



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Instituto de Investigaciones en Materiales

Departamento de Polímeros

“Estudio de reactividad en procesos de polimerización radicalica viviente catalizada por metales, empleando herramientas de química computacional”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

QUIMICO ABEL GARCIA LORENZO

Tutor Principal

Dra. Patricia Guadarrama Acosta

Instituto de Investigaciones en Materiales

Miembros de Comité Tutor

Dra. Larissa Alexandrova

Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko

Instituto de Ciencias Nucleares

México D.F

NOVIEMBRE 2014



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.

Este trabajo lo dedico a:

Aquellas personas que estuvieron conmigo en mi derrota y en un futuro no muy lejano estarán conmigo en mi victoria.

Mi madre... Teresa Lorenzo Martínez.

Mi padre... Abel García Popoca.

Mi hermano... Francisco García Lorenzo.

Mi tutora... Dra. Patricia Guadarrama Acosta.

Mi primo... Andrés García Blancas.

A los amigos que siempre estuvieron conmigo sin pedir nada a cambio...



Silvia Díaz Jiménez

Francisco Castillo

Alejandra Mestas

Gabriela Mestas

Eréndira García Ríos

Dagoberto Cardona

A eso de caer y volver a levantarte,
de fracasar y volver a comenzar,
de seguir un camino y tener que torcerlo,
de encontrar el dolor y tener que afrontarlo.
A eso no le llames adversidad, llámale sabiduría.

A eso de sentir la mano de Dios y saberte impotente,
de fijarte una meta y tener que seguir otra,
de huir de una prueba y tener que encararla,
de planear un vuelo y tener que recortarlo.,
de aspirar y no poder,
de querer y no saber,
de avanzar y no llegar.
A eso no le llames castigo, llámale enseñanza.

A eso de pasar juntos días radiantes,
días felices y días tristes,
días de soledad y días de compañía.
A eso no le llames rutina, llámale experiencia.

A eso de que tus ojos miren y tus oídos oigan,
tu cerebro funcione y tus manos trabajen,
tu alma irradie, tu sensibilidad sienta, y tu corazón ame.
A eso, no le llames poder humano, llámale milagro divino...

Este trabajo fue realizado con el apoyo de CONACYT (No. de becario 202148) y con el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-IN-100906)

CONTENIDO

CONTENIDO.....	- 5 -
INTRODUCCIÓN.....	- 7 -
ANTECEDENTES	- 8 -
OBJETIVOS	- 9 -
MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN.....	- 10 -
Polimerizaciones de adición	- 10 -
Polimerización por radicales libres.....	- 10 -
Polimerizaciones de condensación	- 12 -
ADICIÓN OXIDATIVA Y ELIMINACIÓN REDUCTIVA.....	- 14 -
MÉTODO ATRP.....	- 17 -
Con respecto al iniciador.....	- 18 -
Con respecto a los monómeros.....	- 18 -
Con respecto al catalizador	- 18 -
Con respecto al aditivo.....	- 18 -
Con respecto al disolvente y temperatura:.....	- 19 -
Revisión de algunos de los catalizadores empleados en ATRP	- 19 -
QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	- 21 -
Mecánica molecular (MM)	- 21 -
Teoría de estructura electrónica	- 23 -
Teoría de funcionales de la densidad (DFT)	- 28 -
DETALLES COMPUTACIONALES	- 36 -
RESULTADOS y DISCUSIÓN	- 43 -
ROL DEL ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO.....	- 44 -
EFICIENCIA DE LOS CATALIZADORES	- 47 -

CONCLUSIONES.....	- 56 -
APENDICE	- 58 -
BASES Y FUNCIONALES.....	- 59 -
BASE.....	- 59 -
BASES POLARIZADAS	- 60 -
BASES CON FUNCIONES DIFUSAS.....	- 60 -
BASES QUE INCORPORAN POTENCIALES EFECTIVOS	- 60 -
POTENCIALES EFECTIVOS DE CORE (ECP).....	- 60 -
FUNCIONALES.....	- 61 -
PBE0.....	- 61 -
M05	- 61 -
BP86.....	- 61 -
BIBLIOGRAFÍA.....	- 63 -

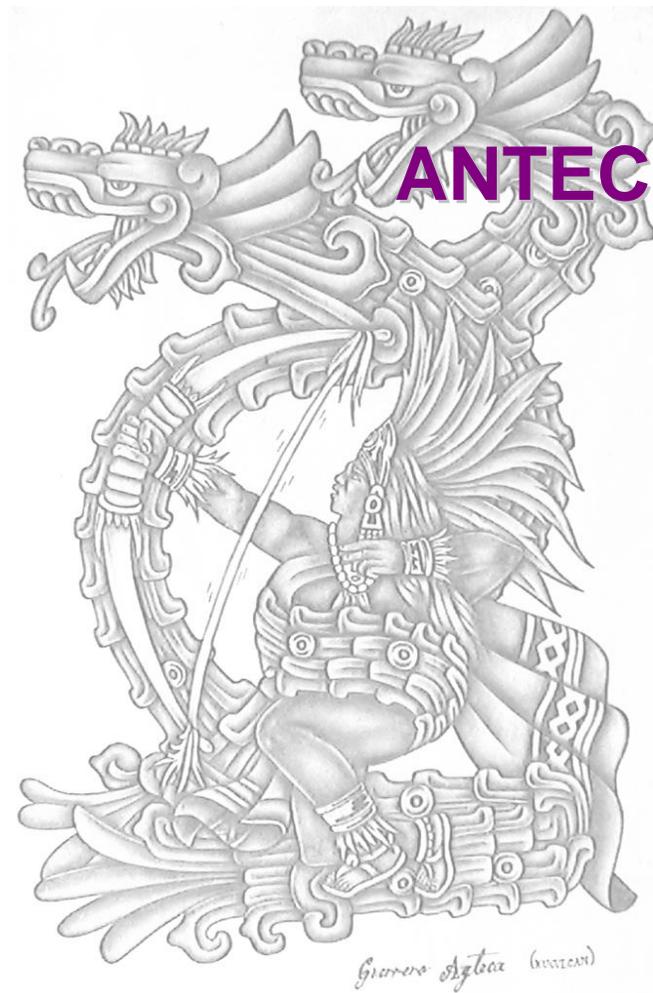
INTRODUCCIÓN

La polimerización radicalica viviente vía la transferencia de un átomo (ATRP por sus siglas en inglés) es un método que ha demostrado ser efectivo, pues ha permitido obtener polímeros y copolímeros con pesos moleculares y polidispersidades controlados.

Entre los componentes de este método de polimerización, el isopropóxido de aluminio ha causado gran interés, ya que ha demostrado ser indispensable para que se lleve a cabo la polimerización del monómero, pero su rol en el proceso no ha sido del todo entendido y por eso ha merecido una atención especial para un estudio en particular.

Los catalizadores empleados en el método ATRP son compuestos organometálicos, los cuales han sido modificados al pasar del tiempo, tanto en sus núcleos metálicos como en los tipos de ligantes que tienen unidos, y se ha observado su eficacia pero en algunos casos no se conocen los mecanismos que operan durante el proceso; por ejemplo ¿por qué algunos catalizadores necesitan la asistencia del isopropóxido de aluminio como aditivo, y otros no?, ¿cómo actúa el isopropóxido de aluminio en el proceso de polimerización?. Es por tal razón que en este proyecto de investigación se hace un estudio de este proceso con herramientas de química computacional. Por una parte, se estudia el papel que desempeña el alcóxido de aluminio y por otra, se hace un estudio teórico-sistemático con algunos de los catalizadores que como ya se ha mencionado, han sido empleados en este proceso de polimerización, con la finalidad de encontrar un descriptor de reactividad que sirva para proyectar una tendencia de acuerdo con los datos reportados experimentalmente.

La herramienta computacional aquí empleada es la teoría de funcionales de la densidad, la cual tiene como base el que un sistema en estudio puede ser representado en su totalidad por medio de la densidad electrónica que posee. Es así que, empleando esta teoría implementada en el programa Jaguar, se incursiona en el estudio del proceso de polimerización vía la transferencia de un átomo y con ello tratar de dar una respuesta a las interrogantes que hasta la fecha han surgido, donde la de mayor peso es la del papel que desempeña el isopropóxido de aluminio.



ANTECEDENTES

OBJETIVOS

Este proyecto de investigación tiene como objetivo general:

Hacer un estudio teórico sistemático sobre algunos de los factores que inciden en el proceso de polimerización ATRP, empleando herramientas de química computacional utilizando la teoría de funcionales de la densidad.

Y como objetivos particulares:

- 1) Investigar el papel que desempeña el aditivo $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ en el proceso de polimerización ATRP.
- 2) Calcular índices de reactividad para establecer relaciones de tipo estructura-eficiencia catalítica de los catalizadores organometálicos empleados en el proceso de polimerización ATRP.
- 3) Relacionar datos experimentales de eficiencia catalítica con los índices de reactividad calculados.

MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN

Antes de abordar los métodos de polimerización, se define polímero como: *macromolécula que se forma por la unión de elementos repetitivos llamados monómeros*. El proceso de unirlos se llama polimerización [1], y de forma general el proceso se esquematiza en la figura 1.1.



Figura 1.1. Representación del proceso de polimerización.

Los polímeros se pueden dividir en dos grandes grupos: los biopolímeros (sintetizados por organismos) y los polímeros sintéticos (preparados en el laboratorio), los cuales a su vez se pueden dividir en dos clases principales dependiendo de su método de preparación como son:

- **Polímeros de adición**, llamados también de crecimiento en cadena. Estos se forman por la adición de monómeros al extremo de una cadena en crecimiento. El extremo de la cadena es reactiva porque es un radical, un catión o un anión.
- **Polímeros de condensación** llamados también de crecimiento en etapas. Se forman combinando dos moléculas mientras que, en la mayoría de los casos se elimina una molécula pequeña, que suele ser agua o un alcohol. Las moléculas reaccionantes tienen grupos funcionales reactivos en cada extremo. A diferencia de la polimerización por adición, donde se necesita que las moléculas individuales se adicionen al extremo de una cadena en crecimiento, la polimerización de condensación permite combinar dos moléculas reactivas cualesquiera.

Polimerizaciones de adición

La polimerización por adición se efectúa por uno de tres mecanismos:

- Polimerización por radicales libres.
- Polimerización catiónica.
- Polimerización aniónica.

Cada mecanismo tiene tres fases distintas: un *paso de iniciación* que da comienzo a la polimerización; *pasos de propagación*, que hacen crecer la cadena, y *pasos de terminación* que detienen el crecimiento de la cadena. El mecanismo para una determinada reacción de crecimiento de cadena depende de la estructura del monómero y también del iniciador que se utilice para activar el monómero.

Polimerización por radicales libres

Para que se lleve a cabo esta polimerización debe agregarse un iniciador de radicales al monómero, lo cual desencadena el proceso, como se muestra en la figura 1.2

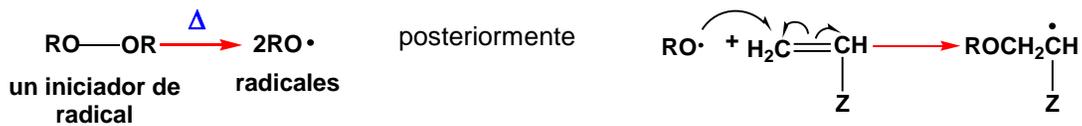


Figura 1.2. Iniciación del proceso de polimerización por radicales libres.

El radical generado en el monómero reacciona en cadena. El radical que se encuentra al final de la cadena se llama sitio de propagación (figura 1.3.)

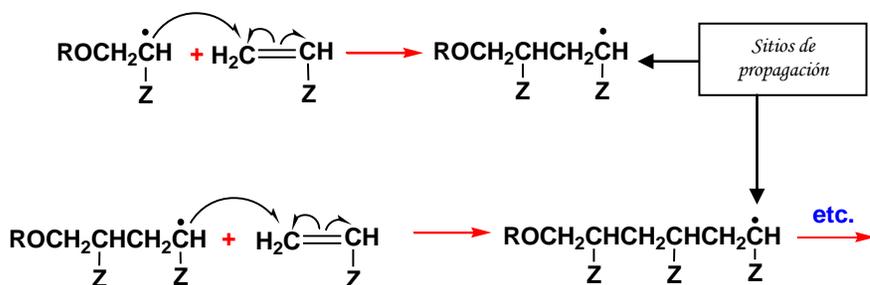
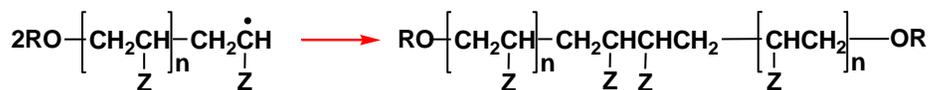


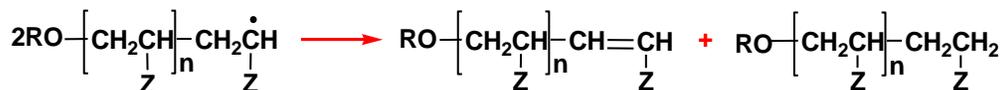
Figura 1.3. Propagación del proceso de polimerización por radicales libres.

Este proceso se repite una y otra vez. Al final, la reacción en cadena se detiene porque se destruyen los sitios de propagación al ocurrir alguno de los siguientes eventos (figura 1.4):

- (a) Dos cadenas se combinan en sus sitios de propagación.
- (b) Dos cadenas sufren dismutación, una se oxida y forma un alqueno y la otra se reduce y forma un alcano como resultado de la transferencia de un átomo de hidrogeno.
- (c) Una cadena reacciona con una impureza que consume al radical.



(a)



(b)

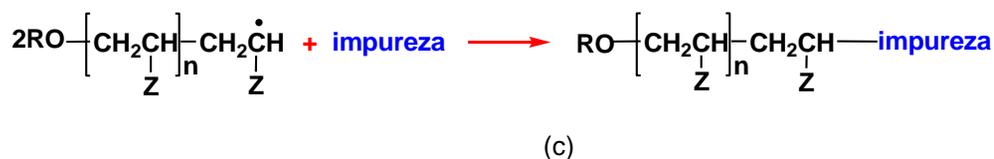


Figura 1.4. Terminación del proceso de polimerización por radicales. (a) por combinación de cadenas (b) por dismutación y (c) por reacción con una impureza.

Los monómeros que se polimerizan más fácilmente por adición mediante un mecanismo por radicales libres son aquellos en donde el sustituyente Z es un grupo atractor de electrones o un grupo que puede estabilizar el radical libre que se forma durante el crecimiento de la cadena, por deslocalización electrónica. En la figura 1.5 se muestran algunos monómeros que se utilizan en la polimerización por radicales libres.

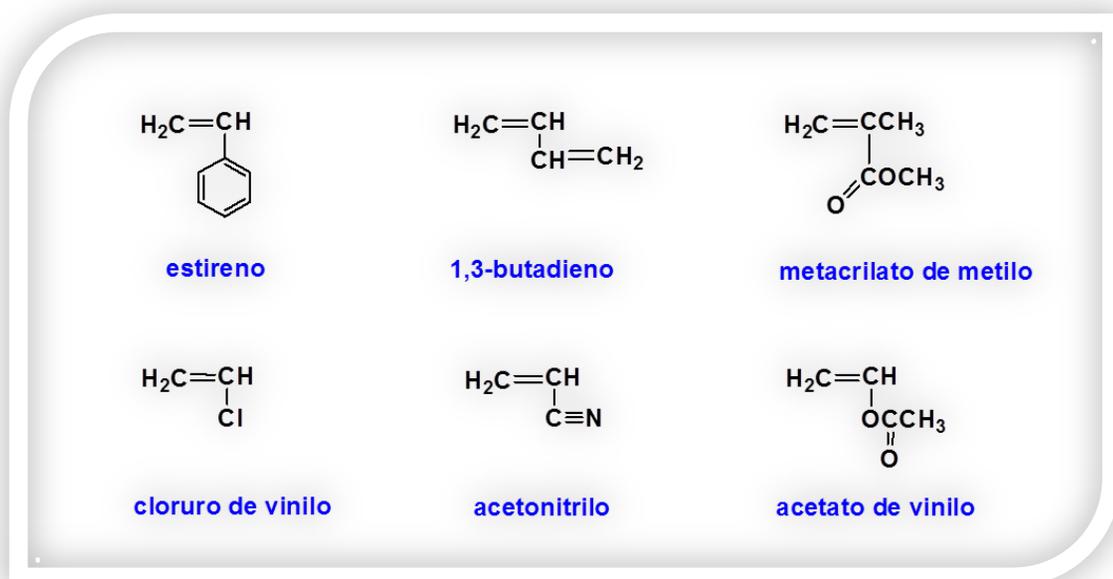


Figura 1.5. Monómeros comúnmente utilizados en la polimerización por radicales libres.

Polimerizaciones de condensación

Estos polímeros se forman por reacción intermolecular de moléculas bifuncionales. Cuando los grupos funcionales reaccionan, en la mayor parte de los casos se pierde una molécula pequeña, como H₂O, un alcohol o HCl y es por ello que este tipo de polimerización recibe el nombre de **condensación**.

Existen dos tipos de polímeros de condensación.

- Uno se forma por la reacción de un solo compuesto que posee dos grupos funcionales diferentes, A y B en la misma molécula. El grupo funcional A de una molécula del compuesto reacciona con el grupo funcional B de otra molécula para formar el monómero (A-X-B) que lleva a cabo la polimerización



- El otro tipo de polímero de condensación se forma por la reacción de dos compuestos bifuncionales diferentes. Un compuesto contiene dos grupos funcionales A y el otro contiene dos grupos funcionales B. El grupo funcional A de un compuesto reacciona con el grupo funcional B del otro para formar el monómero (A-X-B) (figura 1.13).

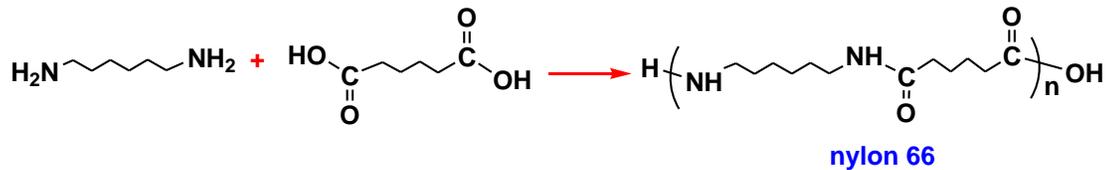


Figura 1.13. Polímero de condensación del tipo A-A + B-B.

La formación de los polímeros de condensación, a diferencia de la formación de los polímeros de adición, no ocurre por reacciones en cadena.

Hasta este momento se han descrito de manera muy resumida los métodos de polimerización existentes, con el fin de diferenciarlos y abordar el método considerado en el presente estudio. Dicho método es llamado ATRP, por sus siglas en inglés (*Atom Transfer Radical Polymerization*), que se traduce como polimerización radicalica por transferencia de átomo. Este método involucra como componentes principales a los compuestos organometálicos (catalizadores metálicos) y principalmente las reacciones de tipo redox que se llevan a cabo en dicho proceso, es por ello que a continuación, se mencionan algunas características de estas reacciones.

ADICIÓN OXIDATIVA Y ELIMINACIÓN REDUCTIVA

En estas reacciones un compuesto organometálico, coordinativamente no saturado en estado de oxidación relativamente bajo, experimenta oxidación formal por dos unidades (pérdida de dos electrones) y al mismo tiempo aumenta su número de coordinación en dos unidades (ver referencia 2). Un ejemplo es la reacción del complejo de Vaska con hidrógeno molecular como se muestra en la figura 1.14.

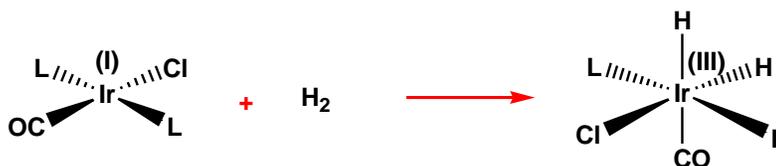


Figura 1.14. Adición oxidativa del complejo de Vaska con hidrógeno molecular.

En este caso el iridio se oxida de +1 a +3 y al mismo tiempo el número de coordinación del complejo, aumenta de 4 a 6. La reacción inversa en la cual se pierde H_2 del complejo, incluye la reducción de iridio de +3 a +1 y una disminución del número de coordinación de 6 a 4. El proceso se denomina eliminación reductiva. Este ejemplo específico de adición oxidativa y eliminación reductiva se puede generalizar como se muestra en la figura 1.15.

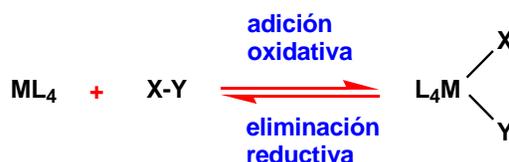


Figura 1.15. Eliminación reductiva, proceso inverso de la adición oxidativa.

Para que ocurra la adición oxidativa es necesario que haya sitios de coordinación vacantes. Un complejo hexacoordinado no es buen candidato a menos que pierda el ligante en el curso de la reacción y queden disponibles sitios para interacción. Un ejemplo de 18 electrones como $[Fe(CO)_4]^{2-}$ solo tiene cuatro ligantes, pero para que se formara el enlace X-Y sería necesario usar orbitales de antienlace, lo cual no es favorable desde el punto de vista energético.

Los mecanismos de las adiciones oxidativas varían según la naturaleza de X-Y. Si X-Y es no polar, como en el caso de H_2 , es más probable que se efectúe una reacción concertada que produzca un estado de transición con tres centros, como se muestra en la figura 1.16.

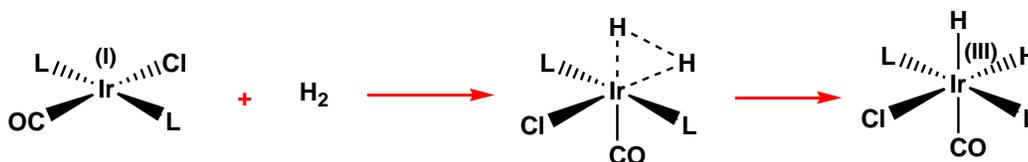


Figura 1.16. Adición oxidativa de molécula no polar concertada a tres centros.

Cuando X-Y es una molécula polar electrofílica como CH₃I, las reacciones de adición oxidativa tienden a proceder mediante mecanismos S_N2 en los que hay una transferencia de dos electrones, o mediante mecanismos de transferencia de un electrón (fig. 1.17)

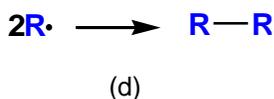
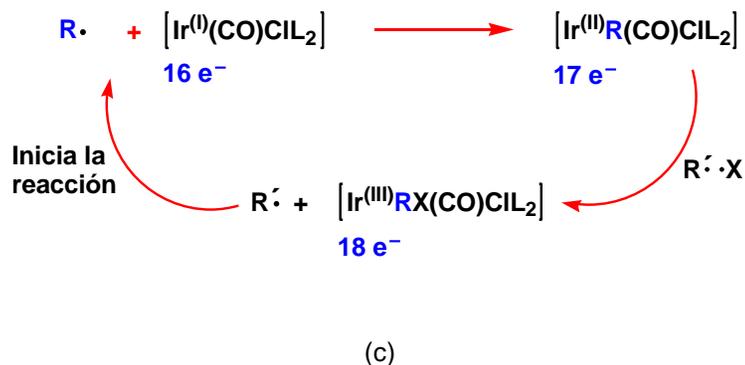
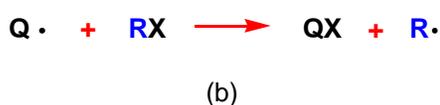
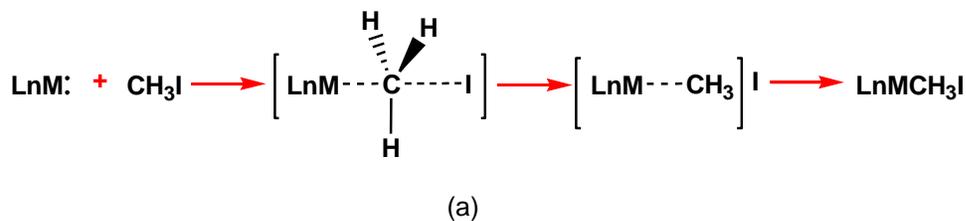


Figura 1.17. Adición oxidativa.(a) mediante mecanismo S_N2, (b), (c) y (d) iniciación, propagación y terminación respectivamente del mecanismo radical de transferencia de un electrón.

Es más fácil transferir un I que un Cl; por lo tanto, el orden decreciente de transferencia es el siguiente:

RI > RBr > RCl; y la estabilidad de R• es 3° > 2° > 1°.

Hay otros factores importantes además de un sitio de coordinación vacío para determinar la tendencia del complejo a experimentar adiciones oxidativas. Deben tomarse en cuenta la facilidad de oxidación (generalmente de d⁸ a d⁶ con pérdida formal de dos electrones), la estabilidad relativa del número de

coordinación (de 4 en comparación con 5 o 6) y la fuerza de los nuevos enlaces que se crean (M–X y M–Y), con relación al enlace que se rompe (X–Y).

La oxidación del metal se facilita en sistemas ricos en electrones; por tanto, la adición oxidativa es más probable en metales de valencia baja. La tendencia a experimentar adición oxidativa aumenta de la parte superior a la inferior en la tabla periódica y de izquierda a derecha (figura 1.18).

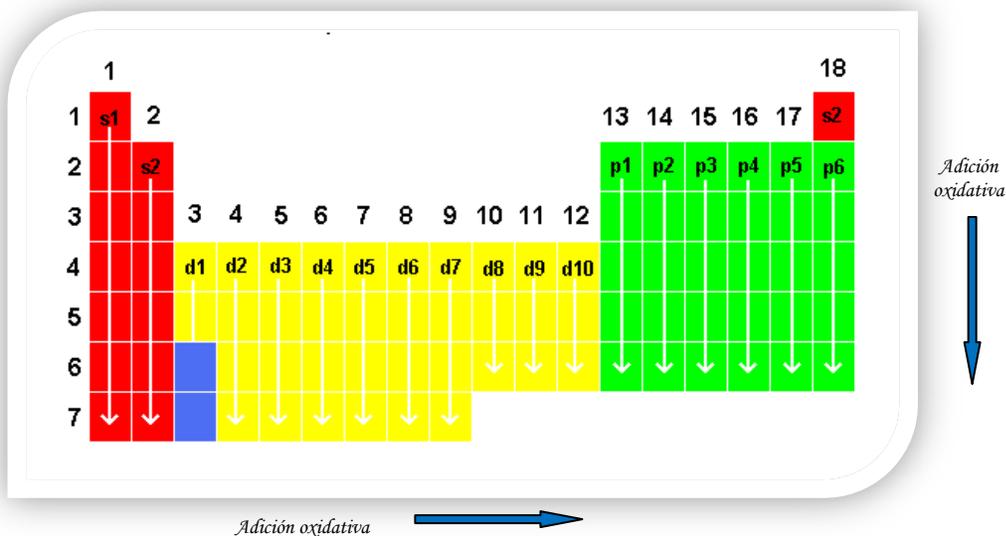


Figura 1.18. Tendencia de la adición oxidativa en la tabla periódica.

Debido al principio de reversibilidad microscópica, el cual establece que: *En una reacción reversible el mecanismo en una dirección es exactamente el inverso que el mecanismo en la otra dirección*, la eliminación reductiva es el mecanismo inverso de la adición oxidativa, y para que ésta se lleve a cabo se necesitan altos estados de oxidación en el metal.

En el siguiente capítulo se describe el método ATRP que, como ya se dijo, involucra precisamente compuestos organometálicos.

MÉTODO ATRP

Se ha mencionado que dentro de los métodos de polimerización por adición se encuentran los métodos de de polimerización vía radicales libres, y dentro de éstos se encuentran los métodos de polimerización radicalica viviente [3] que se pueden clasificar como:

- Transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT)
- Polimerización mediada por nitroxidos (NMP)
- Polimerización por transferencia de átomos (ATRP), que es el proceso involucrado en este proyecto.

De manera general las características del proceso ATRP son las siguientes:

- Es un proceso que se puede llevar a cabo en masa, solución o sistemas heterogéneos.
- Es un sistema multicomponente que depende de variables como:
 - Iniciador con un pseudo halógeno transferible
 - Monómero
 - Catalizador
 - Aditivo
 - Disolvente
 - Temperatura

Atendiendo a la figura 1.19, el proceso de polimerización ATRP puede ser descrito de la siguiente manera [4]: La reacción es iniciada por la activación (ruptura homolítica) del enlace C—X de un halogenuro orgánico apropiado, vía la oxidación de un solo electrón del centro metálico ($M^n X_n L_m$); se forman especies radicales (R^\bullet) y moléculas metálicas oxidadas ($M^{n+1} X_n X L_m$). La especie R^\bullet reacciona con el halógeno del metal oxidado para regenerar la especie $R-X$ y por otra parte se puede adicionar al monómero, candidato para formar el polímero, para generar la especie radical $[R-CH_2-C(R^1)(R^2)^\bullet]$. Esto pronto se transformará en el aducto $[R-CH_2-C(R^1)(R^2)-X]$ de $R-X$, sustrayendo un halógeno de la molécula ($M^{n+1} X_n X L_m$), para quedar de nuevo como ($M^n X_n L_m$). El enlace C—X del aducto es subsecuentemente activado por el complejo metálico, similar a $R-X$. Este proceso se da en repetidas ocasiones originando así el polímero.

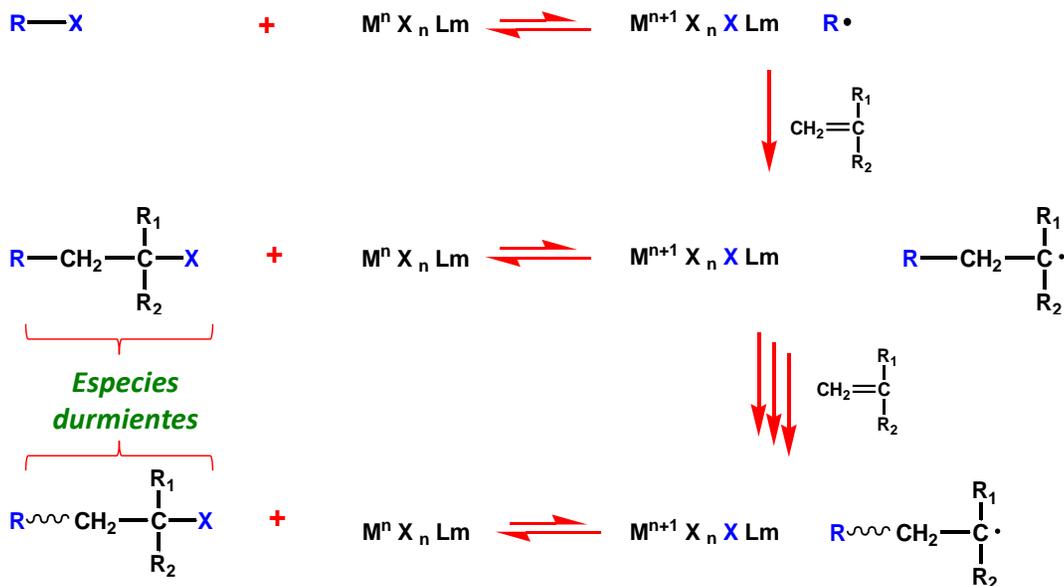


Figura 1.19. Proceso de polimerización ATRP.

Uno de los factores clave para estas reacciones es la baja concentración de los intermediarios radicales que en un momento originan una rápida pero reversible transformación en especies durmientes antes de sufrir la adición sucesiva de monómeros.

ATRP es un proceso catalítico, el cual no solo depende del monómero y de las especies durmientes sino que también puede ser ajustado por la cantidad y reactividad del catalizador agregado.

A continuación se mencionan características importantes de cada uno de los componentes involucrados en el proceso ATRP.

Con respecto al iniciador

- Se utilizan halogenuros de alquilo R-X con sustituyentes que activen el C alfa como arilo, carbonilo o alilo.
- Compuestos con enlace débil R-X (N-X, S-X y O-X).
- X debe migrar rápida y selectivamente entre la cadena en crecimiento y el complejo metálico.
- Cuando X es Br o Cl se obtiene el mejor peso molecular.
- R-F no se utiliza por ser un enlace muy fuerte para sufrir ruptura homolítica.
- Existen otros pseudo halógenos como tiocianatos y tiocarbamatos que se han utilizado con acrilatos y estirenos.

Con respecto a los monómeros

- Se han utilizado para este proceso estirenos, acrilatos, acrilamidas y acrilonitrilos.
- Tales monómeros contienen sustituyentes que pueden estabilizar la propagación de radicales.

Con respecto al catalizador

Este es un componente muy importante ya que éste determina la posición del átomo transferido y el intercambio dinámico entre las especies durmientes y activas.

- El átomo metálico debe tener por lo menos dos estados de oxidación fáciles de acceder.
- El metal debe tener afinidad hacia el halógeno.
- La esfera de coordinación debe ser expandible después de la oxidación para acomodar al pseudo halógeno.
- El pseudo halógeno debe complejar al metal de manera débil.

Con respecto al aditivo

Este es un punto importante en este apartado pues uno de los objetivos de esta tesis es investigar el papel del aditivo en el proceso ATRP.

Los aditivos son algunas veces esenciales para un proceso ATRP exitoso, (ver referencia 3)

- Normalmente son ácidos de Lewis de Al e isopropóxidos metálicos.
- Se presume que los compuestos de Al pueden activar y estabilizar al catalizador.
- El agua puede acelerar la polimerización.
- Nucleófilos fuertes como fosfinas algunas veces terminan el proceso.

Por otra parte se ha mencionado que la adición de un isopropóxido de aluminio permite una polimerización suave, produciendo polímeros con polidispersidades estrechas e incremento del peso molecular con la conversión del monómero [5].

Se cree que el aditivo, que es un compuesto de aluminio, muy probablemente interacciona con complejos de metales de transición como el rutenio, incrementando su actividad catalítica.

Con respecto al disolvente y temperatura:

Para poder llevar a cabo las polimerizaciones ATRP se han utilizado como disolventes al benceno, tolueno, anisol, difenil éter, acetato de etilo, acetona, DMF, alcohol, agua y CO₂ supercrítico (ver referencia 4).

Por otra parte deben tomarse en cuenta los siguientes puntos:

- Debe de considerarse la interacción entre el disolvente y el sistema catalítico.
- Se dan reacciones como eliminación de HX de halogenuros de poliestiril; lo cual sucede en disolventes polares.
- La posibilidad de que la estructura del catalizador también pueda cambiar en diferentes disolventes debe tomarse en consideración.
- Disolventes de polaridad media pueden ayudar a disolver el catalizador, por ejemplo, CuBr(bpy)₃ se logró disolver con 10% v/v de DMF.
- La velocidad de polimerización aumenta con la temperatura debido a la propagación de radicales y a la transferencia del átomo X.

Revisión de algunos de los catalizadores empleados en ATRP

Después de haberse establecido la polimerización del sistema RuCl₂(PPh₃)₃/metacrilato/ iniciador/aditivos, (ver referencia 5), se aplicó a otros sistemas polimerizables vía radicales como estirenos y acrilatos. Se observó que los sistemas con RuCl₂(PPh₃)₃ como catalizador daban lugar a un menor control de pesos moleculares para los metacrilatos. Todo indicaba que el enlace C—X de las especies durmientes derivadas de estireno y acrilato tenían una menor reactividad que las de los metacrilatos debido a sus enlaces secundarios C—X en comparación a un terciario de los anteriores. Si la activación de las especies durmientes es difícil, la interconversión entre las especies durmientes y radicales llega a ser lenta en comparación a la propagación, y eso conlleva a una oportunidad de crecimiento desigual para la cadena de polímero y finalmente a una distribución de pesos moleculares ancha.

Una solución a este problema es el uso de un enlace débil C—X ya sea con Br o I [6]. Otra solución puede ser el uso de un catalizador más activo, que disocie más eficientemente el enlace C—Cl y permita una rápida interconversión entre especies durmientes y especies radicales. Así, un catalizador debe tener una actividad alta por lo menos para poder disociar el enlace C—Cl aunque no garantice una rápida interconversión.

Debido a lo antes mencionado, los catalizadores empleados para el proceso ATRP han evolucionado en forma constante. A continuación se presenta una breve revisión de algunos de los sistemas catalíticos utilizados en este proceso.

- Ru(Ind)Cl(PPh₃)₃ induce una polimerización más rápida de metacrilato de metilo que RuCl₂(PPh₃)₃, y también se ha aplicado a polimerizaciones de estireno, lográndose un buen control del peso molecular (Mw/Mn ~ 1.1) junto con un diversos iniciadores los cuales han sido clorados o bromados [7].
- Ru(Cp*)Cl(PPh₃)₂ controla polimerizaciones de metacrilatos, acrilatos y estirenos, incluso con un iniciador clorado. Este fue uno de los primeros catalizadores que permitieron un control de polimerizaciones por radicales libres con los tres tipos de monómeros diferentes bajo las mismas condiciones [8].
- Un complejo con un grupo aminoindenilo, el cual es denotado como Ru(2-Me₂N-Ind)Cl(PPh₃)₂, demostró tener una actividad mayor que Ru(Ind)Cl(PPh₃)₃ para llevar a cabo la polimerización de metacrilatos y estirenos con un iniciador clorado [9].

Otro método para incrementar la actividad es promover la formación de un sitio vacante activo en los complejos.

- Una rápida polimerización radicalica viviente fue lograda por la adición de aminas y aminoalcoholes a los sistemas $\text{Ru}(\text{Ind})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, donde los aditivos muy probablemente coordinaron al centro metálico para incrementar la actividad catalítica [10-12].
- Se hicieron además modificaciones de ligantes donadores de electrones para incrementar la versatilidad y actividad de los complejos de hierro; así, $\text{FeBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ puede ser empleado para polimerizar metacrilato similarmente al complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [13].
- Los catalizadores de cobre han sido empleados para la polimerización de estireno y posteriormente para una amplia gama de monómeros, el primer catalizador de cobre consistió de CuCl y 2,2'-bipiridina como ligante, acompañado con un iniciador clorado [14].
Posteriormente se fueron modificando los tipos de ligantes unidos al cobre, los cuales se caracterizan por ser bases nitrogenadas.
Se han utilizado catalizadores con Cu(I) como CuCl , CuBr y CuSCN entre otros; con Cu(II) como por ejemplo CuS , CuCl_2 y CuBr_2 .
Cabe mencionar que para controlar la polimerización de estireno, con un catalizador a base de Cu(II), también se ha utilizado el isopropóxido de aluminio, (ver referencia 5).
- $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ICp}$ es efectivo en el control de las polimerizaciones de acrilatos y estireno en compañía de un iniciador con yodo [15-18].
- Se han utilizado otros complejos metálicos, como son $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{NiBr}_2(\text{P}n\text{-Bu}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, [19-21], y $\text{Re}(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_2$ [22-24], para llevar a cabo polimerizaciones de metacrilatos, acrilatos y estirenos junto con un iniciador apropiado y un aditivo.

Es así como se han desarrollado una gran variedad de catalizadores metálicos para polimerización radicalica viviente de varios monómeros que ahora incluyen metacrilatos, acrilatos, estirenos, acrilamidas y acetatos de vinilo, entre otros (ver referencias 4 y 5).

En el año 2000, [25], Sawamoto y colaboradores hicieron un estudio sobre los isopropóxidos metálicos como aditivos para los complejos de rutenio, al catalizar la polimerización del metacrilato de metilo en tolueno a 80°C y se encontró que si la polimerización ocurre de una manera lenta y con anchas distribuciones de pesos moleculares, al adicionar isopropóxidos metálicos como $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$, $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$, $\text{Sn}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ se acelera la polimerización, produciendo así polímeros con estrechas distribuciones de pesos moleculares y, de acuerdo con análisis de voltamperometría cíclica y RMN se concluye que el $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ tiene una interacción con el complejo de rutenio o muy probablemente con especies de Ru(III).

Por otra parte, en el año 2004, Poli y colaboradores [26] hicieron un estudio teórico sistemático empleando teoría de funcionales de la densidad (DFT) sobre el mismo isopropóxido con el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, y diferentes iniciadores, además de otros catalizadores, revelando así que el complejo de Ru(II) es capaz de coordinar al halogenuro orgánico RX en un proceso débilmente exotérmico para producir una especie diamagnética saturada $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(\text{RX})]$.

Los cálculos llevados a cabo por Poli y colaboradores sugieren que el efecto acelerador causado por el isopropóxido $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ en el proceso ATRP está relacionado con la interacción ácido-base tipo Lewis con el halógeno. Posteriormente, éste es transferido desde el iniciador orgánico al catalizador metálico más electropositivo.

Dado que el presente proyecto de investigación fue dirigido hacia el estudio teórico-sistemático del papel que juega un aditivo en el proceso de polimerización ATRP, a continuación se da un breve panorama de la química computacional con la cual se trabajó. Se describirá el método de DFT, como la herramienta utilizada para llevar a cabo los cálculos computacionales de este proyecto.

QUÍMICA COMPUTACIONAL

Este campo de conocimiento aparece a finales de los años setenta, impulsado por las compañías farmacéuticas del mundo, interesadas en la química medicinal y por el vertiginoso desarrollo del cómputo [27].

En esencia, la química computacional implica el uso de modelos matemáticos para la predicción de propiedades químicas y físicas de compuestos, empleando computadoras.

Una de las muchas definiciones que existen de *Química computacional* es la siguiente: *La química computacional es el modelado cuantitativo de los fenómenos químicos con técnicas computacionales.* [28]

Es necesario destacar que la química teórica está asociada con la búsqueda de mejores teorías para describir cantidades determinadas experimentalmente e incluye los desarrollos de la química cuántica, la mecánica cuántica y la mecánica estadística en modelos tendientes a explicar la realidad física del fenómeno de la reactividad, por otra parte, estos desarrollos se pueden transformar en algoritmos susceptibles de programarse, así que la química teórica es proveedora de los métodos aplicables en química computacional, enriquecidos con los desarrollos generados por el modelado molecular, la mecánica molecular, la dinámica molecular, el desarrollo de interfaces gráficas, etc.

La química computacional está integrada por dos grandes áreas dedicadas al estudio de la estructura de las moléculas y su reactividad:

- Mecánica molecular (MM).
- Teoría de estructura electrónica.

Estas áreas difieren principalmente en las aproximaciones que se hacen para describir un sistema molecular. A continuación se describen a grosso modo estas aproximaciones.

Mecánica molecular (MM)

Estos métodos fueron desarrollados principalmente por Westheimer, Hendrickson, Wiberg, Allinger, Warshel, quienes elaboraron bases de datos de propiedades físicas y químicas experimentales de familias de compuestos, lo cual se conoce como parametrización, que es aplicable a moléculas en su estado fundamental [29]. La mecánica molecular (MM) posee las siguientes características:

- Utiliza leyes de la mecánica clásica.
- No está basada en la mecánica cuántica.
- No tiene relación con el hamiltoniano electrónico.
- No tiene relación con la función de onda y tampoco con la densidad electrónica.

La MM usa como modelo una molécula compuesta por átomos, considerándolos partículas puntuales dotadas de masa y carga, los cuales están unidos por enlaces que se pueden comparar con resortes. A partir del uso de varios parámetros como las constantes de fuerza de alargamiento de enlace y de la introducción de términos que permiten considerar interacciones entre los átomos no enlazados, el método construye una expresión para la energía potencial que es función de las posiciones atómicas $V(x, y, z)$. Por medio de la iteración de esta función, para varios conformeros moleculares, los métodos de MM predicen geometrías en el equilibrio y energías relativas.

La energía potencial de las moléculas en estos métodos tienen las siguientes contribuciones:

- Alargamiento del enlace. (V^{alar})
- Deformación del ángulo de enlace. (V^{def})
- Deformación fuera del plano. (V^{oop})

- Rotación interna alrededor de un enlace (También llamada torsión). (V^{tor})
- Interacciones entre estas clases de movimientos. (Estas interacciones dan origen al término cruzado). (V^{cruz})
- Atracciones y repulsiones de Van der Waals (Esto ocurre entre los átomos no enlazados). (V^{vdw})
- Interacciones electrostáticas entre los átomos. (V^{elec})

La suma de estas contribuciones genera la energía potencial, V , para una conectividad y conformación molecular determinada. Las expresiones explícitas para cada término de la ecuación 1.1 que se muestra abajo, definen lo que se llama campo de fuerzas en mecánica molecular y las derivadas de la energía potencial determinan las fuerzas que actúan en cada átomo. Un campo de fuerzas contiene fórmulas analíticas para los términos en la ecuación 1.1, así como los valores para todos los parámetros que aparecen en estas fórmulas.

$$V = V^{alarg} + V^{def} + V^{oop} + V^{tor} + V^{cruz} + V^{vdw} + V^{elec} \quad (1.1)$$

Debido a que existen métodos diferentes de mecánica molecular, cada método tiene un campo de fuerza específico, el cual tiene las siguientes características:

- Un grupo de ecuaciones (describen cómo varia V para una molécula de acuerdo con la ubicación de los átomos que la componen).
- Una serie de tipos de átomo (dependiendo de su hibridación, carga y diferentes tipos de átomo a los cuales están unidos).
- Uno o más conjuntos de parámetros que relacionan las ecuaciones y los tipos de átomo con los datos experimentales.

En esta área, los cálculos computacionales se basan en las interacciones entre núcleos. Los efectos electrónicos se incluyen implícitamente en los campos de fuerza a través de la parametrización, esto se refiere a los valores que toman las constantes de fuerza y los valores geométricos al equilibrio. Por esta aproximación los cálculos son económicos computacionalmente y se aplican a sistemas de miles de átomos. A continuación se enlistan algunos campos de fuerza disponibles en programas que utilizan MM:

Campo de fuerza	Autores
MM2	Allinger y colaboradores, 1982
MM3	Allinger y Yan, 1993
MM4	Allinger y Nervins, 1996
AMBER	Kollman y colaboradores,
CHARMM	Karplus y colaboradores
MMF94	Halgren
CFF93 y CFF95	Hwang, Stockfish y Hagler

Las principales aplicaciones de los cálculos de MM son:

- Geometría molecular.
- Energía conformacional.
- Barrera torsional.
- Energía de interacción intermolecular.
- Frecuencias vibracionales.
- Calor de formación y otras propiedades termodinámicas.

Algunas propiedades y sistemas químicos que la MM no puede abordar son:

- Polarizabilidad.
- Cargas atómicas parciales.

- Procesos que impliquen cambios electrónicos.
- Estudio de metales de transición.

La mecánica molecular es usualmente fiable para aquellos tipos de moléculas para los que el método ha sido parametrizado apropiadamente, pero existen algunos campos de fuerza que no son muy fiables. Para compuestos orgánicos pequeños y medios, MM2, MM3, MM4 y MMF94 son generalmente fiables [30].

Debido a que en MM existen las limitantes del estudio de metales de transición y del estudio de procesos que implican cambios electrónicos, este modelo fue insuficiente para el presente proyecto en el que se estudiaron catalizadores organometálicos, susceptibles a reacciones redox. Por lo anterior, es necesario abordar la otra gran área de la química computacional que contempla la estructura electrónica.

Teoría de estructura electrónica

Esta teoría (ver referencia 27 y 30) sienta las bases para los métodos *ab initio* o métodos de primeros principios, y es muy conveniente trabajar con el sistema denominado de *unidades atómicas*, en el cual la masa del electrón m_e , la carga del electrón e , y la constante de Planck \hbar , son iguales a 1, lo que conlleva a que otras cantidades sean consideradas como múltiplos o submúltiplos de éstas, y se enfoca a la predicción de sistemas atómicos y moleculares.

Esta teoría está basada en las leyes de la mecánica cuántica, la cual considera una serie de postulados [31,32], con base en los cuales se puede obtener información del sistema en estudio.

Dada la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi_i(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N, \bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_M) = E_i\Psi_i(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N, \bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_M) \quad (1.2)$$

Si se asume que los núcleos y los electrones son partículas puntuales con masa y carga, se puede escribir el hamiltoniano molecular que representa la energía total de la manera siguiente:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (1.3)$$



Donde A y B denotan a los núcleos e i y j a los electrones en el sistema.

La función de onda depende de $3N$ coordenadas espaciales, N coordenadas de espín las cuales son colectadas en \bar{x}_i , y $3M$ coordenadas espaciales de los núcleos \bar{R}_j . La función de onda contiene toda la información necesaria para describir el sistema cuántico en estudio. Finalmente, E_i es el valor numérico de la energía del estado descrito por la función de onda.

Ya que la resolución del hamiltoniano de una molécula es muy complicada, se recurre a simplificaciones, como la *aproximación de Born-Oppenheimer*, que establece que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y por consiguiente los electrones se mueven más rápido que los núcleos, considerando a estos últimos como fijos en el espacio. De esta manera se puede omitir el término de energía cinética de los núcleos y así el hamiltoniano se simplifica para obtener la ecuación de valores propios siguiente:

$$(H_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el} \quad U = E_{Total} = E_{el} + V_{NN} \quad (1.4)$$

Con su respectivo hamiltoniano electrónico:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

*Energía cinética
de los electrones*
 T_{ee}

*Energía potencial
entre núcleos y
electrones*
 V_{Ne}

*Energía
potencial entre
electrones*
 V_{ee}

El término V_{NN} representa la repulsión entre los núcleos.

La solución de la ecuación de Schrödinger con H_{el} proporciona la función de onda electrónica Ψ_{el} y la E_{el} , además Ψ_{el} depende solamente de las coordenadas de los electrones, mientras que las coordenadas nucleares entran paramétricamente y no aparecen explícitamente en Ψ_{el} . La energía total E_{Total} será la suma de E_{el} y el término de repulsión nuclear, que como se ha mostrado anteriormente, está representado

por la siguiente ecuación:

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}$$

Algunos autores llaman a V_{NN} energía nuclear.

Para poder encontrar la energía del estado fundamental se necesita encontrar una función de onda que minimice esta energía, y ello se consigue buscando a través de todas las funciones de onda aceptables de N-electrones. Dicha función de onda debe ser continua y tener cuadrados integrables para poder ser elegible.

Dado que no es posible una búsqueda sobre todas las funciones de onda, es aquí donde entra la aproximación de Hartree-Fock, donde el conjunto de funciones de onda son productos antisimétricos compuestos de N espín-orbitales plasmados en determinantes de Slater, lo cual implica definir un conjunto de funciones que sean una aproximación razonable a la función de onda exacta, sin llegar a ser inmanejables en la práctica. Por lo tanto, la función de onda de N-electrones, en el esquema de Hartree-Fock (HF), cambia por un producto antisimétrico construido de funciones espín-orbital $\chi_1(\vec{x}_i)$;

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\sigma(s), \quad \sigma = \alpha, \beta$$

Un espín-orbital está compuesto de un orbital espacial $\phi_i(x, y, z)$ y una de las dos funciones de espín $\alpha(s)$ o $\beta(s)$, los cuales toman los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \alpha(+1/2) &= 1 & \beta(+1/2) &= 0 \\ \alpha(-1/2) &= 0 & \beta(-1/2) &= 1 \end{aligned}$$

Este producto es usualmente llamado determinante de Slater el cual tiene la siguiente forma:

$$\Psi(r_1 r_2 \dots r_n) = \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

El principio de Pauli establece que dos electrones no pueden tener todos sus números cuánticos iguales. Esto es consecuencia directa del requerimiento de antisimetría. Cada columna de este determinante contiene a un espín-orbital, mientras que las coordenadas se ubican a lo largo de cada renglón.

Resumiendo, se ha sustituido la función de onda verdadera por un determinante de Slater, y el hamiltoniano exacto es sustituido por el operador de Fock: $F\Psi = E\Psi$. La diferencia entre el operador de Fock y el hamiltoniano exacto es que, en lugar de considerar que los electrones interactúan uno a uno mediante un potencial coulombico como lo hace el hamiltoniano, éstos mantienen una interacción promedio con todos los electrones del sistema. Lo anterior se logra al sustituir el operador coulombico por uno que describe el promedio de la interacción, de tal manera que las ecuaciones HF parecen ser un conjunto de ecuaciones independientes para cada electrón. El hamiltoniano y la función de onda verdaderos involucran las coordenadas de todos los electrones, mientras que el operador de HF, operador de un electrón, involucra las coordenadas de un solo electrón. El método HF consiste en buscar orbitales que minimizan la energía del sistema, dada la siguiente ecuación:

$$F(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (1.7)$$

Donde ε_i es la energía del orbital y F es el operador de Fock, el cual tiene la siguiente forma:

$$F(1) = h(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (1.8)$$

Este operador consiste en tres términos (para moléculas de capa cerrada), el primero; h , define la suma de la energía cinética para un electrón, más la energía potencial de la atracción entre el electrón 1 y los núcleos, J_j es el operador coulombico y K_j es el operador de intercambio. Las expresiones de los términos anteriores son las siguientes:

$$h = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (1.9)$$

$$J_j(1)f(1) = f(1) \int \frac{|\phi_j(2)|}{r_{12}} dv_2 \quad (1.10)$$

Expresa la energía potencial entre el electrón 1 y otro electrón dentro de la densidad electrónica.

$$K_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (1.11)$$

No tiene una interpretación clásica, se origina en el requerimiento de que la función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de electrones.

Las ecuaciones de Hartree-Fock deben ser resueltas por un proceso iterativo, esto se debe a que el operador F depende de funciones propias que no son conocidas inicialmente. Este procedimiento se conoce con el nombre de campo autoconsistente SCF (Self Consistent Field).

La expresión de la energía de los orbitales, la cual se muestra en la siguiente ecuación, se obtiene al multiplicar la ecuación 1.7 por $\phi_i^*(1)$; se integra sobre todo el espacio y, partiendo del hecho de que ϕ_i está normalizada, es decir $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$, se tiene:

$$\varepsilon_i = \int \phi_i^*(1)F(1)\phi_i(1)dv_1 \quad (1.12)$$

Sustituyendo al operador de Fock por su expresión completa se obtiene:

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i(1) | h(1) | \phi_i(1) \rangle + \sum [2 \langle \phi_i(1) | J_j(1) | \phi_i(1) \rangle - \langle \phi_i(1) | K_j(1) | \phi_i(1) \rangle] \quad (1.13)$$

$$\varepsilon_i = h + \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij} - K_{ij}]$$

La suma sobre los n/2 orbitales ocupados produce la siguiente expresión:

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} h + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij} - K_{ij}] \quad (1.14)$$

Para evitar el hecho de contar la repulsión interelectrónica dos veces, se resta el tercer término de la ecuación 1.14 a la suma de energías, obteniéndose así la expresión para E_{HF} de la siguiente manera:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij} - K_{ij}] \quad (1.15)$$

Para hacer factible el cálculo de orbitales moleculares, Roothaan en 1951 propuso la expansión de orbitales ϕ_i como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base χ_s de un electrón, como se muestra a continuación:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b C_{si} \chi_s \quad (1.16)$$

Si b es un número suficientemente grande y las funciones χ_s son correctamente elegidas, se pueden representar los orbitales moleculares con un error despreciable.

Si se sustituye la ecuación 1.16 en la ecuación 1.7 se obtiene la siguiente expresión:

$$\sum_s C_{si} F \chi_s = \varepsilon_i \sum_s C_{si} \chi_s \quad (1.17)$$

Si se multiplica la ecuación anterior por χ_r^* y se integra en todo el espacio se obtiene:

$$\sum_{s=1}^b C_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad \text{Con } r = 1, 2, \dots, n \quad (1.18)$$

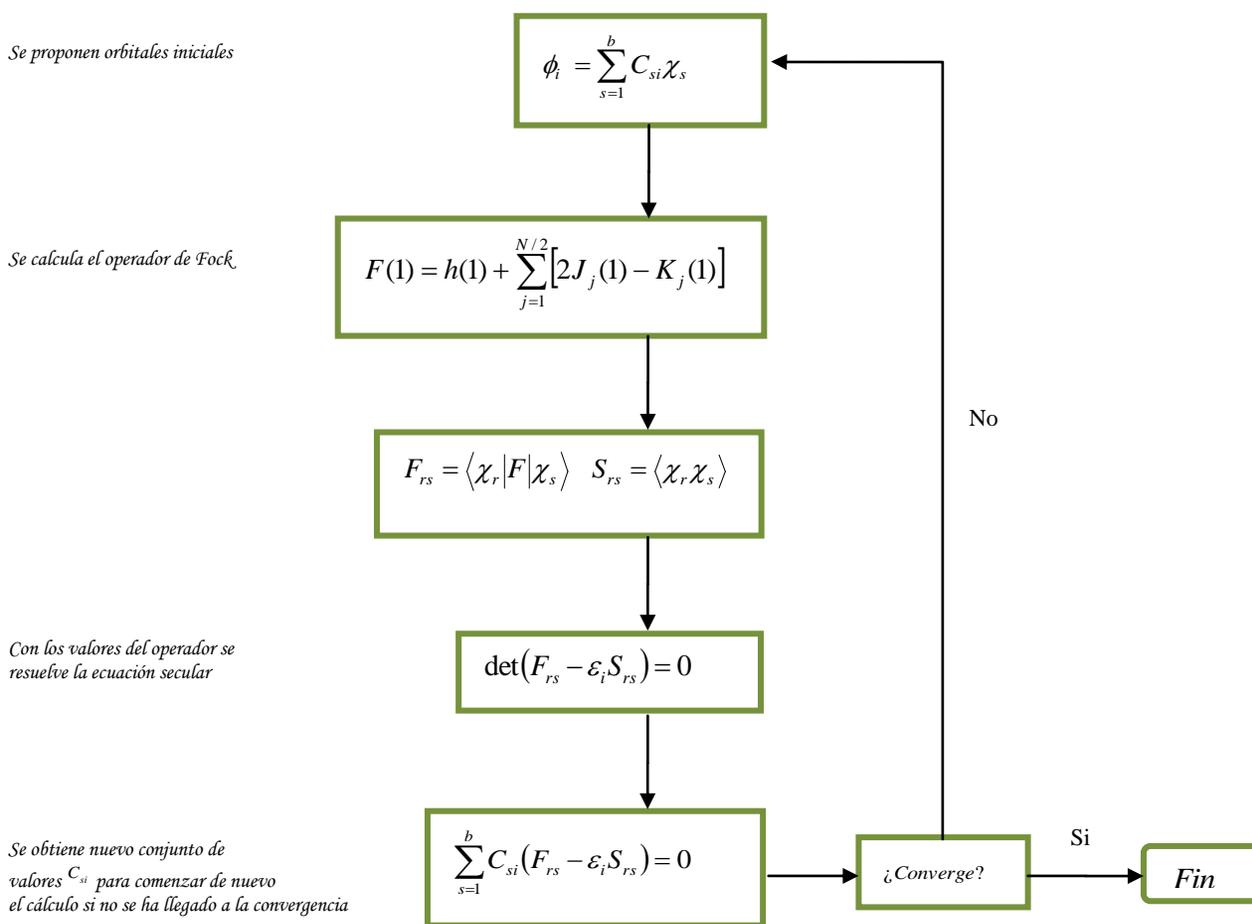
Donde $F_{rs} = \langle \chi_r | F | \chi_s \rangle$ y $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$

Estas ecuaciones forman un conjunto de b ecuaciones simultáneas con b incógnitas, para describir los orbitales moleculares. Para obtener una solución no trivial debe cumplirse la siguiente expresión:

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (1.19)$$

Las raíces de la ecuación secular anterior proporcionan las energías de los orbitales ε_i . Las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan también deben ser resueltas en un proceso iterativo, (SCF), debido a que la integral F_{rs} depende de los orbitales ϕ_i y éstos a su vez dependen de las incógnitas C_{si} . El objetivo de este procedimiento es obtener valores para las incógnitas C_{si} que no cambien después de dos iteraciones más allá de un límite establecido denominado parámetro de convergencia.

Un resumen de lo ya mencionado se muestra en el siguiente diagrama de flujo:



Teoría de funcionales de la densidad (DFT)

Los métodos DFT se basan en la premisa de que la energía de una molécula puede determinarse a partir de la densidad electrónica en lugar de usar la función de onda, lo cual es computacionalmente mucho más eficiente.

En 1964 (ver referencia 27 y 30), Hohenberg y Kohn probaron un teorema que establecía que para moléculas con estados fundamentales no degenerados, la energía del estado fundamental, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x, y, z)$, una función solamente de tres variables independiente del número de partículas, por lo que se puede decir que la energía del estado fundamental E_0 es funcional de la densidad electrónica, es decir, $E_0 = E_0[\rho_0]$.

Cabe mencionar que un funcional es una función de una función. Ya que una función necesita un número de entrada para dar un número, un funcional necesita una función de entrada para dar un número. Lo anterior se puede ver con el siguiente ejemplo:

Sea $f(x) = x^2 + 1$ para $x = 2$ se tiene $f(x) = 5$

Por otra parte si se tiene el funcional $F[f(x)] = \int_0^1 [f(x)]^2 dx$ y al utilizar la $f(x)$ anterior, el funcional desarrollado quedará de la siguiente manera:

$$F[f(x) = x^2 + 1] = \int_0^1 [x^2 + 1]^2 dx$$

$$F[f(x) = x^2 + 1] = \int_0^1 (x^4 + 2x^2 + 1) dx \quad (1.20)$$

$$F[f(x) = x^2 + 1] = \left. \frac{x^5}{5} + \frac{2}{3}x^3 + x \right|_0^1$$

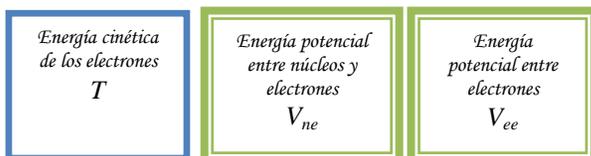
$$F[f(x) = x^2 + 1] = \left. \frac{1}{5} + \frac{2}{3} + 1 \right|_0^1$$

Lo cual conlleva a que el valor del funcional aplicado a la función será un valor numérico:

$$F[f(x) = x^2 + 1] = \frac{28}{5} \quad (1.21)$$

Si se considera el hamiltoniano de una molécula de n electrones, este tiene la siguiente forma:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.22)$$



Donde

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (1.23)$$

El término anterior es la energía potencial debida a la atracción entre el núcleo y los electrones; i, j se refiere a los electrones, α, r_i se refiere a los núcleos y a las coordenadas (x_i, y_i, z_i) del electrón i respectivamente.

Al término anterior se le denomina potencial externo, esto se debe al hecho de que se está utilizando un sistema de núcleos fijos lo cual implica que las coordenadas nucleares dejan de ser variables y la energía potencial $v(r_i)$ solamente depende de las coordenadas electrónicas, por lo tanto, este potencial tiene un origen externo al sistema de electrones.

La función de onda y la energía de la molécula se pueden determinar al solucionar la ecuación de Schrödinger, una vez que se ha establecido el potencial externo y el número de electrones en el sistema.

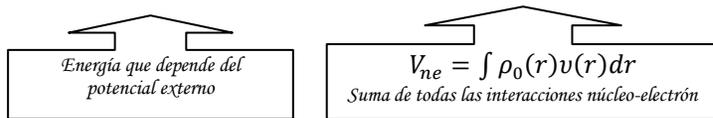
Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(r)$ determina el potencial externo y el número de electrones y por tanto la función de onda del estado fundamental y la energía de la molécula. Dicho de otro modo, “todas las propiedades de un sistema se definen por un potencial externo el cual está determinado por una densidad del estado fundamental” y “la densidad electrónica contiene toda la información para describir al sistema”.

Debido a lo anterior se puede escribir la energía del estado fundamental de las siguientes maneras:

$$E = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (1.24)$$

Pero como la energía es funcional de la densidad electrónica del estado fundamental se tiene:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (1.25)$$



Cada una de las cantidades son propiedades promedio obtenidas de la densidad electrónica. Al sustituir la nueva expresión de V_{ne} se tiene:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + \int \rho_0(r)v(r)dr + V_{ee}[\rho_0] \quad (1.26)$$

$$F_{HK} = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (1.27)$$

El término F_{HK} es definido como el funcional de Hohenberg y Kohn. Este funcional es alimentado con algunas densidades, y contiene al funcional para la energía cinética y para la interacción electrón-electrón; por otro lado, la ecuación anterior es la parte medular de la teoría de funcionales de la densidad. Si se conociera la forma explícita de ambos funcionales, la ecuación de Schrodinger tendría una solución no aproximada sino ¡exacta! y dado que este funcional F_{HK} es completamente independiente, podría ser aplicado tanto para el átomo de hidrogeno como para moléculas de ADN; lamentablemente la forma explícita de los funcionales contenidos dentro de F_{HK} permanece completamente en la oscuridad.

Para transformar la ecuación 1.26 en una herramienta práctica se precisa de un segundo teorema demostrado por Hohenberg y Kohn, y una aproximación desarrollada por Kohn y Sham

Hohenberg y Kohn demostraron que se puede encontrar la energía molecular empleando el método variacional mediante la siguiente expresión:

$$T[\rho] + \int \rho v(r) dr + V_{ee}[\rho] \geq E_v[\rho_0]$$

$$T[\rho] + \int \rho v(r) dr + V_{ee}[\rho] \geq E_0 \quad (1.28)$$

$$E[\rho] \geq E_0$$

En principio se puede calcular la energía sin requerir el cálculo de la función de onda, sin embargo el teorema no indica como calcular E_0 partiendo solamente de ρ_0 cuando se conoce el funcional $E[\rho]$. Para resolver tal conflicto Kohn y Sham proponen un método para encontrar ρ_0 y con ello E_0 , este método solamente arroja resultados aproximados pues opera con funcionales desconocidos.

Kohn y Sham consideran un sistema de referencia ficticio (denotado por la letra "s") denominado sistema no interactuante de electrones (electrones que no interactúan entre ellos) los cuales experimentan el mismo potencial externo $v_s(r_i)$ que es una cantidad elegida de manera tal que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta de la molécula en estudio, esto está definido por:

$$\rho_s = \rho_0 \quad (1.29)$$

Por tanto se tiene un nuevo hamiltoniano correspondiente al sistema de partículas no interactuantes, el cual tiene la siguiente forma:

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (1.30)$$

h_i^{KS} es denotado el hamiltoniano de Kohn y Sham de un electrón y debido a que es un sistema de partículas no interactuantes, no aparece un término que pueda representar a V_{ee} , por otra parte, es posible separar el efecto de cada una de las partículas, dado el principio de exclusión de Pauli, es posible obtener una función de onda del sistema de referencia en el estado fundamental $\Psi_{s,0}$ la cual se puede escribir como un determinante de Slater construido de espín-orbitales de Kohn y Sham, denotados por u_i^{KS} . La parte espacial, θ_i^{KS} , de cada espín-orbital es función propia del hamiltoniano, que depende solamente de un electrón, por consiguiente la expresión para la función de onda es la siguiente:

$$\Psi_{s,0} = |u_1, u_2, \dots, u_n| \quad (1.31)$$

Donde $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$, en estos espín-orbitales σ_i es la función de espín ya sea α o β .

Por consiguiente, es posible construir una nueva ecuación de Schrodinger pero ahora con las aportaciones del segundo teorema ya expuesto, los orbitales y el hamiltoniano de Kohn y Sham.

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (1.32)$$

ε_i^{KS} es la energía del orbital de Kohn y Sham.

Para poder dar una expresión al funcional de energía de intercambio y correlación E_{xc} , que es un término desconocido hasta este momento se hicieron dos aseveraciones, una que involucra a la diferencia de energías cinéticas y otra que involucra a la diferencia de energías potenciales de la molécula real y la del sistema de referencia de electrones no interactuantes con densidad electrónica igual a la de la molécula real, las expresiones son las siguientes:

$$\Delta T[\rho_0] = T[\rho_0] - T_s[\rho_0] \quad \text{ó} \quad \Delta T[\rho_0] + T_s[\rho_0] = T[\rho_0] \quad \text{Diferencia entre energías cinéticas} \quad (1.33)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta V_{ee}[\rho_0] &= V_{ee}[\rho_0] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 \\ \Delta V_{ee}[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 &= V_{ee}[\rho_0] \end{aligned} \right\} \text{Diferencia entre energías potenciales} \quad (1.34)$$

El término $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$ es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión electrostática entre electrones, y como se puede observar, se tiene ahora una nueva expresión tanto para el término $T[\rho_0]$ como para el término $V_{ee}[\rho_0]$, al sustituir estas nuevas expresiones en la ecuación 1.26 se tiene nueva expresión para E_0 como se muestra a continuación:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \Delta T[\rho_0] + T_s[\rho_0] + \int \rho_0(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \Delta V_{ee}[\rho_0] \quad (1.35)$$

Es en este punto donde se introduce lo ya mencionado anteriormente, la expresión para E_{xc} que como ya se dijo, es el funcional de energía de intercambio y correlación del sistema el cual tiene la siguiente expresión:

$$E_{xc} = \Delta T[\rho_0] + \Delta V_{ee}[\rho_0] \quad (1.36)$$

Debido a la anterior definición la ecuación 1.26 se puede reescribir como:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T_s[\rho_0] + \int \rho_0(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (1.37)$$

Los términos que definen a E_{xc} son desconocidos, los términos restantes de la ecuación 1.37 pueden ser evaluados fácilmente a partir de la densidad electrónica y en ellos se incluyen las contribuciones más importantes a la energía del estado fundamental. La clave para efectuar un cálculo con precisión de propiedades moleculares es tener una buena aproximación para E_{xc} .

Cabe mencionar que el funcional E_{xc} contiene lo siguiente:

- Energía de correlación cinética.
- Energía de intercambio originada del requerimiento de antisimetría.
- Energía de correlación coulombica.

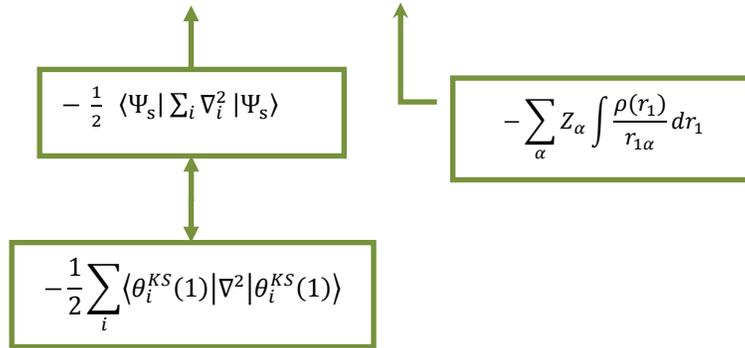
Para poder evaluar los términos de la ecuación 1.37 se necesita primero determinar la densidad electrónica del estado fundamental. Anteriormente se definió la densidad electrónica del sistema de referencia como la densidad electrónica de la molécula real en su estado fundamental así: $\rho_s = \rho_0$.

La densidad electrónica para un sistema de n partículas se puede representar como un determinante de Slater compuesto de espín-orbitales de la siguiente manera: $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$, por consiguiente se tiene la siguiente relación:

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (1.38)$$

Para valorar los términos de la ecuación 1.35 se vuelve a escribir y se observa la dependencia de sus términos con las aseveraciones ya mencionadas.

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T_s[\rho_0] + \int \rho_0(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho]$$



La expresión de la energía cinética $T_s[\rho_0]$ corresponde a una suma de energías cinéticas individuales lo cual está dado por las siguientes relaciones:

$$T_s[\rho_0] = \sum_i \int \theta_i^{KS*}(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \theta_i^{KS}(1) dr_1 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle \quad (1.39)$$

Al reescribir la ecuación 1.35 se observa que se puede determinar E_0 partiendo de la densidad, siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales de Kohn y Sham θ_i^{KS} y se conozca el funcional E_{XC} , la forma final de la ecuación 1.35 es la siguiente:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho_0(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad (1.40)$$

La energía electrónica, incluyendo la repulsión nuclear, se obtienen añadiendo la repulsión internuclear a la ecuación 1.40.

Ahora surgen dos grandes interrogantes y estas son:

- 1.-¿Cuáles serán los orbitales de Kohn y Sham que permitan obtener a E_0 ?
- 2.-¿Cómo se puede obtener a E_{XC} ?

Respondiendo la primera, se sabe que los orbitales:

- Son orbitales para un sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes.
- No tienen un significado físico.
- Permiten calcular la densidad exacta del estado fundamental a partir de la ecuación 1.38

Para poder obtener dichos orbitales se sigue el teorema de Hohenberg y Kohn el cual propone que se puede encontrar la energía del estado fundamental variacionalmente, es decir, cambiando la densidad con el fin de minimizar $E_v[\rho_0]$. De forma equivalente en lugar de variar a ρ_0 se pueden variar los orbitales θ_i^{KS} que determinan a ρ_0 . Los orbitales deben ser ortonormales y deben satisfacer la siguiente relación:

$$h^{KS}(1)\theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1) \quad (1.41)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1)$$

El hamiltoniano de Kohn y Sham h^{KS} para un electrón es similar al de Fock, utilizado en las ecuaciones de Hartree-Fock, a excepción de que el operador de intercambio $-\frac{1}{2}\sum_{j=1}^n k_j$ es reemplazado por el potencial de intercambio y correlación V_{XC} , quedando la ecuación 1.41 de la siguiente manera:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho_0(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{XC} \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1) \quad (1.42)$$

El potencial V_{XC} se define como la primera derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación E_{XC} quedando de la siguiente forma:

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.43)$$

Respondiendo la segunda, el término E_{XC} se evalúa por aproximaciones como son:

- Aproximación local de la densidad (LDA)
- Aproximación local de la densidad de espín (LSDA)
- Corrección por gradiente generalizado (GGA)

Usualmente E_{XC}^{GGA} se divide en dos partes, una corresponde a intercambio y otra a correlación para las cuales se han desarrollado varias aproximaciones a estos funcionales haciendo algunas consideraciones teóricas y en algunos casos incorporando algunos parámetros empíricos. En la tabla 1.1 se muestran algunos de los funcionales propuestos.

Tabla 1.1. Ejemplos de funcionales utilizados por corrección de gradiente generalizado.

E_{XC}^{GGA} se divide en:	E_X^{GGA}	E_C^{GGA}
	Perdew y Wang de 1986 (PW86)	Lee-Yang-Parr (LYP)
Becke de 1988 (B88)	Perdew de 1986 (P86)	
Perdew y Wang de 1991 (PW91)	Perdew-Wang de 1991 (PW91)	
	Becke (B96)	

También se sabe que estos funcionales se pueden combinar como por ejemplo:

BLYP/6-31G(d), lo cual implica que se combinó un funcional de intercambio de Becke 1988 con un funcional de correlación de Lee-Yang-Parr, y que los orbitales de Kohn y Sham se expanden con un conjunto de bases 6-31G(d).

Al final de esta tesis se encuentra un apéndice acerca de bases y funcionales.

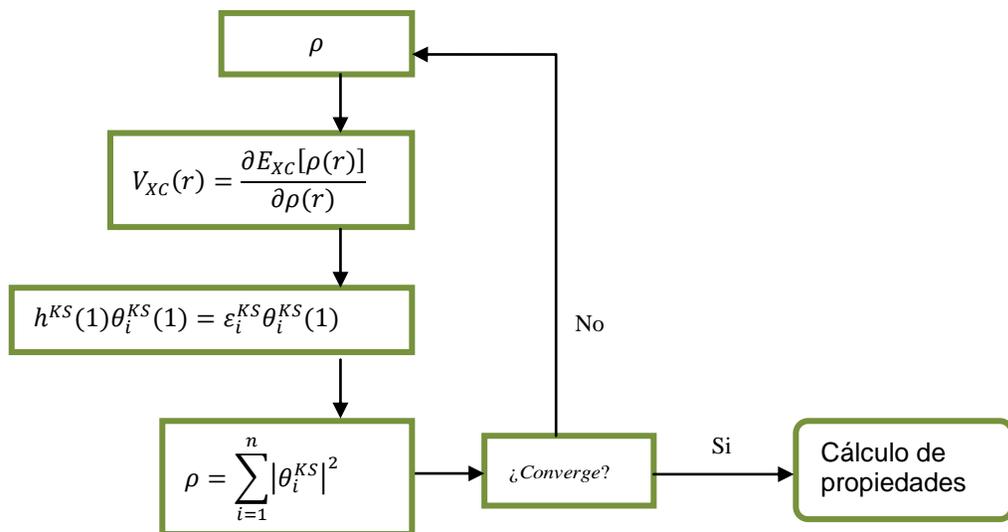
Resumiendo lo anterior

- 1) Se inicia el cálculo con una densidad ρ de partida, esta se encuentra usualmente superponiendo las densidades calculadas de los átomos individuales en la geometría molecular.
- 2) De la ρ inicial se estima $V_{xc}(r)$ para poder obtener los orbitales θ_i^{KS} con una ecuación secular que tiene la siguiente forma:

$$\sum_{s=1}^b C_{si} (h_{rs}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0 \quad \text{Con } r = 1, 2, \dots, b$$

- 3) Con los orbitales θ_i^{KS} se obtiene una nueva ρ y se inicia el ciclo nuevamente.
- 4) Las iteraciones continúan hasta que no exista una diferencia en la densidad y en los orbitales. Y una vez que el cálculo converge se puede calcular la energía, ya que se conoce ρ y el funcional aproximado E_{xc} .

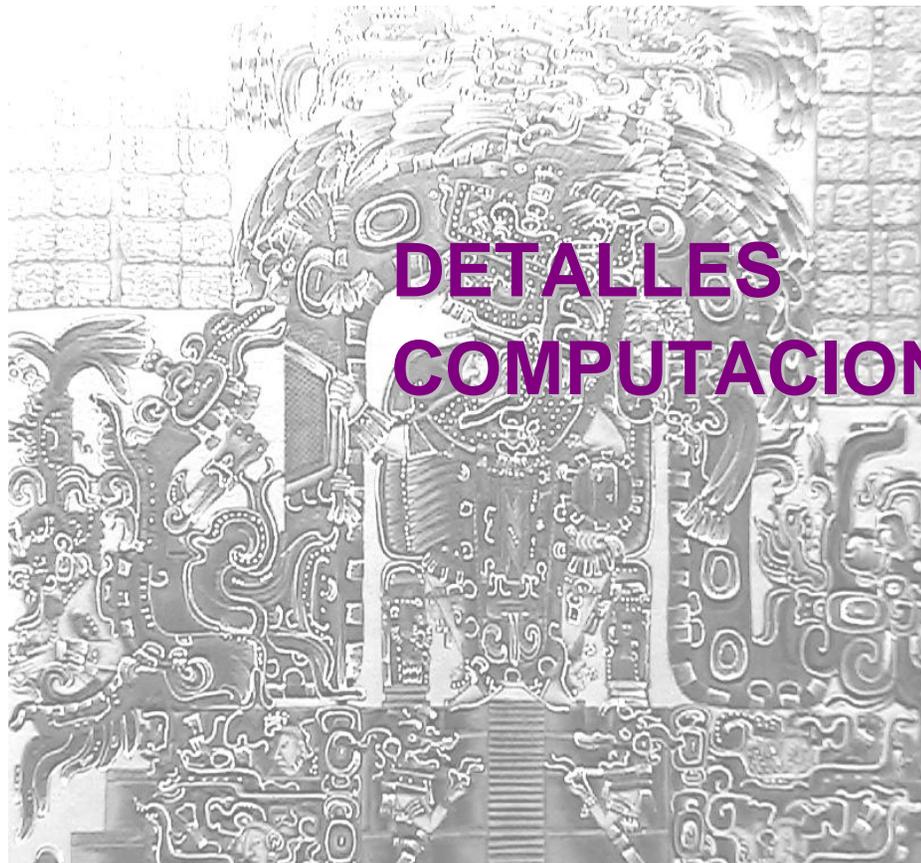
El diagrama de flujo que representativo de este proceso es el siguiente:



Hasta este momento se han revisado conceptos y definiciones que son importantes para lograr la comprensión de este proyecto, se han visto algunos de los diferentes tipos de polimerización que existen para poder diferenciar el proceso ATRP de otros procesos, por otra parte, fue necesario abordar de forma breve las reacciones de adición oxidante y eliminación reductiva, ya que estas reacciones son una parte esencial en el proceso de polimerización ATRP. Además, se ha visto la cronología de este proceso de polimerización resaltando las características de los diversos catalizadores que han sido empleados y cómo se han hecho cada vez más eficientes los polímeros obtenidos con diversos catalizadores y por último y no menos importante, se han visto las características de la química computacional y la teoría de funcionales de la densidad, DFT, ya que con esta herramienta computacional se llevó a cabo el estudio teórico sistemático del proceso de polimerización ATRP. Es por ello que se han tratado diversas partes en los antecedentes de este escrito.

En el siguiente capítulo se mostrará la metodología seguida en el presente proyecto de investigación, para poder cumplir con los objetivos establecidos.

2



DETALLES COMPUTACIONALES

DETALLES COMPUTACIONALES

Con base en los objetivos propuestos en el capítulo anterior, en este capítulo se hace mención del nivel de teoría utilizado para abordar el proceso de polimerización ATRP, así como también las moléculas que fueron tomadas en cuenta para realizar los cálculos teóricos y los programas utilizados.

El proyecto de investigación consta de dos partes. La primera se refiere al estudio del papel que desempeña el isopropóxido de aluminio, $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ en el proceso de polimerización ATRP y la segunda se refiere al cálculo de descriptores químicos que podrían asociarse con la eficacia (en términos de reactividad) de algunos de los catalizadores que han sido utilizados en el mismo proceso ATRP.

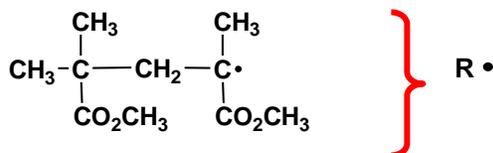
De acuerdo con el esquema de reacción de la figura 1.19, se llevó a cabo el modelado molecular de las especies que están involucradas en el proceso de polimerización ATRP, pues como se ha mencionado en los antecedentes, la presencia de cocatalizadores o aditivos como $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ da como resultado la obtención de polímeros con pesos moleculares más altos y polidispersidades más bajas. El objetivo del modelado es elucidar de qué manera actúa dicho cocatalizador o aditivo y, para ello, se plantearon una serie de semi-reacciones de las cuales fue posible determinar las energías libres de Gibbs de formación de las especies participantes.

Dado que las polimerizaciones vía ATRP se llevan a cabo en benceno o tolueno como disolventes (constantes dieléctricas de 2.3 y 2.4 respectivamente), la simulación en este proyecto de investigación se realizó en vacío.

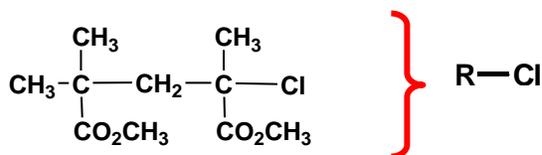
Para la obtención de resultados, cada molécula se construyó con el programa Chem 3D [33]. Todos los cálculos se llevaron a cabo empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), implementada en el programa Jaguar v.7. [34].

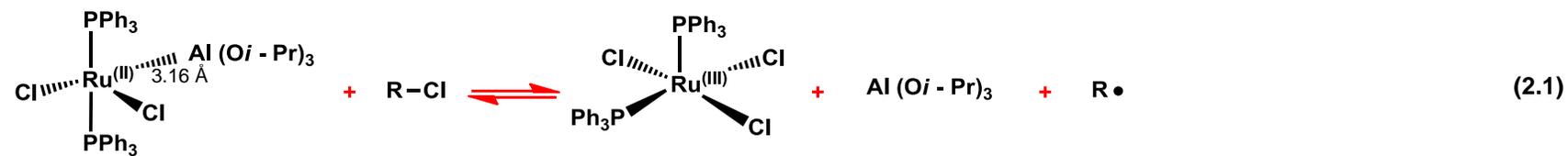
De esta manera, con criterios energéticos se tratan de descartar sitios de interacción del isopropóxido de aluminio con el resto del sistema catalítico. Las semi-reacciones estudiadas se muestran en las ecuaciones 2.1 a 2.10.

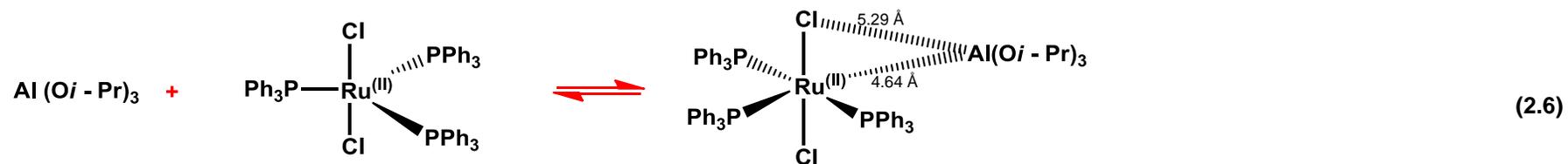
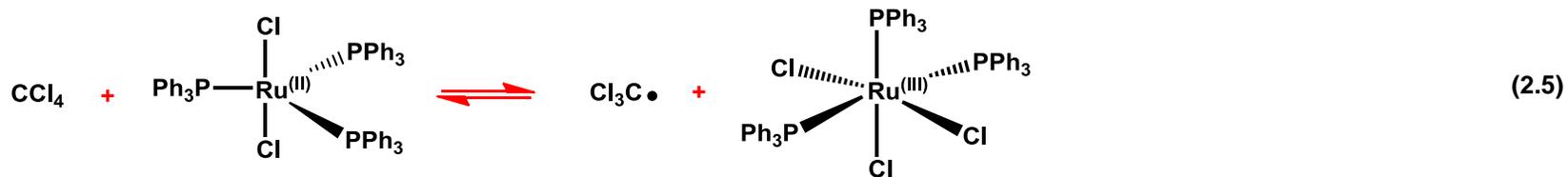
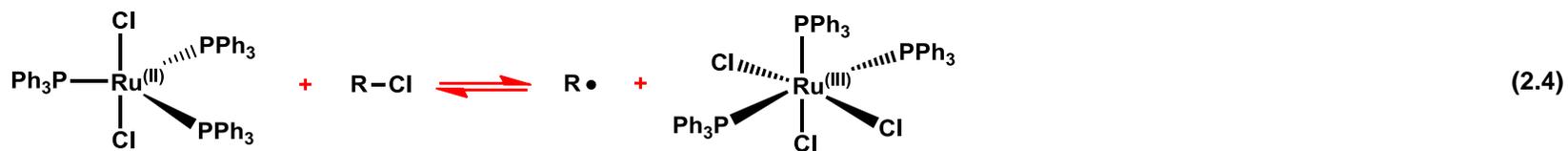
En las siguientes reacciones, cuando se esquematiza el radical R^\bullet se debe tener en cuenta que su forma es la siguiente, pero cabe mencionar que los cálculos computacionales se llevaron a cabo con sus coordenadas y geometría adecuada.

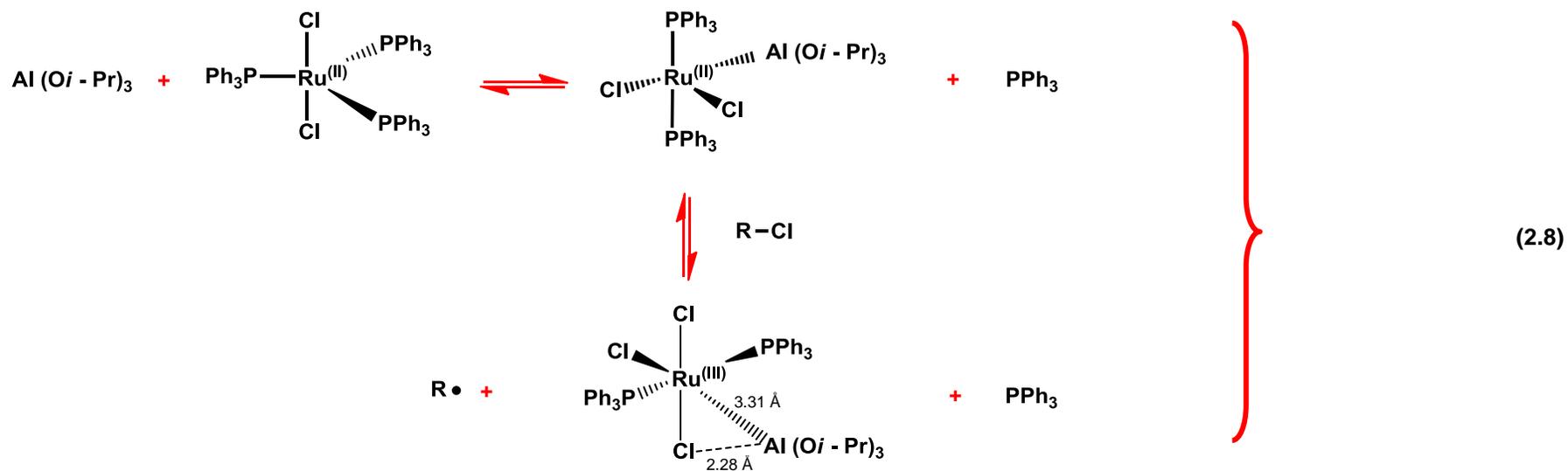
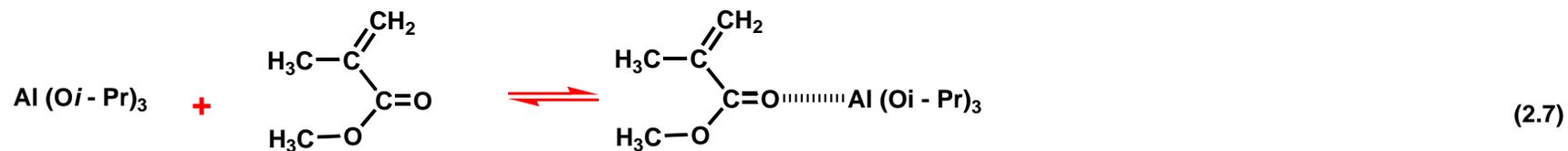


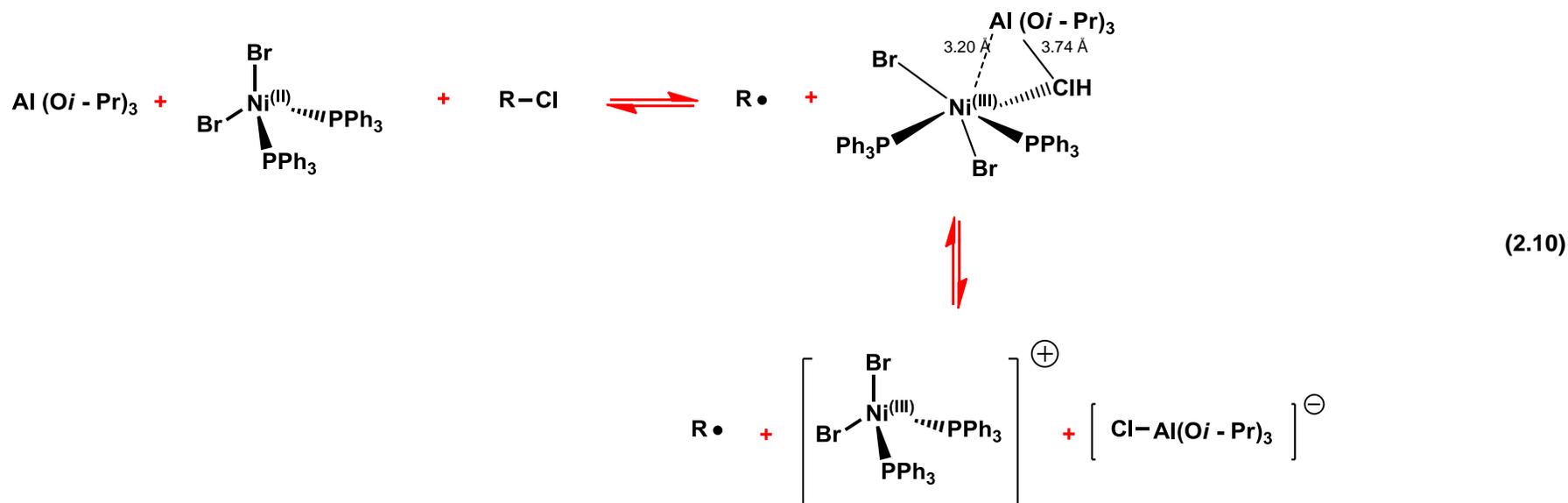
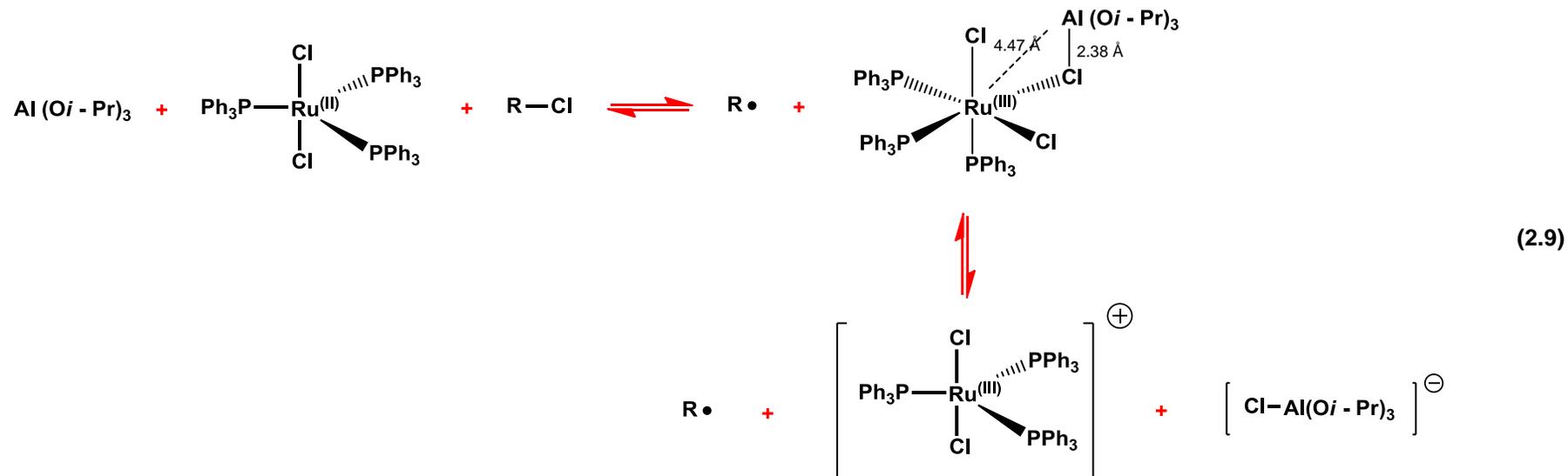
De manera análoga, al hacer referencia a $\text{R}-\text{Cl}$ se está hablando de la molécula siguiente:











La elección del catalizador de rutenio, así como la consideración de un catalizador de níquel a modo de comparación (reacción 2.10) se discuten en el capítulo de resultados.

Todas las estructuras fueron optimizadas con un nivel de teoría PBE0/LACVP [35 a, b, 36].

Para calcular las energías libres de Gibbs (G) de cada molécula con un alto nivel de teoría se aplicó la siguiente ecuación:

$$G = E_{Tot} + G_{Corr} \quad (2.11)$$

Donde

$$G_{Corr} = E_{Base_chica} - G_{PBE0} \quad (2.12)$$

E_{Tot} , E_{Base_chica} , y G_{PBE0} fueron calculadas con los niveles de teoría m05/LACVP**+[37, ver referencia 36], m05/LACVP y PBE0/LACVP respectivamente.

En la medida en que aumenta el número de enlaces, ángulos de enlace y ángulos torsionales en una molécula, se incrementa la dificultad para calcular con precisión una superficie de energía potencial. Por otra parte, una superficie de energía potencial se puede visualizar como una zona de montañas donde existen crestas y valles, las cuales son asociadas a una geometría determinada. Por lo tanto, si el valle asociado a dicha geometría es profundo, se tendrá una estructura estable y bien definida, ya que esta superficie describe la energía de la molécula en función de su geometría (ver referencia 27).

El obtener esta superficie de energía potencial con una base grande implica un gran costo computacional. Para obtener la geometría optimizada de cada molécula, se realizaron cálculos con la base LACVP sin incluir funciones polarizadas o difusas, lo cual permitió realizar un cálculo relativamente más rápido. Así se consigue estimar E_{Base_chica} . Para mejorar el valor de energía de la molécula, se hizo el cálculo de energía en un solo punto (single point) sobre la superficie de energía potencial de la molécula pero con una base ahora más grande, E_{Tot} , (base LACVP**+).

Otra parte de los cálculos corresponde al cálculo de frecuencias. En el programa utilizado en este trabajo (Jaguar v.7) no está implementado el funcional m05 para cálculos de frecuencias; por lo tanto, las energías libres de Gibbs, se obtuvieron con el funcional PBE0 (G_{PBE0}) que representa un nivel de teoría más bajo, por lo cual se tuvo que hacer una corrección a esos valores de G como se muestra en la ecuación 2.13. Al sumar G_{Corr} a E_{Tot} se obtiene la energía libre de Gibbs total de la molécula.

Este proyecto de investigación también involucró el estudio teórico-sistemático de moléculas de diversos catalizadores metálicos que han sido empleados experimentalmente en procesos de polimerización radicalica viviente, con la finalidad de estudiar su estructura electrónica y con ello tratar de establecer algunas relaciones de tipo estructura-reactividad mediante el cálculo de descriptores químicos que se pueden asociar a la reactividad de estos sistemas.

Las estructuras de los catalizadores estudiados se presentan en la parte de resultados.

Para modelar estas moléculas se llevó a cabo una validación del método a utilizar, probando varios funcionales como son: B3LYP, BLYP, [38] PBE0, BP86 [39 a, b] y M05. Posteriormente fueron comparadas las geometrías optimizadas obtenidas de cada funcional con datos cristalográficos de la molécula de $RuCl_2(PPh_3)_3$ [40].

De la validación se concluyó que el funcional apropiado para la optimización era el BP86.

En el apéndice se detallan las características de las funciones base y funcionales utilizados.



RESULTADOS y DISCUSIÓN

ROL DEL ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO

El isopropóxido de aluminio tiene varias posibilidades de interacción con los diferentes componentes del sistema de polimerización vía ATRP, como se muestra en las semi-reacciones establecidas en el capítulo anterior. El sitio de interacción podría determinar el grado de polimerización y control del peso molecular.

En la tabla 3.1 se muestran los valores de ΔG obtenidos para cada una de las semi-reacciones.

Tabla 3.1. Valores de ΔG de semi-reacciones que representan las interacciones del isopropóxido de aluminio. a: primer paso de la reacción; b: segundo paso de la reacción; c: ΔG global

Reacción	$\Delta G / \text{Kcal mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{Kcal mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{Kcal mol}^{-1}$
2.1	73.85		
2.2	52.87		
2.3	41.20		
2.4	16.63		
2.5	16.18		
2.6	-15.68		
2.7	-32.21		
2.8	-2.69 ^a	2.42 ^b	5.11 ^c
2.9	2.00 ^a	-66.54 ^b	-68.55 ^c
2.10	-5.47 ^a	-66.54 ^b	-61.07 ^c

La reacción 2.1 considera la incorporación inicial del isopropóxido de aluminio, en su carácter de ácido de Lewis. Una vez incorporado en la esfera de coordinación del rutenio, se propone que el isopropóxido de aluminio sea desplazado por un átomo de cloro proveniente del monómero, generando una especie radicalaria inestable, y el isopropóxido de aluminio libre. De acuerdo al valor positivo de ΔG que se obtiene, este proceso no es favorable, y esto puede racionalizarse si se toma en cuenta que la especie de rutenio (III) que se forma, es una especie con un número impar de electrones (15), en comparación con la especie de rutenio (II) de los reactivos, cuyo número de electrones es par (14). La pérdida de electrones por parte del aluminio, al regresar a su forma libre, presumiblemente tampoco abona a la espontaneidad del proceso.

La reacción 2.2 sugiere la disociación de una fosfina de la esfera de coordinación del rutenio, lo cual energéticamente tampoco es favorable, pues esto se puede atribuir a que el rutenio pasaría de una especie de 16 electrones a una especie de 14 electrones, y se sabe que los metales de transición tienden a cumplir la regla de los 18 electrones, entonces la disociación de tal fosfina no ayuda a que se cumpla dicha regla, lo cual también queda demostrado con su valor de ΔG altamente positivo y muy poco favorable.

El valor de ΔG de la reacción 2.3, que representa la interacción del isopropóxido de aluminio con el iniciador, muestra claramente que la formación del radical del iniciador no puede provenir de esta reacción, pues tal proceso implicaría que el átomo de aluminio fuese más electronegativo que el átomo de carbono como para poder competir y ganar el átomo de cloro, lo cual no es así.

Las reacciones 2.4 y 2.5 que muestran la interacción del catalizador, ya sea con el monómero o con el iniciador, no son favorecidas energéticamente (tienen valores de ΔG positivos); en ambas reacciones el rutenio pasaría de ser una especie de 16 electrones a una de 17 electrones.

Con respecto a la reacción 2.6, la propuesta inicial era la formación de una especie tricéntrica en donde no ocurriera el desplazamiento de una fosfina, y se estableciera una interacción simultánea entre el $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$, el cloro como ligante del rutenio y el rutenio mismo; pero al optimizar la estructura, se pudo observar que la distancia entre el cloro propuesto como puente y el aluminio es de 5.29 Å, mientras que la distancia entre el aluminio y el rutenio es de 4.64 Å. Estas distancias en promedio caen en el rango de interacciones electrostáticas de mediano alcance y propician un entorno electrónico que resultó en un valor de ΔG favorable (-15.68 kcal/mol). En este sentido, si bien es cierto que, como se verá más adelante, la interacción propuesta por Sawamoto entre el isopropóxido de aluminio y el monómero (vía el carbonilo) es muy favorecida, en cierto grado la interacción entre este aditivo y la esfera de coordinación del catalizador también puede estar ocurriendo; lo cual estaría favoreciendo la oxidación del rutenio hacia especies de Ru(III). Al calcular cargas atómicas de Mulliken para algunas de las especies involucradas en esta semi-reacción, se observa que el rutenio pasa de -0.9 a -0.6.

Como se mencionó anteriormente, la reacción 2.7 da cuenta de la interacción del $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ como ácido de Lewis hacia el oxígeno del grupo carbonilo del monómero, siendo ésta una interacción favorable, de acuerdo al valor de ΔG .

La reacción 2.8 contempla una interacción isopropóxido de aluminio-Ru-cloro similar a la propuesta en la reacción 2.6; sin embargo, en este caso se evalúa el efecto de la salida de una trifenilfosfina de la esfera de coordinación del rutenio, como ha sido propuesto por Sawamoto (ver referencia 24). En el primer paso de la reacción 2.8 se presupone la formación de un intermediario suficientemente estable como para participar en una reacción subsecuente con el halogenuro de alquilo para formar la especie viviente. El segundo paso de esta reacción muestra que el aluminio se encuentra más cerca del cloro del rutenio que del rutenio mismo, lo cual sugiere que sería, energéticamente hablando, más favorable un enlace Al-Cl que Al-Ru.

El valor de ΔG global de la reacción 2.8 es ligeramente positivo y por ello no se descarta como posible interacción entre el isopropóxido de aluminio y el catalizador de rutenio, pero cabe mencionar que en este último producto de la reacción se cuenta con una especie de Ru(III) de 15 electrones; por consiguiente, el hecho de que una fosfina se disocie del rutenio es poco factible.

En las reacciones 2.9 y 2.6 se observa la interacción del isopropóxido de aluminio con los ligantes de la esfera de coordinación del rutenio, en particular con un cloro. Como se puede ver en la tabla 3.1, si bien es cierto que el valor de ΔG de la primera etapa de la reacción 2.9 es de aproximadamente 2 kcal, esta barrera energética podría en un momento dado ser sobrepasada por efecto de temperatura. Si esto llegara a ocurrir, la segunda etapa de esta reacción se ve muy favorecida, dando lugar a una especie en donde el isopropóxido de aluminio ha sustraído un cloro de la esfera de coordinación del rutenio. Como se observó en la reacción 2.3, esta especie de aluminio no es muy estable y daría lugar a la regeneración de la especie durmiente, liberando al cloro.

Ahora, para comparar los sistemas catalíticos de rutenio y níquel, se hace el análisis de las reacciones 2.9 y 2.10.

La reacción 2.9 se refiere a la simulación de la interacción del isopropóxido de aluminio con el compuesto organometálico de rutenio, y la 2.10 simula lo mismo pero con el compuesto de níquel. En la tabla 3.2 se presenta esta comparación donde se esquematizan las reacciones antes descritas con sus correspondientes valores de energía libre de Gibbs.

Estas dos reacciones resultaron ser, de acuerdo a los valores de ΔG obtenidos, las interacciones más favorables entre el isopropóxido de aluminio y el compuesto organometálico. Los valores de ΔG global de ambas reacciones, del paso C al paso A indican que las reacciones son favorables energéticamente. Por último, el valor de ΔG de ambas reacciones, del paso C al paso B indica que es energéticamente más favorable dicho proceso para el compuesto de rutenio que para el compuesto de níquel, lo cual está de acuerdo con los datos experimentales de polimerización reportados en la literatura que se verán más adelante.

Se muestra entonces que el isopropóxido de aluminio, al coordinarse con un cloro del catalizador, y éste a su vez pasar de un estado de oxidación II a III, modula la reversibilidad del estado de oxidación del rutenio mediante dos efectos que operan simultáneamente: por un lado la naturaleza del aluminio como ácido de Lewis, ávido de densidad electrónica, atrae electrones del rutenio vía el cloro como puente; y por otro, los

sustituyentes del isopropóxido, los cuales tienen un efecto inductivo, donando densidad electrónica, dando lugar a la rápida interconversión del rutenio entre los estados de oxidación III y II, permitiendo así que el catalizador en el siguiente paso del proceso ATRP pueda generar de nuevo a las especies durmientes.

Tabla 3.2. Valores de ΔG para las ecuaciones 2.2 y 2.3. Los valores de $\Delta G_{(C-A)}$ corresponden a los valores globales.

Resultados para el compuesto de rutenio										
$Al(Oi-Pr)_3$	$RuCl_2(PPh_3)_3$	R-Cl	\rightleftharpoons	R^\bullet	$[RuCl_3(PPh_3)_3]Al(Oi-Pr)_3$	\rightleftharpoons	R^\bullet	$RuCl_2(PPh_3)_3$	$Cl-Al(Oi-Pr)_3$	
A			\rightleftharpoons	B			\rightleftharpoons	C		
-516691.12	-2585612.20	-722722.67		-434067.26	-3390956.73		-434067.26	-2585612.20	-805413.08	
$G_A = -3825026.00$				$G_B = -3825023.99$				$G_C = -3825092.54$		
$\Delta G_{(B-A)} =$		2.005								
$\Delta G_{(C-A)} =$		-66.545								
$\Delta G_{(C-B)} =$		-68.550								
Resultados para el compuesto de níquel										
$Al(Oi-Pr)_3$	$NiBr_2(PPh_3)_2$	R-Cl	\rightleftharpoons	R^\bullet	$[NiClBr_2(PPh_3)_2]Al(Oi-Pr)_3$	\rightleftharpoons	R^\bullet	$NiBr_2(PPh_3)_2$	$Cl-Al(Oi-Pr)_3$	
A			\rightleftharpoons	B			\rightleftharpoons	C		
-516691.12	-1422360.96	-722722.67		-434067.26	-2227712.96		-434067.26	-1422360.96	-805413.08	
$G_A = -2661774.75$				$G_B = -2661780.22$				$G_C = -2661841.30$		
$\Delta G_{(B-A)} =$		-5.469								
$\Delta G_{(C-A)} =$		-66.545								
$\Delta G_{(C-B)} =$		-61.076								

Y es así que en esta parte del trabajo se propusieron reacciones con distintas combinaciones de interacción entre el aditivo y las especies involucradas en el proceso ATRP, resultando en aquellas altamente desfavorables (2.1 a 2.5), a aquellas con una alta probabilidad de ocurrencia (2.6 a 2.10) dados sus valores negativos de ΔG .

EFICIENCIA DE LOS CATALIZADORES

Para poder abordar la segunda parte del proyecto de investigación, es necesario introducir los conceptos de índices de reactividad [41]. A partir de la década pasada, la teoría de funcionales de la densidad se ha enfocado en la definición y aplicación de nuevos descriptores de reactividad, los cuales han ayudado a entender, analizar y predecir la reactividad química.

Debido a que en DFT la energía puede ser expresada en términos del número de electrones N y el potencial externo $v(\vec{r})$, entonces $E[p(\vec{r})] \equiv E[N, v(\vec{r})]$. Las derivadas de $E[N, v(\vec{r})]$ con respecto a N y $v(\vec{r})$ producen un conjunto de cantidades globales y locales que permiten cuantificar el concepto de reactividad y selectividad del sitio. El potencial químico electrónico (μ) y la dureza molecular (η) son definidos como sigue:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad \text{y} \quad \eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v$$

El potencial químico es una propiedad global que caracteriza la tendencia de los electrones a escapar desde un sistema en equilibrio; formalmente es el multiplicador de Lagrange asociado con la constante de normalización de DFT que integra la densidad electrónica con respecto a N . También está relacionado con la electronegatividad de Mulliken a través de la expresión $\mu = -\chi$. Por otra parte, la dureza molecular puede ser entendida como una resistencia a la transferencia de carga del sistema. Ambos μ y η son propiedades globales del sistema y dependen de N y $v(\vec{r})$.

En muchas aplicaciones numéricas, μ y η son calculados con el potencial de ionización (I) y la afinidad electrónica (A). Las siguientes ecuaciones son una versión aproximada de las ecuaciones anteriores, las cuales son utilizadas ampliamente y están basadas en la aproximación de diferencias finitas de tres puntos y el teorema de Koopmans.

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(I + A) \approx \frac{1}{2}(\mathcal{E}_L + \mathcal{E}_H) \quad \text{y} \quad \eta \approx \frac{1}{2}(I - A) \approx \frac{1}{2}(\mathcal{E}_L - \mathcal{E}_H)$$

Donde \mathcal{E}_L y \mathcal{E}_H son las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO (más alto ocupado y más bajo desocupado, respectivamente). El índice de electrofilicidad ω puede ser determinado a partir de μ y η de la siguiente manera:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

ω se define como la energía de estabilización energética del sistema cuando es saturado por electrones que provienen de los alrededores.

Como se mencionó en el capítulo anterior, se tomaron en consideración para un estudio teórico-sistemático a una serie de catalizadores que han sido utilizados en el sistema de polimerización ATRP, (ver referencia 4). Se escogieron tales catalizadores debido a su trascendencia en el proceso de polimerización, mostrando su eficacia a medida que han ido evolucionando, como se ha mencionado en el capítulo de antecedentes. Dichas estructuras se muestran en la figura 3.1.

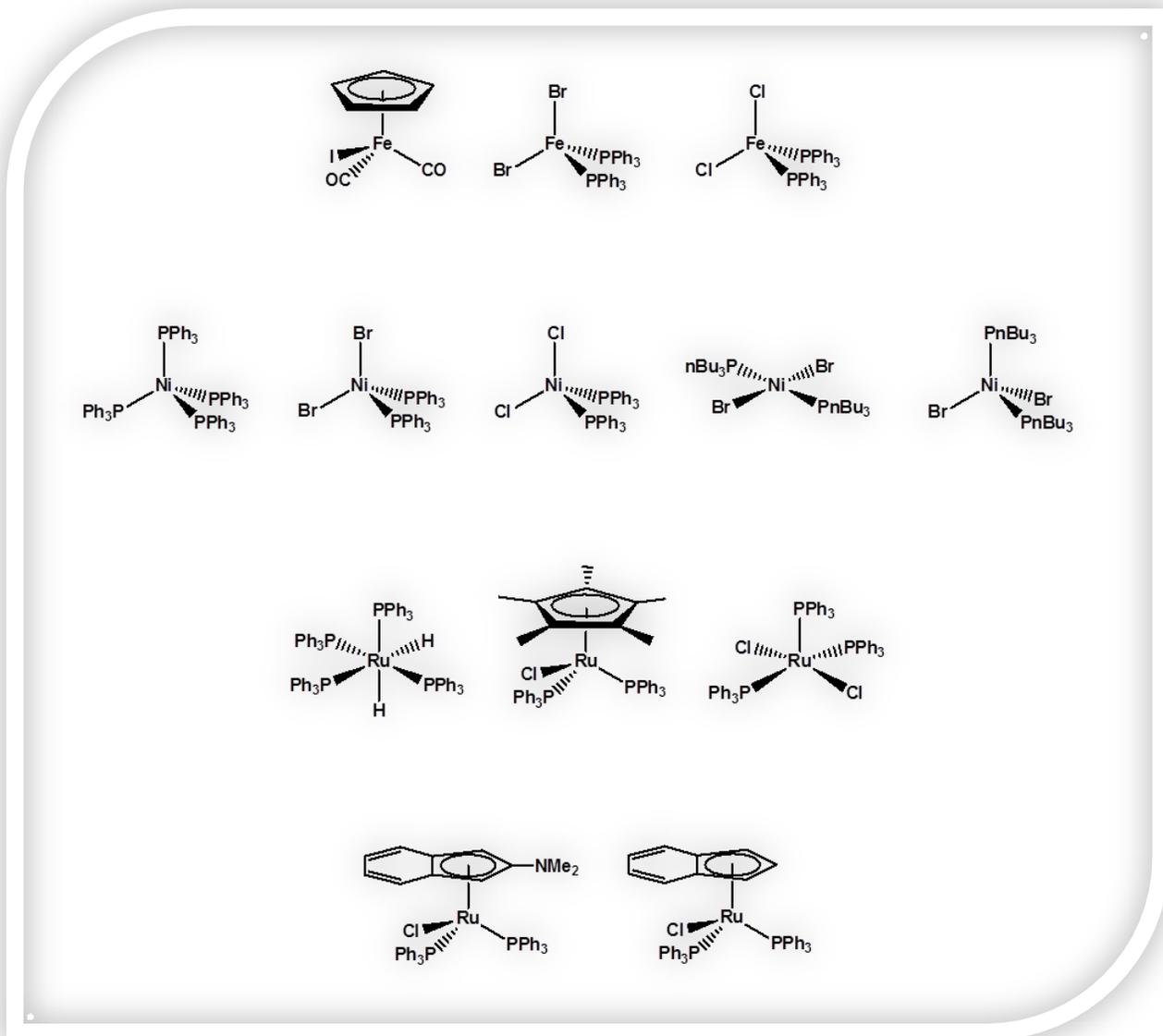


Figura 3.1. Catalizadores empleados en el proceso de polimerización ATRP y considerados para el presente estudio

Para poder elegir el funcional apropiado, se llevó a cabo la validación del mismo, y para ello primeramente se tuvieron en cuenta los datos cristalográficos de una de las moléculas en cuestión; $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, cuya estructura cristalográfica se muestra en la figura 3.2. La optimización de geometría se realizó con varios funcionales, y después se compararon los resultados obtenidos con los datos cristalográficos de la molécula.

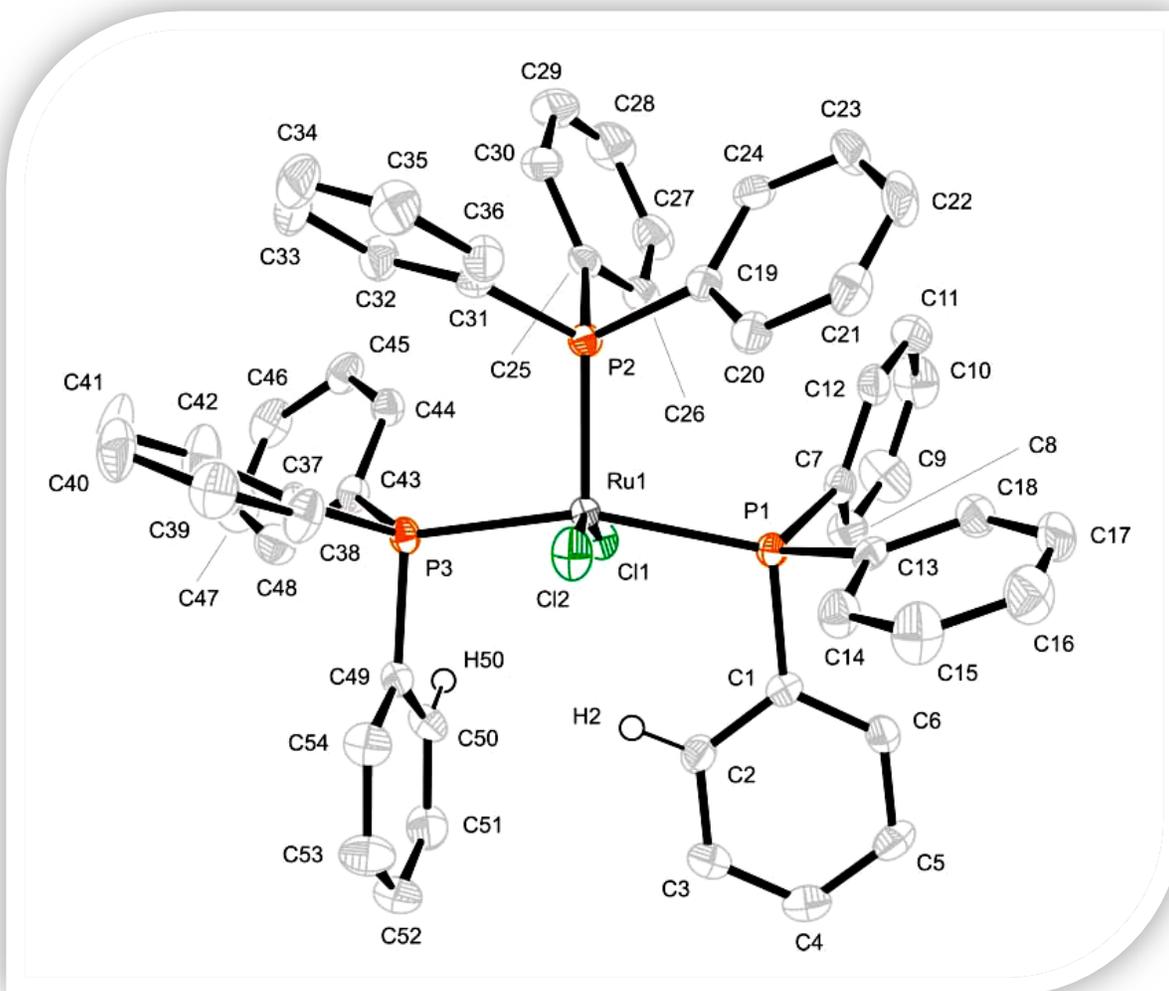


Figura 3.2. Identificación de átomos en la molécula de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

En la tabla 3.3 se muestran las desviaciones entre los datos obtenidos de cada funcional y los datos cristalográficos de la molécula $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, siguiendo las etiquetas atómicas mostradas en la figura 3.2.

Tabla 3.3. Desviaciones entre los valores cristalográficos y los valores de cada funcional.

Ángulos y distancias	Datos Cristalográficos	Funcionales utilizados				
		B3LYP	BLYP	PBE0	BP86	M05
P3-Ru1-P2	98.27	2.04	2.20	1.14	1.50	0.65
P2-Ru1-P1	101.08	3.11	2.73	2.25	3.03	0.09
P3-Ru1-P1	160.12	4.72	4.44	2.89	4.03	1.09
Cl1-Ru1-P3	86.29	3.07	3.44	3.84	3.67	4.51
Cl1-Ru1-P2	107.46	12.32	9.99	12.93	11.38	10.66
Cl1-Ru1-P1	83.63	2.78	2.27	3.25	2.75	3.07
Cl2-Ru1-P3	92.05	6.55	7.35	7.33	7.25	7.05
Cl2-Ru1-P2	93.27	11.13	11.73	11.50	10.67	13.13
Cl2-Ru1-P1	91.36	0.96	1.06	0.71	0.78	1.36
Cl1-Ru1-Cl2	159.24	1.16	1.74	1.35	0.65	2.44
Ru1-P3	2.36	0.13	0.16	0.07	0.08	0.06
Ru1-P2	2.21	0.08	0.26	0.04	0.03	0.05
Ru1-P1	2.43	0.04	0.15	0.03	0.02	0.06
Ru1-Cl1	2.39	0.05	0.07	0.02	0.04	0.11
Ru1-Cl2	2.37	0.11	0.13	0.07	0.09	0.18

De la tabla anterior, se pueden considerar dos funcionales que son el m05 y el BP86 pero debido al costo computacional se tomó la decisión de trabajar con el BP86, además de que el funcional BP86 reprodujo mejor las distancias entre átomos que el funcional m05.

Cabe mencionar que a pesar de que BLYP y BP86 fallan un poco en la predicción de las energías de enlace, al igual que B3LYP (ver referencia 38) en esta ocasión, BP86 mostró dar una mejor aproximación que los otros funcionales.

Una vez elegido el funcional adecuado, se optimizó la geometría de cada catalizador, y se determinaron las cargas de Mulliken [42], las cuales se pueden definir como valores que indican si los átomos que componen a la molécula presentan un exceso o deficiencia de carga, es decir, permiten caracterizar de una forma cuantitativa las regiones de la molécula donde se acumula la carga electrónica (susceptibilidad de ataque electrofílico) y las regiones que se encuentran despobladas de carga (susceptibilidad de ataque nucleofílico).

Para poder llevar a cabo el estudio teórico-sistemático de los catalizadores, y así poder establecer una relación entre el catalizador y su eficiencia en el proceso de polimerización ATRP, se consultó en la literatura la eficiencia de cada catalizador, tomando en cuenta parámetros como la polidispersidad (M_w/M_n) y peso molecular (M_n) del polímero obtenido. Como se ha mencionado anteriormente, el sistema de polimerización aquí estudiado involucra a las siguientes moléculas:

- Iniciador: Cada compuesto organometálico posee un iniciador diferente
- Monómero: Para todos los compuestos organometálicos se ha utilizado el metacrilato de metilo

- Catalizador: Son los compuestos organometálicos mostrados anteriormente
- Aditivo: Este comprende al $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$.

Con respecto a los iniciadores del proceso ATRP, en la figura 3.3 se muestran algunos de ellos, cuyas etiquetas numéricas se utilizan en tablas posteriores.

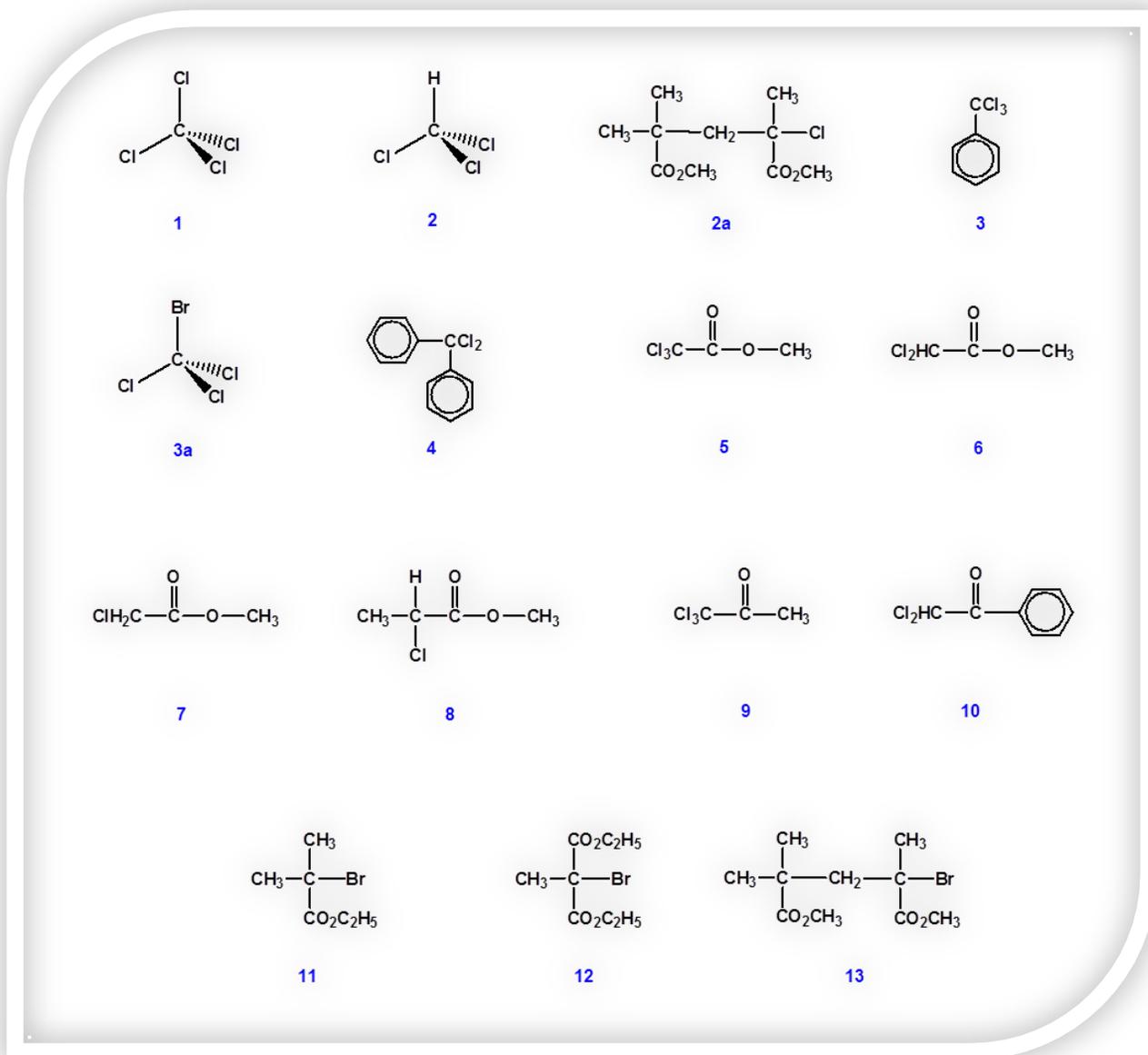


Figura 3.3. Iniciadores empleados en el proceso ATRP con diferentes catalizadores metálicos.

En la tabla 3.4 se muestran los datos obtenidos de la literatura para el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, pues será éste el que en repetidas ocasiones se comparará con los demás catalizadores organometálicos, debido a que es uno de los primeros catalizadores y es el más estudiado. En dicha tabla existe la leyenda para algunos iniciadores de “No reportados para este iniciador” la cual se refiere a que son datos no reportados para el iniciador con el compuesto de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, pero son datos que si están reportados para otros compuestos organometálicos considerados en este proyecto.

Tabla 3.4. Datos de polimerización para el compuesto $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con diferentes iniciadores.

Número del iniciador	Mn	(Mw/Mn)	Condiciones	Ref.
1	6000	1.24	Disolvente = Tolueno Temp = 80° [MMA] ₀ = 2,0 M [Iniciador] ₀ = 20 mM [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] ₀ = 10 mM [Aditivo] ₀ = 40 mM ω del catalizador = 4.374	43
2	11000	1.64		43
2a	10100	1.20		44
3	22900	1.22		43
3a	No reportados para este iniciador			
4	25500	1.18		43
5	6600	1.19		43
6	7800	1.21		43
7	No reportados para este iniciador			
8	25400	2.81		43
9	8900	1.17		43
10	10100	1.15		43
11	9100	1.34		43
12	13600	1.24	43	
13	10300	1.19	43	

En las tablas 3.5 a 3.11 se muestran datos tanto teóricos como experimentales de diferentes catalizadores y su uso en ATRP, con la finalidad de tratar de establecer relaciones de tipo estructura-actividad. Datos como carga de Mulliken sobre el metal, peso molecular promedio en número (\overline{Mn}) del polímero obtenido, polidispersidad ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$), electrofilicidad ω , características particulares y condiciones de reacción, son incluidos en las tablas, además de las referencias bibliográficas.

La columna “Características particulares” se refiere a alguna diferencia en las condiciones de reacción, pues los datos reportados en la literatura en realidad no son muy homogéneos; por tanto las tablas comparativas se han elaborado de tal manera que involucren la mayor cantidad de datos similares para los catalizadores.

En las tablas 3.5 a 3.8 se muestran datos para un mismo metal en la misma tabla. Por ejemplo, la tabla 3.5 comprende solamente a catalizadores de hierro. Por otra parte, las tablas 3.9 a 3.10 involucran comparaciones entre catalizadores de diferentes metales tratando de que las condiciones sean lo más homogéneas posibles

Tabla 3.5. Datos de polimerización para catalizadores con Fe.

Catalizador	Carga de Mulliken en el metal	Mn	(Mw/Mn)	(ω)	Características particulares	Condiciones	Ref.
$\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	-0.24	10100	1.42	3.43	[MMA] ₀ = 2,0 M [Iniciador] ₀ = 20 mM Iniciador = 2a	Disolvente = Tolueno Temp = 80° C [Catalizador] ₀ = 10 mM	45
$\text{FeBr}_2(\text{PPh}_3)_2$	-0.35	12800	2.34	3.45	[MMA] ₀ = 4,0 M [Iniciador] ₀ = 40 mM Iniciador = 13		

De la tabla anterior se puede ver que la presencia de bromo en la esfera de coordinación del Fe, le confiere a éste una carga ligeramente más negativa. Esta mayor densidad de carga sobre el metal podría ser asociada con una actividad catalítica mayor, reflejada en un mayor peso molecular promedio; sin embargo, la polidispersidad se dispara a 2.34, lo cual va en detrimento de la eficiencia del proceso de polimerización. El otro descriptor; ω (electrofilicidad) apenas varía en la segunda cifra decimal. De acuerdo a la literatura, en el caso de catalizadores de Fe, la adición de aditivos como el isopropóxido no parece contribuir a la eficiencia de la polimerización, y es por ello que normalmente no se utiliza.

En la siguiente tabla se muestran datos para diferentes catalizadores de níquel.

Tabla 3.6. Datos de polimerización para catalizadores con Ni.

Catalizador	Carga de Mulliken en el metal	Mn	(Mw/Mn)	(ω)	Características particulares	Condiciones	Ref.
NiBr₂(Pn-Bu₃)₂-cp	-0.74	11000	1.31	10.88	ninguna	Disolvente = Tolueno Temp = 80° C [MMA] ₀ = 2,0 M [Iniciador] ₀ = 20 mM Iniciador = 3a [Catalizador] ₀ = 10 mM [Aditivo] ₀ = 40 mM	20
NiBr₂(PPh₃)₂	-0.58	15848	1.4	3.57	ninguna		19
NiCl₂(PPh₃)₂	-0.51	Polidispersidad bimodal al 70% de conversión		3.49	ninguna		19
NiBr₂(Pn-Bu₃)₂-Th	-0.47	No tiene datos reportado:		1.53	ninguna		

Analizando en primera instancia el efecto de la geometría del complejo, se puede observar que el catalizador NiBr₂(Pn-Bu₃)₂ posee muy diferentes valores para los descriptores de reactividad; carga y electrofilicidad, dependiendo de su geometría cuadrada plana (**cp**) o tetraédrica (**Th**). El complejo cuadrado plano posee una mayor densidad de carga sobre el metal y una alta electrofilicidad (ω) y esto se refleja en un alto peso molecular y una polidispersidad relativamente baja. La eficiencia de la polimerización, en términos de la polidispersidad, baja conforme la carga sobre el metal y la electrofilicidad del complejo disminuyen.

A continuación se presentan dos tablas que contienen información de catalizadores de rutenio, divididas así por las condiciones específicas de reacción para cada grupo.

Tabla 3.7. Datos de polimerización para catalizadores con Ru.

Catalizador	Carga de Mulliken en el metal	Mn	(Mw/Mn)	(ω)	Características particulares	Condiciones	Ref.
Ru(2-Me₂N-Ind)Cl(PPh₃)₂	-0.32	11600	1.07	3.18	ninguna	Disolvente = Tolueno Temp = 80° C [MMA] ₀ = 4,0 M	9
Ru(Ind)Cl(PPh₃)₂	-0.55	9800	1.09	4.87	ninguna		[Iniciador] ₀ = 40 mM Iniciador = 2a [Catalizador] ₀ = 4 mM
Ru(Cp*)Cl(PPh₃)₂	-0.59	9600	1.17	5.18	ninguna	[Aditivo] ₀ = 40 mM	8

De la tabla 3.7, si se lleva a cabo el análisis con base en los descriptores de carga y electrofilicidad (ω), el catalizador metálico con mayor potencial catalítico debería ser el Ru(Cp*)Cl(PPh₃)₂ ya que posee una densidad electrónica sobre el centro metálico ligeramente mayor en comparación con los otros dos catalizadores, lo cual está asociado con un aumento en la actividad catalítica; asimismo, la electrofilicidad también es mayor en este caso, lo cual redundará en la fácil accesibilidad de electrones por parte del complejo; no obstante, de acuerdo a los datos experimentales (Mn y polidispersidad), aunque resultan muy parecidos, se observa una mayor eficacia para los dos primeros catalizadores. En este caso, podemos racionalizar estos datos en función de pequeñas variaciones experimentales, ajenas a la reactividad del catalizador.

Tabla 3.8. Datos de polimerización para catalizadores con Ru.

Catalizador	Carga de Mulliken en el metal	Mn	(Mw/Mn)	(ω)	Características particulares	Condiciones	Ref.
$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$	-1.54	14800	1.18	3.04	ninguna	Disolvente = Tolueno Temp = 60° C [MMA] ₀ = 2,0 M [Iniciador] ₀ = 20 mM	46
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	-0.93	12800	1.20	4.37	ninguna	Iniciador = 10 [Catalizador] ₀ = 10 mM [Aditivo] ₀ = 40 mM	

En la tabla 3.8 se muestra que la carga de Mulliken sobre el metal correlaciona con el mayor peso molecular obtenido (mayor carga, mayor Mn). La polidispersidad en ambos casos resulta muy similar. En el caso del catalizador $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$, la mayor densidad de carga sobre el metal limita la electrofilicidad (ω) del complejo, siendo menor para el proceso de polimerización más eficiente, a diferencia de otros casos antes analizados. Al comparar las tablas 3.7 y 3.8 se puede ver claramente que la presencia de ligantes deslocalizados confiere una densidad de carga menor al centro metálico y eso va en detrimento del peso molecular obtenido; sin embargo se obtiene una mayor homogeneidad en las cadenas poliméricas, como se aprecia en las polidispersidades más estrechas obtenidas al utilizar catalizadores como los descritos en la tabla 3.7.

En las siguientes tablas (3.9 y 3.10) se hace una comparación entre catalizadores con diferentes núcleos metálicos, y se observa que el complejo de rutenio $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, en comparación con los compuestos de hierro y níquel, siempre presenta un valor de índice de electrofilicidad mayor, mayor densidad de carga sobre el metal, y un valor de polidispersidad menor.

Tabla 3.9. Datos de polimerización para comparar a diferentes catalizadores.

Catalizador	Carga de Mulliken en el metal	Mn	(Mw/Mn)	(ω)	Características particulares	Condiciones	Ref.
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	-0.93	6000	1.24	4.37	ninguna	Disolvente = Tolueno Temp = 80° C [MMA] ₀ = 2,0 M	43
$\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$	-0.58	al 86% presenta polidispersidad bimodal		3.57	Disolvente= Benceno	[Iniciador] ₀ = 20 mM Iniciador = 1 [Catalizador] ₀ = 10 mM	19
$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	-0.51	al 33% presenta polidispersidad bimodal		3.49	Disolvente= Benceno	[Aditivo] ₀ = 40 mM	19
$\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	-0.24	9200	3.07	3.43	ninguna		13

Tabla 3.10. Datos de polimerización para comparar a diferentes catalizadores.

Catalizador	Carga de Mulliken en el metal	Mn	(Mw/Mn)	(ω)	Características particulares	Condiciones	Ref.
RuCl₂(PPh₃)₃	-0.93	9100	1.34	4.37	ninguna	Disolvente = Tolueno Temp = 80° C [MMA] ₀ = 2,0 M	43
NiBr₂(PPh₃)₂	-0.58	13000	1.38	3.57	Disolvente= Benceno	[Iniciador] ₀ = 20 mM Iniciador = 11 [Catalizador] ₀ = 10 mM	19
FeCl₂(PPh₃)₂	-0.24	13700	1.48	3.43	no tiene aditivo	[Aditivo] ₀ = 40 mM	13

Considerando la Figura 1.18 en donde se ilustra en qué dirección se favorece la adición oxidativa en la tabla periódica, se puede establecer el siguiente orden de reactividad, de acuerdo a los resultados de carga, que coincide con la tendencia hacia la adición oxidativa: Ru > Ni > Fe.

CONCLUSIONES



El isopropóxido de aluminio interacciona con los ligantes del catalizador y no con el núcleo metálico directamente, de acuerdo a datos energéticos tanto para Ru como para Ni.

Mediante este estudio se confirma la propuesta de interacción catalizador-aditivo sugerida por Sawamoto, con la ventaja de haber asociado un valor de energía a dicha interacción que en un momento dado se puede utilizar de parámetro para predecir la eficiencia de otros catalizadores.

El isopropóxido de aluminio como aditivo, modula la reversibilidad del estado de oxidación del rutenio mediante dos efectos que operan simultáneamente: la naturaleza del Al como ácido de Lewis y el efecto inductivo donador debido a los sustituyentes del isopropóxido, permitiendo al rutenio la interconversión rápida entre los estados de oxidación III y II.

El ΔG de la reacción de interacción del catalizador de rutenio con el isopropóxido es más favorable que para el caso de la reacción de interacción del níquel, lo cual está de acuerdo con los datos experimentales.

Para una las series de catalizadores con un mismo núcleo metálico de rutenio y níquel existe una relación entre sus valores de electrofilicidad (ω) y polidispersidad.

Se puede establecer el siguiente orden de reactividad, de acuerdo a los resultados de carga, que coinciden con la tendencia hacia la adición oxidativa: Ru > Ni > Fe.

Al tenerse condiciones homogéneas de reacción se puede establecer una relación entre los datos experimentales y los datos computacionales mediante algún índice de reactividad. En este trabajo, el índice con mayor coincidencia fue la carga de Mulliken pero no en todos los casos se pudo correlacionar.

La no correlación de las cargas atómicas de Mulliken con algunos datos experimentales puede explicarse en términos de la deslocalización electrónica presente en los sistemas estudiados. Las cargas atómicas describen una propiedad local, mientras que el índice de electrofilicidad es un descriptor global y por ello éste último representa de manera más adecuada estos sistemas.

DFT resulta conveniente para simular procesos como el de ATRP.

APENDICE

BASES Y FUNCIONALES.

BASE

Un conjunto de funciones base permite obtener una representación de los orbitales de un sistema químico. La elección de la base de cálculo es muy importante, pues las bases pequeñas, que permiten cálculos rápidos y poco demandantes de recursos de cómputo, no son precisas, dado que implican una representación pobre de la realidad física. Así, el tipo de funciones empleadas influye directamente en la precisión de un cálculo. Por lo tanto existe el compromiso de emplear el número de funciones de base adecuado para lograr un cierto nivel de precisión deseado.

Los dos tipos más utilizados de funciones, también llamados orbitales atómicos (OA), aun cuando no son solución de la ecuación de Schrödinger de un átomo, son los orbitales de tipo Slater (STO) y los de tipo Gaussiano (GTO) (ver referencia 27).

Características de las funciones STO:

- Estas funciones dependen exponencialmente de la distancia entre el núcleo y el electrón en cuestión.
- La dependencia exponencial asegura una rápida convergencia aun cuando se incrementa el número de funciones necesarias.
- Este tipo de orbitales son utilizados para calcular propiedades de sistemas atómicos y diatómicos donde se requiere una elevada precisión.

Cabe mencionar que con frecuencia se emplean las funciones Gaussianas debido a que las integrales bielectrónicas involucradas siempre se pueden calcular en forma analítica.

La base más pequeña disponible se denomina base mínima ya que solo incorpora las funciones de base necesarias para contener todos los electrones de los átomos neutros.

Para mejorar una base se puede aumentar su tamaño, duplicando todas las funciones para producir lo que se llama bases doble zeta (DZ). Duplicar el número de funciones de base permite una mejor descripción del hecho de que la distribución electrónica es distinta en diferentes direcciones.

Existen bases más completas como las triple zeta (TZ), bases cuádruples (QZ) y quintuples (5Z).

Existe un tipo de bases desarrolladas por Pople las cuales se describen de la siguiente manera:

$k-nlmG$;

Las cuales pertenecen al tipo de valencia dividida;

K indica número de funciones gaussianas primitivas utilizadas para representar a los orbitales internos (de core).

nlm indican tanto el número de funciones en que se dividieron los orbitales de valencia, así como la cantidad de funciones gaussianas primitivas que son empleadas para su representación.

Por ejemplo la base de Pople 3-21G es de valencia dividida, con electrones de core representados por el producto de contracción de tres gaussianas primitivas, seguidas de funciones de base de dos tamaños diferentes para representar cada orbital de valencia. La primera parte de los orbitales de valencia es el producto de la contracción de dos gaussianas primitivas, mientras que la segunda parte se representa mediante la contracción de una.

BASES POLARIZADAS

La división de valencia permite cambiar el tamaño de los orbitales pero no su forma. Las bases con polarización evitan esta limitación al adicionar un mayor momento angular respecto al requerido para la descripción del estado fundamental de cada átomo. Esto se representa en la base con un símbolo de asterisco (*).

BASES CON FUNCIONES DIFUSAS

La incorporación de funciones difusas permite a los orbitales ocupar un espacio mayor. Son importantes porque al describir mejor la parte final de la función de onda también describen mejor a los electrones que se encuentran distantes del núcleo. Esto se representa en la base con un símbolo de más (+).

BASES QUE INCORPORAN POTENCIALES EFECTIVOS

Antes de poder abordar este subtema es necesario definir que son los efectos relativistas. Estos efectos se presentan principalmente en sistemas químicos con átomos pesados en donde los electrones pueden comportarse de forma relativista [48]. Este comportamiento involucra tres efectos que son los siguientes:

Corrección masa-velocidad, la cual es debido al incremento de la masa del electrón debido a su dependencia con la velocidad

Corrección de Darwin, la cual está relacionada con el movimiento oscilatorio de alta frecuencia del electrón. Este término es simplemente una corrección para que el electrón no esté en el núcleo. Para los orbitales s, existe una probabilidad no nula de que $r=0$, es decir, que el electrón esté en el núcleo. Para evitarlo, se añade este potencial de Darwin que no es más que una delta de Dirac para r , con lo cual este potencial se hace infinito para $r=0$.

Corrección espín-orbita, la cual implica la interacción del espín con el campo magnético generado. El hamiltoniano atómico no contiene al espín electrónico. En realidad, la existencia del espín supone la inclusión de un término adicional usualmente pequeño en el Hamiltoniano; este término llamado interacción espín-orbita desdobra los términos atómicos en niveles. Esta interacción se puede vislumbrar de la siguiente manera: imagínese que una persona va montada sobre un electrón de un átomo, desde el punto de vista de la persona, el núcleo se mueve alrededor del electrón (como el sol parece moverse alrededor de la tierra). Este aparente movimiento del núcleo produce un campo magnético que interacciona con el momento magnético intrínseco (espín) del electrón dando lugar al término interacción espín-orbita.

POTENCIALES EFECTIVOS DE CORE (ECP)

Esta es una estrategia para tomar en cuenta a los efectos relativistas ya mencionados producidos por los electrones de core, es decir, el ECP sólo actúa sobre los electrones de core mientras que los electrones de valencia son tratados de manera no relativista.

Los ECP pueden ser añadidos tanto a un funcional como a una base y en este caso las bases que contienen a estos ECP son las utilizadas en este proyecto, las LACVP. Las bases que comienzan con "LA" indican el lugar de su descubrimiento pues para este caso fue en "Los Alamos National Laboratory" (ver referencia 36).

Por consiguiente, una base que comienza con "LACV" indica que la base incluye orbitales de core mas externos por ejemplo 5s5p6s5d6p para W.

Cuando una base cuenta con los signos de * o + indica que se están utilizando bases polarizadas o difusas respectivamente, y también indica si se están utilizando para átomos pesados o para el hidrogeno, llámese átomo pesado a todo aquel átomo que no sea hidrogeno. Así por ejemplo para la base LACVP**+ sus signos indican que se trata de una base polarizada tanto para átomos pesados (primer *) como para hidrógenos (segundo*) y que también contiene funciones difusas para átomos pesados (signo +)

FUNCIONALES

PBE0

Perdew, Burke y Ernzerhof introdujeron un funcional GGA llamado PBE en el cual todos los parámetros son constantes fundamentales y por otra parte Adamo y Barone han realizado un nuevo funcional híbrido HF/DFT a partir del PBE GGA llamado PBE0. Este funcional ha tenido un papel determinante en la correcta evaluación de las propiedades magnéticas, así como también predice energías de interacción y distancias al equilibrio con valores muy cercanos a los experimentales (ver referencia 35 a y b).

M05

Este funcional fue parametrizado tanto para metales como para no metales, destaca dentro de una gran cantidad de funcionales con una amplia aplicabilidad a la química, desarrolla un buen papel tanto para los grupos principales como para los metales de transición, proporcionando muy buenos valores cinéticos, termodinámicos, interacciones no covalentes, energías de enlace entre metales de transición, potenciales de ionización, afinidades electrónicas, entre otros.

Este funcional es conveniente además para problemas que involucran a enlaces entre dos metales de transición o enlaces metal-ligante donde se puede tratar a metales y moléculas orgánicas e inorgánicas en el mismo sistema.

Este funcional puede ser llamado híbrido de aproximación de gradiente meta-generalizado (híbrido meta-GGA) ya que incorpora la densidad electrónica del espín, gradiente de densidad, densidad de energía cinética electrónica, e intercambio de Hartree-Fock. (ver referencia 37).

BP86

Este es un funcional tipo GGA que combina el funcional de intercambio de Becke de 1988 (B88) con el funcional de correlación no local de Perdew (P86), dado que un funcional de intercambio puede ser combinado con uno de correlación, es por ello que la notación de este funcional es BP86, donde ambos funcionales son de corrección por gradiente.

Con respecto al funcional de Becke, él propone una nueva expresión para un funcional de intercambio corregido por gradiente, el cual tiene la siguiente expresión:

$$E_x = E_x^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \left(\frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} \right) d^3r$$

Donde σ denota al espín y β es un parámetro de ajuste. Este funcional se aproxima a una gran variedad de energías de intercambio de HF y proporciona energías de disociación molecular muy parecidas a las experimentales cuando el parámetro β es elegido adecuadamente, además de que dicho funcional también ha sido aplicado a una gran variedad de problemas de metales de transición.

Con respecto al funcional de Perdew (P86), propone un nuevo funcional el cual surge de haber realizado algunas modificaciones al funcional de Lngreth y Mehi, dicho funcional tiene la siguiente forma:

$$E_c[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \varepsilon_c(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) + \int d^3r d^{-1} e^{-\Phi} C(n) |\nabla n|^2 / n^{4/3} \quad \text{con} \quad \Phi = 1.745 \tilde{f}[C(\infty)/C(n)] |\nabla n| / n^{7/6}$$

Donde $\varepsilon_c(n_\uparrow, n_\downarrow)$ se refiere a la energía de correlación por partícula del gas uniforme de electrones y \tilde{f} es un parámetro con valor de 0.11 para un mejor ajuste del funcional.

Este funcional predice energías de correlación de átomos y iones muy cercanos a los experimentales, y tiene aplicaciones generales incluyendo cálculo de densidades y energías de enlace tanto para moléculas como para sólidos y por otra parte, este funcional puede ser utilizado spín-unrestricted Hartree-Fock u otros métodos de intercambio, (ver referencias 39 a y b).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Y. Bruice, *Química Orgánica*; 5ª Ed, Pearson Educación, México 2008.
- [2] J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, *Química Inorgánica, principios de estructura y reactividad*; 4ª Ed, Oxford University Press Harla México 1997.
- [3] Matyjaszewski K, Xia J. Atom transfer radical polymerization. *Chem Rev* 2001, 101, 2921–2990.
- [4] Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *The Chemical Record* 2004, 4, 159-175.
- [5] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Metal-catalyzed living radical polymerization. *Chem Rev* 2001, 101, 3689–3745.
- [6] Kotani, Y.; Kamigaito, M., Sawamoto, M. *Macromolecules* 1998, 31 5582-5587
- [7] Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1999, 32, 3820-3823.
- [8] Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2001, 34, 4370-4374.
- [9] Kamigaito, M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 9994-9995.
- [10] Hamasaki, S.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2002, 35, 2934-2940.
- [11] Hamasaki, S.; Sawahuchi, C.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.* 2002, 40, 617-623.
- [12] Ando, T.; Sawahuchi, C.; Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.* 2003, 41, 3597-3605.
- [13] Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1997, 30, 4507-4510.
- [14] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5614-5615.
- [15] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1999, 32, 6877-6880.
- [16] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2000, 33, 3543-3549.
- [17] Onishi, I.; Baek, K.-Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.* 2002, 40, 2033-2043.
- [18] Kamigaito, M.; Onishi, I.; Kimura, S.; Kotani, Y.; Sawamoto, M. *Chem. Commun.* 2002, 2694-2695.
- [19] Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1997, 30, 2249-2253.
- [20] Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1998, 31, 6756-6761.
- [21] Uegaki, H.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 3003-3009.
- [22] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1999, 32, 2420-2424.
- [23] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2000, 33, 6746-6751.
- [24] Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. In *Transition Metal Catalysis in Macromolecular Design*. L.S. Boffa, B. M.. Novak Eds. ACS Symposium Series 760; American Chemical Society: Washington, D.C, 2000, Chapter 12; pp 196-206.
- [25] Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2000, 33, 6732-6737.
- [26] Poli, R.; Stoffelbach, F.; Maria, S.; Mata, J. *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 2537-2548.
- [27] Cuevas, G., Cortés, F. *Introducción a la química computacional*, Fondo de cultura económica, México, 2003.
- [28] Lipkowitz, K.B.; Boyd, D.B. "Preface" en *Reviews in Computational Chemistry*. Lipkowitz, K.B.; Boyd, D.B. (comps.) VCH Publisher, Inc. 1989, vol. 1 pp. VII-IX.

- [29] Landis, C.R., en Lipkowitz, K.B. y Boid, D.B., *Reviews in Computational Chemistry*, 6 VCH, 1995, capítulo 2.
- [30] Levine, Ira N. *Química Cuántica*, 5ª Edición, Pearson Educación. S.A., Madrid, 2001.
- [31] Cruz, D., Chamizo, J. A. Garritz, A. *Estructura atómica, un enfoque químico*, Addison –Wiley Iberoamericana, 1986.
- [32] Hanna, M. W., *Mecánica cuántica para químicos*, Fondo Educativo Interamericano.
- [33] Chem 3D ultra, v.10.1986-2006 Cambridge Soft.
- [34] Jaguar, version 7.0, Schrodinger, LLC, New York, NY, 2007.
- [35] a) Vetere, V.; Adamo, C.; Maldivi, P. *Chemical Physics Letters* 2000, 325, 99-105. b) Adamo, C.; Cossi, M.; Barone, V. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 1999, 493, 145–157.
- [36] Jaguar 7.0 user manual 2007, Schrodinger, LLC.
- [37] Zhao, Y.; Nathan E. Schultz, N. E.; Donald G. Truhlar, D.G. *J. Chem. Theory Comput.* 2006, 2, 364-382.
- [38] W. Koch, M. C. Holthausen, *A chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second Edition, Wiley- VCH, Verlag GmbH, 2001.
- [39] a) Becke, A. D. *Physical Review A* 1998, 38, 3098-3100, b) Perdew, J. P. *Physical Review B* 1986, 33, 8822-8824.
- [40] Cowley A. R., Dilworth J. R., Maresca von Beckh W. C. A. *Acta Crystallographica Section E* 2005, E61, m1237–m1239.
- [41] Kohn, W, Sham, L. J., *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133
- [42] Mulliken, R.S., *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 1833.
- [43] Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Tetrahedron*, 1997, 53, 15445
- [44] Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2000, 33, 2819-2824
- [45] Uchiike, C.; Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2007, 40, 8658-8662
- [46] Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1999, 32, 6461-6465