

300618

//
29



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

**ESTUDIO QUIMICO-CUANTICO DE LA REACCION
DE OXIDACION DE ISOBUTENO PARA
OBTENER METACROLEINA**

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
SANDRA MA. CRISTINA HERRERO CAGIGAS

MEXICO, D. F.

ENERO DE 1991





Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

I N D I C E

CAPITULO I.-

+ Introducción.

CAPITULO II.-

+ Desarrollo Teórico.

A) Teoría de los orbitales atómicos.

B) Teoría de los orbitales moleculares.

C) El método de los orbitales moleculares; métodos más generales o precisos que el de los orbitales moleculares.

CAPITULO III.-

+ Desarrollo Computacional.

CAPITULO IV.-

+ Resultados.

CAPITULO V.-

+ Conclusiones.

+ Tablas comparativas.

+ Anexo 1.

+ Anexo 2.

+ Gráficas de optimización.

1) Isobuteno.

2) Metacroleína.

+ Referencias y Bibliografía.

G L O S A R I O D E A B R E V I T U R A S

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

- CLOA Combinación Lineal de Orbitales Atómicos.
- OA's Orbitales Atómicos.
- OM's Orbitales Moleculares.

CAPITULO I

C A P I T U L O I

I N T R O D U C C I O N

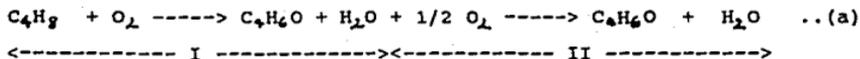
Durante los últimos diez años, los procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos (tales como el etileno, propileno, isobuteno, etc.), se han venido desarrollando con mayor interés.

Eventualmente, estudiar éstos procesos experimentalmente representa un cierto riesgo por la inestabilidad de las etapas intermedias producidas durante éstos, además del alto costo que representan. De aquí surge la necesidad de determinar teóricamente los posibles caminos de oxidación. Específicamente se ha planteado el estudio teórico de la oxidación de isobuteno.

En la reacción que a continuación se menciona (a), intervienen productos intermedios que, industrialmente y desde el punto de vista petroquímico, son de importancia fundamental para la obtención de resinas y polímeros.

Este trabajo de Tesis de Pre-grado, muestra los resultados teórico de las estructuras involucradas en la primera etapa (I) de la

siguiente reacción:



Que son isobuteno (C_4H_8), metacroleína ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$), agua (H_2O) y oxígeno (O_2).

Se determinan los niveles de energía electrónica de cada molécula; las estructuras moleculares óptimas; se hace un análisis de transferencia de carga y se describen los enlaces de valencia mediante un diagrama correlativo.

También se presenta en la parte de " Anexos ", los programas auxiliares con flexibilidad de desplazar espacialmente algunos átomos generando las correspondientes coordenadas cartesianas de cada átomo y las coordenadas internas de interés; además se incluye dentro de éstos " Anexos ", la Teoría de Grupos que se utilizó dentro del programa " Pshondo " para el Cálculo de la Energía de Equilibrio y su Distribución atómica.

CAPITULO II

C A P I T U L O I I

D E S A R R O L L O T E O R I C O

A) TEORIA DE LOS ORBITALES ATOMICOS.

Para poder ilustrar la estructura electrónica de un elemento existen principios o reglas que se deben seguir:

1) Principio de Aufbau:

O también principio de la construcción, que establece que los electrones son colocados en orden de energía creciente del orbital, es decir, los orbitales de menor energía son completados antes que los de mayor energía. El orden de energía de los orbitales es como sigue:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d$$

2) Principio de exclusión de Pauli:

Establece que sólo un máximo número de dos electrones pueden ocupar un mismo orbital, con la condición de que sus spines o giro sean opuestos, y no tengan sus cuatro números cuánticos

idénticos.

3) Regla de Hund:

Nos dice que se debe situar un electrón en cada uno de los orbitales de igual energía antes de que se sitúen al mismo tiempo los dos electrones en un sólo orbital del conjunto. Y que los electrones en los orbitales uni-ocupados deben tener spines paralelos.

Estas reglas que se utilizan para construir configuraciones electrónicas también son utilizadas para construir configuraciones moleculares.

El electrón tiene propiedades ondulatorias y la distribución del electrón en el espacio puede ser descrita mediante un orbital atómico. La densidad de probabilidad o densidad de carga es la posibilidad de encontrar un electrón en un determinado volumen infinitamente pequeño de espacio, dx , dy , dz . Si este espacio del núcleo lo dividiéramos en capas delgadas de espesor dr , el volumen de éstas capas aumenta a medida que la distancia r del núcleo aumenta, ya que el volumen de éstas capas es $4\pi r^2 dr$ (el área de la esfera multiplicada por el espesor de la capa).

La probabilidad de encontrar un electrón a una distancia r al núcleo es función de primero: la densidad electrónica, la cual es mayor cerca del núcleo donde r es pequeño y disminuye cuando aumenta r ; y el segundo: es el volumen de capa, que aumenta a medida que r aumenta. El resultado de multiplicar estas dos funciones nos dice que la probabilidad de que el electrón se encuentre entre r y $r+dr$, muestra que el electrón difícilmente estará en el núcleo o a grandes distancias de éste, sino más bien en algunas posiciones intermedias. La probabilidad se aproxima a cero asintóticamente a medida que r se acerca al infinito. Por lo tanto la integral de la función de probabilidad extendida a todo el espacio debe ser la unidad:

$$\iiint p(x,y,z) dx dy dz = \int p d\tau = 1$$

Se pueden asociar ondas a las partículas muy pequeñas (Broglie), y las ecuaciones que describen el comportamiento de éstas ondas fueron dadas por Schrodinger. La ecuación de onda da la amplitud de la onda en función de la distancia desde la fuente generadora. Las ondas tienen lo que es llamado nodo, donde el desplazamiento y la densidad electrónica es cero. Existe un cambio de signo cuando la onda pasa por un punto nodal, en donde la amplitud siempre es cero.

Lo que se describió anteriormente es para ondas unidimensionales u ondas estacionarias, pero los electrones se mueven en tres dimensiones, y la onda más simple puede ser un movimiento con simetría esférica. El movimiento de un electrón puede ser descrito por un movimiento esférico y debe ser analizado en términos de tres dimensiones. Al intentar localizar un electrón con respecto al núcleo, se utilizarán las coordenadas polares (r, θ, φ) . La relación entre coordenadas cartesianas y polares es como sigue:

$$\begin{aligned} z &= r \cos \theta. \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi. \\ x &= r \sin \theta \cos \varphi. \end{aligned}$$

Una onda estacionaria puede atravesar un punto nodal, como también una onda esférica atraviesa la superficie nodal con cambio de signo.

Si se desprecia el spin del electrón, la función de onda es producto de tres factores: la función radial $R(r)$, y dos funciones angulares, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\varphi)$. La función radial depende únicamente de la distancia radial r desde el núcleo, y las dos funciones angulares dependen de los ángulos θ y φ . La función de onda es:

$$\phi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

Cada uno de éstos factores depende de unas cantidades llamadas números cuánticos. La energía total del electrón depende del número cuántico principal, n . La función radial $R(r)$, depende de n y del número cuántico azimutal, l . El número cuántico l se encuentra en el factor $\Theta(\theta)$ de la función de onda. El número cuántico l determina el momento cinético del electrón debido a su movimiento orbital alrededor del núcleo, y por esta razón es denominado número del momento cinético. Este número puede tener cualquier valor desde 0 hasta $n-1$ y su valor determina la forma del orbital.

El tercer número cuántico es el número cuántico magnético, m , está asociado con las diferentes orientaciones del vector que representa el momento cinético y por tanto, con las diferentes orientaciones de éste con referencia a alguna dirección definida; m se encuentra en los dos factores $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\varphi)$ de la función de onda. Puede tener todos los valores enteros desde $+1$ a -1 .

El cuarto número cuántico es el del spin del electrón, s , el cual es una medida del momento cinético debido al spin del electrón. El valor de s es $1/2$, y puede tener los valores de $+1/2$ y $-1/2$. Si dos electrones ocupan el mismo orbital, sus spines deberán ser contrarios, porque dos electrones no pueden

ser descritos por cuatro números cuánticos idénticos (principio de Pauli).

El momento cinético orbital de un electrón puede interaccionar con el momento cinético de spin del mismo electrón para dar un acoplamiento spin-orbital. Cuando se está considerando únicamente un electrón, la energía de acoplamiento spin-orbital es pequeña y se desprecia. Pero cuando existen muchos electrones esta interacción no siempre puede despreciarse.

Con toda la información anterior, se puede determinar que la ecuación de onda en las tres dimensiones es como sigue:

$$\frac{d^2 f + d^4 f + d^2 f + 4\pi^2 f}{dx^2 dy^2 dz^2} = \frac{0}{\lambda^2}$$

En donde la función $f(xyz)$ describe el comportamiento de la amplitud de onda tridimensional. Siendo la longitud de onda y que es:

$$\lambda = h/p$$

$$p = m \cdot v$$

y:

$$\frac{d^2 f + d^4 f + d^2 f}{dx^2 dy^2 dz^2}$$

Por lo tanto:

$$\nabla^2 f + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} f = 0$$

La ecuación de onda puede ser utilizada para calcular energías de electrones. Si tomamos a E como la energía total y V como la energía potencial del electrón, la energía cinética viene dada por:

$$1/2 mv^2 = E - V$$

y:

$$v^2 = 2(E - V)/m$$

La ecuación de onda queda como sigue:

$$\nabla^2 f + \frac{8\pi^2 m(E - V)}{h^2} f = 0$$

Y sustituyendo la función de amplitud clásica, f, por una función de onda no especificada, ϕ , la cual tiene las propiedades de los orbitales discutidos anteriormente, se obtiene:

$$\nabla^2 \phi + \frac{8\pi^2 m(E - V)}{h^2} \phi = 0$$

Que es la ecuación de Schrodinger.

Existen ciertas restricciones a la función de onda ψ , puesto que su cuadrado representa probabilidad, debe ser continua, unívoca y normalizable. Esto significa que debe ser una función que no presenta discontinuidad en ningún punto, que en cualquier punto del espacio sólo debe tener un valor, y que debe ser posible normalizarla; esto significa que en la mayor parte de los fenómenos ondulatorios es el cuadrado de la amplitud de una onda lo que tiene significado físico; la amplitud por sí sola puede tomar valores positivos y negativos y esto tiene únicamente significado matemático. La probabilidad de encontrar un electrón en un elemento de volumen $d\tau$ era $p d\tau$ y que debido a que el electrón debe estar forzosamente en algún sitio, $\int p d\tau = 1$. Una función de probabilidad tiene significado físico y aquí puede ser identificada con el cuadrado de la amplitud; por lo tanto:

$$\int p d\tau = \int \psi^2 d\tau = 1$$

Cuando la integral del cuadrado de la función de onda es igual a la unidad, se dice que la función de onda está normalizada; cuando no lo está, la función de onda se multiplica por un número N tal que la integral pase a ser igual a la unidad. Este número se llama factor de normalización.

Para átomos más complicados y para moléculas, no es posible encontrar funciones ψ que sean soluciones exactas de la ecuación de Schrodinger. En consecuencia toda la mecánica cuántica molecular utiliza una serie de aproximaciones. La primera que se puede considerar es: siempre que es una función de onda plurieléctronica, Ψ , de un átomo distinto del hidrógeno, se supone que Ψ puede ser expresada como el producto de funciones ψ para un electrón.

B) TEORIA DE LOS ORBITALES MOLECULARES.

Si tenemos dos átomos a gran distancia uno del otro y los aproximamos progresivamente, el núcleo de cada átomo empezará a atraer el electrón originalmente asociado sólo con el otro átomo.

La representación de la energía del sistema en función de la distancia es denominada curva de energía potencial y frecuentemente se utiliza como la aproximación de la misma curva de Morse (que es la curva que determina la energía de disociación). Cuando la distancia que separa los núcleos es la distancia de enlace o un valor muy próximo a la misma, ambos electrones en el sistema están asociados con ambos núcleos; y en vez del orbital atómico original (OA) en cada átomo, tenemos un orbital molecular (OM) que resulta de la combinación de los dos OA. Cuando un electrón está próximo a un núcleo, el OM (o función de onda) puede suponerse que se parece al OA (función de onda ϕ_A) de este átomo. De una manera idéntica, cuando el electrón está en la proximidad del otro núcleo, el OM se asemeja a ϕ_B . Puesto que el OM completo tiene características que poseen separadamente ϕ_A y ϕ_B , una aproximación del mismo será una combinación lineal de los OA (las combinaciones lineales son combinaciones obtenidas por simple adición o sustracción de las funciones que se combinan). En este caso se puede indicar el orbital molecular (ψ) (formado por la adición de dos orbitales

atómicos), por $\psi_b = \phi_A + \phi_B$. Esta aproximación, denominada combinación lineal de orbitales atómicos o método CLOA la sugirió R.S. Mulliken.

La adición de los dos OA representada por el orbital molecular ψ_b implica ahora que los dos electrones en la molécula son compartidos por (o interaccionan con) ambos núcleos, es decir, que el OM es bicéntrico. La adición además implica que ambos electrones pasan la mayor parte de su tiempo entre los dos núcleos y por lo tanto contribuirán a enlazar los dos átomos; por esto el subíndice b en ψ_b indica en el OM es enlazante (del inglés "bonding"), y el orbital es denominado un orbital enlazante.

En la combinación lineal explicada anteriormente, se han sumado los dos OA. Puede demostrarse por argumentos mecanicocuánticos que el método CLOA aplicado a moléculas diatómicas requiere que sea generado un segundo OM a partir de los OA, también por combinación lineal de éstos. En la teoría CLOA, la combinación de k orbitales atómicos deben generar k orbitales moleculares. Se puede racionalizar la necesidad de dos OM a partir de dos OA de la siguiente forma: cada OA puede acomodar un máximo de dos electrones; si se combinan dos OA la combinación resultante debe generar un número suficiente (dos) de OM para acomodar un máximo de cuatro electrones. Esto se llama a

veces la ley de conservación de orbitales.

La segunda combinación lineal de OA puede ser obtenida sustrayendo un orbital atómico del otro: $\psi_a = \phi_A - \phi_B$. Se puede representar este proceso por el procedimiento de la superficie límite. En este OM la probabilidad de encontrar los electrones a exactamente la mitad de la distancia entre los núcleos es 0. En promedio, los electrones en ψ_a están más lejos de cualquiera de los dos núcleos que cuando están en los átomos aislados, y por lo tanto los átomos estarían en una situación energética más favorable si estuvieran separados que si estuviesen próximos entre sí. Debido a que los electrones en un orbital como el anterior tienden a separar los átomos, el orbital (o función de onda) es denominado un orbital antienlazante (en inglés "antibonding"): de donde el subíndice a en ψ_a .

Aunque nunca puede saberse donde encontrar una pequeña partícula como un electrón en un momento particular dado, puede calcularse sin embargo la probabilidad de encontrarlo en una región dada del espacio. La situación del electrón puede ser definida mediante una función de probabilidad. Esta función es denominada habitualmente p , y es proporcional al cuadrado de la funciones de onda (ϕ^2 o ψ^2). La mayor probabilidad de encontrar el electrón corresponde a las regiones del espacio donde p es más grande. Si se define un pequeño volumen de

espacio en términos de distancias infinitesimales a lo largo de los tres ejes, $dx dy dz = d\tau$, entonces $p d\tau$ es la probabilidad de encontrar el electrón en el pequeño volumen $d\tau$. Puesto que el electrón debe encontrarse en alguna parte del espacio, si integramos la probabilidad desde menos infinito a más infinito, es decir, para todo el espacio, debe obtenerse la unidad:

$$\iiint dx dy dz = \int p d\tau = \int (N \phi)^2 d\tau = 1$$

Siendo N la constante de normalización. Cuando el cuadrado de una función de onda, ϕ , integrado para todo el espacio es igual a la unidad, $\int \phi^2 d\tau = 1$, la función de onda se dice que está normalizada. Las funciones de onda de dos átomos para formar dos OM, estas funciones de onda moleculares no están normalizadas y ahora deben normalizarse separadamente, es decir, deben multiplicarse por un factor N tal que:

$$\int (N(\phi_A + \phi_B))^2 d\tau = N^2 \int (\phi_A + \phi_B)^2 d\tau = 1$$

Ya se dijo que OM es un conjunto de OA's:

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_n \phi_n$$

Las constantes c 's de la anterior función de onda molecular

son denominadas coeficientes, c , e indican en qué extensión cada OA participa al OM, y en términos de estos coeficientes la condición de normalización (suponiendo la integral de solapamiento o de superposición, S , igual a cero, $\int \phi_A \phi_B d\tau$, la cual es una medida de la extensión de solapamiento de los orbitales atómicos ϕ_A y ϕ_B , y el valor de S varía desde cero hasta la unidad positiva o negativa) es:

$$\sum_i c_i^2 = c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1$$

Según la mecánica cuántica, dos funciones de onda moleculares cualesquiera, para ser funciones de onda propias de un mismo sistema, deben ser ortogonales la una con respecto a la otra. La condición matemática para la ortogonalidad es la siguiente: el producto de las dos funciones de onda, integrado para todo el espacio, debe ser igual a cero, es decir:

$$\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0$$

Esto es, si se representara gráficamente el producto de los dos orbitales moleculares, se ve que el área bajo la mitad izquierda de la curva (que es positiva) es exactamente igual a el área que hay por encima de la mitad derecha de la curva (que es negativa), o sea que el área limitada por la curva (la integral

del producto) es exactamente cero. Las funciones de onda que son a la vez ortogonales y normalizadas se denominan funciones ortonormales.

Si se efectúa una rotación parcial (rotación de menos de 360°) de cualquier molécula alrededor de un eje que pase por su centro y si, después de esta rotación, la molécula aparece exactamente como estaba originalmente, se ha efectuado una operación de simetría sobre la molécula. Existen varios tipos de simetría, como son:

1) Simetría puntual: que es la rotación de una molécula alrededor de un eje, en éste caso el centro de gravedad, con la condición de que permanezca invariable.

2) Rotación alrededor de un eje; eje rotacional, C_p : es en el cual el ángulo del cual las moléculas deben ser giradas para obtener una imagen superponible es denominado θ , las moléculas tienen ejes rotacionales de orden $360/\theta$. Para los ejes rotacionales se utiliza habitualmente la notación C_p , donde C indica cíclico y $p = 360/\theta$. El subíndice p es pues el número de veces que aparecen orientaciones superponibles durante una rotación de 360° . Debe quedar bien entendido que la operación de simetría que hemos discutido es la rotación alrededor de un eje, mientras que el elemento de simetría es el eje rotacional C_p .

Frecuentemente la operación de simetría C se denomina también rotación propia, y el elemento de simetría C_p eje rotacional propio.

3) La operación identidad: es la operación que deja una molécula sin variación y por lo tanto con orientación idéntica a la original; y se designa con la notación I o E .

Si dos o más operaciones efectuadas una a continuación de la otra vuelven a la molécula a una orientación idéntica a la original, el producto de estas operaciones es igual a la identidad. Otra forma muy sencilla de volver una molécula a su posición original después de una operación de simetría consiste simplemente en invertir la operación. Las operaciones de simetría conmutan.

4) Reflexión en un plano; el plano especular, (σ): Si se biseca una molécula por un plano, y cada átomo en una mitad de la molécula bisecada se refleja (esta es la operación) en el plano encontrando un átomo similar en la otra mitad, se dice que la molécula tiene un plano especular (que es el elemento de simetría). Cada molécula plana tiene por los menos un plano de simetría, el plano molecular. Si se sitúa la molécula en un sistema de coordenadas cartesianas, la reflexión en un plano especular siempre provoca un cambio en el signo de las

coordenadas normales a este plano y deja invariables las coordenadas paralelas al plano; así σ_{xy} cambia cada punto x, y, z en $x, y, -z$.

5) Inversión en un centro de simetría: si en una molécula, desde un átomo cualquiera, se traza una recta que pase por el centro de la molécula y, si prologándola en la misma dirección, se encuentra un átomo equivalente equidistante del centro (ésta es la operación), y si esta misma operación puede efectuarse para todos los átomos, entonces la molécula tiene un centro de simetría, designado por i , inicial de inversión. Puesto que cada átomo se refleja así, a través del centro, sobre un átomo equivalente, los átomos tienen que ir por pares (con la excepción de cualquier átomo que esté en el propio centro); los miembros de un par siendo equidistantes, pero en direcciones opuestas, del centro. Para ciertas coordenadas x, y, z , por inversión éste punto se convierte en $-x, -y, -z$. Si se ha encontrado un punto equivalente por inversión, y todos los demás puntos de todos los átomos pueden transformarse de manera similar, la molécula tiene un centro de simetría.

6) Rotación alrededor de un eje: si se gira una molécula alrededor de un eje y la orientación resultante se refleja en un plano perpendicular a este eje (ésta es la operación), y la orientación resultante es superponible con la original, se dice

que la molécula tiene un eje de rotación-reflexión (que es el elemento). El eje alrededor del cual se efectúa la rotación es el eje de rotación-reflexión y se designa con la notación S_p , siendo p , como es habitual, el orden. Este eje es denominado también un eje alternante o impropio, distinguiéndolo así de un eje rotacional o propio, C_p .

Las operaciones de simetría puntual pueden resumirse de la manera siguiente. Si una molécula puede ser girada o reflejada alrededor de su centro de manera tal que después de la operación la molécula sea idéntica a, o superponible con, la original, la molécula tiene simetría puntual de alguna clase. Sólo hay dos operaciones fundamentales de simetría puntual: rotación simple alrededor de un eje, C_p ; y rotación-reflexión alrededor de un eje, S_p . Además, C_p es equivalente a no hacer nada, σ_h , es equivalente a S_p^1 y la inversión, i , es equivalente a S_p^2 .

Existe una clasificación de los grupos puntuales con respecto a su simetría; sólo nos referiremos a los grupos tratados en esta Tesis. El grupo C_s , tiene sólo un único plano de simetría, σ_h (que, como se ha nombrado anteriormente, es equivalente a S_p^1). El grupo C_{pv} , que es en donde las moléculas que pertenecen a estos grupos puntuales tienen como elementos de simetría C_p y p planos verticales (σ_v) que se cortan según el eje. Las

moléculas pertenecientes a los grupos puntuales C_{pv} son muy corrientes. Trataremos el grupo C_{2v} .

C) EL METODO DE LOS ORBITALES MOLECULARES Y METODOS MAS GENERALES O MAS PRECISOS QUE EL DE LOS ORBITALES MOLECULARES.

En mecánica clásica la energía total E de una molécula es la suma de su energía cinética, T , y su energía potencial, V :

$$E = T + V = H$$

La energía total se expresa con frecuencia mediante el símbolo en honor de Lord Hamilton, el físico inglés, que hizo importantes contribuciones a las matemáticas de la mecánica clásica. En mecánica ondulatoria, sin embargo, la ecuación fundamental que hace intervenir la energía de una molécula es:

$$H \Psi = E \Psi.$$

Aquí H es un operador de energía, y $H\Psi$ es el resultado de la operación de H sobre Ψ . El valor de E no puede calcularse directamente a partir de esta ecuación para sistemas moleculares, porque no es posible encontrar una función para la cual $H\Psi$ sea una constante múltiplo de Ψ de manera que $H\Psi/\Psi$ sea una constante y no una función variable de la posición de los electrones. En consecuencia, ambos miembros de la ecuación se multiplican por Ψ y entonces se integran sobre todo el espacio; este proceso corresponde a promediar $H\Psi$ en todo el espacio:

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \int \Psi^* E \Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau$$

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \text{ -----> A}$$

Las ecuaciones anteriores se aplican a la energía de la molécula completa y de todos sus electrones. Entonces es una función de las coordenadas de todos los electrones. Como primera aproximación suponemos que Ψ puede ser descompuesta en un producto de muchas ψ , cada una de las cuales es la función de onda de un solo electrón (un orbital).

La ecuación A sirve de base para el cálculo de la energía de los sistemas moleculares. Sin embargo, la evaluación numérica de la ecuación requiere que se conozcan las funciones ψ , es decir, los orbitales moleculares. Siguiendo una sugerencia de Mulliken, se ha convertido en habitual expresar los OM como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA):

$$\psi_j = \sum_r c_{jr} \phi_r$$

Esto significa que el orbital molecular ψ_j se expresa como una suma ponderada de contribuciones de todos los orbitales atómicos ϕ_r , el peso de las contribuciones viniendo dado por los coeficientes c_{jr} , y la suma extendiéndose a todos los átomos

(o mejor dicho a todos los OA) que forman parte del sistema.

No nos meteremos con el desarrollo a detalle de la resolución de éste sistema, pero a grandes rasgos, los pasos para la resolución del método de los OMH son:

- 1) Hallar un determinante secular.
- 2) Desarrollar el determinante.
- 3) Determinar las raíces del polinomio resultante.
- 4) Determinar y luego normalizar los coeficientes.

Sin la ayuda de computadoras, el segundo y tercer paso de éste procedimiento son excesivamente fastidiosos para cualquier molécula (determinante) de tamaño apreciable. La solución numérica de un tal polinomio por el método de Newton-Raphson es fastidiosa de cálculo y el desarrollo del determinante es casi prohibitivo. No obstante, el problema puede simplificarse en gran manera, mediante el uso de la simetría a condición que la molécula pertenezca a un grupo puntual que tenga algún elemento de simetría además del plano de la molécula. Lo único que se requiere es conocer como cada OM se transforma como una de las representaciones.

CAPITULO III

C A P I T U L O I I I

D E S A R R O L L O C O M P U T A C I O N A L

Los cálculos que se presentan son a nivel HF-SCF. Se llevaron a cabo con el programa molecular PSHONDO (1), empleando además la aproximación de pseudopotenciales no-empíricos desarrollada por Barthelat et al (2), y los parámetros se presentan en la Tabla I. Este programa corre en una computadora VAX 750.

Los electrones de valencia 2s 2p para el carbono, 2s 2p para el oxígeno y 1s para el hidrógeno se describen mediante una base doble zeta, que cuenta además con una función de polarización "d" para el oxígeno y una "p" para el hidrógeno.

Estas bases, se describen en la Tabla II, y se han usado en cálculos previos de hidrocarburos y óxidos metálicos (3).

La molécula de isobuteno se calculó dentro de la simetría C_{2v} y se colocó sobre el plano "xz".

La metacroleína se calculó dentro de la simetría C_s, definiéndole como plano de reflexión el "xz".

Se desarrollaron a su vez dos programas para pasar de coordenadas internas de una molécula a coordenadas cartesianas.

Estos programas fueron desarrollados en lenguaje Fortran 77, uno es para la molécula de isobuteno y otro es para la metacroleína.

Los dos programas se encuentran en el Anexo 1 y Anexo 2, respectivamente.

Los pseudopotenciales utilizados se encuentran en la Tabla I; éstos se usan para átomos pesados, en donde se quiere congelar los electrones internos, para así trabajar con los externos de valencia únicamente. En el hidrógeno, por ejemplo, no se utilizan pseudopotenciales.

Estos ahorran tiempo real de máquina (CPU), facilitan la convergencia, por que evita que el programa trabaje con más variables, que aunque son importantes afectan en muy poco el resultado teórico.

Se empezaron los cálculos con el artículo de LeRoy (4); a partir de éste se tuvo una muy buena aproximación así como las coordenadas internas experimentales.

La comparación de los resultados teóricos .vs. experimentales se encuentran en la Tabla III para isobuteno, Tabla IV para metacroleína y Tabla V para el agua.

Las bases Gaussianas utilizadas para el primer acercamiento en convergencia por el método de CLOA se encuentran en la Tabla II.

CAPITULO IV

C A P I T U L O I V

R E S U L T A D O S

La estructura geométrica del isobuteno se presenta en la figura 1; los parámetros geométricos que se optimizaron son los siguientes:

Las distancias interatómicas C1-H5, C1-C2 y C2-C3, así como los ángulos H5-C1-C2 y C1-C2-C3; las terminaciones metílicas (CH3) se mantuvieron fijas. Para iniciar el proceso de optimización se tomó una geometría de referencia experimental (4). Los resultados de dicha optimización se comparan con los de referencia de la Tabla III. Por lo que se puede ver en la tabla, la geometría experimental se reproduce adecuadamente, la ausencia de correlación electrónica solo afecta en un ligero acortamiento del orden de 0.1 ua a los enlaces C-C.

La estructura de la metacroleína, producto intermedio en la reacción de oxidación propuesta para la obtención de ácido metacrílico, se muestra en la figura 2. Se llevó a cabo la optimización de la terminación C3 (parte enmarcada en la

figura 2) partiendo de una cierta estructura de referencia (5). Los parámetros que se optimizaron fueron las distancias interatómicas C2-C3, C3=O, C3-H7 y los ángulos C1-C2-C3, C2-C3-H7, C2-C3-O. La estructura complementaria de esta molécula se tomó del cálculo de Isobuteno y se mantuvo fija. Los parámetros geométricos óptimos se comparan con los de referencia en la Tabla IV. Esta tabla describe una estructura teórica bastante parecida a la experimental, con acortamientos en los enlaces del mismo orden que el Isobuteno; aunque muestra un ángulo C1-C2-C3 tres grados más abierto que el ángulo de referencia. Esta diferencia angular es el error más perceptible en cuanto a las optimizaciones angulares de las moléculas C4H8 y C4H6O se refiere (5).

La Tabla V muestra los parámetros geométricos del cálculo HF correspondientes al agua. Los datos aparecen en el mismo orden de discrepancia que el resultado experimental. En la figura 3 se muestra la estructura geométrica de el agua.

En la figura 4 se presenta el diagrama de correlación de las especies químicas: oxígeno (O), isobuteno (C H), metacroleína (C H O) y agua (H O). Se puede observar principalmente a los orbitales del isobuteno que son afectados fuertemente por la presencia del oxígeno al transformarse el complejo a metacroleína. También se pueden relacionar los orbitales

moleculares (OM's) de un sistema a otro, analizando la variación en las contribuciones atómicas. Para esto, comenzamos con los OM's que yacen sobre el plano "xz", mismo donde hemos colocado a todas las moléculas excepto al agua, que por consistencia en la simetría de la correlación se colocó en el plano "yz". Se pueden describir las siguientes interacciones:

El orbital geometría 3a1 del Isobuteno, principalmente formado por enlace sigma de C1 (pz) y C2 (s), se correlaciona al 6a', excepto que el orbital atómico (OA) "s" de C2 se reemplaza por el "pz". Además el enlace tipo sigma con los OA's "s" de los Hidrógenos etílicos y el Carbono C1 en la terminación CH₂, se ve desbalanceado en el OM 6a' al acumularse la carga electrónica principalmente en el Hidrógeno H5, cis a la terminación aldehídica.

El orbital geometría 2b1 del Isobuteno formado principalmente d enlace pi de x entre C1-C2 y los Hidrógenos etílicos enlazantes con C1, se transforma al orbital 7a' de la Metacroleína, con una alta contribución electrónica de carga entre C3 (-pz) y O (pz) formando un enlace sigma. Esta acumulación de carga proveniente principalmente de la disminución en la terminación etílica. La fuerte participación enlazante de Oxígeno favorece la estabilización del orbital.

El orbital geometría 4a1 del Isobuteno caracterizado por el sigma " de antienlace entre C1 y C2, y contribuciones antienlazantes de H5 (s) y H4 (s) hacia C1 y enlazantes de H7 (-s) y H2 (-s) hacia los carbonos metilicos, se transfiere al OM 5a' de la metacroleína. Aquí aparece, como en el caso del OM 7a', una gran acumulación de carga en la rama oxidada, con la participación de H7 (s) y C3 (px), como producto de un fuerte debilitamiento de las demás contribuciones en el OM. La transformación del OM logra una estabilización de más de 0.1 ua.

El orbital geometría 5a1 del isobuteno también presenta un enlace sigma "pz" entre C1 y C2 importante, pero es más fuerte la contribución pi zeta enlazante de los carbonos de los metiles fortalecida por los hidrógenos metilicos planares. Este OM se transforma en la metacroleína al 8a', en donde se conserva el enlace sigma, y al romperse el enlace C-C entre los metilos, desaparece la rama metil, acumulándose gran cantidad de carga en el H4, trans a la rama oxidada. Nuevamente éste es uno de los OM's más estabilizados por la presencia de Oxígeno.

En el orbital geometría 3b1 del isobuteno se encuentra que los OA's mayor contribución son: H7 (s), H2 (-s), H5 (-s) y H4 (s), y éstas contribuciones se concentran en la rama metil al pasar a metacroleína, con el OM 10a', que tiene una alta participación enlazante del OA "pz" de C4 y "s" de H2.

El orbital 4b1 del isobuteno se transforma a dos orbitales en la metacroleína, que son: 9a' y 11a', al generarse un pi "x" de antienlace y uno de enlace entre C3 (px) y O (px). En el OM 9a' esta contribución es muy pequeña y el OM casi conserva en su totalidad las características del OM 4b1. En cambio, en el 11a' la mayor contribución es en el antienlace C3=O mencionado, provocando una disminución en la concentración de carga de los demás átomos, lográndose además una considerable desestabilización con respecto al eigenvalor 4b1.

Con respecto a las contribuciones electrónicas fuera del plano tenemos:

El orbital geometría 1b2 del isobuteno, caracterizado por el enlace en "y" entre C3 y C4, se transfiere al orbital 1a" en la metacroleína, donde su principal contribución es en el metilo, antienlazando C8 (py) con los hidrógenos no planares.

El orbital geometría 1a2 del isobuteno, caracterizado por la contribución pi en "y" de antienlace entre las dos ramas metil, se translada al orbital 2a" de la metacroleína. Aquí, la rama metil permanece casi idéntica, y el carbono C3 cercano al oxígeno contribuye con él fuertemente en un enlace pi en "y".

El orbital geometría 2b2 del isobuteno practicamente se reetiqueta orbital 3a" en la metacroleina, caracterizado de manera controlante por C1 (-py) y C2 (-py).

Como se puede ver los cambios en las estabilizaciones de los eigenvalores del sistema C4H8 al C4H6O son mucho más considerables en los lóbulos planares (xz) que los que están fuera del plano "xz".

También en la figura 4, se pueden ver las estabilizaciones y desestabilizaciones de los OM's que hemos discutido. Asociado a la información de esta figura, se presenta en la Tabla VII-a y Tabla VII-b, el desglosamiento de cada OM en los principales OA's que lo componen.

Es de notarse también en la figura 4, que los OM's de las moléculas de hidrocarburos que hemos discutido, son los más externos. El oxígeno se fija al sistema C H O en éste intervalo energético de valencia principalmente mediante el OA "2p". Los OM's fuertemente determinados por la presencia del OA "2p" de oxígeno son el 7a', 8a', 2a" y 11a', y los OM's de C H que establecen la conexión de la correlación C H O con oxígeno son respectivamente: 2b1, 5a1, 1a2 y 4b1. De estas interconexiones, la única fuera del plano molecular es la 2py-->1a2-->2a".

Por otro lado, en el isobuteno, los OM's 5a1 y 1b2 son los fuertemente representados por las contribuciones $s + s$ y $s - s$ de los hidrógenos metílicos no planares. Y de acuerdo a las geometrías en que hemos colocado a las moléculas, tales combinaciones corresponden a los OM's 2a1 y 1b2 del agua.

Finalmente el OM 3a1 de H O corresponde al OA "2p" del oxígeno que no interacciona con el hidrocarburo. Recordamos que la relación (a), tenemos como reactantes a la molécula O2 y al isobuteno. Con la ayuda de algún mecanismo catalítico, O2 se rompe interaccionando un oxígeno con el hidrocarburo y el otro formando agua.

En la Tabla VI se presentan las distribuciones de carga electrónica en el isobuteno, la metacroleína y el agua; y en las figuras 5 y 6, la distribución electrónica sobre la dos primeras moléculas.

Tanto en C H como en C H O, los centros de acumulación de carga positiva son C1, C4 y C3 (ver figuras 1 y 2). Y es de notar que C4 y C3, centros de conexión entre los metilos o metil/aldehído y el resto de la estructura, los valores no se modifican considerablemente. Por otro lado, los centros C1(+), C2(-) y H7(-) son los más fuertemente afectados en sus valores de carga acumulada por la fijación del oxígeno a la estructura. El

oxígeno, con su doble enlace hacia C3, presenta una acumulación de carga -0.07 ua mayor que C2, y por lo tanto existe en C3 una mayor vulnerabilidad a que la oxidación y/o ataque catalítico que se contempla en la segunda parte de la reacción de oxidación (a), sea sobre la orientación aldehídica.

Al determinar el balance de energía que establece la parte I de la relación estequiométrica propuesta en (a), se encuentra una deficiencia de energía del lado de los productos debido principalmente a que la especie C H O resulta más estable que el isobuteno al fijarse oxígeno formando la terminación aldehídica.

A partir de esto se puede decir que la parte I de la reacción de oxidación (a) resultó ser exotérmica, es decir, que al llevarse a cabo la reacción son liberadas 0.44 kcal/mol de energía electrónica.

ISOBUTENO

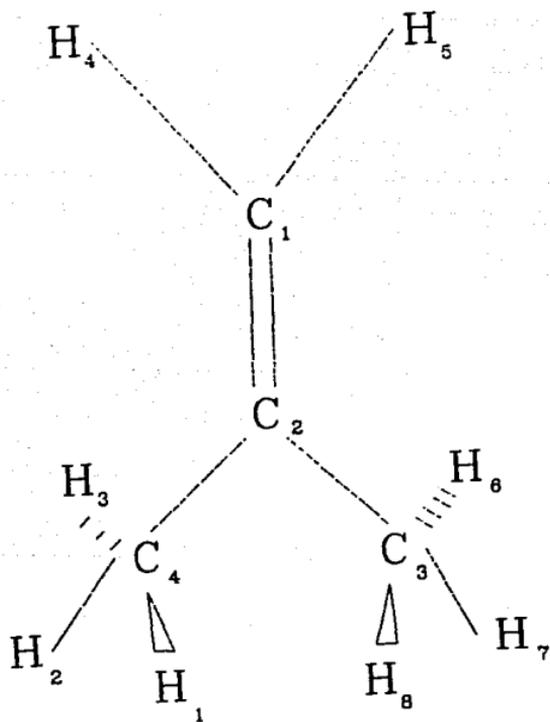


Figura 1

METACROLEINA

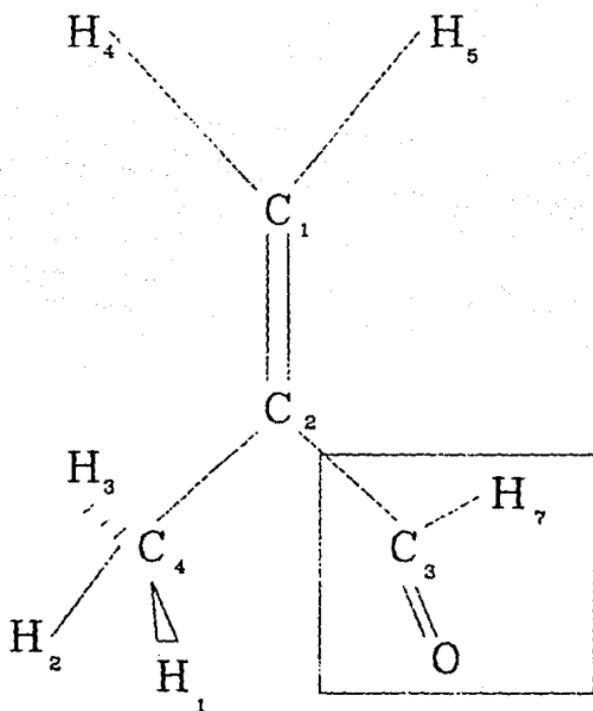


Figura 2

AGUA

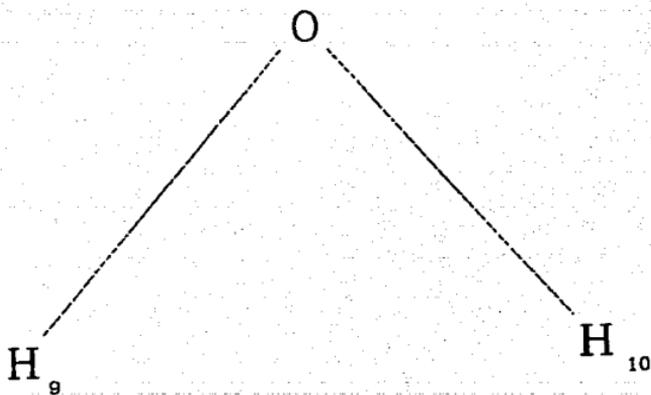


Figura 3

ISOBUTENO

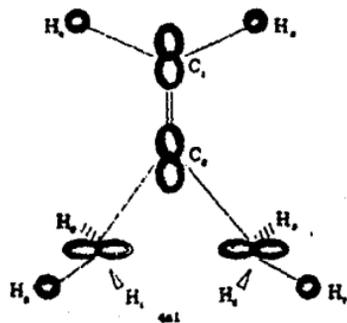
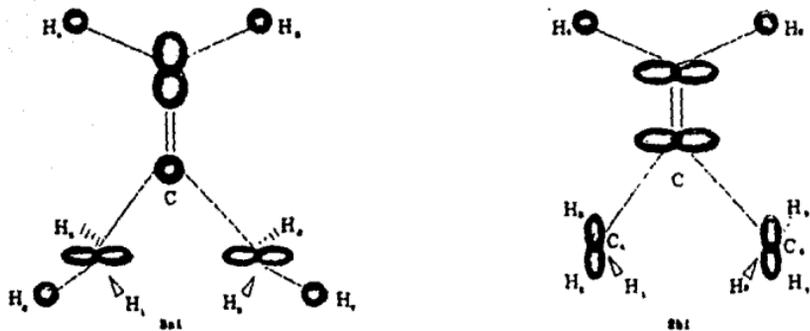


Figura 5a

ISOBUTENO

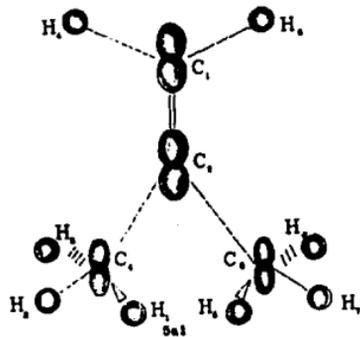
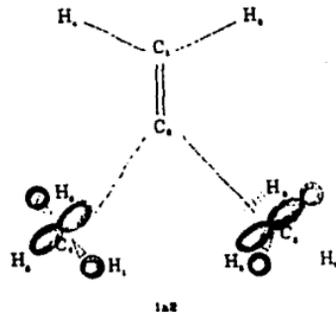
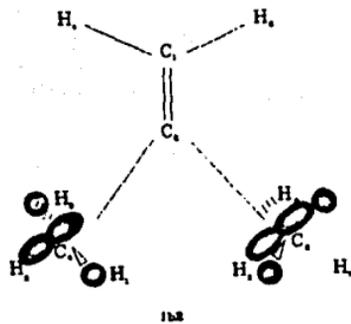


FIGURA 5b

ISOBUTENO

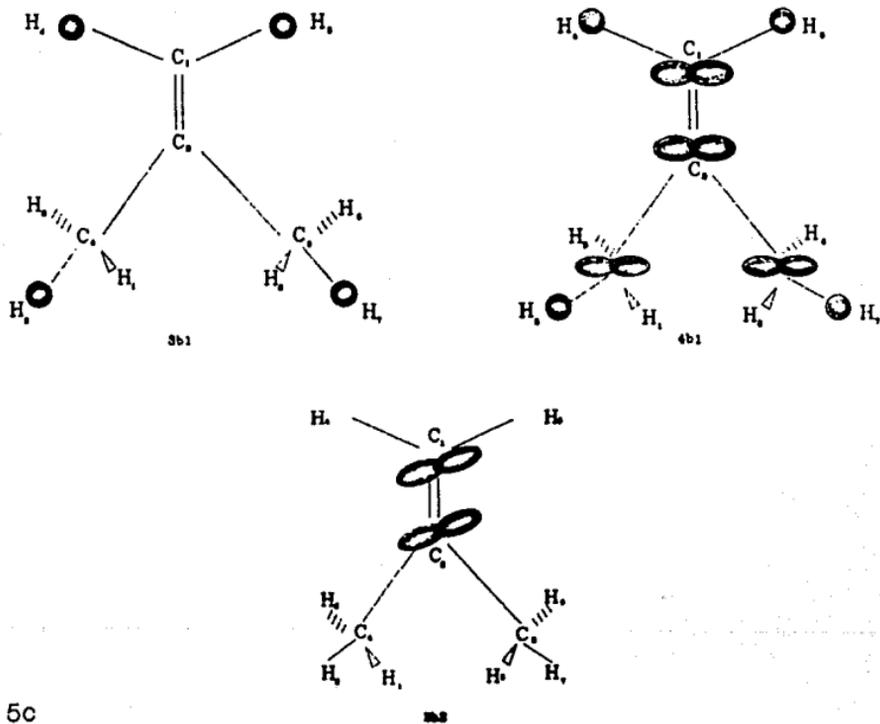


Figura 5c

METACROLEINA

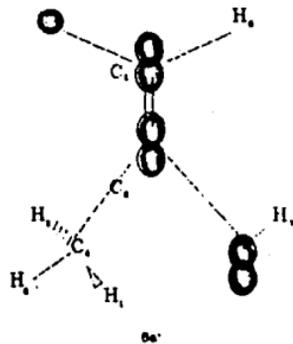
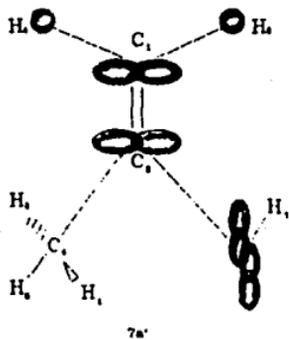
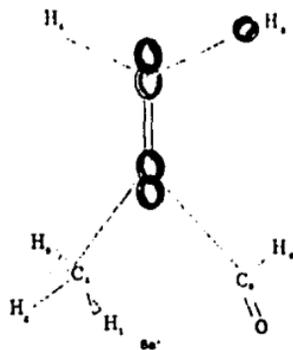
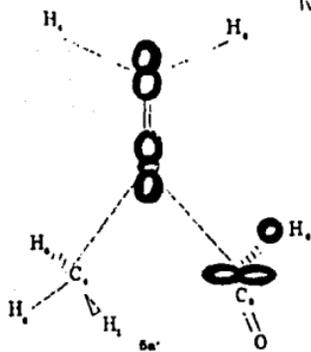


Figura 6a

METACROLEINA

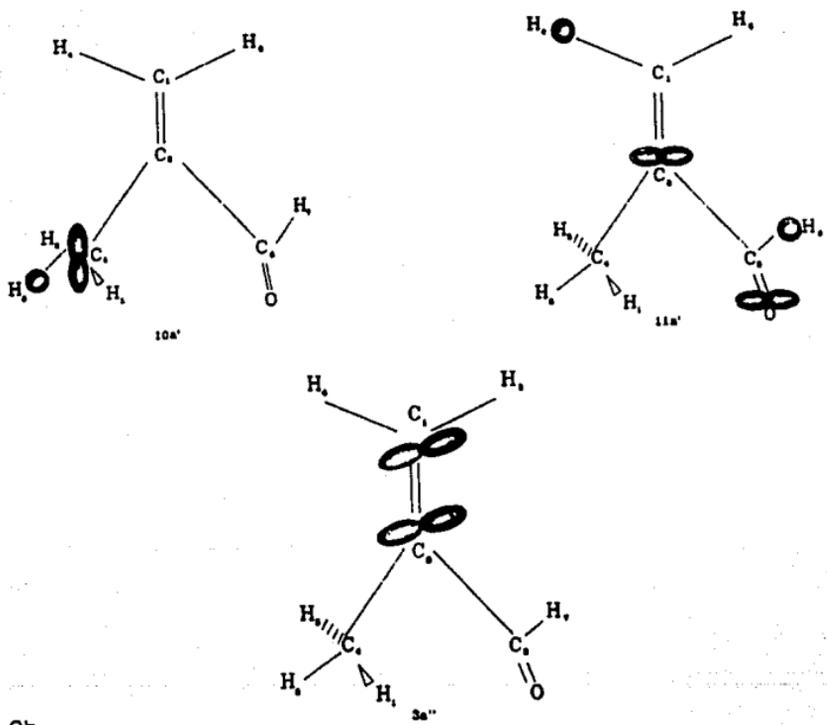


Figura 6b

METACROLEINA

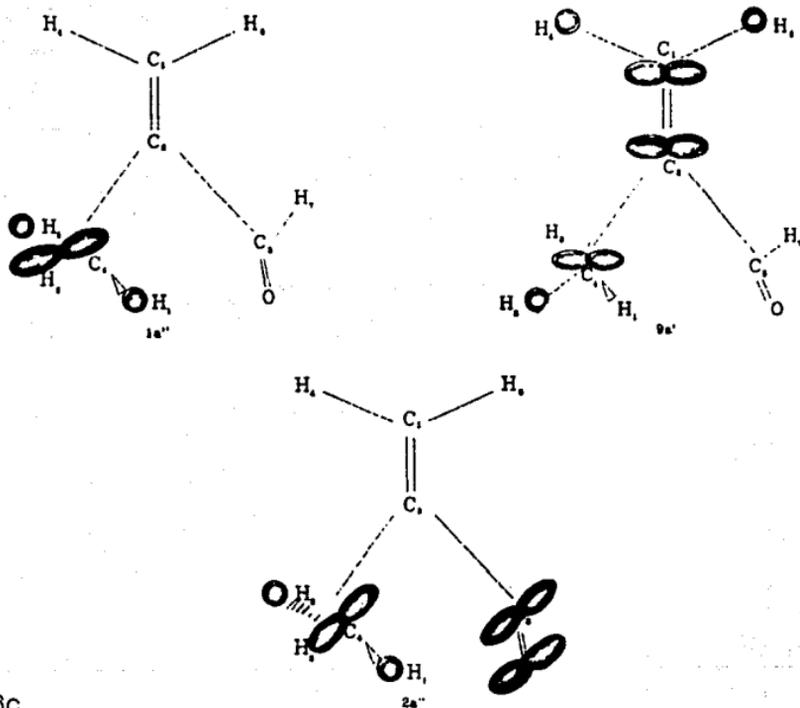
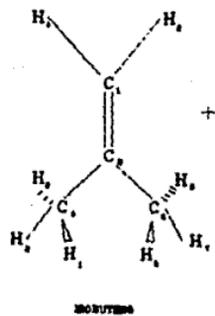
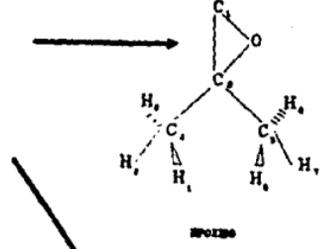


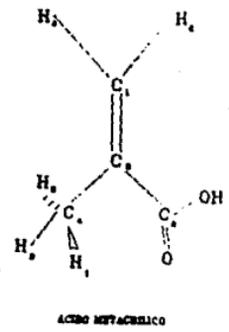
Figura 6c



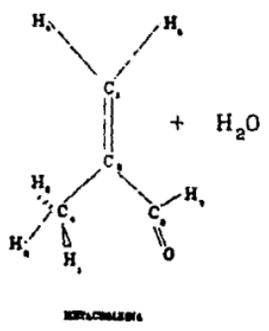
+ O₂



O₂



↓



O₂

DIAGRAMA DE CORRELACION DE EPOXIDO

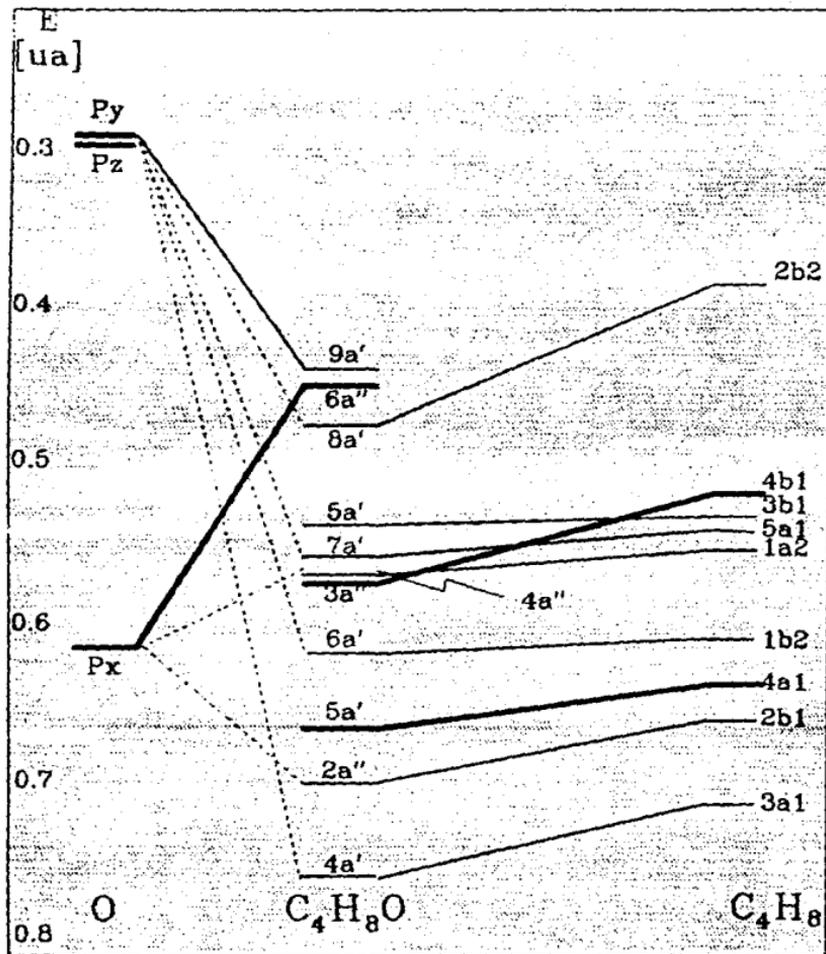
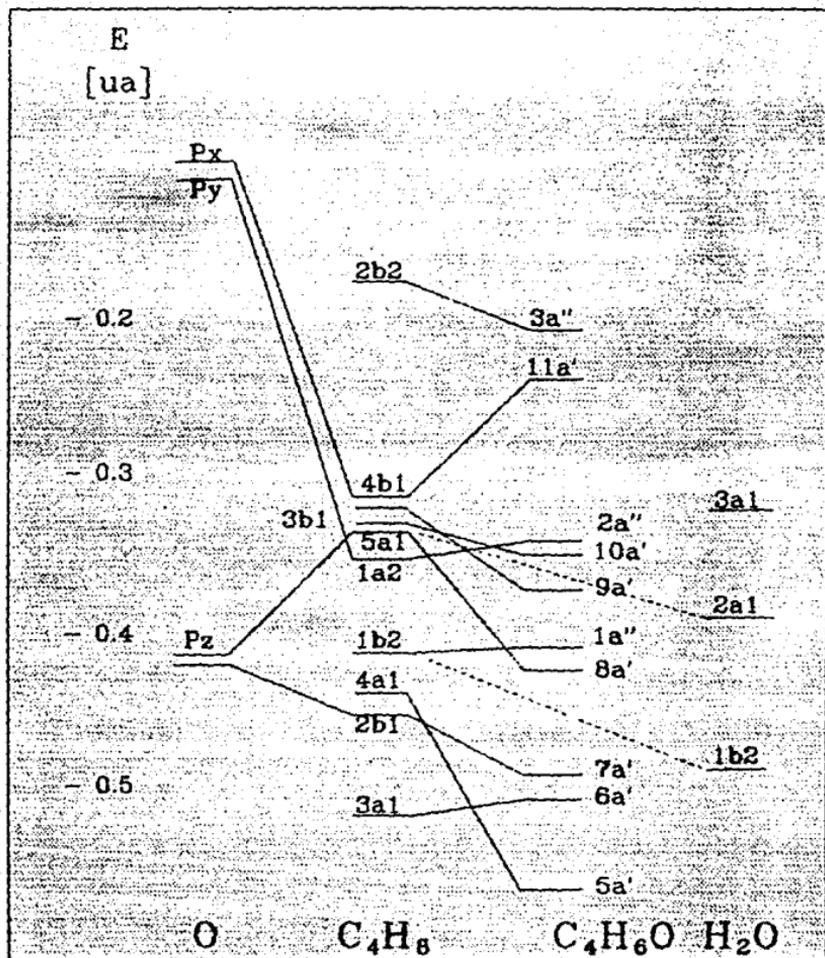
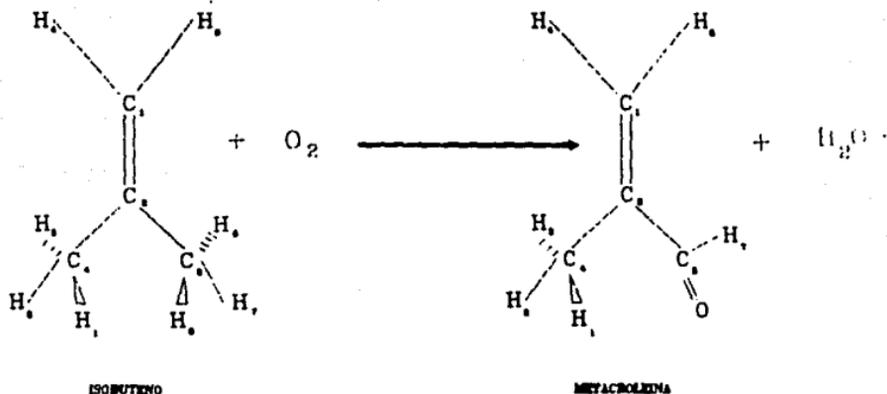


DIAGRAMA CORRELATIVO





ISOBUTENO + OXIGENO = METACROLEINA + AGUA

0.079703 [ua]

(- 27.416350) + (- 31.301857) = (- 41.953784) + (- 16.844126)

C A P I T U L O V

C A P I T U L O V

C O N C L U S I O N E S

Deberá de abrirse y calcular geometrias intermedias entre las estructuras moleculares que hemos determinado.

También se tendrán que calcular los estados ionizados (2B2, 2B1) de C4H8 mediante el Teorema de Koopman y compararlos con la evidencia experimental.

Los resultados que hemos presentado en ésta Tesis de Licenciatura están de acuerdo a los experimentos por lo que se recomienda el estudio de la segunda parte de la reacción de oxidación (a) como continuación a ésta Tesis o bien a un nuevo estudio de investigación.

Hay que hacer notar que el simulador molecular tal vez ya esté rebasado para ésta época, y también hago notar que ya existen otro tipo de simuladores más rápidos y exactos comparados con el que se utilizó aquí.

Esta Tesis sólo muestra la aplicación de éste Método en un tipo de molécula.

Realmente lo que se quiere hacer notar es que hay Simuladores que pueden ser utilizados por la Industria Química, para la investigación y optimización de ciertas reacciones que representan ya sea un riesgo o gastos económicos elevados.

A partir de éstos paquetes computacionales se genera la opción de estudios teóricos como base para iniciar una fase de Experimentación mucho más rica en datos y entendiendo más a fondo lo que realmente está ocurriendo, y por ende un ahorro en tiempo y dinero de horas-hombre y materia prima.

La Investigación nos ayuda a optimizar nuestros recursos y materias primas, provocando una fase de Experimentación mucho más racional y una aplicación eficiente, que como uno de los resultados nos da el ahorro en tiempos muertos.

T A B L A S

TABLE I. PARAMETROS DE PSEUDOPOTENCIALES PARA C y O
USADOS EN LA EXPRESION:

$$W = z/r + \sum_i P_i \exp(-a_i r^2) + \sum_i C_i r^{-n_i}$$

Donde P es el proyector del momento angular en el espacio de armónicos esféricos, y $z=4, 6$ es la carga nuclear efectiva para el Carbono y Oxígeno respectivamente.

Atomo	l	a _l	C _l	n _l
O	0	10.37387	1.54768	-1
	1	25.32009	45.07828	0
C	0	0.57656	-7.79073	0
	1	3.18301	1.07785	-2
			-0.17140	2
			-0.40843	-2

* J.C. Barthelat et al Gazz. Chim. Ital. 108, 225 (1972).

** G.F. Pacchioni et al Gazz. Chim. Ital. 110, 183 (1980).

3
 TABLA II. BASES GAUSIANAS PARA LOS ATOMOS UTILIZADOS EN
 CALCULOS MOLECULARES.

ATOMO	AO	EXPONENTE	COEFICIENTE DE CONTRACCION	
O	2s	5.799125	-0.137734	
		1.298338	0.292953	
		0.547297	0.531222	
			0.226132	0.302855
	2p	12.655163	0.068201	
		2.953693	0.274403	
		0.856183	0.482324	
		0.259961	0.416022	
	3d	1.06	1.0	
	C	2s	57.870300	-0.007715
7.343390			-0.049313	
0.444502			0.562262	
0.145585			0.503387	
2p		8.070210	0.041497	
		1.884130	0.221047	
		0.524927	0.507935	
		0.147998	0.454631	
H		1s	0.102741	0.383568
			0.325840	0.503709
	1.158786		0.202846	
	5.094788		0.045316	
	33.865014	0.006068		
	2p	0.800000	1.000000	

TABLA III. COMPARACION ENTRE LOS PARAMETROS GEOMETRICOS EXPERIMENTALES Y LOS OPTIMOS DE ESTE TRABAJO EN LA MOLECULA DE ISOBUTENO.

Las distancias interatómicas están dadas en uas y los ángulos en grados.

PARAMETRO	ESTE TRABAJO	REFERENCIA EXPERIMENTAL*
(C1-C2-C3)	122.00	122.35
r(C2-C3)	2.72	2.85
r(C1-C2)	2.42	2.51
<(C1-C2-H5)	58.51	59.27
r(C1-H5)	2.02	2.06

* L.H. Scharpen y V.W. Laurie, J.Chem.Phys. 39 (1963) 1732.

**TABLA IV. PARAMETROS GEOMETRICOS OPTIMOS DE ESTE TRABAJO
 COMPARADOS CON LOS EXPERIMENTALES DE REFERENCIA PARA LA
 METACROLEINA.**

Las distancias interatómicas están dadas en \AA y los
 ángulos en grados.

PARAMETRO	ESTE TRABAJO	REFERENCIA EXPERIMENTAL*
r(C2-C3)	2.69	2.78
\angle (C1-C2-C3)	119.87	116.60
r(C3-H7)	2.01	2.09
\angle (C2-C3-H7)	115.10	115.10
r(C3-O)	2.22	2.30
\angle (C2-C3-O)	124.37	123.28

* J.R. Durig et al, Spectrochimica Acta, 42 A, (1986) 89.

TABLA V. PARAMETROS GEOMETRICOS DE ESTE TRABAJO COMPARADOS
CON LOS EXPERIMENTALES DE REFERENCIA PARA EL AGUA.

PARAMETRO	ESTE TRABAJO	REFERENCIA EXPERIMENTAL*
r(H9-H10)	2.84	2.87
r(O-H)	1.85	1.81
∠(H9-O-H10)	100.10	104.50

* G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure II"; "Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules". (Van Nostrand, New York, 1966).

TABLA VI. DISTRIBUCIONES DE CARGA ELECTRONICA EN
 ISOBUTENO, METACROLEINA Y AGUA.

ATOMO	ISOBUTENO (C4H8)	METACROLEINA (C4H6O)
C1	+0.46	+0.56
C2	-0.21	-0.30
C3	+0.67	+0.68
C4	+0.67	+0.71
H1	-0.18	-0.17
H2	-0.20	-0.21
H3	-0.18	-0.17
H4	-0.23	-0.22
H5	-0.23	-0.22
H6	-0.18	-
H7	-0.20	-0.28
H8	-0.18	-
O		-0.37

ATOMO	AGUA (H2O)
H9	-0.21
H10	-0.21
O	+0.42

TABLA VII-1. OM's DE VALENCIA DEL ISOBUTENO.

GRUPO MOLECULAR	COORDENACIONES ATOMICAS
3a1	C1(s=-0.16, pz=-0.25), C2(s=0.26), C3(px=-0.22), C4(px=0.22), H2(s=-0.19), H4(s=-0.27), H5(s=-0.27), H7(s=-0.19)
2b1	C1(px=-0.33), C2(px=-0.29), C3(pz=-0.22), C4(pz=0.22), H4(s=0.29), H5(s=-0.29)
4a1	C1(pz=-0.35), C2(pz=-0.34), C3(px=-0.24), C4(px=0.24), H2(s=-0.26), H4(s=0.26), H5(s=0.26), H7(s=-0.26)
1b2	C3(py=0.32), C4(py=0.32), H1(s=0.30), H3(s=-0.3), H6(s=-0.3), H8(s=0.3)
1a2	C3(py=0.36), C4(py=-0.36), H1(s=-0.36), H3(s=0.36), H6(s=-0.36), H8(s=0.36)
5a1	C1(pz=-0.24), C2(pz=0.28), C3(pz=-0.32), C4(pz=-0.32), H1(s=0.22), H2(s=-0.31), H3(s=0.22), H6(s=0.22), H7(s=-0.31), H8(s=0.22)
3b1	H2(s=-0.39), H4(s=0.29), H5(s=-0.29), H7(s=0.39)
4b1	C1(px=0.29), C2(px=-0.35), C3(px=0.31), C4(px=0.31), H4(s=-0.36), H5(s=0.36)
2b2	C1(py=-0.45), C2(py=-0.39)

TABLA VII-B. CM's DE VALENCIA DE LA METACROLEINA Y EL AGUA.

M E T A C R O L E I N A

ORBITAL MOLECULAR	CONTRIBUCIONES ATOMICAS
5a'	C3(px=0.39), H7(s=0.42)
6a'	C1(pz=0.37), H5(s=0.40)
7a'	C1(pz=-0.21), O(pz=0.4)
8a'	C1(pz=0.27), C2(pz=-0.23), H4(s=0.38), O(pz=-0.2)
1a''	C4(py=-0.38), H1(s=-0.34), H3(s=0.34)
9a'	C1(px=-0.3), C4(px=-0.35), H2(s=0.34), H4(s=0.34), H5(s=-0.37)
2a'	C3(py=-0.33), C4(py=0.3), H1(s=0.29), H3(s=-0.29), O(py=-0.4)
10a'	C4(pz=0.44), H2(s=0.48)
11a'	H7(s=-0.46), O(px=0.57)
3a''	C1(py=-0.42), C2(py=-0.39)

A G U A

ORBITAL MOLECULAR	CONTRIBUCIONES ATOMICAS
1b2	O(px=-0.52), H9(s=0.42), H10(s=-0.42)
2a1	O(s=-0.23, s'=-0.31, py=0.56, py'=0.33) H9(s=0.25), H10(s=0.25)
3a1	O(pz=0.67, pz'=0.46)

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

ANEXO I

```

PROGRAM N-7
DIMENSION A(N,3), R(6,3), RM(6), RMM(6), PRU(8), F(10)
DIMENSION RA(5), T(5), FI(5), XPP(N,N)
PI = 3.1416
FUNC = 180.0/PI
READ(5,*) LL
WRITE(6,*) 'COORD. CARTES. INICIALES u.a.'
READ(5,*) ALFP
TET = (100.0 + ALFP)/FUNC
ALFP = ALFP/FUNC
WRITE(6,*) 'TETA INICIAL grados (1-2-3)=' , TET*FUNC
WRITE(6,*) '(Orientacion 3--2 resp. eje X)'
5 IF(MM.EQ. 10)GO TO 20
DO 10 I=1,N
  READ(5,*) (X(I,J), J=1,3)
10 CONTINUE
  DO 15 K=1,6
    RM(K) = 0.0
15 CONTINUE
  DO 17 J=1,3
    R(3,J) = X(3,J)-X(2,J)
    RM(3) = RM(3)+R(3,J)*R(3,J)
17 CONTINUE
    RMM(3)=SQRT(RM(3))
    COSA = .COS(TET)
    SINA = .SIN(TET)
    X(3,1) = RMM(3)*SIN(ALFP)
    X(3,3) = -RMM(3)*COS(ALFP)
    DO 300 JJJ=1,4
      WRITE(6,*)'Atomo Num', jjj, (X(JJJ,JJ), JJ=1,3)
300 CONTINUE
18 XPP(5,1) = -1.8893
  XPP(5,3) = 0.8435
  XPP(6,3) = XPP(5,3)
  XPP(7,3) = XPP(5,3)
  XPP(6,1) = 0.9446
  XPP(7,1) = XPP(6,1)
  WRITE(6,*) 'Coord. resp. al centro 3'
  DO 22 I=5,7
    WRITE(6,*) 'Atomo Num', I, XPP(I,1), X(I,2), XPP(I,3)
22 CONTINUE
23 X(5,1) = XPP(5,1)*COSA -XPP(5,3)*SINA + X(3,1)
  X(5,3) = XPP(5,1)*SINA +XPP(5,3)*COSA + X(3,3)
  X(6,1) = XPP(6,1)*COSA -XPP(6,3)*SINA + X(3,1)
  X(6,3) = XPP(6,1)*SINA +XPP(6,3)*COSA + X(3,3)
  X(7,1) = XPP(7,1)*COSA -XPP(7,3)*SINA + X(3,1)
  X(7,3) = XPP(7,1)*SINA +XPP(7,3)*COSA + X(3,3)
  IF(MNN.EQ. 10)GO TO 100
  DO 400 I=5,7
    WRITE(6,*)'Atomo Num', I, (X(I,J),J=1,3)
400 CONTINUE
20 DO 21 K=1,6
  RM(K) = 0.0
21 CONTINUE
  DO 30 K=1,6
  DO 40 J=1,3
    R(1,J) = X(4,J) - X(1,J)
    R(2,J) = X(2,J) - X(1,J)
    R(3,J) = X(3,J) - X(2,J)
    R(4,J) = X(5,J) - X(3,J)
    R(5,J) = X(6,J) - X(3,J)
    R(6,J) = X(7,J) - X(3,J)
    RM(K) = RM(K) + R(K,J)*R(K,J)
40 CONTINUE

```

```

MMN(K) = SIZE(MMIF:J)
30 CONTINUE
DO 45 L=1,3
PRO(L)=0.0
45 CONTINUE
DO 60 J=1,3
PRO(1) = PRO(1) + R(1,J)*R(2,J)
PRO(2) = PRO(2) - R(2,J)*R(3,J)
PRO(3) = PRO(3) - R(3,J)*R(4,J)
PRO(4) = PRO(4) - R(3,J)*R(5,J)
PRO(5) = PRO(5) - R(3,J)*R(6,J)
PRO(6) = PRO(6) + R(4,J)*R(5,J)
PRO(7) = PRO(7) + R(4,J)*R(6,J)
PRO(8) = PRO(8) + R(5,J)*R(6,J)
60 CONTINUE
F(1) = ACOS(PRO(1)/(RMM(1)*RMM(2)))
F(9) = 2.0*(PI - F(1))
F(2) = ACOS(PRO(2)/(RMM(2)*RMM(3)))
F(10) = 2.0*(PI - F(2))
F(3) = ACOS(PRO(3)/(RMM(3)*RMM(4)))
F(4) = ACOS(PRO(4)/(RMM(3)*RMM(5)))
F(5) = ACOS(PRO(5)/(RMM(3)*RMM(6)))
F(6) = ACOS(PRO(6)/(RMM(4)*RMM(5)))
F(7) = ACOS(PRO(7)/(RMM(4)*RMM(6)))
F(8) = ACOS(PRO(8)/(RMM(5)*RMM(6)))
DO 70 L=1,10
F(L) = F(L)*FUNC
70 CONTINUE
IF (LL .EQ. 10) GO TO 110
MM=10
RA(4) = RMM(1)
RA(1) = RMM(2)
RA(3) = RMM(3)
T(4) = F(9)/2.0
T(1) = 0.0
T(3) = F(2)
FI(4) = 0.0
FI(1) = 0.0
FI(3) = 0.0
DO 100 NN=1,3
READ(5,*) I, RA(I), T(I), FI(I)
IF (I .EQ. 0) GO TO 100
WRITE(6,*) ' ', 'CAMBIARA EL ATOMO', I, ' EN (uas y grados):'
WRITE(6,*) 'R(I)=' ,RA(I), ' ', 'TETA(I)=' ,T(I), ' ', 'FI(I)=' ,FI(I)
IF (I .EQ. 4) GO TO 72
WRITE(6,*) '(que son coord-esfericas resp. al centro 2 u origen)'
GO TO 73
72 WRITE(6,*) '(que son coord-esfericas resp. al centro 1)'
73 T(I) = T(I) / FUNC
FI(I) = FI(I) / FUNC
X(I,1) = RA(I)*SIN(T(I))*COS(FI(I))
X(I,2) = RA(I)*SIN(T(I))*SIN(FI(I))
X(I,3) = RA(I)*COS(T(I))
IF (.I .NE. 1 ) GOTO 74
DO 75 J=1,3
X(4,J) = R(1,J) + X(I,J)
75 CONTINUE
GOTO 100
74 IF ( I .NE. 3 ) GOTO 78
MMN=10
TET = 2.0*PI - T(3)
COSA = COS(TET)
SINA = SIN(TET)
GOTO 23
78 DO 76 J=1,3

```

```

100 CONTINUE
    LL=10
    GOTO 5
110 WRITE(6,*) ' ', 'COORD. CARTES. FINALES'
    DO 19 I=1,N
    WRITE(6,*) 'ATOMO NUM.',I, (X(I,J), J=1,3)
19  CONTINUE
    WRITE(6,*) ' ', 'COORD. INTERNAS '
    WRITE(6,*) ' ', 'ENLACES u. a.'
    WRITE(6,*) RMM(1), ' DISTANCIA 4---1 '
    WRITE(6,*) RMM(2), ' DISTANCIA 2---1 '
    WRITE(6,*) RMM(3), ' DISTANCIA 3---2 '
    WRITE(6,*) RMM(4), ' DISTANCIA 5---3 METIL '
    WRITE(6,*) RMM(5), ' DISTANCIA 6---3 METIL '
    WRITE(6,*) RMM(6), ' DISTANCIA 7---3 METIL '
    WRITE(6,*) ' ', 'ANGULOS ENTRE ENLACES grados '
    WRITE(6,*) ' ', F(1), 'ANGULO 2-1-4 '
    WRITE(6,*) ' ', F(9), 'ANG H-C-H ETIL '
    WRITE(6,*) ' ', F(2), 'ANGULO 1-2-3 '
    WRITE(6,*) ' ', F(10), 'ANG C-C-C INTERMETIL '
    WRITE(6,*) ' ', F(3), 'ANGULO 2-3-5 '
    WRITE(6,*) ' ', F(4), 'ANGULO 2-3-6 '
    WRITE(6,*) ' ', F(5), 'ANGULO 2-3-7 '
    WRITE(6,*) ' ', F(6), 'ANGULO 6-3-5 DIHEDRAL '
    WRITE(6,*) ' ', F(7), 'ANGULO 7-3-5 DIHEDRAL '
    WRITE(6,*) ' ', F(8), 'ANGULO 6-3-7 DIHEDRAL '
    STOP
    END

```

COORD. CARTES. INICIALES u.a.

ETA INICIAL grados (1-2-3)* 180.0000

(Orientacion 3--2 resp. eje X)

Atomo Num	1	0.0000000E+00	0.0000000E+00	2.513460
Atomo Num	2	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
Atomo Num	3	0.0000000E+00	0.0000000E+00	-2.847300
Atomo Num	4	1.767300	0.0000000E+00	3.564000
Coord. resp. al centro 3				
Atomo Num	5	-1.089300	0.0000000E+00	0.8435000
Atomo Num	6	0.9445000	1.636100	0.8435000
Atomo Num	7	0.9445000	-1.636100	0.8435000

Atomo Num	5	1.389300	0.0000000E+00	-3.690800
Atomo Num	6	-0.9445939	1.636100	-3.690800
Atomo Num	7	-0.9445939	-1.636100	-3.690800

CAMBIARA EL ATOMO 1 EN (uas y grados):
 R(I)= 2.417800 YETA(I)= 0.0000000E+00 FI(I)= 0.0000000E+00
 (que son coord-esfericas resp. al centro 2 u origen)

CAMBIARA EL ATOMO 3 EN (uas y grados):
 R(I)= 2.720000 YETA(I)= 122.0000 FI(I)= 0.0000000E+00
 (que son coord-esfericas resp. al centro 2 u origen)

CAMBIARA EL ATOMO 4 EN (uas y grados):
 R(I)= 2.015900 YETA(I)= 58.51350 FI(I)= 0.0000000E+00
 (que son coord-esfericas resp. al centro 1)

COORD. CARTES. FINALES

ATOMO NUM.	1	0.0000000E+00	0.0000000E+00	2.417800
ATOMO NUM.	2	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
ATOMO NUM.	3	2.306684	0.0000000E+00	-1.441392
ATOMO NUM.	4	1.719088	0.0000000E+00	3.470696
ATOMO NUM.	5	4.023178	0.0000000E+00	-0.2861443
ATOMO NUM.	6	2.521463	1.636100	-2.689443
ATOMO NUM.	7	2.521463	-1.636100	-2.689443

COORD. INTERNAS

ENLACES u. a.

2.015900	DISTANCIA 4---1
2.417800	DISTANCIA 2---1
2.720000	DISTANCIA 3---2
2.069045	DISTANCIA 5---3 METIL
2.068957	DISTANCIA 6---3 METIL
2.068957	DISTANCIA 7---3 METIL

ANGULOS ENTRE ENLACES grados

121.4861	ANGULO 2-1-4
117.0278	ANG H-C-H ETIL
122.0000	ANGULO 1-2-3
116.0000	ANG C-C-C INTERMETIL
114.0578	ANGULO 2-3-5
114.0602	ANGULO 2-3-6
114.0602	ANGULO 2-3-7
104.5180	ANGULO 6-3-5 DIHEDRAL
104.5180	ANGULO 7-3-5 DIHEDRAL
104.5176	ANGULO 6-3-7 DIHEDRAL

ANEXO II

```

PARAMETRO 1=11
DIMENSION X(N,N), R(N), RR(N), T(N), V(N), FI(N)
DIMENSION RA(N), APP(N,N), F(N), RD(N)
PI = 3.1416
FUNC = 180.0/PI
READ(5,') LL
WRITE(6,') ' , 'COORD. CARTES. INICIALES u.a.'
READ(5,') ALFP, RD(3)
ALFP=ALFP/FUNC
TET=ALFP*PI
WRITE(6,') 'TETA INICIAL grados (1-2-3)=', TET*FUNC
WRITE(6,') '(Orientacion 3--2 resp. eje Z)'
X(3,1)=RD(3)*SIN(ALFP)
X(3,3)=-RD(3)*COS(ALFP)
DO 15 I=1,N
IF (I .EQ. 3) GOTO 15
IF (I .EQ. 5) GOTO 15
IF (I .EQ. 6) GOTO 15
READ(5,') (X(I,J), J=1,3)
15 CONTINUE
ALF3=(180.0-115.10)/FUNC
ALF1=(180.0-123.28)/FUNC
XPP(5,1)=- (1.108/5292)*SIN(ALF3)
XPP(5,3)= (1.108/5292)*COS(ALF3)
XPP(6,1)= (1.219/5292)*SIN(ALF1)
XPP(6,3)= (1.219/5292)*COS(ALF1)
IF (LL .GT. 10) GOTO 30
20 X(5,1)+XPP(5,1)*COS(TET)-XPP(5,3)*SIN(TET)+X(3,1)
X(5,3)+XPP(5,1)*SIN(TET)+XPP(5,3)*COS(TET)+X(3,3)
X(6,1)+XPP(6,1)*COS(TET)-XPP(6,3)*SIN(TET)+X(3,1)
X(6,3)+XPP(6,1)*SIN(TET)+XPP(6,3)*COS(TET)+X(3,3)
GOTO 57
30 DO 35 J=1,3
READ(5,') I, RA(I), T(I), FI(I)
IF (I .EQ. 0) GOTO 35
IF (I .EQ. 5) GOTO 31
IF (I .EQ. 6) GOTO 31
WRITE(6,') '*****DA LA TETA RESPECTO AL C2 COMO ORIGEN*****'
WRITE(6,') ' ', 'CAMBIARA EL ATOMO', I, ' EN (vas y grados):'
WRITE(6,') 'R(I)=' , RA(I), ' ', 'TETA(I)=' , T(I), ' ', 'FI(I)=' , FI(I)
GOTO 32
31 T(I)=180-T(I)
WRITE(6,') '*****DA LA TETA RESPECTO AL C3 COMO ORIGEN*****'
WRITE(6,') ' ', 'CAMBIARA EL ATOMO', I, ' EN (vas y grados):'
WRITE(6,') 'R(I)=' , RA(I), ' ', 'TETA(I)=' , T(I), ' ', 'FI(I)=' , FI(I)
32 T(I)=T(I)/FUNC
FI(I)=FI(I)/FUNC
X(I,1)=RA(I)*SIN(T(I))*COS(FI(I))
X(I,2)=RA(I)*SIN(T(I))*SIN(FI(I))
X(I,3)=RA(I)*COS(T(I))
IF (I.EQ.3) GOTO 33
XPP(I,1)=X(I,1)
XPP(I,3)=X(I,3)
X(I,1)+XPP(I,1)*COS(TET)-XPP(I,3)*SIN(TET)+X(3,1)
X(I,3)+XPP(I,1)*SIN(TET)+XPP(I,3)*COS(TET)+X(3,3)
GOTO 35
33 TET=2.0*PI-T(I)
X(5,1)+XPP(5,1)*COS(TET)-XPP(5,3)*SIN(TET)+X(3,1)
X(5,3)+XPP(5,1)*SIN(TET)+XPP(5,3)*COS(TET)+X(3,3)
X(6,1)+XPP(6,1)*COS(TET)-XPP(6,3)*SIN(TET)+X(3,1)
X(6,3)+XPP(6,1)*SIN(TET)+XPP(6,3)*COS(TET)+X(3,3)

```

```

X(6,3)=XPP(6,1)*SIN(TET)+XPP(6,3)*COS(TET)+X(3,3)
35 CONTINUE
57 DO 60 J=1,3
RR(1)=X(1,J)**2
R(1)=R(1)+RR(1)
RR(3)=X(3,J)**2
R(3)=R(3)+RR(3)
RR(5)=(X(5,J)-X(3,J))**2
R(5)=R(5)+RR(5)
RR(6)=(X(6,J)-X(3,J))**2
R(6)=R(6)+RR(6)
V(3)=V(3)+X(1,J)*X(3,J)
V(5)=V(5)-X(3,J)*X(5,J)+X(3,J)**2
V(6)=V(6)-X(3,J)*X(6,J)+X(3,J)**2
60 CONTINUE
SR1=SQRT(R(1))
SR3=SQRT(R(3))
SR5=SQRT(R(5))
SR6=SQRT(R(6))
F(5)=ACOS(V(5)/(SR5*SR3))
F(6)=ACOS(V(6)/(SR6*SR3))
F(3)=ACOS(V(3)/(SR1*SR3))
WRITE(6,*) V(3), ' VECTOR 3 '
WRITE(6,*) V(5), ' VECTOR 5 '
WRITE(6,*) V(6), ' VECTOR 6 '
WRITE(6,*) ' ' , 'COORD. CARTES. FINALES'
DO 19 I=1,N
WRITE(6,*) 'ATOMO NUM.',I, (X(I,J), J=1,3)
19 CONTINUE
WRITE(6,*) ' ' , 'COORD. INTERNAS '
WRITE(6,*) ' ' , 'ENLACES u. a.'
WRITE(6,*) sqrt(R(3)), ' DISTANCIA 3---2 '
WRITE(6,*) sqrt(R(5)), ' DISTANCIA 5---3 '
WRITE(6,*) sqrt(R(6)), ' DISTANCIA 6---3 '
WRITE(6,*) ' ' , 'ANGULOS ENTRE ENLACES grados '
WRITE(6,*) ' ' , F(3)*FUNC, 'ANGULO 1-2-3 '
WRITE(6,*) ' ' , F(5)*FUNC, 'ANGULO 2-3-5 '
WRITE(6,*) ' ' , F(6)*FUNC, 'ANGULO 2-3-6 '
STOP
END

```

COORD. CARTES. INICIALES u. a.
 TETA INICIAL grados (1-2-3)= 243.4000
 (Orientacion 3--2 resp. e is Z)
 *****DA LA TETA RESPECTO AL C2 COMO ORIGEN*****
 CAMBIARA EL ATOMO 3 EN (uas y grados):
 R(I)= 2.688300 TETA(I)= 119.8467 F(I)= 0.000000E+00
 *****DA LA TETA RESPECTO AL C3 COMO ORIGEN*****
 CAMBIARA EL ATOMO 3 EN (uas y grados):
 R(I)= 2.010700 TETA(I)= 64.90080 F(I)= 180.0000
 *****DA LA TETA RESPECTO AL C3 COMO ORIGEN*****
 CAMBIARA EL ATOMO 4 EN (uas y grados):
 R(I)= 2.220000 TETA(I)= 55.63180 F(I)= 0.000000E+00
 -3.236808 VECTOR 3
 -2.292800 VECTOR 3
 -3.369065 VECTOR 4

COORD. CARTES. FINALES

ATOMO NUM.					
1	0.000000E+00	0.000000E+00	2.417800		
2	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00		
3	2.331250	0.000000E+00	-1.338741		
4	1.719000	0.000000E+00	3.470600		
5	3.977419	-1.318235E-05	-0.184450		
6	2.505504	0.000000E+00	-3.551892		
7	-1.719000	0.000000E+00	3.470600		
8	-2.306600	0.000000E+00	-1.441300		
9	-4.023100	0.000000E+00	-0.2861000		
10	-2.521400	1.636100	-2.689400		
11	-2.521400	-1.636100	-2.689400		

COORD. INTERNAS

ENLACES u. a.

	DISTANCIA	3	3
2.688300	DISTANCIA	3	3
2.010700	DISTANCIA	3	3
2.220000	DISTANCIA	4	3

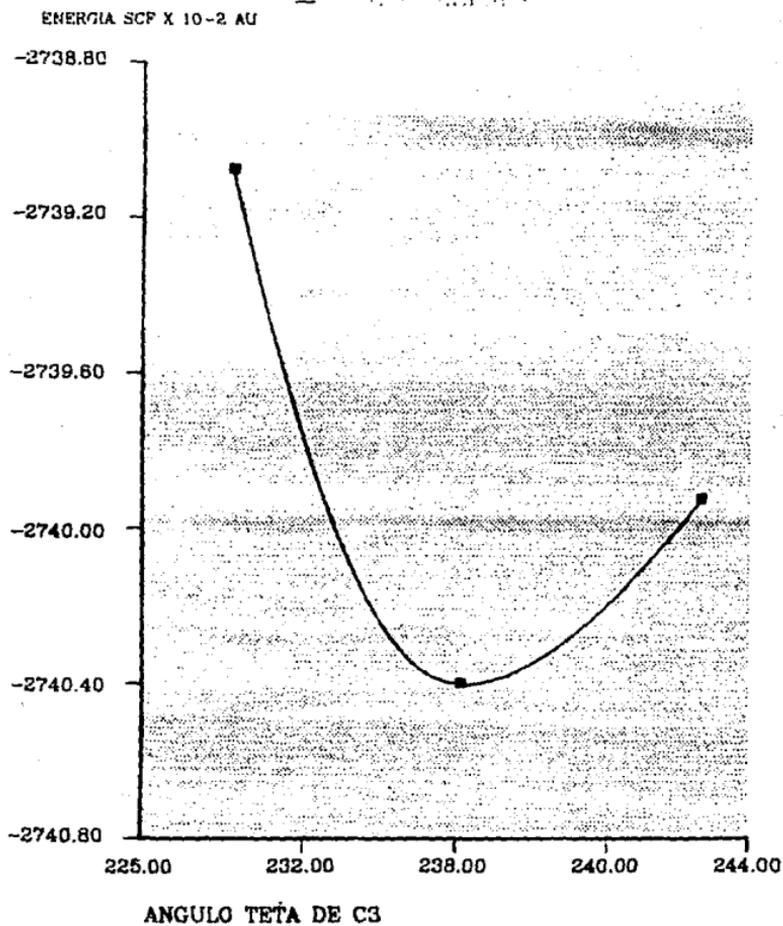
ANGULOS ENTRE ENLACES grados

	ANGULO	1	3	3
119.8467	ANGULO	1	3	3
115.0980	ANGULO	2	3	3
124.3486	ANGULO	2	3	6

GRAFICAS

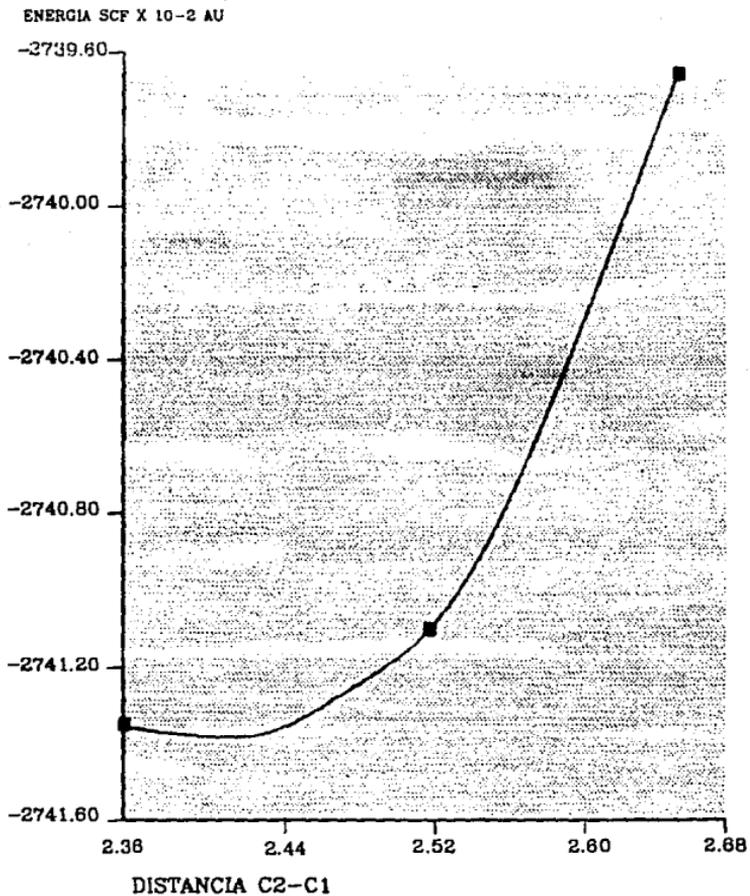
I S O B U T E N O

ISOBUTENO 1A1



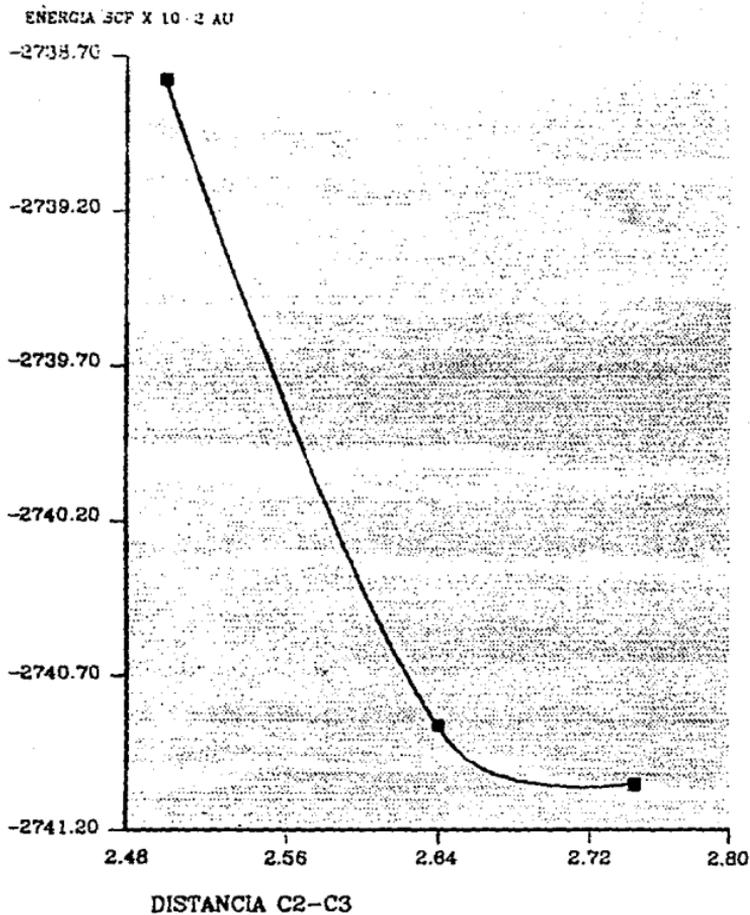
ISOBUTENO 1A1

- CAPA GENERALA



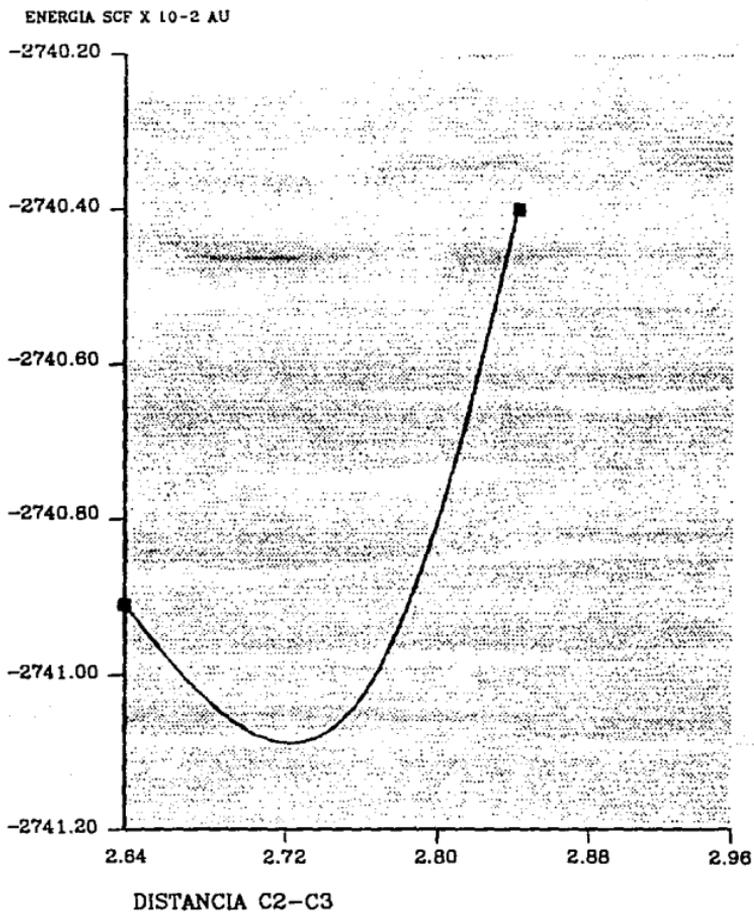
ISOBUTENO 1A1

- 1A1 - 1A1



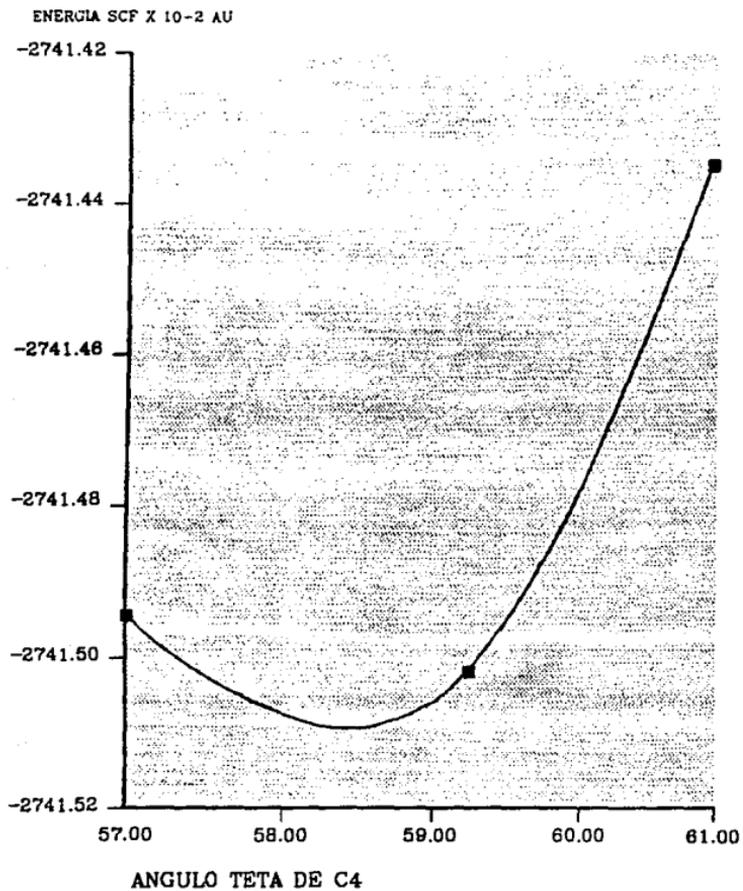
ISOBUTENO 1A1

- COMPA GERMAL



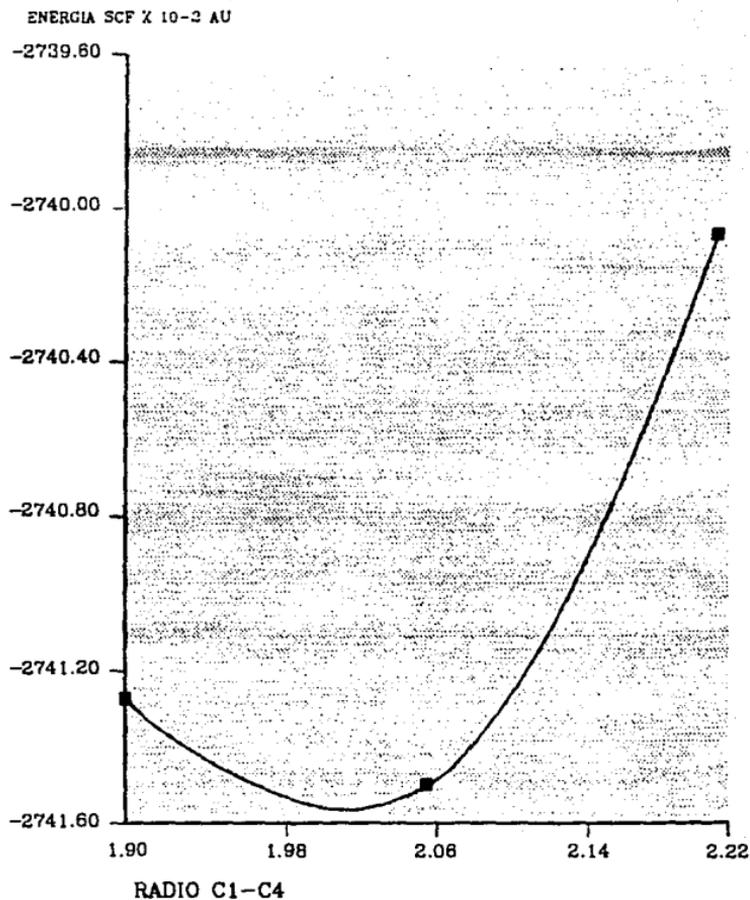
ISOBUTENO 1A1

CONFORMACION



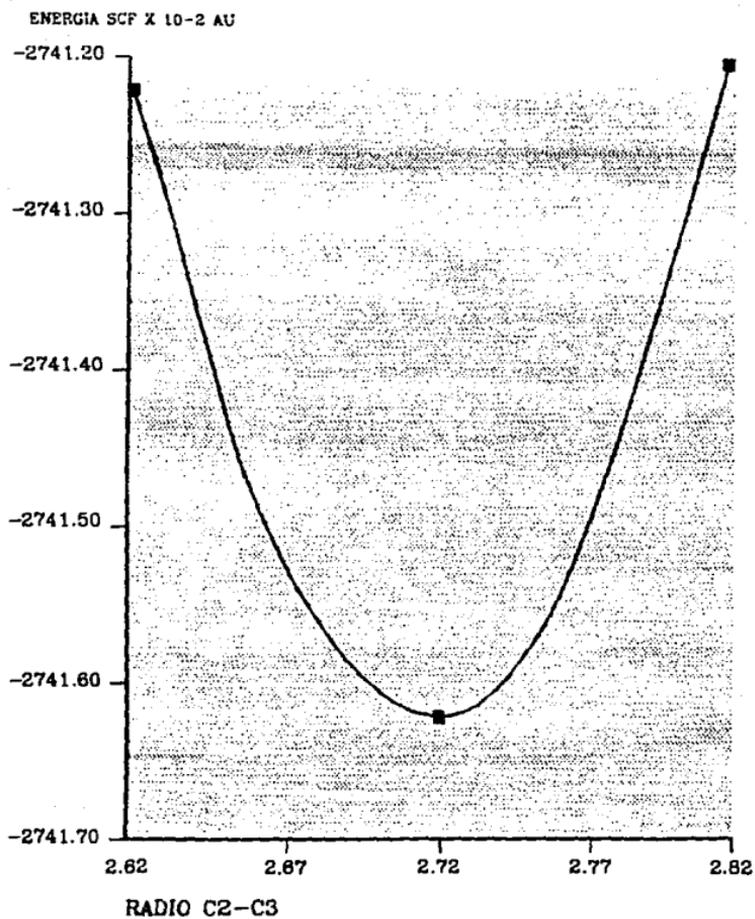
ISOBUTENO 1A1

- CONFORMACION



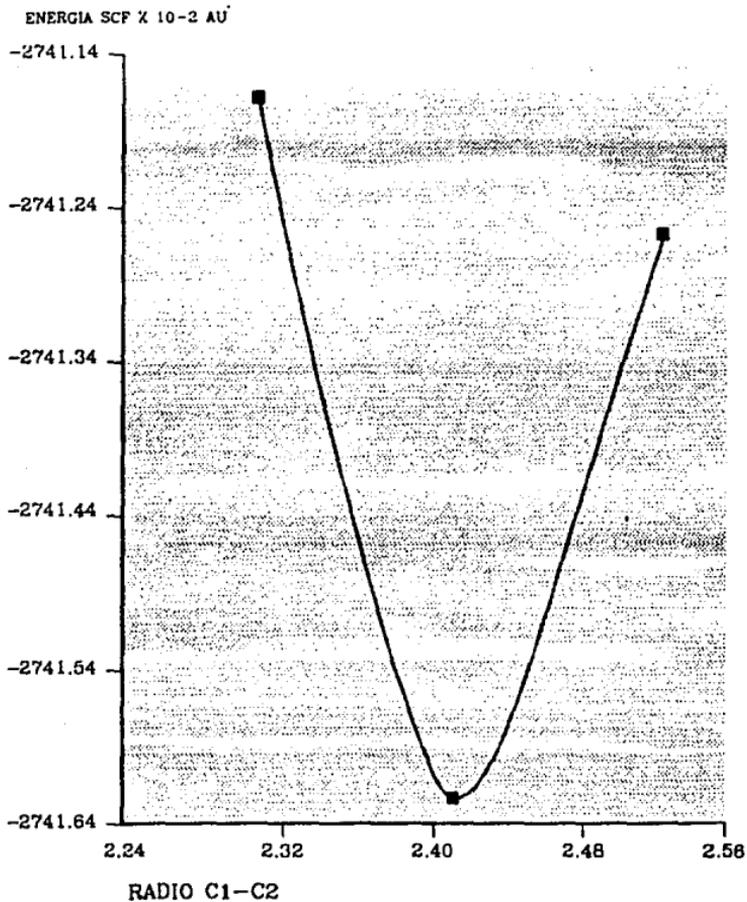
ISOBUTENO 1A1

- CURVA GERERATA



ISOBUTENO 1A1

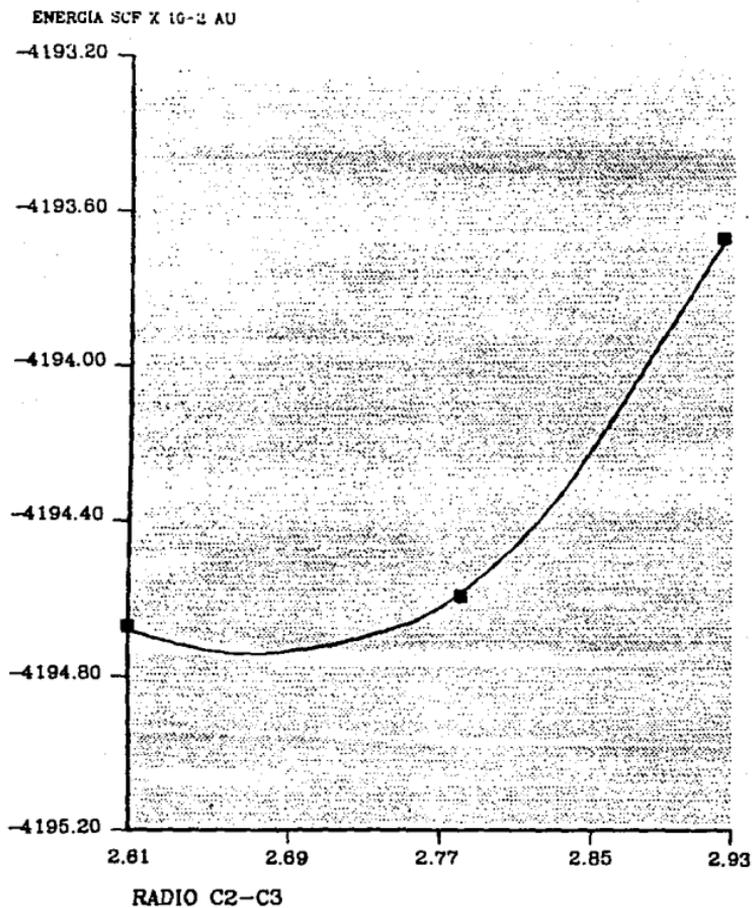
- CARA CERRADA



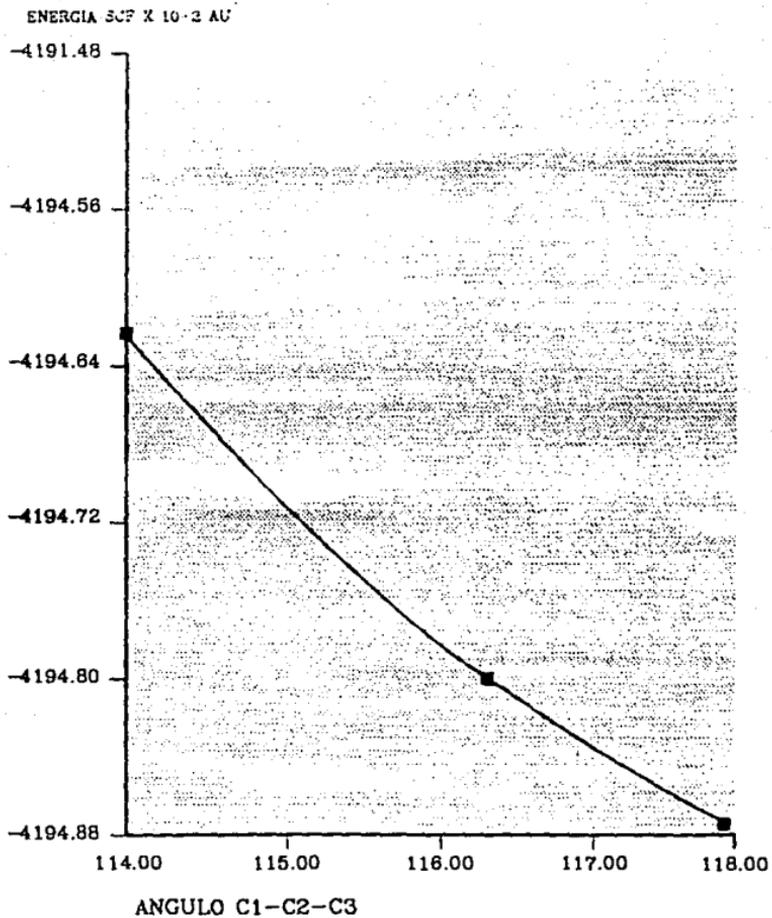
M E T A C R O L E I N A

METACROLEINA 1A1

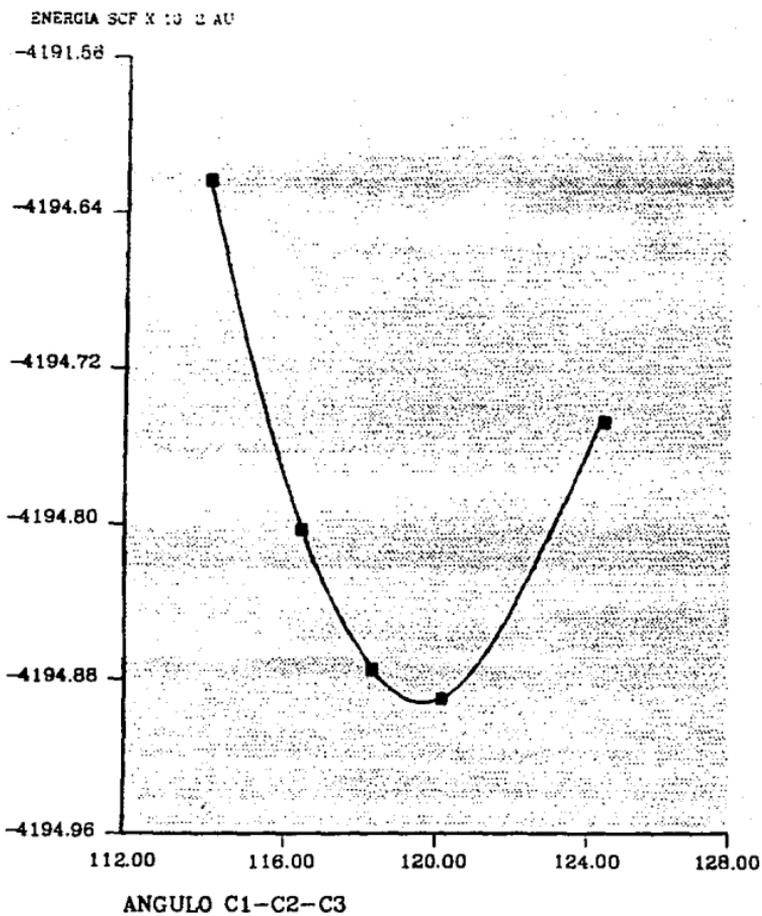
- CONTA CEREBIA



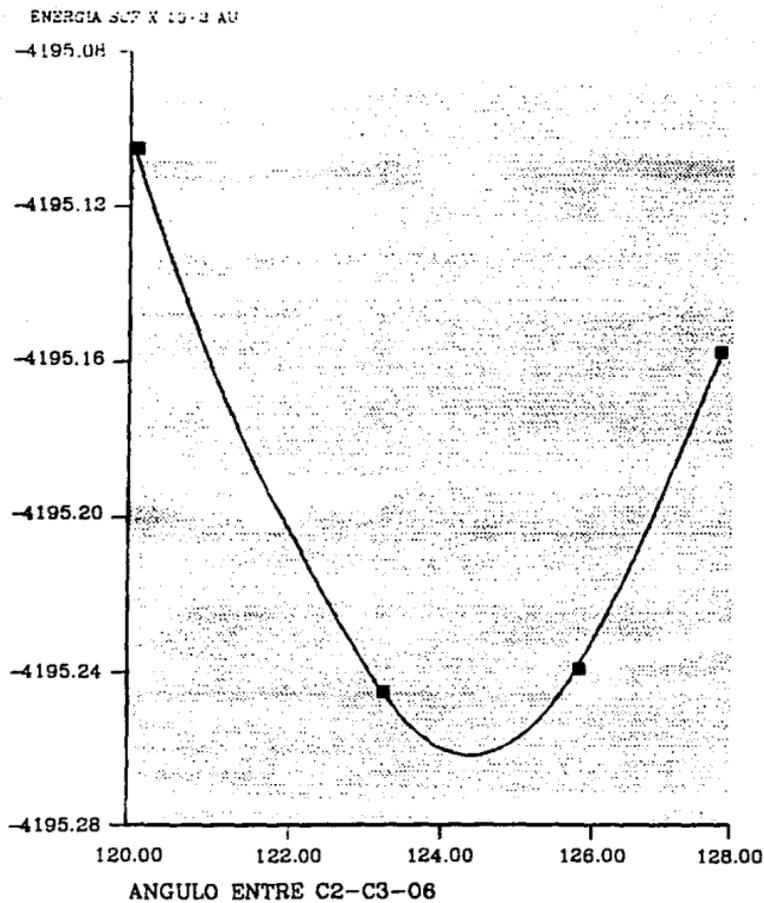
METACROLEINA 1A1



METACROLEINA 1A1

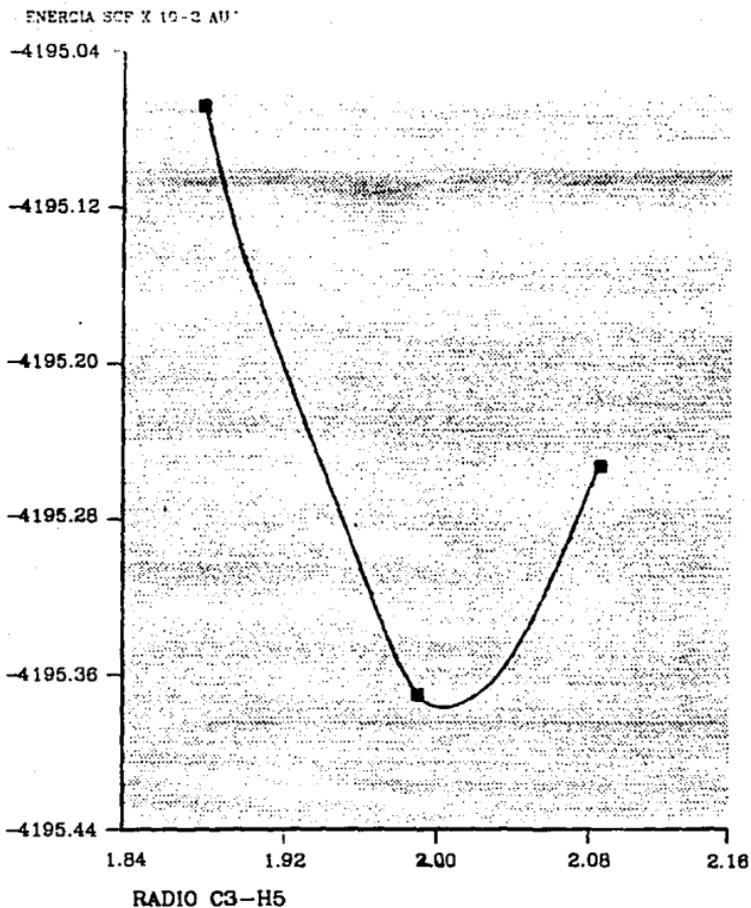


METACROLEINA 1A1



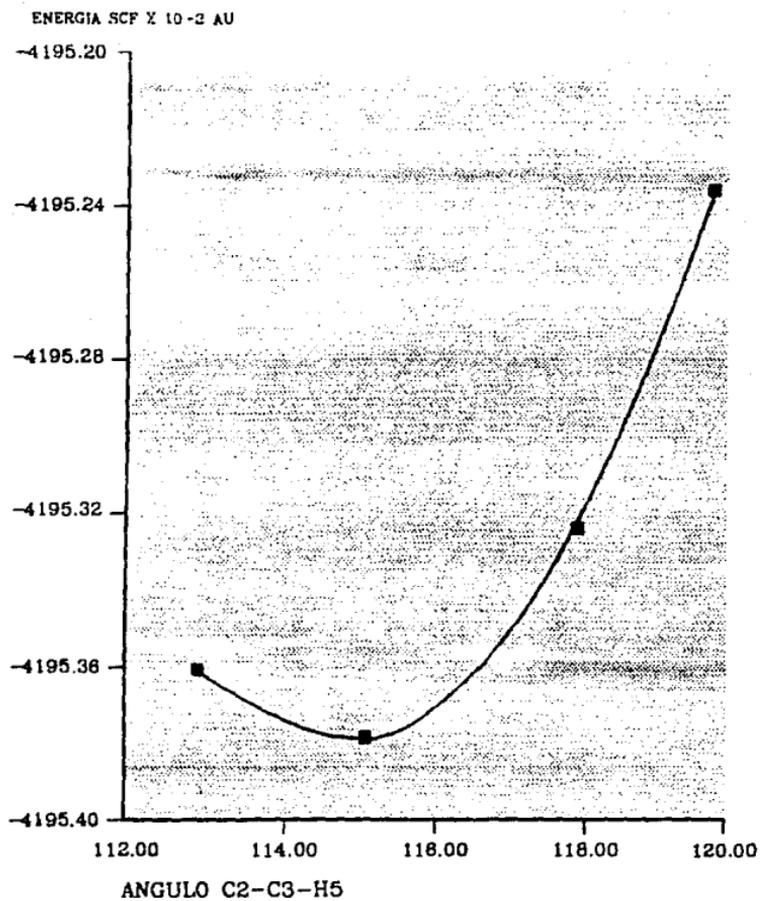
METACROLEINA 1A1

- CAPA CEMENTA *



METACROLEINA 1A1

- - - - -



**REFERENCIAS
BIBLIOGRAFICAS**

REFERENCIAS

- (1) PERONDO J. Roothaan Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- (2) J.C. Barthelat, P.H. Durand and A. Serafini, Mol. Phys., 33, 159 (1977).
- (3) a) E. Poulain et al Revista del IMF, Vol. XIX, Num.3 (1987).
b) Graciela Bravo y Estela Blaisten-Barojas Chem. Phys. Lett. 102, 237 (1984).
c) F.B. Duijneveldt, IBM RJ 945 (1971).
- (4) Le Roy, H. Scharpen and Victor W. Laurie, J.Chem. Phys., 39, 1732 (1963).
- (5) J.R. Daring, J. Qiu, B. Dehoff and T.S. Little, Spectrochimica Acta, 42, No. 2/3 (1986).
- (6) O.J. Martinussen Runde et al M.P. Melro, Proc. R. Soc. Lond. A. 350, 553 (1976).

- ATOMS AND MOLECULES
M. Karplus and R.N. Porter.
Ed. Benjamin/Cummings Publishing Co.
E.U., 1970.

- ELEMENTARY QUANTUM CHEMISTRY
F. Pilar
Ed. Mc. Graw-Hill Book Co.
E.U., 1968.

- MOLECULAR QUANTUM MECHANICS (PART I, II)
P.W. Atkins
Ed. Clarendon Press, Oxford
Oxford, 1970.

- SIMETRIA, ORBITALES Y ESPECTROS
Milton Orchin & H.H. Jaffé
Ed. Bellaterra, S.A.
Barcelona, España, 1975.