.78	-1.05	-
H <sub>2</sub> O	-76.417371	-0.013304		-	-1.02	-

Esquema 1



La formación del complejo aumenta la acidez de protones acetilénicos y eso se demuestra con el aumento de la carga de NBO ( "Natural bond orbital analysis" ó análisis de los orbitales de los enlaces naturales ) en el protón acetilénico ya que se transforma de 0,27 a 0,31 en acetileno del complejo II. La formación del complejo facilita la extracción protón acetilénico por el grupo dimetilamino que actúa como base para formar el acetiluro de cobre (complejo IV). Según los cálculos realizados, que se presentan en la Tabla 1 esta reacción es levemente endotérmica, sin embargo no lo suficiente para hacerla imposible.

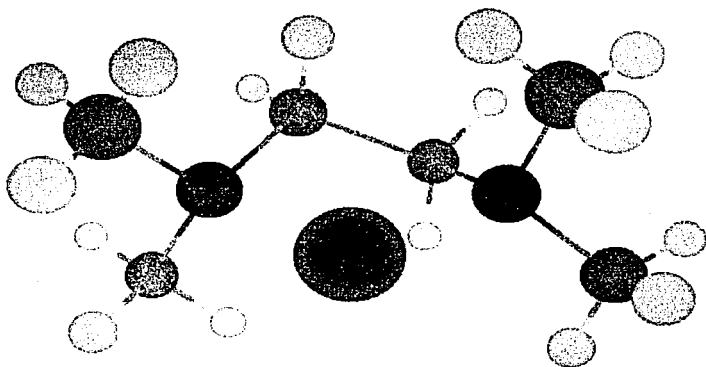
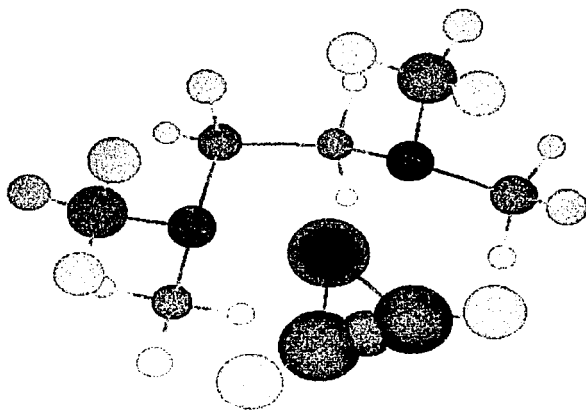
El disolvente es un factor muy importante ya que favorece la formación del acetiluro (complejo IV) debido al aumento de la energía que ocurre cuando el catión de dimetilamonio está en solución. El complejo IV se forma a través de un estado de transición ( Complejo III) con una energía de activación de 27.8 kcal/mol la cual es prácticamente inafectada por la solvatación ya que el estado de transición todavía no es el catión. El mecanismo propuesto para la formación de acetiluro de cobre (IV) se puede tomar como el paso lento de la reacción ya que es el que tuvo la mayor energía de activación.

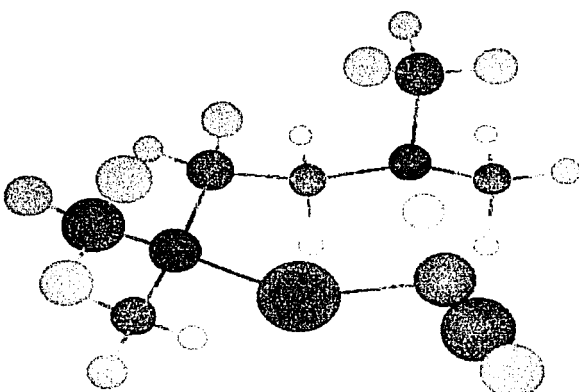
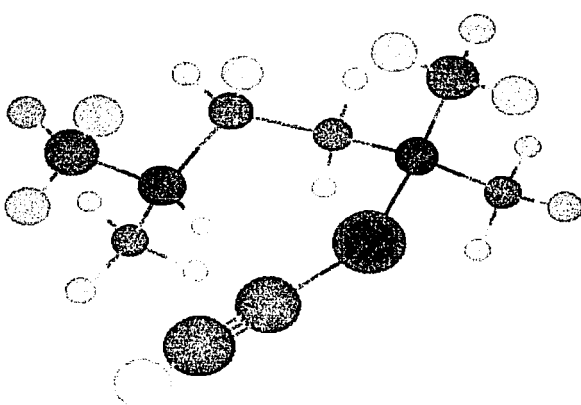
La forma en la que se ven las estructuras de los complejos I, II, III, IV después de realizar todos los cálculos correspondientes se presentan en las páginas siguientes.



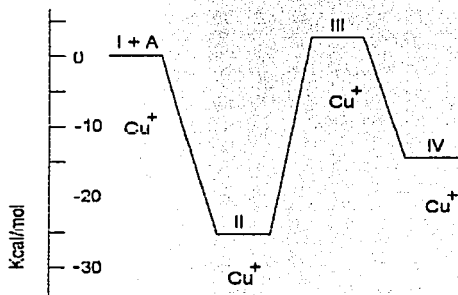
**Hidrógeno Nitrogeno Oxígeno Carbono Cobre**



**Complejo I****Complejo II**

**Complejo III****Complejo IV**

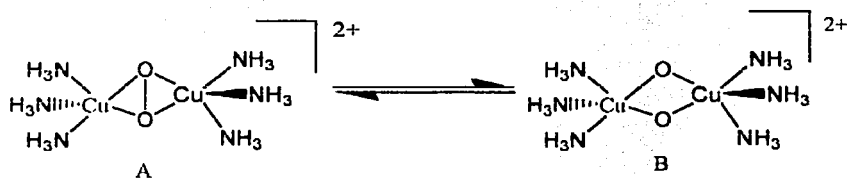
El perfil energético para los pasos iniciales de la reacción indicando el estado de oxidación de cobre formal es el siguiente:



El siguiente paso que postulamos para la condensación de Glaser es la formación de complejo V del acetiluro de cobre (complejo IV) y el oxígeno molecular. Los complejos tipo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2)]^{2+}$ , similares a complejo V se han preparado y fueron caracterizados recientemente <sup>10</sup>.

Éstos compuestos se prepararon con la reacción del oxígeno molecular con  $\text{Cu}^+$  en complejos con aminas terciarias en disolventes orgánicos y condiciones muy similares a la condensación de Glaser.

Ciertamente, el primer complejo tipo  $\text{Cu}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)^{2+}$  que se forma, es muy parecido al complejo **A** el cual se transforma al compuesto **B** rompiéndose un enlace O-O y la barrera energética de su interconversión, si existe, es demasiado pequeña. Por lo tanto en este trabajo solamente se toma en cuenta el complejo **B** que es el más estable <sup>21</sup>.

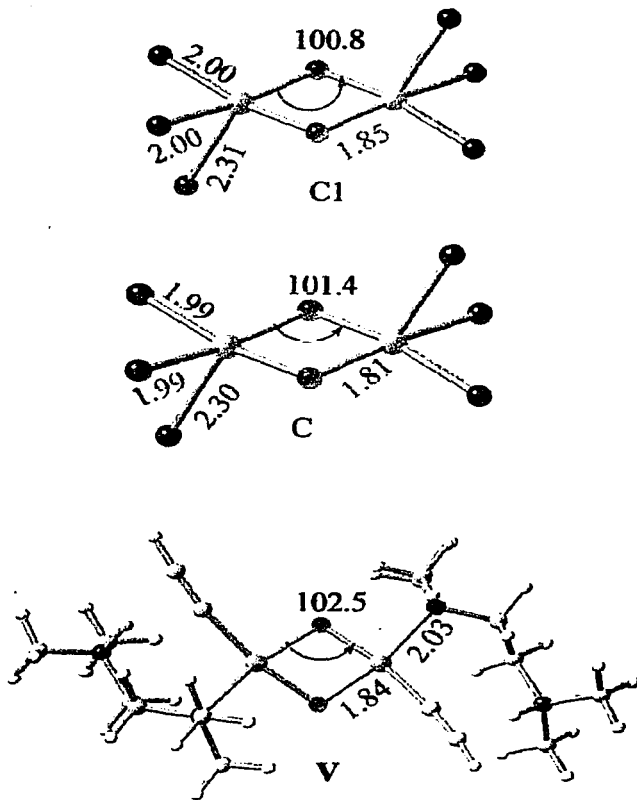


Acordando los datos del modelado molecular realizado, la formación de complejo **V** es algo endotérmica en la fase de gas ( 39,6 kcal/mol ), pero en solución la reacción llega a ser mucho más favorable (Tabla 1). Y la viabilidad de este paso del mecanismo de reacción se demuestra por la preparación y la caracterización de complejos similares <sup>10</sup>.

Por otra parte el proceso de formación del complejo **V** representa la oxidación de  $\text{Cu}^+$ . El estado de oxidación formal asignado a los complejos bis(oxo) sintetizados con base en sus características estructurales y estimado con un análisis se suma de enlace de la valencia (BVS) es +3. <sup>22</sup>

Al comparar las características estructurales tales como longitudes de enlace de Cu-N y del C-O del complejo **V** con las mismas características para el complejo **C1** (Figura 1) se puede observar un gan parecido entre estos, confirmando así que el estado de oxidación formal es +3 para el complejo **V**.

Figura 1



El análisis de NBO realizado para los intermediarios estudiados muestra claramente que la formación de complejo V es una reacción redox donde se oxida el Cu (la carga de NBO en el átomo de Cu aumenta a partir de 0,67 para el complejo IV a 1,22 para V) mientras que el oxígeno se reduce como se puede ver en las cargas de NBO (-0.83) en los átomos de oxígeno.

La longitud de enlace de O-O aumenta a 2,29 Å demostrando que la formación del intermediario V representa la activación de la molécula del oxígeno

La hipótesis de la variación de la valencia de  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  ya se ha formulado para una amplia gama de reacciones cobre catalizadas <sup>21</sup>, en particular para las reacciones de acetileno.

Las transformaciones de V a VI y VI a VII son reacciones exotérmicas en el estado gaseoso y en la solución teniendo  $\Delta E$  igual a - 7.3 y del - 17.6 kcal/mol en la solución, respectivamente.

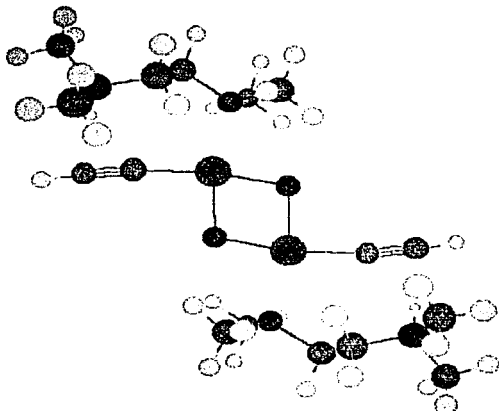
Las reacciones  $\text{V} \rightarrow \text{VI}$  y  $\text{VI} \rightarrow \text{VII}$  implican transferencia del protón del grupo dimetilamino al átomo de oxígeno con la formación de enlace simultánea de Cu-N y el rompimiento del enlace de Cu-O (Esquema 1).

Desafortunadamente, no se pudieron localizar los estados de transición para cualquiera de estas reacciones.

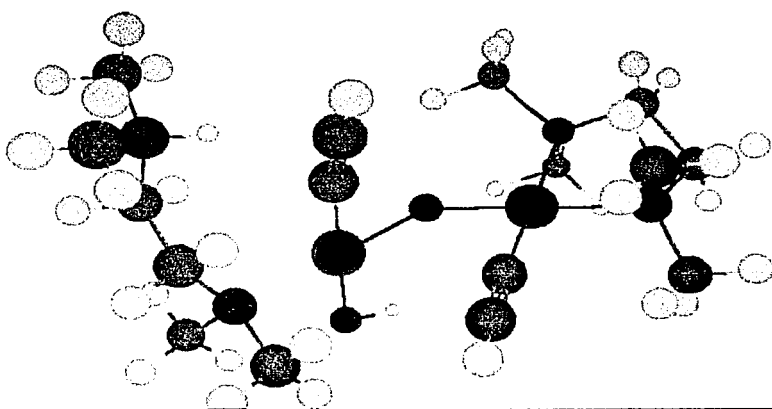
Parece que cada una de estas reacciones es muy compleja que implica varios pasos por separado tales como la transferencia de protón, destrucción de enlace de Cu-O y formación de enlace N-Cu con diversas energías de la activación para cada una de ellas.

El paso de progresión siguiente es la transformación de complejo VII a una molécula de diacetileno (DA) y a dos moléculas del complejo mononuclear paramagnético IX con  $\text{Cu}^{2+}$  (Esquema 2).

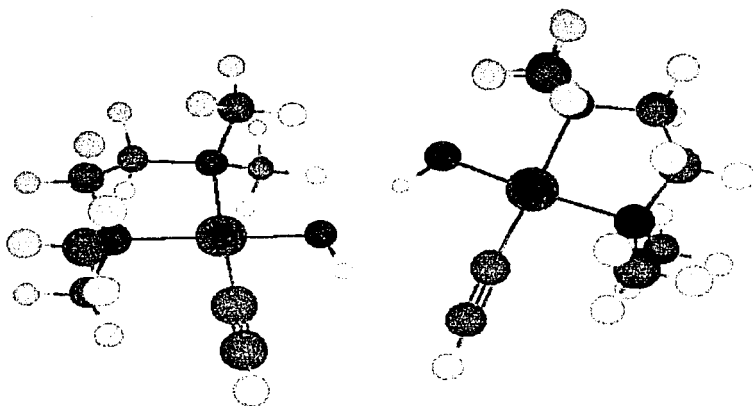
## Complejo V



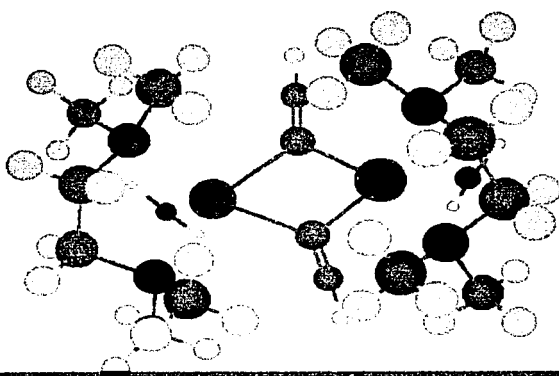
## Complejo VI



## Complejo VII

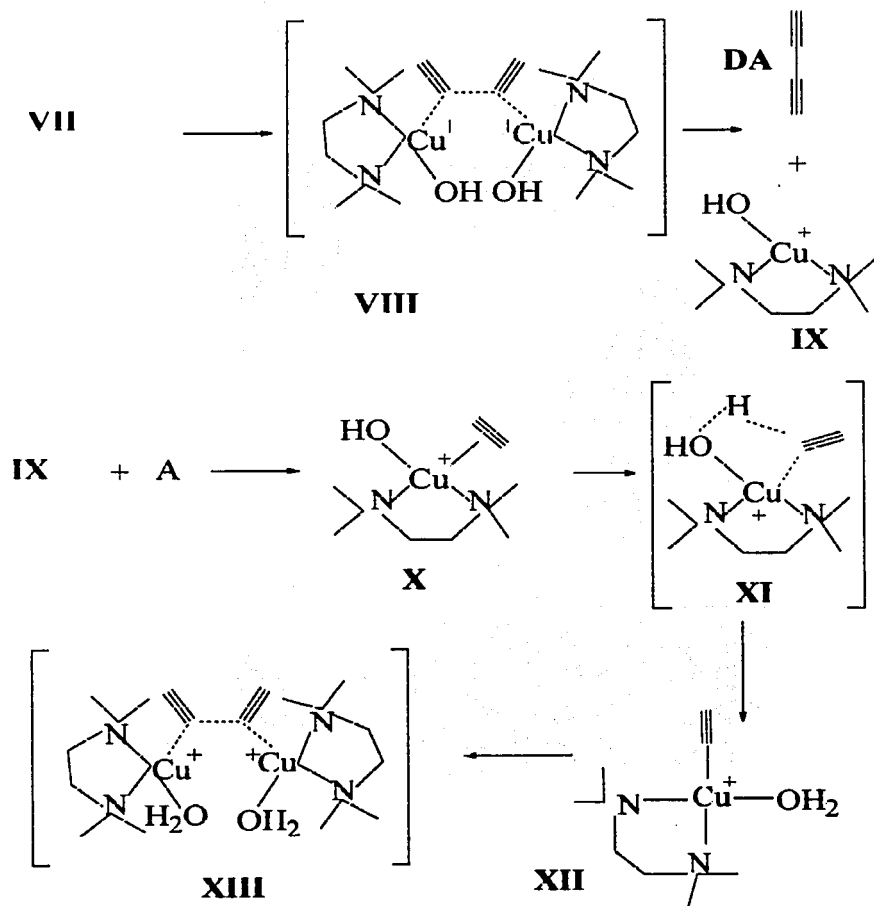


## Complejo VIII





## Esquema 2



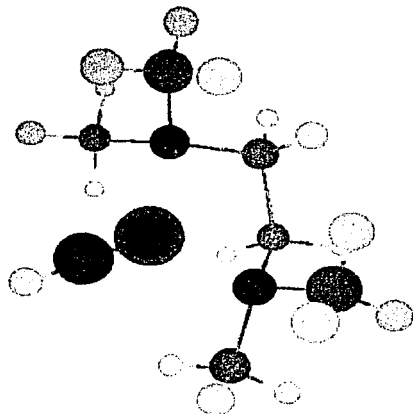
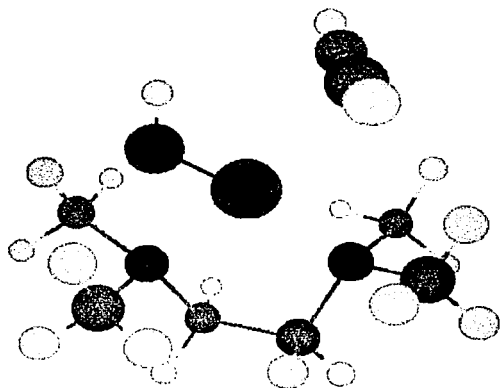
Esta reacción es altamente exotérmica (Tabla 1) teniendo una energía de activación de 26 kcal/mol en cualquiera de las fases. La fuerza impulsora de este paso es la oxidación del átomo de carbono del acetileno pasando de -1 en complejo VII a un estado de oxidación formal 0 en DA, reduciendo así  $\text{Cu}^{3+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$ .

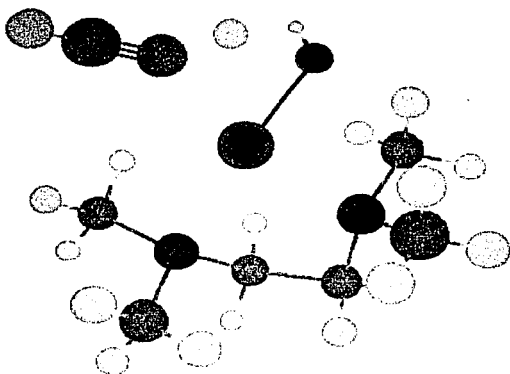
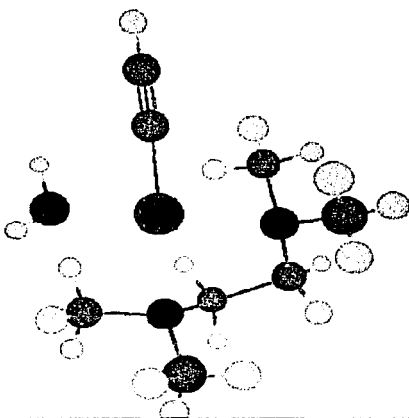
Una vez formado, el intermedio IX reacciona con otra molécula del acetileno que da al complejo X. Ésta es una reacción exotérmica tanto en la solución como en fase gas.

Similar a uno de los pasos explicados en el Esquema 1 la formación del complejo aumenta la acidez del protón acetilénico (los aumentos de las cargas de NBO son de 0,27 en acetileno y 0,31 en X) facilita la transferencia de protón al anión del OH del complejo X.

La transformación de X → XII es termodinámicamente más favorable comparando con la transformación de II → IV y muestra una energía de activación menor.

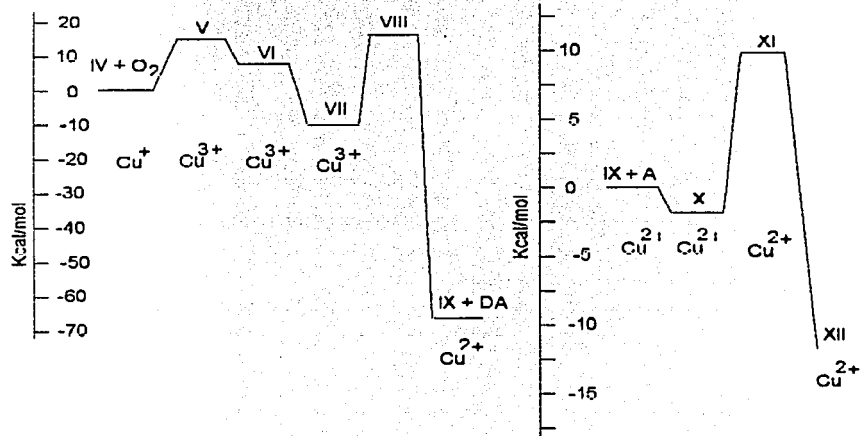
La variación es ciertamente debida a la diferencia en la basicidad del aceptor de protón que es una amina terciaria en caso la transformación II → IV y del ion del hidróxido en X → XII.

**Complejo IX****Complejo X**

**Complejo XI****Complejo XII**

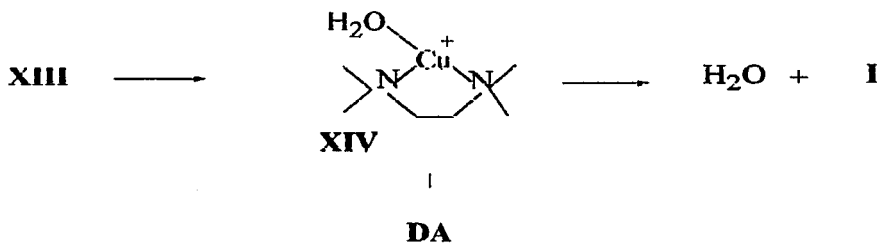
Según los cálculos la transferencia del protón es fácil de ocurrir puesto que esta reacción es exotérmica con una energía de activación baja (12,1 y 11,7 kcal/mol en fase de gas y en la solución, respectivamente).

El perfil energético para los pasos de reacción explicados previamente con el estado de oxidación para átomos de cobre se presenta en la siguiente forma:

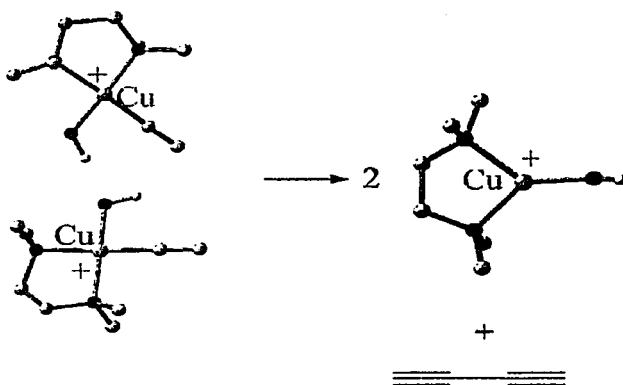


Dos moléculas del acetiluro **XIII** forman otra molécula del diacetileno y dos moléculas del complejo **XIV** de  $\text{Cu}^+$  (Esquema 3) y figura 2.

### Esquema 3



### Figura 2



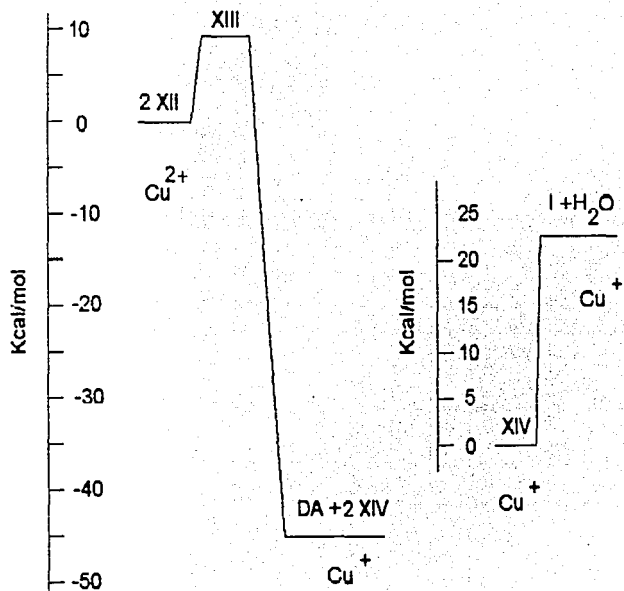
Parecida a la transformación de  $\text{VII}=\text{DA}+2\text{IX}$  esta reacción es altamente exotérmica (Tabla 1). El paso lento de esta reacción es la oxidación del carbono del acetiluro pasando de -1 en acetiluro a 0 en diacetileno con  $\text{Cu}^{+2}$ , produciendo  $\text{Cu}^{+}$  en complejo  $\text{XIV}$ . La energía de la activación de esta transformación es muy alta en la fase de gas (40,0 kcal/mol) pero se reduce mucho por el efecto de solvatación a 9,2 (kcal/mol).

Se puede observar la diferencia entre dos reacciones similares  $\text{VII}=\text{DA}+2\text{IX}$  y  $2\text{XII}=\text{DA}+2\text{XIV}$  (Tabla 1) que conduce a la formación de las moléculas del diacetileno. La primera está considerablemente más exotérmica que la segunda.

Tal diferencia es debida a la variación entre los potenciales estándares de las reacciones de  $\text{C}^{-3}+\text{e}=\text{Cu}^{-2}$  y de  $\text{Cu}^{+2}+\text{e}=\text{Cu}^{+}$ .

$\text{Cu}^{+3}$  es un oxidante mucho más fuerte comparado a  $\text{Cu}^{+2}$ . Dependiendo de la naturaleza del ligante el potencial estándar para el proceso  $\text{Cu}^{+3}+\text{e}=\text{Cu}^{+2}$  es el  $-0.45(-1.02 \text{ V})$ <sup>18</sup>, mientras que para  $\text{Cu}^{+2}+\text{e}=\text{Cu}^{+}$  el potencial estándar es de  $-0.153 \text{ V}$ .

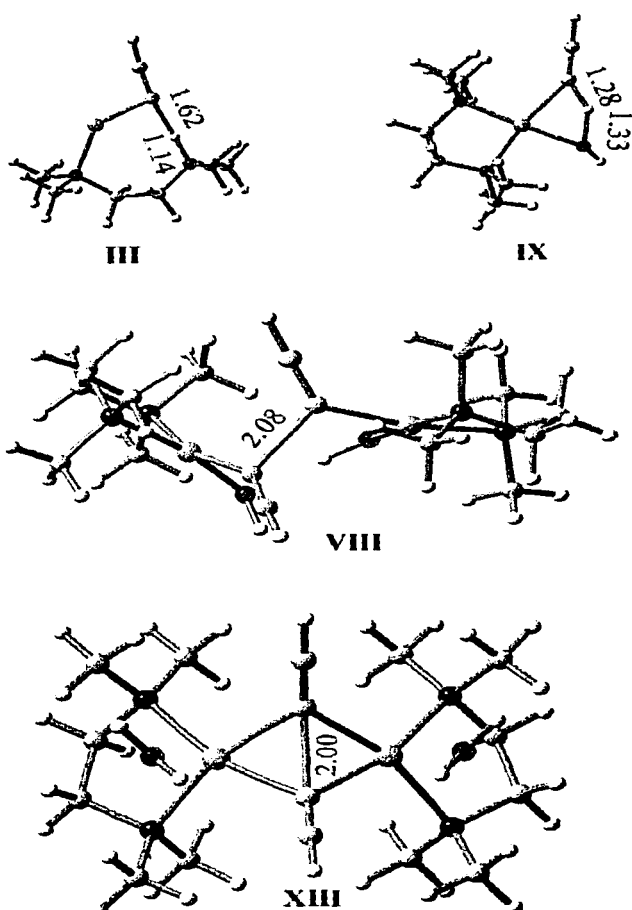
El último perfil energético de la reacción con estados de oxidaciones formales de átomos de cobre es el siguiente:



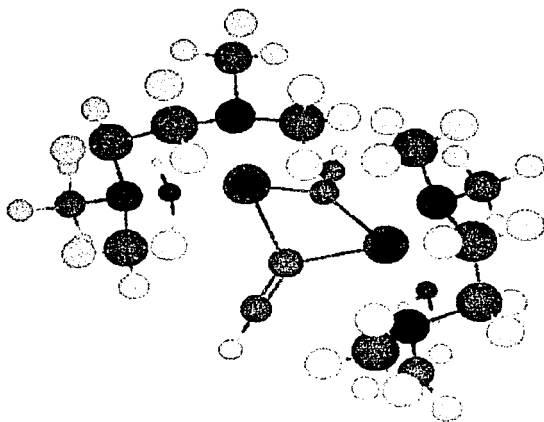


La Figura 3 muestra las estructuras y longitudes de enlace seleccionadas para los estados de transición localizados.

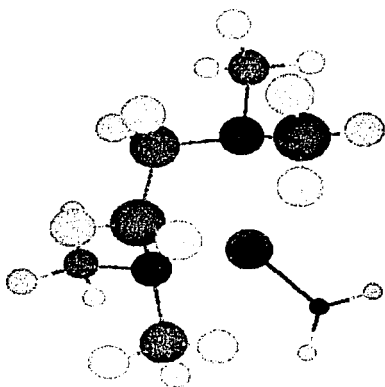
Figura 3.



## Complejo XIII



## Complejo XIV



ESTA TESIS NO SA  
DE LA BIBLIOTECA

Puesto que la reacción  $\text{VII}=\text{DA}+2\text{IX}$  representa una reducción de  $\text{Cu}^{+3}$  a  $\text{Cu}^{+2}$  y a la reacción  $2\text{XII}=\text{DA}+\text{XIV}$  es la reducción de  $\text{Cu}^{+2}$  a  $\text{Cu}^{+}$  la primera transformación es mucho más exotérmica.

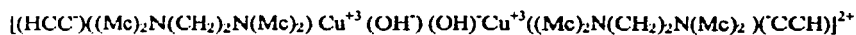
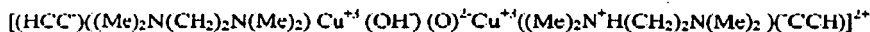
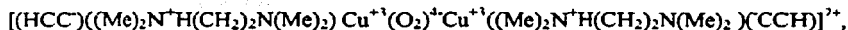
La disociación del complejo  $\text{XIV}$  en agua y complejo  $\text{I}$  termina el ciclo catalítico.

Esta reacción según los cálculos requiere 22,1 kcal/mol en total cuando es considerado el efecto de solvatación.

Puesto que el acoplamiento de acetilenos terminales es una típica reacción redox la asignación correcta de los estados de oxidación formales de los intermediarios que contienen Cu es de mucha importancia para entender las fuerzas impulsoras de estas transformaciones.

El nivel de oxidación formal de Cu en los complejos de  $\text{I}$  a  $\text{IV}$  y  $\text{XIV}$  se puede describir sin equivocarse como +1. Como ya se había demostrado, en el complejo binuclear  $\text{V}$  el átomo de Cu tiene el estado de oxidación formal +3, por lo que en los intermediarios  $\text{VI}$  y  $\text{VII}$  el átomo de cobre mantiene este estado de oxidación formal +3, como se puede ver de siguientes consideraciones.

Proponiendo que el estado oxidación formal es de +3 para los átomos de cobre en complejos  $\text{V}$ ,  $\text{VI}$  y  $\text{VII}$  las cargas formales de la esfera de coordinación de cobre puede describirse de la siguiente manera:



La reducción de  $\text{Cu}^{+3}$  a  $\text{Cu}^{+2}$  en complejos VII y parcialmente VI significaría la oxidación de los aniones acetiluro o hidróxi.

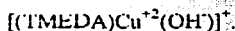
Estos cambios se pueden detectar fácilmente por el análisis de la distribución de carga. Puesto que  $\text{Cu}^{+3}$  tiene una esfera de coordinación más contraída comparando con complejos de  $\text{Cu}^{+2}$  <sup>23</sup> la reducción de  $\text{Cu}^{+3}$  a  $\text{Cu}^{+2}$  también daría lugar a un aumento de las distancias de Cu-L.

Como se puede ver de la Tabla 1 nada de esto ocurre. Las cargas de NBO en los átomos de Cu son bastante similares para los tres complejos.

La situación parecida se ve con los átomos de oxígeno y los de carbono del acetiluro donde las diferencias entre las cargas de NBO no exceden 0,17 e para diversos complejos.

Las distancias entre C-O se mantienen dentro del intervalo 1,82-1,87 Å sugiriendo el mismo nivel de oxidación de los átomos de Cu en complejos de V a VII.

Los complejos IX, X y XI son sistemas abiertos donde los átomos de cobre tienen un estado de oxidación formal +2. La carga formal del complejo IX puede representarse de la siguiente manera:



Estructuras similares se pueden escribir para los complejos X y XI.

Una valoración del estado de oxidación del átomo de Cu en los intermedios IX y XI se puede hacer analizando la distribución de la densidad del espin en estos complejos. Una disminución del estado de oxidación de cobre significa una oxidación de los aniones OII o acetiluro dando como resultado una transferencia del electrón de estos grupos al átomo de Cu.

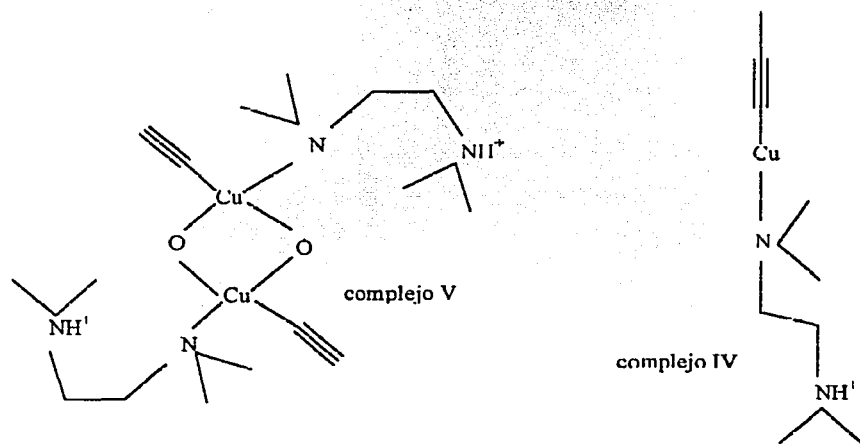
Este proceso daría lugar a una acumulación significativa de la densidad del espín del electrón desapareado en los grupos acetiluro o OH.

Los cálculos demuestran, sin embargo, que la densidad del electrón desapareado es algo pequeña en el OH (0,27 y 0,19 para complejos IX y X, respectivamente) o el acetiluro (0,14 para XI), así comprobando que el estado de oxidación formal para estos complejos es +2.

## 9. CONCLUSIONES.

Un mecanismo detallado para la modificación Hey<sup>5,6</sup> a la reacción de Glaser que se formuló se basó en ab initio estudio de DFT.

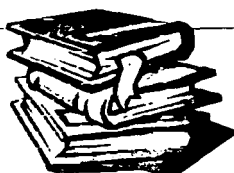
El mecanismo implica el ciclo catalítico de  $\text{Cu}^1/\text{Cu}^3/\text{Cu}^2/\text{Cu}^1$  para esta transformación. El paso clave para esta reacción es la activación del oxígeno diatómico que ocurre al formar un complejo de dos moléculas del acetiluro (complejo IV) con el oxígeno molecular formando al complejo V con  $\text{Cu}^{+3}$ .



La viabilidad de este mecanismo esta basada en el hecho de que los complejos similares a complejo V ya fueron aislados y caracterizados bajo condiciones de la reacción de Glaser<sup>20</sup>.

Las energías de activación encontradas para este mecanismo son lo suficientemente bajas tomando en cuenta que la reacción ocurre a la temperatura ambiente.

Otra conclusión importante es que el paso lento del mecanismo es el deprotonación de la molécula del acetileno que esta basada en observaciones experimentales tales como cuando la reacción transcurre más rápidamente entre más ácido sea el acetileno <sup>26</sup>.



## 10. BIBLIOGRAFÍA.

- 1) Claser, C. *Ber.* **1869**, 2, 422
- 2) *Chemistry of Acetylenes* Gunter H.V., Ed. Marcel Dekker New York 1969, p 597-647.
- 3) Meister, H.; Franke W.; *LIS Patent* 2796442 **1957**.
- 4) Stansbury, H.A.; Proops, W.R.; *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 320
- 5) Hay, A.S.; *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 2928
- 6) Hay, A.S.; *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320
- 7) A.L. Klebansky, I.V. Grachev, y O.M. Kuznetsova, *Zh. Obshch. Khim.*, 27, 2977, (**1957**) C.A, 52, 8034 (**1958**)
- 8) Bohlmann, F.; Schoenowsky, H.; Inhoffen, E.; y Crau, C.; *Ber.* **1964**, 97, 794
- 9) Wieghardt, K.; Chaudhury, P. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 35, 329.
- 10) Tolman W.B. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227
- 11) Frank Jensen " *Introduction to Computational Chemistry* ", Ed. John Wiley & Sons, New York (**1999**)
- 12) Jaguar 4.1, Schrodinger, Inc., Portland, Oregon **2000**
- 13) Slater, J.C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4 McGraw Hill, New York, **1974**
- 14) Vosko, S.H.; Wilk L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200



- 15) Becke, A.D. *Phys. Rev.*, **1988**, *38*, 3098.
  - 16) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G.; *Phys. Rev.*, *B*, **1988**, *37*, 785.
  - 17) Hay, P.J. y Wadt, W.R.; *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270.
  - 18) Tannor, D.J.; Marten, B.; Murphy, R.; Friesner, R.A.; Sitkoff, D.; Nicholls, A.; Ringnalda, M.; Goddard III, W.A.; y Honig, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11875.
  - 19) Marten, B.; Kim, K.; Cortis, C.; Friesner, R.A.; Murphy, R.B.; Ringnalda, M.N.; Sitkoff, D.; y Honig, B. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11775.
  - 20) Cotton, A.F.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ª Edición, John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, **1988** p 755-775.
  - 21) Cramer, C. J.; Smith, B. A.; y Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11283.
  - 22) Mahapatra, S.; Halfen, J. A.; Wilkinson, E. C.; Pan, G.; Wang, X.; Young, V. G. Jr.; Cramer, C. J.; Que, L. Jr.; y Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11555
  - 23) J. J. In *Copper Proteins*; Spiro, T. G., Ed.; Wiley: New York, **1981**; pp 264-289.
- (b) Capdevielle, P.; Baranne-Lafont, J.; Sparfel, D.; Cuong, N. K.; Maumy, M. J. *Mol. Catal.* **1988**, *47*, 59-66.

- (c) Re'glier, M.; Amadey', E.; Tadayoni, R.; Wacgell, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 447-450.
- (d) Capdevielle, P.; Sparfel, D.; Baranne-Lafont, J.; Cuong, N. K.; Maumy, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 565-566.
- (e) Reinaud, O.; Capdevielle, P.; Maumy, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 566-568.
- (f) Capdevielle, P.; Maumy, M. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3831-3834.
- (g) Reddy, K. V.; Jin, S.-J.; Arora, P. K.; Sfeir, D. S.; Maloney, S. C. F.; Urbach, F. L.; Sayre, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2332-2340 se incluyen las referencias utilizadas en este trabajo.
- (h) Itoh, S.; Kondo, T.; Komatsu, M.; Ohshiro, Y.; Li, C.; Kanehisa, N.; Kai, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4714-4715.
- (i) Chan, S. I.; Nguyen, H.-H. T.; Shlemke, A. K.; Lidstrom, M. E. In *Bioinorganic Chemistry of Copper*; Karlin, K.D., Tyekla'r, Z., Eds.; Chapman & Hall: New York, **1993**; pp 184-195.
- (j) Ogura, T.; Hirota, S.; Proshlyakov, D. A.; Shinzawa-Itoh, K.; Yoshikawa, S.; Kitagawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5443-5449.
- 24) Levisalles, J.; Conference Soc. Chim France, Paris, **1968**
- 25) Levason, W.; Spicer, M. D. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 76, 45.

- 26) R. G. Parr y W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford, New York, 1989).
- 27) R. M. Dreizler y E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, New York, 1990).
- 28) *Density Functional Methods in Chemistry and Materials Science*, ed. M. Springborg (Wiley, New York, 1997).
- 29) A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill, New York, 1989).