

13
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**EQUILIBRIO CONFORMACIONAL E
INFLUENCIA DEL DISOLVENTE EN
CICLOHEXANONAS SUBSTITUIDAS
EN C-4**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
HUGO ENRIQUE CASTILLO ISLAS

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

Indice	
I-Introducción	1
II-Antecedentes	
2.1 Precedente Histórico.Mecánica Clásica y Mecánica Cuántica	3
2.2 Modelos en el estudio de las interacciones soluto-disolvente	14
2.2.1 Modelo Discreto	15
2.2.2 Modelo Continuo	17
2.2.3 Modelo Discreto-Continuo	22
III-Método de Cálculo	
3.1 Base Teórica	26
3.2 Método de Cálculo SOLVDPCILO	33
IV-Resultados y Discusión	
4.1 Conformaciones y Conformeros	45
4.2 Conformaciones de las ciclohexanonas substituídas en C-4	47
4.3 Energías obtenidas con SOLVDPCILO	49
4.4 Poblaciones Conformacionales	67
4.5 Discusión	72
V-Conclusiones	75
VI-Bibliografía	77

I-Introducción

Gran número de propiedades moleculares de diversos sistemas fisicoquímicos y biológicos dependen notablemente del medio.

Así, por ejemplo, la naturaleza del medio de reacción no solamente influye sobre la disociación de los ácidos y bases, sino también en el curso de otras reacciones. Esta influencia es el resultado de la interacción entre el soluto y el disolvente.

Debido a las características propias del estado líquido, el estudio de dicha interacción se dificulta.

Por tal motivo, se han desarrollado diversos métodos aproximados de cálculo, en donde la Mecánica Cuántica constituye la base teórica.

En el caso de las ciclohexanonas sustituidas en el carbono 4, el efecto del disolvente se observa en la estructura molecular, es decir, en la conformación.

La importancia del equilibrio conformacional radica en el hecho de que pequeñas diferencias en las poblaciones conformacionales influyen en la reactividad.

En el presente trabajo se desea entonces estimar qué conformación (axial ó ecuatorial) es energéticamente más favorable para cada sustituyente en presencia de cloroformo.

Para ello, se requiere determinar las energías de las ciclohexanonas sustituidas en C-4 en el disolvente ya mencionado, y con éstas obtener las poblaciones conformacionales correspondientes.

El método mecánico-cuántico utilizado es el denominado como SOLVDPCILO el cual determina la energía total de la molécula en solución.

Este método de cálculo ya se ha usado en investigaciones anteriores, pero a diferencia de éstas, se toma en cuenta la Energía de Polarización del disolvente de tal forma que se incorpora la respectiva corrección (1,2,3) en la expresión que define el Hamiltoniano de interacción soluto-disolvente.

Con base en las energías y poblaciones calculadas, se puede concluir si el método SOLVDPCILO con la corrección ya citada, proporciona resultados idóneos que aseguren su eficacia en el estudio de sistemas que incluyan otras moléculas y disolventes. Esto es, precisamente, el objetivo fundamental de este trabajo.

II-Antecedentes

2.1 Precedente Histórico.Mecánica Clásica y Mecánica Cuántica.

La ciencia de la Mecánica la cual estudia el movimiento de los cuerpos y las fuerzas que afectan este movimiento proporciona un ejemplo claro de una teoría científica que correlaciona, predice e interpreta observaciones del mundo físico.

La Mecánica Clásica, como ahora se le denomina, se basa en las leyes de Newton concernientes al movimiento y el problema fundamental a resolver son las ecuaciones diferenciales resultantes de la segunda ley de Newton.

$$F = ma$$

2-1)

Las ecuaciones de movimiento se pueden resolver convenientemente en un sistema de coordenadas cartesianas. Sin embargo, si se elige un sistema de coordenadas distinto, las ecuaciones llegan a ser inclusive difíciles de escribir.

Por esta razón, Joseph Lagrange y William Hamilton, derivaron las ecuaciones generales de movimiento y se denominan como las formas Lagrangiana y Hamiltoniana respectivamente (la forma Hamiltoniana resulta de particular importancia ya que se usa en la transformación de Mecánica Clásica a Mecánica Cuántica).

Existen tres suposiciones inherentes a la Mecánica Clásica y éstas son:

- 1-No hay un límite en la precisión con la que se pueden determinar simultáneamente una ó más variables de un sistema clásico, excepto el impuesto por los aparatos de medición.

2-Se pueden medir dos ó más variables simultáneamente sin ninguna restricción.

3-Cualquier variable, como la velocidad y la energía cinética, pueden tener cualquier valor.

Para sistemas en los que se involucra las partículas pequeñas como átomos ó moléculas, no se cumplen las tres suposiciones anteriores, es decir, la Mecánica Clásica no proporciona resultados correctos cuando se aplica a moléculas y átomos.

Esto se evidenció a finales del siglo XIX con las observaciones obtenidas en los estudios del espectro atómico, la radiación del cuerpo negro y el efecto fotoeléctrico.

La espectroscopía comenzó a principios del siglo XIX con las observaciones hechas por Josef Fraunhofer del espectro solar.

En 1861 Kirchoff y Bunsen principiaron el estudio de los espectros de los átomos.

Existen ciertas características peculiares acerca del espectro atómico. La energía no se emite o absorbe en bandas o de una forma continua, sino sólo a ciertas frecuencias características. Adicionalmente, el espectro es característico de cada tipo de átomo.

En el experimento de la radiación del cuerpo negro, la intensidad de radiación emitida es función de la longitud de onda para diferentes temperaturas. La Mecánica Clásica no explicaba la caída en la densidad de radiación en la región ultravioleta, es decir, a bajas longitudes de onda.

Max Planck consideró que la radiación en el interior de un sólido incandescente aumentaba debido a la emisión de los consti_

tuyentes vibrantes del material. Pero más que suponer que éstas vibraciones podían emitir cualquier valor de energía propuso que la energía sólo podía ser emitida en cantidades discretas denominadas "cuanta".

Planck supuso que estos cuanta tenían una energía equivalente a $h\nu$ en donde ν era la frecuencia fundamental del oscilador y h es la constante de Planck. Había nacido la idea de la existencia de estados de energía discretos.

En 1905 Albert Einstein, para explicar el efecto fotoeléctrico, postuló que la energía luminosa también estaba cuantizada.

En 1911 Rutherford enunció su modelo atómico en el cual la carga positiva y la mayoría de la masa estaban concentradas en el núcleo y los electrones se mueven alrededor de éste.

Desde entonces, la Mecánica Clásica que no explicaba la estructura de los átomos, ya no se usó en la descripción de fenómenos microscópicos.

En 1913 Niels Bohr propuso que las líneas de un espectro atómico se debían a la transición de un electrón entre dos estados discretos en un átomo.

Las suposiciones de Bohr fueron las siguientes:

- 1-La relación de Plank-Einstein que relaciona una diferencia de energía a la cantidad $h\nu$ se cumplía en la emisión y absorción de radiación de un átomo. Si las energías de dos estados discretos de un electrón en un átomo son E_1 y E_2 respectivamente, la frecuencia de una línea espectral debida a la transición de un electrón del estado 1 al estado 2 es

$$h\nu = E_2 - E_1$$

2-En los estados discretos la magnitud del momento angular de un electrón puede tener sólo los valores

$$L = n \left[\frac{h}{2\pi} \right] \quad 2-3)$$

en donde n es un entero.

3-El comportamiento de un electrón durante una transición no se puede visualizar o explicar clásicamente.

La teoría de Bohr funcionaba bien para el átomo de Hidrógeno. Sin embargo, no explicaba el espectro de un átomo que tuviese más de un electrón.

Louis de Broglie en 1924 propuso que, dado que la luz tenía una naturaleza dual de onda y de partícula, los electrones considerados generalmente como partículas, podían actuar también como ondas.

De Broglie supuso que la longitud de onda de las ondas de materia estaba dada por la misma relación que se cumplía en el caso de la luz, es decir

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad 2-4)$$

en la cual λ es la longitud de onda del electrón-onda, m es su masa y v su velocidad.

Las sugerencias de Louis de Broglie se confirmaron con los experimentos de la difracción de electrones de G. P. Thomson y de C. Davisson y L. H. Germer en 1927.

Poco después de las sugerencias de Louis de Broglie, Erwin Schrödinger y Werner Heisenberg desarrollaron simultáneamente la Mecánica Cuántica.

Las ideas básicas de la Mecánica Cuántica se introducen como

postulados, y estos se justifican por predecir y correlacionar resultados experimentales así como por su aplicabilidad general.

Los postulados se enuncian a continuación.

1-Cualquier estado de un sistema dinámico de N partículas se puede describir tan completamente como es posible por una función $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, t)$ tal que la cantidad $\Psi^* \Psi \, d\tau$ es proporcional a la probabilidad de encontrar q_1 entre q_1 y $q_1 + dq_1$, q_2 entre q_2 y $q_2 + dq_2$, q_{3N} entre q_{3N} y $q_{3N} + dq_{3N}$.

Lo que dice éste postulado es que toda la información de un sistema está contenida en la función Ψ (generalmente denominada como función de onda, y la cual es función sólo de las coordenadas de las N partículas y del tiempo t).

Si la función de onda incluye explícitamente el tiempo se denomina función de onda dependiente del tiempo. Si las propiedades de un observable, es decir, de cualquier variable dinámica que se puede medir, no cambian con el tiempo se dice que el sistema está en estado estacionario.

Una función Ψ que describa un estado como el anteriormente descrito se denomina función de onda de estado estacionario y la dependencia del tiempo de ésta función se puede separar.

La cantidad $\Psi^* \Psi \, dx$ que representa la probabilidad de encontrar la partícula entre x y $x + dx$ en un tiempo dado, proporciona una interpretación física de la función.

La función Ψ puede ser compleja, por consiguiente la densidad de probabilidad $\Psi^* \Psi$ es un producto de Ψ por su compleja conjugada Ψ^* .

Ciertas restricciones surgen del hecho que $\psi^* \psi d\tau$ representa una probabilidad. Estas son:

- a) La función debe ser continua. Esto implica que su primera y segunda derivada sean también continuas (todas las ondas reales son continuas).
- b) La función ψ debe tener valor único. Si el valor de la función no fuera único, habría dos o más probabilidades de encontrar la partícula en un mismo punto en el espacio lo cual es imposible.
- c) La integral del cuadrado de la función existe. Esto implica que la función es finita en todas partes, es decir, ψ va de 0 a $+\infty$.

Se requiere entonces que la probabilidad de encontrar el sistema en cualquier parte del espacio sea finita. Un caso especial es

$$\int_{\text{Espacio}} \psi^* \psi d\tau = 1 \quad 2-5)$$

Cuando esto es cierto, se dice que la función ψ está normalizada a la unidad. El significado físico es que para un sistema de una partícula la probabilidad de encontrar la partícula en alguna parte del espacio es 1.

Si las funciones se sujetan a éstas restricciones estarán de acuerdo a la realidad física.

2-Para toda propiedad observable de un sistema, existe un correspondiente operador Hermitiano lineal y las propiedades físicas del observable se pueden inferir de las propiedades matemáticas de su operador asociado.

La propiedad Hermítica asegura que siempre se obtendrán

valores reales en el cálculo de observables.

Un operador Hermitico se define por la relación

$$\int_{\text{Todo el espacio}} \Psi_1^* \hat{a} \Psi_2 \, d\tau = \int_{\text{Todo el espacio}} \Psi_2 \hat{a}^* \Psi_1^* \, d\tau \quad 2-6)$$

en la cual Ψ_1^* y Ψ_2 son dos funciones que satisfacen las condiciones de aceptabilidad y \hat{a} es el operador de interés.

Para elegir el operador adecuado para un observable dado se siguen los siguientes pasos:

- Se escribe la expresión clásica del observable de interés en términos de coordenadas, momento y tiempo. Las coordenadas y el tiempo se dejan sin cambio alguno.
- Para coordenadas cartesianas, el momento p_q se reemplaza por el operador diferencial $-i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial q} \right]$ en donde \hbar es igual a $\frac{h}{2\pi}$ y q representa la coordenada.

La función de Hamilton para un sistema conservativo (es decir, un sistema de fuerzas y partículas cuya energía total-constituida por la suma de su energía cinética y potencial-no varía con el tiempo) tiene la propiedad de ser equivalente a la energía total del sistema.

Dado que, en Mecánica Cuántica el operador de mayor interés es el relacionado a la energía total E del sistema, éste operador resulta ser el asociado a la función de Hamilton.

Este operador se denomina el Hamiltoniano y para un sistema de una partícula es

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V} \quad 2-7)$$

en donde $\hat{\mathcal{H}}$ es el operador Hamiltoniano, \hat{T} es el operador asociado a la

a la energía cinética y \hat{V} es el operador correspondiente a la energía potencial.

3-Supongamos que \hat{a} es un operador que corresponde a un observable y que existe un grupo de sistemas idénticos en el estado Ψ_s . Supongamos además que Ψ_s es una función propia de \hat{a} . Esto es, $\hat{a}\Psi_s = a_s \Psi_s$, en donde a_s es un número. Entonces si un experimentador hace una serie de medidas de la cantidad correspondiente a \hat{a} en diferentes miembros del grupo, el resultado será siempre a_s . Sólo cuando Ψ_s y \hat{a} satisfacen esta condición, un experimento proporcionará el mismo resultado en cada medición.

Lo que el postulado dice es que para una medición de energía en una serie de sistemas idénticos y reproducibles (esto es, precisos), el estado del sistema se debe describir por una función Ψ la cual, es una función propia del operador correspondiente a la energía total (el Hamiltoniano). El problema de calcular las energías permitidas se reduce a encontrar Ψ y E_n que satisfacen la función propia

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n \quad 2-8)$$

Sustituyendo la ecuación 2-7) en la 2-8) y dado que

$$\hat{T} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad 2-9)$$

y \hat{V} es sólo función de las coordenadas q , se tiene

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V \Psi = E \Psi \quad 2-10a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + (E - V) \Psi = 0 \quad 2-10b)$$

La ecuación 2-10b) es la Ecuación de Onda de Schrödinger para una sola partícula en estado estacionario.

Muchas veces se desea conocer el comportamiento de una propiedad para un sistema que no se caracteriza por una función propia adecuada al operador correspondiente a esa propiedad. Este es el objetivo del postulado 4.

4-Dado un operador \hat{a} y un conjunto de sistemas idénticos caracterizados por una función Ψ_s que no es función propia de \hat{a} , una serie de mediciones de la propiedad correspondiente a \hat{a} en diferentes miembros del conjunto no darán el mismo resultado. Se obtendrá más bien, un promedio de una distribución de resultados.

$$\langle \hat{a} \rangle = \frac{(\Psi_s | \hat{a} | \Psi_s)}{(\Psi_s | \Psi_s)} \quad 2-11)$$

en la cual:

$\langle \hat{a} \rangle$ = valor promedio o esperado

$$(\Psi_s | \hat{a} | \Psi_s) = \int_{\text{todo el espacio}} \Psi_s^* \hat{a} \Psi_s \, d\tau = (\Psi_s | \hat{a} | \Psi_s) \quad 2-12)$$

$$(\Psi_s | \Psi_s) = \int_{\text{todo el espacio}} \Psi_s^* \Psi_s \, d\tau = (\Psi_s | \Psi_s) \quad 2-13)$$

La ecuación 2-6) con la notación anterior es

$$(\Psi_k | \hat{a} | \Psi_j) = (\Psi_j | \hat{a} | \Psi_k)^* \quad 2-6')$$

La expresión 2-11) es el teorema del valor medio e indica cual será el resultado de un experimento cuando un sistema no está

descrito por una función propia del operador involucrado.

La investigación moderna en Química Cuántica y Espectroscopía está relacionada con fenómenos dependientes del tiempo. En este caso, el problema es conocer como la función de estado $\Psi(q,t)$ se desarrolla en el tiempo. Se introduce por tanto el postulado 5

5-La evolución de un vector de estado $\Psi(q,t)$ en el tiempo se da con la relación

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad 2-14)$$

en la cual \hat{H} es el operador Hamiltoniano para el sistema.

La expresión 2-14) se denomina la Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

Si el operador Hamiltoniano \hat{H} no depende explícitamente del tiempo, entonces es posible encontrar una solución formal a la ecuación 2-14) de la forma

$$\Psi(q,t) = \Psi_0(q) e^{-iEt/\hbar} \quad 2-15)$$

Si \hat{H} no depende del tiempo, se obtiene entonces la ecuación de Schrödinger de Estado Estacionario dada en la expresión 2-10b).

Una función de onda tiene nodos, es decir, puntos en los cuales la función es igual a cero.

Es una propiedad general de las funciones de onda que a mayor número de nodos, mayor será la energía del estado correspondiente. Esto se puede explicar a partir de la ecuación 2-4), ya que a mayor número de nodos, menor será la longitud de onda y mayor el mo_

mento y la energía cinética.

El hecho de que no se puedan describir los movimientos de los electrones de una forma clásica encuentra una expresión en el Principio de Incertidumbre enunciado por Werner Heisenberg en 1927.

La expresión correspondiente a éste principio es

$$\Delta x \Delta p \approx h \quad 2-16)$$

el cual dice que la posición y el momento de una partícula no se pueden medir simultáneamente con una precisión mayor que la constante de Planck.

La relación de incertidumbre demuestra por qué es posible que tanto la materia como la luz tengan una naturaleza dual de onda y de partícula.

Si se imagina un experimento que fuerce al electrón a manifestar en forma principal su carácter ondulatorio, su carácter de partícula quedará inherentemente difuso y viceversa.

En los osciladores de gran escala, los números cuánticos son muy grandes y la naturaleza cuantizada de la energía de las oscilaciones no resulta evidente.

El hecho de que la Mecánica Cuántica se reduce a la Mecánica Clásica para números cuánticos grandes se conoce con el nombre de Principio de Correspondencia.

2.2 Modelos en el estudio de las interacciones soluto-disolvente.

En los líquidos las moléculas están próximas unas de otras, por eso, en el estudio de las interacciones de una molécula de soluto con el disolvente, se tienen que considerar todas las moléculas que la rodean.

El gran número de moléculas en los líquidos es una de las mayores dificultades en el estudio de éstas interacciones.

Esto conduce a usar modelos aproximados los cuales tienen su base en la Mecánica Cuántica.

Los modelos a considerar son los siguientes (4,5) :

- a) Modelo Discreto
- b) Modelo Continuo
- c) Modelo Discreto-Continuo

En el primer caso, las moléculas del disolvente se consideran como entidades individuales alrededor de la molécula de soluto.

En el Modelo Continuo, el disolvente se representa como un medio continuo caracterizado por propiedades macroscópicas.

El Modelo Discreto-Continuo considera un determinado número de moléculas de disolvente alrededor de la molécula de soluto y como un medio continuo el resto del disolvente.

2.2.1 Modelo Discreto

En este modelo se localiza cierto número de moléculas de disolvente alrededor de la molécula de soluto formándose así lo que se denomina con el nombre de "supermolécula".

Para calcular la Energía de Interacción Total ΔE del sistema (constituido de una molécula de soluto + N moléculas de disolvente) es necesario (4) :

- a) Escoger algún valor de N
- b) Escoger cierta posición para las moléculas

Las N moléculas de disolvente se tienen que localizar alrededor de la molécula de soluto, de tal forma que dos moléculas de disolvente no se interpenetren y no tengan átomos excesivamente cercanos que podrían causar una fuerte repulsión. Para realizar esto, se define la esfera de envoltura de cada molécula de disolvente como la esfera más pequeña que contiene todas las esferas atómicas de van der Waals.

Considerando que el centro de la esfera es el centro de la molécula de disolvente, se localiza el máximo número de éstas esferas alrededor de la esfera de soluto, siendo tangentes a la superficie de van der Waals del soluto y cuando mucho tangentes entre sí, es decir, no se intersectan unas con otras.

La molécula de soluto se mantiene fija. Cada esfera de disolvente gira libre alrededor de su centro. La posición del centro de cada una de las moléculas de disolvente se mantiene fija.

La Energía Total del sistema se minimiza con respecto a las

variables de rotación cuyos valores iniciales son elegidos aleatoriamente (6,7) .

La Energía de Interacción del soluto con las moléculas de disolvente que le rodean se calcula a partir de la siguiente expresión (5)

$$E^{S-D} = E_T^C - (E_T^S + E_T^D) \quad 2-17)$$

en la cual:

E^{S-D} = Energía de Interacción soluto-disolvente

E_T^C = Energía Total del complejo formado (supermolécula)

E_T^S = Energía Total del soluto aislado

E_T^D = Energía Total del disolvente aislado

Las ventajas de este modelo es que se describen razonablemente las interacciones de corto alcance como enlaces de Hidrógeno e interacciones electrónicas donador-receptor (efectos de transferencia de carga) (5) .

Sin embargo, la calidad y cantidad de información que se puede obtener de este tipo de cálculos depende notablemente del número de moléculas de disolvente consideradas para construir la supermolécula. Así mismo, el tiempo de cálculo puede prolongarse debido a las minimizaciones efectuadas (4,5) .

2.2.2 Modelo Continuo

A fin de simplificar la aproximación teórica y evitar las limitaciones del Modelo Discreto, el Modelo Continuo considera al disolvente como un medio continuo caracterizado por su constante dieléctrica (5) .

El soluto se representa por una cavidad vacía dentro de la cual se localiza una distribución de carga electrostática (la forma de la cavidad y su distribución de carga deben corresponder en lo más posible a las de la molécula de soluto. Por razones de simplicidad matemática, se consideran cavidades de forma general y con una serie arbitraria de cargas puntuales).

El disolvente se polariza* por la distribución de carga mencionada y por tanto genera un campo de reacción que interactúa con la distribución de carga.

El proceso de solvatación incluye los siguientes pasos (4) :

- a) Creación de una cavidad en el disolvente adecuada para acomodar la molécula de soluto.
- b) Introducción de la molécula de soluto que interactúa con el disolvente.

Considérese un sistema formado por una molécula de soluto aislada y un conjunto de moléculas de disolvente (1) .

En el estado inicial las moléculas del disolvente están en equilibrio a una temperatura T. Después a través de un proceso isotérmico, se introduce el soluto dentro del disolvente consiguién-

* Que el disolvente se polarice significa que la carga positiva se separa ligeramente de la carga negativa, pero éste en su totalidad permanece neutro.

dose así un nuevo estado de equilibrio correspondiente al estado final.

La variación de energía del sistema soluto-disolvente (S-D) entre el estado inicial y final, y que se manifiesta como calor, se denomina Energía de Solvatación.

Dado que el proceso se ha postulado isotérmico, la Energía de Solvatación es la diferencia de la Energía Libre del sistema (S-D) entre ambos estados de equilibrio.

En el estado final la Energía Libre se puede expresar como:

$$A = E^S + \Delta E^S + A^D + \Delta A^D + E^{S-D} \quad 2-18)$$

en la cual:

E^S = Energía de la molécula de soluto aislada

ΔE^S = Energía de polarización del soluto

A^D = Energía Libre del disolvente puro a la temperatura T

ΔA^D = Energía de polarización del disolvente

E^{S-D} = Energía de Interacción (S-D)

De ésta forma, la Energía de Solvatación se define como

$$E^{SOLV} = \Delta E^S + \Delta A^D + E^{S-D} \quad 2-19)$$

Cuando el soluto no es polarizable, $\Delta E^S = 0$, y la expresión anterior se reduce a

$$E^{INS} = \Delta A^D + E^{S-D} \quad 2-20)$$

y la variación de Energía E^{SOLV} se denomina Energía de Inserción E^{INS} .

En éste caso particular, y sólo si se consideran las interacciones electrostáticas (S-D), se cumple la siguiente expresión

$$\Delta A^D = - \frac{E^{S-D}}{2} \quad 2-21)$$

Esto puede hacerse por cálculos estadísticos cuando la polarización del disolvente depende de la temperatura (por ejemplo, cuando el disolvente está formado por moléculas no polarizables con momentos dipolares permanentes, ΔA^D se determina por la variación de la orientación del disolvente). Sin embargo, la relación 2-21) también es válida cuando la polarización se produce por el desplazamiento de las cargas del disolvente; así ΔA^D sería la variación de la Energía Potencial relacionada a una fuerza interna constante.

Por consiguiente, la Energía de Inserción se puede escribir en ambos casos como

$$E^{INS} = \frac{E^{S-D}}{2} \quad 2-22)$$

En el caso de un soluto polarizable, la Energía de Solvatación se obtiene sumando, a la Energía de Inserción, el término correspondiente a la polarización del soluto.

Las consideraciones teóricas anteriores se pueden verificar para el caso de una esfera cargada uniformemente inmersa en un medio dieléctrico homogéneo y con constante dieléctrica ϵ .

El trabajo necesario para cargar una esfera de centro 0, radio a y con carga Q , se puede calcular por medio de la Electroestática.

La diferencia de trabajo calculado con y sin disolvente, representa la fórmula de Born para la Energía de Solvatación, que es

en realidad, la Energía de Inserción ya que la esfera no es polarizable.

$$E^{INS} = - \frac{(1 - 1/\epsilon) \cdot Q^2}{2a} \quad 2-23)$$

La polarización del disolvente se puede reducir a la creación de una carga de polarización Q_c^{POL} , distribuida uniformemente en la superficie de la esfera. La determinación de esta carga de polarización se puede llevar a cabo por un procedimiento clásico, obteniéndose la siguiente expresión

$$Q_c^{POL} = - (1 - 1/\epsilon) \cdot Q \quad 2-24)$$

Así, la Energía de Interacción Electroestática entre la carga Q (que puede ser asociada al soluto) y el medio polarizado (disolvente) se da con la expresión

$$E_{\epsilon}^{S-D} = Q \cdot V_{\epsilon}^R(Q) = - \frac{(1 - 1/\epsilon) \cdot Q^2}{a} \quad 2-25)$$

en la cual $V_{\epsilon}^R(Q)$ se denomina Potencial de Campo de Reacción debido a la polarización del disolvente y es igual a

$$V_{\epsilon}^R(Q) = \frac{Q_c^{POL}}{a} = \frac{(1 - 1/\epsilon) \cdot Q}{a} \quad 2-26)$$

Comparando las ecuaciones 2-23) y 2-25) se observa que se verifica la relación 2-22).

Una simplificación usual en el estudio de las interacciones (S-D) es considerar que la molécula de soluto se puede representar por un grupo de las denominadas cargas netas Q_i que son la suma de las cargas nucleares y electrónicas de cada centro atómico I .

La expresión general para incluir las interacciones (S-D) en el Hamiltoniano de la molécula de soluto es la siguiente (8)

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_0 + \hat{U} \quad 2-27)$$

en la cual:

\hat{H}_0 = Hamiltoniano de la molécula de soluto

\hat{H}_0 = Hamiltoniano de la molécula de soluto aislada

\hat{U} = Operador que describe la interacción de la molécula de soluto con el disolvente.

Para el caso de la esfera de radio a y con carga Q , el operador \hat{U} se construye por analogía con el Potencial Electroestático de Kirkwood. Así, se tiene

$$U = \sum_{i=1}^N U_i \quad 2-28)$$

A medida que se incrementa i , los correspondientes valores de U_i disminuyen. Las dos principales contribuciones de la suma 2-28) son U_1 que se da por la ecuación 2-23) y U_2 cuya expresión es

$$U_1 = - \frac{1}{2} \left[\frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon - 1} \right] \frac{\mu^2}{a} \quad 2-29)$$

en la cual:

ϵ = constante dieléctrica

μ = momento dipolar de la molécula de soluto

a = radio de la esfera

Los cálculos en el Modelo Continuo dependen notablemente del radio escogido de la cavidad.

En el capítulo concerniente a Método de Cálculo se dará la expresión correspondiente del operador \hat{U} usado en éste trabajo.

2.2.3 Modelo Discreto-Continuo

Cuando la molécula de soluto es iónica existen sitios específicos de solvatación, esto es, regiones de la molécula de soluto que atraen fuertemente moléculas de disolvente.

Un Modelo Continuo no representa de forma precisa éstas interacciones específicas.

Así, surge la idea de usar un modelo combinado, es decir, un Modelo Discreto-Continuo.

Para ello se lleva a cabo lo siguiente:

- a) Búsqueda de sitios específicos de solvatación usando el Modelo Discreto y considerando un pequeño número N de moléculas de disolvente.
- b) Estudio de las supermoléculas (moléculas de soluto cada una con N moléculas de disolvente previamente determinadas) por medio del Modelo Continuo.

Así, el cálculo de la Energía Media de la primera capa de solvatación por el Modelo Discreto se completa por el cálculo de la Energía de Interacción entre el medio continuo y la primera capa.

Utilizando el Modelo Continuo se considera al disolvente rodeando una cavidad vacía del tamaño de la supermolécula (soluto + N moléculas de disolvente). Se tiene que calcular también la Energía Interna de Cavidad.

El proceso teórico termodinámico correspondiente a la solvatación en el Modelo Discreto-Continuo se puede describir como sigue:

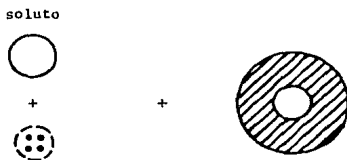
1-Soluto + Disolvente separados (en la figura se muestran las N mo_

l culas de disolvente que representan la capa de solvatación dis_ creta).



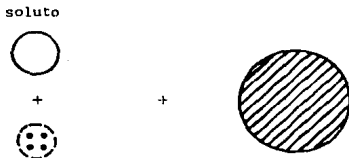
2-Soluto + N moléculas de disolvente + disolvente con una cavidad correspondiente a las N moléculas.

Existe un cambio de energía con respecto al estado ante_ rior $-\Delta E$ (interacción entre las N moléculas de disolvente que, en éste, caso juegan el papel de soluto, y el disolvente que las rodea).



3-Soluto + N moléculas de disolvente + disolvente sin la cavidad.

Cambia $-\Delta E$.



4-Disolvente sin la cavidad + soluto solvatado con las N moléculas (el soluto está rodeado por una capa de solvatación discreta constituida por las N moléculas). Cambia ΔE (interacción entre la molécula de soluto y las N moléculas de disolvente).



5-Soluto solvatado con las N moléculas + disolvente con una cavidad del tamaño y forma del soluto solvatado con las N moléculas. Cambia ΔE debido a la cavidad en el disolvente.



6-Soluto solvatado con las N moléculas rodeado por el disolvente. Cambia ΔE (interacción entre el soluto solvatado con las N moléculas y el disolvente). El complejo soluto + N moléculas de disolvente, hace las veces de una molécula grande de soluto.



El cambio de energía total asociado con la solvatación resulta ser la suma de los cinco cambios de energía mencionados, de los cuales, los correspondientes a los pasos 1-2, 2-3, 4-5 y 5-6 se evalúan de acuerdo con el Modelo Continuo, mientras que el paso 3-4 se determina con el Modelo Discreto (4) .

Con el Modelo Discreto-Continuo se consiguen mejores resultados para el cálculo de trayectorias de reacción que involucran la transferencia de protón.

Sin embargo, se ha demostrado que desde un punto de vista termodinámico, este modelo no proporciona una mejor descripción que la del Modelo Continuo de las Energías de Solvatación (5) .

III-Método de Cálculo

3.1 Base Teórica

Un sistema molecular se puede considerar como una yuxtaposición de subsistemas en interacción.

Se dice que una gran parte de las propiedades fisicoquímicas, características de los sistemas moleculares, pueden ser explicadas en función de sus interacciones y/o de las variaciones de un sistema a otro.

Dentro del valor de un observable existen diferentes tipos de términos

$$X = \sum_A X_A + \sum_{A>B} X_{AB} + \sum_{A>B>C} X_{ABC} + \dots \quad 3-1)$$

Los índices A, B, C representan los diferentes subsistemas, X_A es el valor de X asociado a A, X_{AB} el valor de X asociado a la interacción entre A y B, etc.

La descomposición 3-1) es ideal si:

- La cantidad X_A es característica de A y X, es decir, independiente del desarrollo.
- Los términos siguientes, X_{AB} por ejemplo, son característicos de A, B, X y de la posición relativa de A y B.
- La suma comprende un número finito de términos (no incluye, por ejemplo, términos que implican más de tres sistemas) o, al menos, el valor absoluto de estos términos decrece rápidamente cuando el número de subsistemas aumente.

Si se desea calcular la variación del observable X entre el

estado I y el estado II del sistema molecular, se puede reemplazar en la ecuación 3-1) la expresión

$$\Delta X = X^I - X^{II} \quad 3-2)$$

obteniéndose la formulación diferencial

$$\Delta X = \sum_X (X_A^I - X_A^{II}) + \sum_{A \neq B} (X_{AB}^I - X_{AB}^{II}) + \sum_{A \neq B \neq C} (X_{ABC}^I - X_{ABC}^{II}) + \dots \quad 3-3)$$

Así, la variación de X será directamente calculada e interpretada en función de las variaciones de las interacciones entre los subsistemas.

Para poder hacer ésta descomposición, hace falta distinguir efectivamente los subsistemas dentro del sistema total; esto quiere decir, poder analizar el observable X en términos localizados.

Después, se podrán estudiar dentro de la misma medida, los términos aislados en la descomposición 3-1) que son características de los subsistemas, esto es, transferibles.

Uno de los casos en que se impone la descomposición del sistema total en subsistemas, es el caso de las interacciones moleculares. Los subsistemas serán las moléculas en interacción.

Dentro de la situación ideal de la ecuación 3-1), y escogiendo como estado I aquél en que las moléculas están aisladas, y como estado II aquél en que las moléculas están en interacción, se tiene

$$\Delta E = \sum_{A \neq B} \Delta E_{AB} + \sum_{A \neq B \neq C} \Delta E_{ABC} + \dots \quad 3-4)$$

Esto quiere decir que dentro de la expresión de ΔE desaparecen las energías individuales de las moléculas aisladas.

La situación descrita por la ecuación 3-4) raramente se realiza ya que no se conocen las funciones exactas de los estados fundamentales de las moléculas aisladas. Esto quiere decir que sólo para muy pocos sistemas es posible encontrar soluciones exactas a la ecuación de valor propio 2-8) (9) .

Dos métodos de aproximación se usan para éste propósito; el Método de Variaciones Lineales y la Teoría de Perturbaciones.

La Teoría de Perturbaciones es útil cuando el problema a resolver es poco diferente a uno que se puede resolver de forma exacta.

En términos matemáticos esto significa que las soluciones de algún problema de orden cero se conocen

$$\hat{H}^0 \psi^0 = E^0 \psi^0 \quad 3-5)$$

y se desea resolver un nuevo problema

$$\hat{H} \psi_m = E_m \psi_m \quad 3-6)$$

en donde \hat{H} es sólo ligeramente diferente de \hat{H}^0 y donde ψ_m y E_m no diferirán mucho de ψ_m^0 y E_m^0 respectivamente. Para hacer esto, el Hamiltoniano se escribe como

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}^1 \quad 3-7)$$

en donde el término $\lambda \hat{H}^1$ representa una pequeña perturbación en \hat{H}^0 , y λ es un multiplicador arbitrario

Resulta claro que se están buscando soluciones de la ecuación 3-6) tales que

$$\psi_m^0 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi_m \quad 3-8)$$

$$E_m^0 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} E_m \quad 3-9)$$

Se considera que tanto ψ_m como E_m se pueden desarrollar en se

ries de potencias de λ

$$\Psi_m = \Psi_m^0 + \lambda \Psi_m^{(1)} + \lambda^2 \Psi_m^{(2)} + \dots$$

6

$$\Psi_m = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi_m^{(n)} \quad 3-10)$$

y

$$E_m = E_m^0 + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots$$

6

$$E_m = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_m^{(n)} \quad 3-11)$$

Las ecuaciones 3-10) y 3-11) satisfacen las condiciones de las ecuaciones 3-8) y 3-9)

El problema es evaluar las así llamadas correcciones de primer, segundo, etc. órdenes a la Energía E_m y la función de onda Ψ_m . Estas son los coeficientes de las correspondientes potencias de λ en las ecuaciones 3-10) y 3-11).

Para evaluar estos coeficientes, se sustituyen las ecuaciones 3-7), 3-10) y 3-11) en la ecuación 3-6)

$$\begin{aligned} (\hat{\mathcal{H}}^0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}^1) (\Psi_m^0 + \lambda \Psi_m^{(1)} + \lambda^2 \Psi_m^{(2)} + \dots) = \\ = (E_m^0 + \lambda E_m^{(1)} + \dots) (\Psi_m^0 + \lambda \Psi_m^{(1)} + \lambda^2 \Psi_m^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad 3-12)$$

Reagrupando términos se tiene

$$\hat{\mathcal{H}}^0 \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi_m^{(n)} + \hat{\mathcal{H}}^1 \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^{n+1} \Psi_m^{(n)} =$$

$$= E_m^0 \psi_m^0 + \lambda (E_m^{(1)} \psi_m^0 + E_m^0 \psi_m^{(1)}) + \lambda^2 (\dots) + \dots \quad 3-13)$$

Se puede considerar que ψ_m y E_m son funciones continuas de λ , entonces para que se cumpla la ecuación 3-13) para todos los valores de λ , los coeficientes de cada potencia de λ del primer y segundo miembro de la ecuación 3-13) deben ser iguales.

Por tanto se obtienen las siguientes expresiones

$$\hat{\mathcal{H}}^0 \psi_m^0 = E_m^0 \psi_m^0 \quad 3-14)$$

$$\hat{\mathcal{H}}^0 \psi_m^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}^1 \psi_m^0 = E_m^{(1)} \psi_m^0 + E_m^0 \psi_m^{(1)} \quad 3-15)$$

Y así sucesivamente.

Las ecuaciones 3-14) y 3-15) son las ecuaciones de cero y primer orden de perturbación.

Ya que se postula que se disponen de las soluciones de orden cero, éstas se pueden usar para encontrar la corrección de primer orden a la Energía $E_m^{(1)}$ y a la función de onda $\psi_m^{(1)}$.

Reescribiendo la ecuación 3-15) se tiene

$$(\hat{\mathcal{H}}^0 - E_m^0) \psi_m^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}^1 \psi_m^0 = E_m^{(1)} \psi_m^0 \quad 3-16)$$

Multiplicando la ecuación 3-16) por la izquierda por ψ_m^{0*} e integrando se obtiene

$$\langle \psi_m^0 | (\hat{\mathcal{H}}^0 - E_m^0) | \psi_m^{(1)} \rangle + \langle \psi_m^0 | \hat{\mathcal{H}}^1 | \psi_m^0 \rangle = E_m^{(1)} \quad 3-17)$$

El primer término del primer miembro de la ecuación 3-17) es cero debido a la propiedad hermitica de $\hat{\mathcal{H}}^0$, y por tanto, la corrección de primer orden a la Energía es

$$E_m^{(1)} = \langle \psi_m^0 | \hat{\mathcal{H}}^1 | \psi_m^0 \rangle = H^{(1)} \quad 3-18)$$

Para obtener $\psi_m^{(1)}$ se hace uso del hecho de que la función $\psi_m^{(1)}$ se puede escribir como una combinación lineal de las funciones de orden cero ψ_i^0 .

$$\psi_m^{(1)} = \sum_i a_{im} \psi_i^0 \quad 3-19)$$

en donde a_{im} son coeficientes que se necesitan determinar a fin de especificar $\psi_m^{(1)}$.

Sustituyendo la ecuación 3-19) en la ecuación 3-15), multiplicando por la izquierda por ψ_k^0 e integrando se obtiene

$$\langle \psi_k^0 | \hat{\mathcal{H}}^0 - E_m^0 | \sum_i a_{im} \psi_i^0 \rangle + \langle \psi_k^0 | \hat{\mathcal{H}}^1 | \psi_m^0 \rangle = E_m^{(1)} \langle \psi_k^0 | \psi_m^0 \rangle, \quad 3-20)$$

Para $k = m$ se obtiene la ecuación 3-18). Para todas las otras k , el segundo miembro de la ecuación 3-20) desaparece ya que se puede aceptar que ψ_k^0 constituye un conjunto ortonormal.

La única parte que no desaparece del primer término del primer miembro de la ecuación 3-20) es el término $a_{km} \psi_k^0$, por tanto se tiene

$$\langle \psi_k^0 | a_{km}(E_k^0 - E_m^0) | \psi_k^0 \rangle = - \langle \psi_k^0 | \hat{\mathcal{H}}^1 | \psi_m^0 \rangle,$$

6

$$a_{km} = - \frac{\langle \psi_k^0 | \hat{\mathcal{H}}^1 | \psi_m^0 \rangle}{E_k^0 - E_m^0}$$

$$a_{km} = \frac{H^1_{km}}{E_m^0 - E_k^0} \quad 3-21)$$

La ecuación 3-21) determina todas las a_{km} excepto a_{mm} . Utilizando la condición de normalización y manteniendo sólo términos de primer orden en λ se puede demostrar que $a_{mm} = 0$.

Las correcciones de primer orden para E_m y ψ_m son

$$E_m = E_m^0 + \lambda H'_{mm} \quad (3-22)$$

$$\psi_m = \psi_m^0 + \lambda \sum_{k \neq m} \frac{H'_{km}}{E_m^0 - E_k^0} \psi_k \quad (3-23)$$

en donde la prima en el signo \sum en la ecuación 3-23) significa que se omite el término $k = m$.

Cuando λ es pequeño es usual considerar $\lambda = 1$ en las ecuaciones 3-22) y 3-23). λ se considera pequeño si las integrales H'_{km} son considerablemente menores que las diferencias de Energía $E_m^0 - E_k^0$. Esto significa que los coeficientes a_{km} deben estar en el orden de 0.1 ó menos.

3.2 Método de Cálculo SOLVDPCILO

La tradición de la escritura química, simbolizada por la fórmula química de Lewis, de numerosos sistemas empíricos conduce a concebir a la molécula como un conjunto de pares electrónicos asociados por ligaduras.

El método PCILO (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals) utiliza ésta idea para construir una función de onda apropiada usando el conocimiento de la estructura molecular contenido en la fórmula química (9) .

Sin embargo, para obtener una descomposición de la Energía análoga a la de la ecuación 3-1) se debe dividir el Hamiltoniano Nuclear en Hamiltonianos Nucleares de Enlaces, modificar la estructura de la serie de perturbación y verificar la transferencia de los orbitales moleculares de enlace.

Una de las características de éste método, es la estructura aditiva de la Energía Total obtenida por un desarrollo de perturbación.

A partir de ésta estructura aditiva se obtiene una descomposición de la Energía Total del sistema en contribuciones de uno, dos y tres cuerpos. La noción de cuerpos puede ser comprendida en varios sentidos diferentes, por ejemplo, átomos, enlaces, grupos de átomos, etc..

La descomposición que se impone es una descomposición en contribuciones de enlaces.

El método PCILO está dividido en dos partes:

- a) Construcción de una función de onda de orden cero.
- b) Perturbación de ésta función de onda.

La función de onda de orden cero se puede construir a partir de orbitales moleculares sobre las ligaduras, tal que:

- a) Esta función de onda sea un buen punto de partida para llegar a la solución exacta
- b) La Energía y los otros observables sean susceptibles de descomposición simple en función de los enlaces

La utilización de orbitales moleculares localizados permite introducir desde el principio del cálculo la información sobre la estructura molecular que está contenida en la fórmula química.

A cada enlace real está asociado un orbital de enlace y un orbital de antienlace localizados sobre éste enlace. Para los electrones de capas internas, se utiliza un orbital atómico de tipo $1s$ sobre el centro considerado. Se ponen los pares electrónicos libres en orbitales atómicos convenientemente hibridados.

El orbital de enlace se construye por una combinación lineal de orbitales atómicos híbridos sobre los átomos A y B

$$i = c_i h_i^A + d_i h_i^B \quad 3-24)$$

en donde c_i y d_i son coeficientes a determinar.

Se hace que los orbitales híbridos h_i^A y h_i^B sean dirigidos siguiendo la dirección del enlace i . Se determinan entonces, las combinaciones lineales de orbitales atómicos híbridos tales que la interpenetración de dos combinaciones lineales que se dirigen una hacia otra sea máxima, y cero, si las combinaciones están en diferentes direcciones.

En el caso en el cual hay pares electrónicos libres sobre un

átomo A, se introduce uno ó varios átomos ficticios y se construye uno ó varios orbitales híbridos en la dirección AX (los coeficientes relativos a los orbitales s y p en estos orbitales híbridos se fijan con antelación).

Por construcción, los orbitales híbridos sobre el mismo átomo son ortogonales. La interpenetración entre híbridos sobre el mismo enlace es grande, y sobre enlaces diferentes es pequeño pero no cero.

La función de onda de orden cero es el determinante ϕ_0 construido sobre los n orbitales ocupados doblemente

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2n!}} | \bar{1} \bar{1} \dots \bar{n} \bar{n} | \quad 3-25)$$

en donde 2n es el número de electrones.

A partir de ϕ_0 se construye una base ortogonal de determinantes excitados ϕ_r . La elección de ϕ_0 es arbitraria.

Sea una modificación geométrica de una molécula. Esta puede ser una rotación en torno a un enlace (caso típico de estudios conformacionales), un cambio de ángulo de valencia, la variación de la longitud de enlace.

El conjunto de enlaces se encuentra dividido en tres grupos siguiendo la posición con respecto al lugar de la variación. Los dos primeros grupos están constituidos por los enlaces que se tienen a un lado y otro con respecto al lugar de la variación. El tercer grupo está constituido por los enlaces implicados directamente en la variación. En general el grupo tres contendrá un sólo enlace.

Los orbitales híbridos h_i^A y h_i^B no se modifican si la lon_

gitud de enlace no cambia, esto es, que los orbitales híbridos empleados para construir los enlaces de los grupos uno y dos no son modificados si no es por una rotación o traslación.

Para obtener una transferencia perfecta de los orbitales de enlace de los grupos uno y dos hay que imponer simplemente que los coeficientes c_i y d_i de la ecuación 3-24) sean constantes. Esta es la primera hipótesis suplementaria del PCILO diferencial ó DPCILO. Los coeficientes c_i y d_i quedan determinados en la primera conformación y ya no se modifican por la siguiente.

Para obtener una descomposición de la Energía de orden cero en términos de interacción de uno, dos, tres etc. enlaces, el método DPCILO hace una partición que consiste en dividir la carga nuclear total en cargas elementales asociadas a los enlaces.

Sea A un átomo de carga nuclear Z_A (Z_A es la carga en el caso del método ab-initio ó la carga que queda al suprimir del átomo los electrones de valencia). A está implicada en n_V^A enlaces químicos y hay n_D^A pares electrónicos libres sobre A. La carga nuclear Z_A se divide en cargas elementales

$$q_i^A = \frac{Z_A}{(n_V^A + 2n_D^A)} \quad 3-26)$$

Estas cargas elementales son repartidas en cargas de enlace a razón de una carga q_i^A por un enlace químico y $2q_i^A$ por un par electrónico libre. Enseguida se puede definir un campo nuclear h_i de enlace por la relación

$$h_i = \frac{q_i^A}{r_A} + \frac{q_i^B}{r_B} \quad 3-27)$$

si i es un enlace químico entre A y B

$$h_i = \frac{2q_i^A}{r_A} \quad 3-28)$$

si i es un par electrónico libre sobre A

Se verifica que

$$\sum_i h_i = \frac{\sum Z_A}{r_A} \quad 3-29)$$

Utilizando la misma descomposición, se puede dividir la Energía de repulsión nuclear en

$$E_N = \sum_{A \neq B} \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \sum_i N_{ii} + \sum_{i > j} \sum N_{ij} \quad 3-30)$$

en donde:

$$N_{ii} = \frac{q_i^A q_i^B}{R_{AB}} \quad 3-31)$$

si i es un enlace real

$$N_{ii} = 0 \quad 3-32)$$

si i es un par electrónico libre

$$N_{ij} = \frac{q_i^A q_j^C}{R_{AC}} + \frac{q_i^A q_j^D}{R_{AD}} + \frac{q_i^B q_j^C}{R_{BC}} + \frac{q_i^B q_j^D}{R_{BD}} \quad 3-33)$$

si i es un enlace real

$$N_{ij} = \frac{2q_i^A q_i^C}{R_{AC}} + \frac{2q_i^B q_j^C}{R_{BC}} \quad 3-34)$$

si i es un enlace real y j un par electrónico libre

$$N_{ij} = \frac{4q_i^A q_j^C}{R_{AC}} \quad 3-35)$$

si i y j son pares electrónicos libres

Sea R una conformación cualquiera y \hat{H}^R el Hamiltoniano Total en ésta conformación. La nueva partición de \hat{H}^R se escribe

$$\hat{H}^R = \hat{H}^0 + \hat{V}^R \quad 3-36)$$

en la cual:

\hat{H}^0 = Hamiltoniano no perturbado

\hat{V}^R = Hamiltoniano de perturbación

\hat{H}^0 no es más que la parte diagonal de \hat{H}^R en la base de determinantes Φ_i , esto es, por la relación

$$H_{ij}^0 = \langle \Phi_i | \hat{H}^0 | \Phi_j \rangle = \delta_{ij} \langle \Phi_i | \hat{H}^R | \Phi_j \rangle \quad 3-37)$$

que define también a \hat{V}^R

$$V_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{V}^R | \Phi_j \rangle = (1 - \delta_{ij}) \langle \Phi_i | \hat{H}^R | \Phi_j \rangle \quad 3-38)$$

en la cual:

$\delta_{ij} = 1$ para $i = j$

$\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$

Φ_i es función propia de \hat{H}^0 y el valor asociado será H_{ii}^0

$\hat{\mathcal{P}}^0$ se define entonces para la primera conformación de la molécula de la misma manera que en el método PCILO, y no se modifica para la siguiente.

Así, las expresiones de las energías y de las funciones perturbadas son

$$E_0 = \langle \bar{\psi}_0 | \hat{\mathcal{P}}^0 | \bar{\psi}_0 \rangle \quad 3-39$$

$$\psi_0 = \bar{\psi}_0 \quad 3-40$$

$$E_1 = \langle \bar{\psi}_0 | \hat{\mathcal{V}}^R | \bar{\psi}_0 \rangle \quad 3-41$$

$$\psi_1 = \sum_{I \neq 0} \left[\frac{V_{0I}^R}{H_{00}^R - H_{II}^R} \right] \bar{\psi}_I \quad 3-42$$

$$E_0 + E_1 = \langle \bar{\psi}_0 | \hat{\mathcal{P}}^R | \bar{\psi}_0 \rangle \quad 3-43$$

$$E_2 = \sum_{I \neq 0} \left[\frac{(V_{0I}^R)^2}{H_{00}^R - H_{II}^R} \right] \quad 3-44$$

$$\psi_2 = \sum_{I \neq 0} \sum_{J \neq 0} \frac{V_{0J}^R V_{JI}^R}{(H_{00}^R - H_{II}^R)(H_{00}^R - H_{JJ}^R)} \bar{\psi}_I - E_1 \psi_1 \quad 3-45$$

$$3-46$$

$$E_2 = \sum_{I \neq 0} \sum_{J \neq 0} \frac{V_{0J}^R V_{JI}^R V_{I0}^R}{(H_{00}^R - H_{II}^R)(H_{00}^R - H_{JJ}^R)} - \sum_{I \neq 0} \frac{(V_{0I}^R)^2 V_{00}^R}{(H_{00}^R - H_{II}^R)^2}$$

Las nuevas contribuciones a la Energía se escriben

$$E_2^{\text{SUPP}} = \frac{(V_{0I}^R)^2 (V_{II}^R - V_{00}^R)}{(H_{00}^R - H_{II}^R)^2} \quad 3-47$$

Este término suplementario puede ser reagrupado con el término de segundo orden

$$E_1 = E_1^{\text{EPP}} + \sum_{170} \frac{(V_{01}^R)^2}{H_{00}^R - H_{11}^R} \left[1 + \frac{V_{11}^R - V_{00}^R}{H_{00}^R - H_{11}^R} \right] \quad 3-48)$$

Si llamamos $E_2^{\text{E.N}}$ a la energía de orden dos obtenida con una partición Epstein-Nesbet

$$\begin{aligned} E_2^{\text{E.N}} &= \sum_{170} \frac{(V_{01}^R)^2}{H_{00}^R - H_{11}^R} = \sum_{170} \frac{(V_{01}^R)^2}{(H_{00}^R - H_{11}^R) + (V_{00}^R - V_{11}^R)} \quad 3-49) \\ &= \sum_{170} \frac{(V_{01}^R)^2}{H_{00}^R - H_{11}^R} \left[1 - \frac{V_{00}^R - V_{11}^R}{H_{00}^R - H_{11}^R} + \left[\frac{V_{00}^R - V_{11}^R}{H_{00}^R - H_{11}^R} \right]^2 + \dots \right] \end{aligned}$$

Con el método de cálculo DPCILO e introduciendo el efecto del disolvente en la molécula de soluto se obtiene el método denominado SOLVDPCILO (10) .

El disolvente se describe por cargas puntuales inducidas de nominadas solvatoes. La posición y la carga del solvatoón no pueden definirse físicamente en este modelo, ya que se supone que a cada átomo está asociado un solvatoón en el mismo punto, con la carga Q_s igual a la opuesta de la carga neta del átomo. Se considera además que no existe interacción entre los solvatoes.

La interacción soluto-disolvente depende de la naturaleza polar del disolvente. Esta dependencia es función de la constante dieléctrica del disolvente.

La interacción de los solvatoes con la molécula de soluto se puede incluir en el Hamiltoniano de la molécula de soluto de a

cuando con la ecuación 2-27)

De esta forma, el operador \hat{U} que describe dicha interacción es

$$\hat{U} = C_{\epsilon} \left[\sum_{a=1}^{R^e} \sum_{i=1}^N \frac{Q_a}{r_{ai}} - \sum_{a=1}^{R^e} \sum_{v=1}^{R^v} \frac{Q_a Z_v}{R_{av}} \right] \quad 3-50)$$

en donde:

N = número de electrones

n_v = número de núcleos

n_s = número de solvatores

Q_a = carga de solvatores

r_{ai} = integral de Coulomb

R_{av} = distancia solvatores-núcleo

$$C_{\epsilon} = - \frac{\epsilon - 1}{\epsilon}$$

La función $-\frac{\epsilon - 1}{\epsilon}$ determina el grado de interacción soluto-disolvente. El primer término de la ecuación 3-50) representa la repulsión entre electrones y solvatores, mientras que el segundo representa la atracción entre núcleos y solvatores.

En el método DPCILO se descompone el campo nuclear total en una suma de campos nucleares por enlace (ecuaciones 3-29), 3-27) y 3-28)).

De la misma manera, se descompone el campo total de los solvatores en una suma de campos por enlace

$$\sum_{j=1}^{n_R} h_j^{\epsilon} \quad 3-51)$$

$$h_j^c = \frac{S_{j1}}{R_{j1}} + \frac{S_{j2}}{R_{j2}} \quad 3-52)$$

en el caso de un enlace real
entre los átomos j_1 y j_2

$$h_j^c = \frac{2S_{j1}}{R_{j1}} \quad 3-53)$$

en el caso de un par electrónico
libre sobre el átomo j_1

en donde S_{j1} es la parte del solvatón en el átomo j_1 asociado al enlace j .

También la interacción total de los solvatores y núcleos se descompone en una suma

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n N_{ij}^c \quad 3-54)$$

$$3-55)$$

$$N_{ij}^c = \frac{S_{j1} q_{j1}}{R_{i1j1}} + \frac{S_{j2} q_{j2}}{R_{i2j1}} + \frac{S_{i1} q_{j2}}{R_{i1j2}} + \frac{S_{i2} q_{j2}}{R_{i2j2}}$$

en la cual:

q_{j1} = fracción de la carga nuclear en el átomo j_1 tal que

$$\sum_T q_{j1} = Z_{j1} \quad 3-56)$$

Las modificaciones intervienen en el cálculo de los elemen_

tos

$$F_{ii} = \langle i | \hat{F} | i \rangle \quad 3-57)$$

$$F_{(i \dots i)} = \langle i^* | \hat{F} | i^* \rangle \quad 3-58)$$

$$F_{ii^*} = \langle i | \hat{F} | i^* \rangle \quad 3-59)$$

i e i^* son los orbitales de enlace y antienlace respectivamente.

\hat{F} es el operador de Fock que ahora tiene la forma

$$\hat{F} = \hat{F}^0 + \hat{F}^C \quad 3-60)$$

en el cual \hat{F}^C es la modificación del operador de Fock debida al disolvente y es igual a

$$\hat{F}^C = \sum_{j=1}^n h_j^C \quad 3-61)$$

Por ejemplo

$$\langle i | \hat{F}^C | i \rangle = c_i^2 \langle \chi_{i1} | \hat{F}^C | \chi_{i1} \rangle + d_i^2 \langle \chi_{i2} | \hat{F}^C | \chi_{i2} \rangle \quad 3-62)$$

$$\langle \chi_{i1} | \hat{F}^C | \chi_{i1} \rangle = \sum_{j=1}^n \langle \chi_{i1} | h_j^C | \chi_{i1} \rangle \quad 3-63)$$

$$\langle \chi_{i1} | h_j^C | \chi_{i1} \rangle = \langle \chi_{i1} | \frac{S_{i1}}{E_{j1}} | \chi_{i1} \rangle + \langle \chi_{i1} | \frac{S_{j2}}{E_{j2}} | \chi_{i1} \rangle \quad 3-64)$$

en el caso de un enlace real j

$$\langle \chi_{i1} | h_j^C | \chi_{i1} \rangle = 2 \langle \chi_{i1} | \frac{S_{j1}}{E_{j1}} | \chi_{i1} \rangle \quad 3-65)$$

para el caso de un par libre j

Con la hipótesis CNDO

$$\langle \chi_{i1} | h_j^C | \chi_{i1} \rangle = S_{j1} \gamma_{i1,j1} + S_{j2} \gamma_{i1,j2} \quad 3-66)$$

6

$$\langle x_{i1} | h_j^c | x_{i1} \rangle = 2 S_{ji} \gamma_{i1,j1} \quad 3-67)$$

El otro tipo de modificación involucra los términos

$$E_{ij} = 2 \langle i | h_j | i \rangle + 2 \langle j | h_i | j \rangle + 4 j_{ij} + N_{ij} \quad 3-68)$$

a los que se debe añadir

$$2 \langle i | h_j^c | i \rangle + 2 \langle j | h_i^c | j \rangle + N_{ij}^c \quad 3-69)$$

IV-Resultados y Discusión

4.1 Conformaciones y Confórmeros

Alrededor de la mayoría de enlaces sencillos (enlaces σ) existe una rotación relativamente rápida.

Sin embargo, los datos experimentales demuestran que existe una pequeña barrera energética que se opone a ésta rotación.

Se considera que ésta barrera se debe a que existen pequeñas interacciones repulsivas entre los enlaces carbono-hidrógeno de los átomos de carbono adyacentes. Este tipo de interacciones, que dan lugar a rotación restringida, se conocen como tensión torsional.

A temperatura ambiente la energía térmica es suficiente para superar la tensión torsional, de forma que, la interconversión entre ordenamientos atómicos diferentes (denominadas conformaciones) es rápida.

Las diferentes conformaciones que corresponden a mínimos de energía, y por ello representan las conformaciones más estables, se denominan confórmeros.

Así, todo par de átomos de carbono unidos entre sí tienden a escalonar sus enlaces ya que toda desviación de éste arreglo produce tensión torsional.

En las estructuras en forma de anillo, el movimiento es más restringido que en moléculas acíclicas, existiendo además una tensión adicional relacionada con las deformaciones de los ángulos de la molécula cíclica.

Un átomo de carbono con hibridación sp^3 tiende a poseer un

gulos de enlace tetraédricos, de tal forma que toda desviación de los ángulos de enlace de 109.5° genera tensión angular.

4.2 Conformaciones de las ciclohexanonas sustituidas en C-4

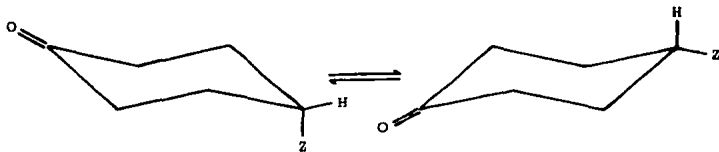
En el caso de las ciclohexanonas sustituidas en el carbono 4 (CH C-4), la estructura más favorable es la conocida como conformación silla ya que en ésta no aparece tensión angular y la tensión de torsión es mínima.

Otra posible conformación para las (CH C-4) sería la conocida como bote. Aunque en ésta no aparece tensión angular, la tensión por torsión es significativa y la interacción entre los dos átomos situados a extremos opuestos del anillo es desfavorable.

Ya que ésta estructura no es un conformero sino una conformación de transición entre los conformeros silla, en el presente trabajo sólo se consideran las estructuras en forma de silla.

A temperatura ambiente las (CH C-4) se encuentran en rápida interconversión entre dos conformaciones silla. En la transformación de una de éstas conformaciones a la otra (lo que se denomina inversión del anillo) todos los átomos ecuatoriales se transforman en axiales y todos los axiales en ecuatoriales.

De ésta forma, los sustituyentes en C-4 se interconvierten rápidamente entre la conformación axial y la ecuatorial.



Z = sustituyente en C-4 en
conformación axial

Z = sustituyente en C-4 en
conformación ecuatorial

Se desea entonces estimar qué conformación es energéticamente más favorable para cada sustituyente en presencia del disolvente.

Para ello se requiere determinar las energías de las (CH C-4) en solución y con éstas obtener las poblaciones conformacionales correspondientes.



4.3 Energías obtenidas con SOLVDPCILO

Las energías de las moléculas en el disolvente (en éste caso el cloroformo con una constante dieléctrica $\epsilon = 4.806$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$), se determinaron con el método de cálculo SOLVDPCILO el cual realiza el cálculo de la Energía Total del sistema hasta tercer orden de perturbación.

Las energías se evaluaron para cada una de las sustancias de la tabla 1 en la conformación axial y ecuatorial del sustituyente.

Tabla 1.

Ciclohexanonas sustituidas en C-4

Nombre	Grupo Funcional
Terbutil	$(\text{CH}_3)_3 - \text{C} -$
p-Nitrofenil	$\text{NO}_2 -$ 
Fenil	
Metil	$\text{CH}_3 -$
Cloro	$\text{Cl} -$
Metoxi	$\text{CH}_3 - \text{O} -$
Fldor	$\text{F} -$

Los datos que se requirieron para cada molécula y que se obtuvieron por Mecánica Molecular (MMP2) fueron los siguientes:

- a) Distancias entre átomos
- b) Angulos de valencia
- c) Angulos diedros

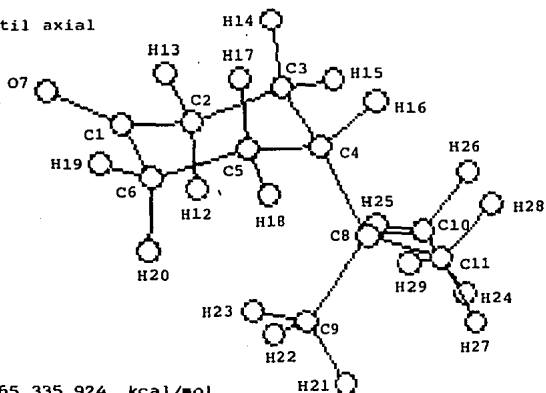
Las cargas de los solvatores se consideraron de signo opuesto a las de los átomos que constituyen cada molécula. Las cargas de los átomos se determinaron con el método MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap).

Como se mencionó en el capítulo anterior, los pares electrónicos se consideraron como átomos ficticios

Las moléculas, así como las energías y las cargas de los solvatores asociadas a cada una de ellas, se muestran a continuación. A fin de identificar los átomos en las moléculas, estos se numeran.

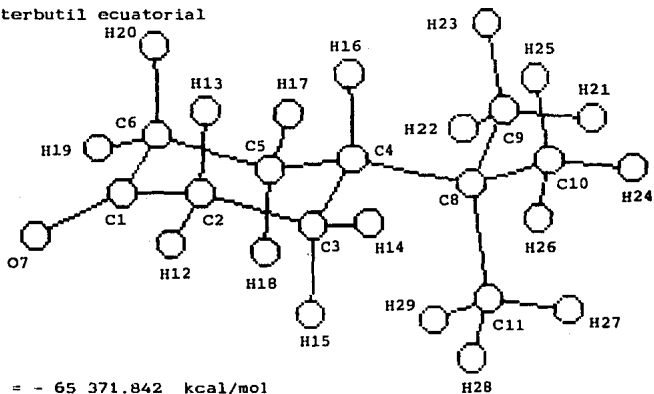
Figura 1. Conformaciones y energías asociadas de la 4-terbutil ciclohexanona

4-terbutil axial



$E_a = -65\,335.924$ kcal/mol

4-terbutil ecuatorial



$E_e = -65\,371.842$ kcal/mol

Cargas de los solvatores (Qs) de la 4-terbutil ciclohexanona

4-terbutil axial

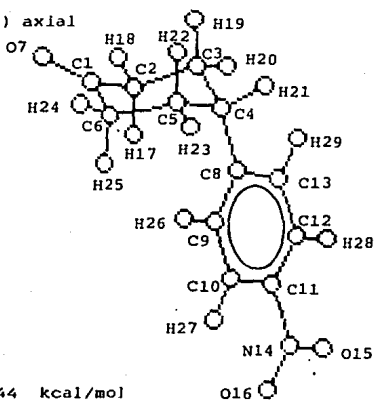
Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.219)	C11	(-0.045)	H21	(0.004)
C2	(0.053)	H12	(-0.030)	H22	(0.004)
C3	(0.000)	H13	(-0.034)	H23	(0.007)
C4	(0.022)	H14	(-0.007)	H24	(0.004)
C5	(-0.004)	H15	(-0.017)	H25	(0.006)
C6	(0.053)	H16	(-0.010)	H26	(0.003)
O7	(0.277)	H17	(-0.007)	H27	(0.004)
C8	(0.099)	H18	(-0.016)	H28	(0.004)
C9	(-0.047)	H19	(-0.033)	H29	(0.005)
C10	(-0.047)	H20	(-0.029)		

4-terbutil ecuatorial

Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.217)	C11	(-0.045)	H21	(0.004)
C2	(0.055)	H12	(-0.037)	H22	(0.005)
C3	(0.002)	H13	(-0.026)	H23	(0.005)
C4	(0.022)	H14	(-0.016)	H24	(0.004)
C5	(0.001)	H15	(-0.012)	H25	(0.005)
C6	(0.059)	H16	(-0.012)	H26	(0.005)
O7	(0.278)	H17	(-0.015)	H27	(0.002)
C8	(0.100)	H18	(-0.020)	H28	(-0.005)
C9	(-0.046)	H19	(-0.037)	H29	(0.014)
C10	(-0.046)	H20	(-0.027)		

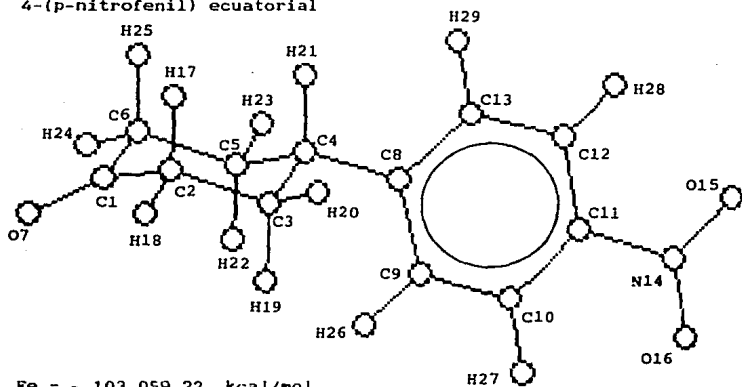
Figura 2. Conformaciones y energías asociadas de la 4-(p-nitrofenil) ciclohexanona

4-(p-nitrofenil) axial



$E_a = -103\,029.44$ kcal/mol

4-(p-nitrofenil) ecuatorial



$E_e = -103\,059.22$ kcal/mol

Cargas de los solvatores (Qs) de la 4-(p-nitrofenil) ciclohexanona

4-(p-nitrofenil) axial

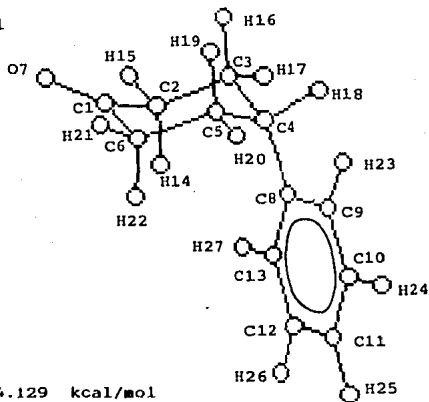
Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.216)	C11	(0.090)	H21	(-0.029)
C2	(0.055)	C12	(-0.016)	H22	(-0.014)
C3	(0.001)	C13	(0.070)	H23	(-0.019)
C4	(0.007)	N14	(-0.484)	H24	(-0.039)
C5	(-0.001)	O15	(0.341)	H25	(-0.027)
C6	(0.054)	O16	(0.341)	H26	(-0.072)
O7	(0.268)	H17	(-0.030)	H27	(-0.106)
C8	(0.023)	H18	(-0.040)	H28	(-0.107)
C9	(0.069)	H19	(-0.016)	H29	(-0.072)
C10	(-0.015)	H20	(-0.018)		

4-(p-nitrofenil) ecuatorial

Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.215)	C11	(0.090)	H21	(-0.023)
C2	(0.054)	C12	(-0.015)	H22	(-0.015)
C3	(-0.001)	C13	(0.064)	H23	(-0.020)
C4	(0.011)	N14	(-0.484)	H24	(-0.040)
C5	(0.000)	O15	(0.341)	H25	(-0.029)
C6	(0.054)	O16	(0.341)	H26	(-0.074)
O7	(0.269)	H17	(-0.029)	H27	(-0.106)
C8	(0.029)	H18	(-0.040)	H28	(-0.106)
C9	(0.066)	H19	(-0.015)	H29	(-0.073)
C10	(-0.016)	H20	(-0.020)		

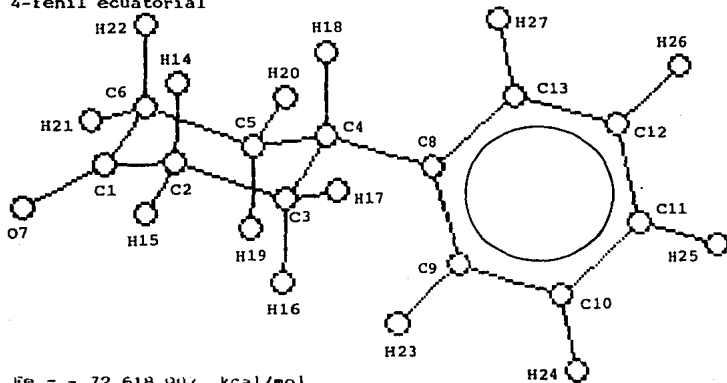
Figura 3. Conformaciones y energías asociadas de la 4-fenil ciclohexanona

4-fenil axial



$E_a = -72\,594.129$ kcal/mol

4-fenil ecuatorial



$E_e = -72\,618.907$ kcal/mol

Cargas de los solvatores (Qs) de la 4-fenil ciclohexanona

4-fenil axial

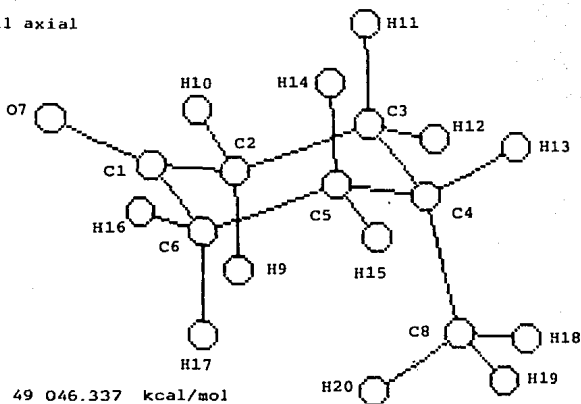
Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.219)	C10	(0.061)	H19	(-0.008)
C2	(0.053)	C11	(0.052)	H20	(-0.017)
C3	(0.000)	C12	(0.062)	H21	(-0.034)
C4	(-0.004)	C13	(0.046)	H22	(-0.030)
C5	(-0.002)	H14	(-0.032)	H23	(-0.057)
C6	(0.053)	H15	(-0.034)	H24	(-0.062)
O7	(0.277)	H16	(-0.009)	H25	(-0.063)
C8	(0.077)	H17	(-0.016)	H26	(-0.062)
C9	(0.046)	H18	(-0.023)	H27	(-0.057)

4-fenil ecuatorial

Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.217)	C10	(0.062)	H19	(-0.014)
C2	(0.054)	C11	(0.052)	H20	(-0.018)
C3	(-0.001)	C12	(0.063)	H21	(-0.035)
C4	(-0.001)	C13	(0.041)	H22	(-0.027)
C5	(-0.001)	H14	(-0.027)	H23	(-0.058)
C6	(0.054)	H15	(-0.035)	H24	(-0.062)
O7	(0.276)	H16	(-0.014)	H25	(-0.062)
C8	(0.082)	H17	(-0.018)	H26	(-0.062)
C9	(0.043)	H18	(-0.017)	H27	(-0.057)

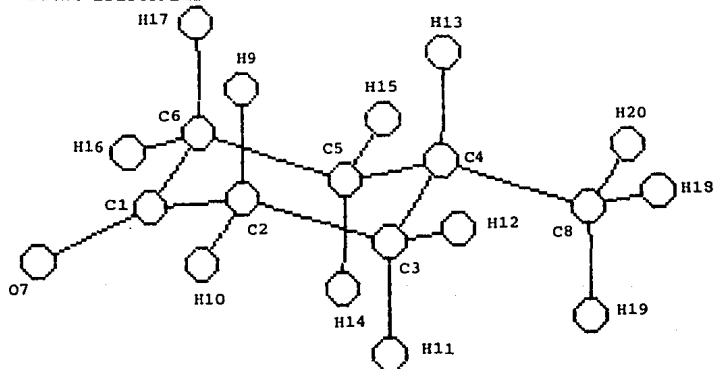
Figura 4. Conformaciones y energías asociadas de la 4-metil ciclohexanona

4-metil axial



$E_a = -49.046.337$ kcal/mol

4-metil ecuatorial



$E_e = -49.052.623$ kcal/mol

Cargas de los solvatores (Qs) de la 4-metil ciclohexanona

4-metil axial

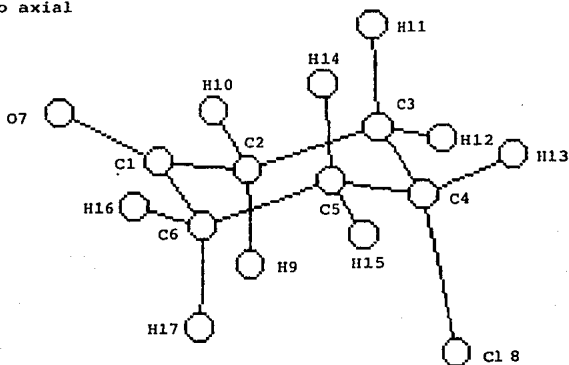
Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.219)	C8	(-0.039)	H15	(-0.015)
C2	(0.053)	H9	(-0.028)	H16	(-0.034)
C3	(-0.003)	H10	(-0.034)	H17	(-0.028)
C4	(0.069)	H11	(-0.012)	H18	(0.002)
C5	(-0.002)	H12	(-0.015)	H19	(0.001)
C6	(0.052)	H13	(-0.023)	H20	(0.008)
O7	(0.277)	H14	(-0.011)		

4-metil ecuatorial

Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.218)	C8	(-0.040)	H15	(-0.015)
C2	(0.053)	H9	(-0.028)	H16	(-0.035)
C3	(-0.001)	H10	(-0.035)	H17	(-0.027)
C4	(0.070)	H11	(-0.013)	H18	(0.003)
C5	(-0.001)	H12	(-0.015)	H19	(0.003)
C6	(0.053)	H13	(-0.021)	H20	(0.003)
O7	(0.277)	H14	(-0.013)		

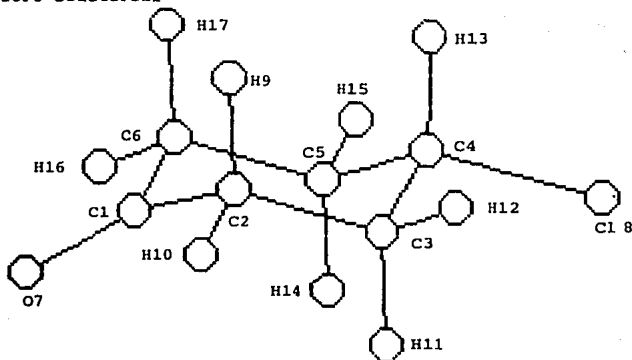
Figura 5. Conformaciones y energías asociadas de la 4-cloro ciclohexanona

4-cloro axial



$E_a = -53\,373.081$ kcal/mol

4-cloro ecuatorial



$E_e = -53\,362.483$ kcal/mol

Cargas de los solvatores (Qs) de la 4-cloro ciclohexanona

4-cloro axial

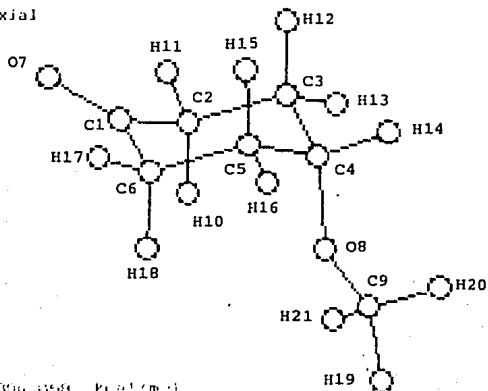
Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.215)	C1 8	(0.195)	H15	(-0.033)
C2	(0.054)	H9	(-0.042)	H16	(-0.039)
C3	(0.012)	H10	(-0.039)	H17	(-0.042)
C4	(-0.071)	H11	(-0.020)		
C5	(0.012)	H12	(-0.033)		
C6	(0.054)	H13	(-0.046)		
O7	(0.271)	H14	(-0.020)		

4-cloro ecuatorial

Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.213)	C1 8	(0.189)	H15	(-0.033)
C2	(0.055)	H9	(-0.030)	H16	(-0.043)
C3	(0.015)	H10	(-0.043)	H17	(-0.030)
C4	(-0.071)	H11	(-0.030)		
C5	(0.015)	H12	(-0.033)		
C6	(0.056)	H13	(-0.042)		
O7	(0.266)	H14	(-0.030)		

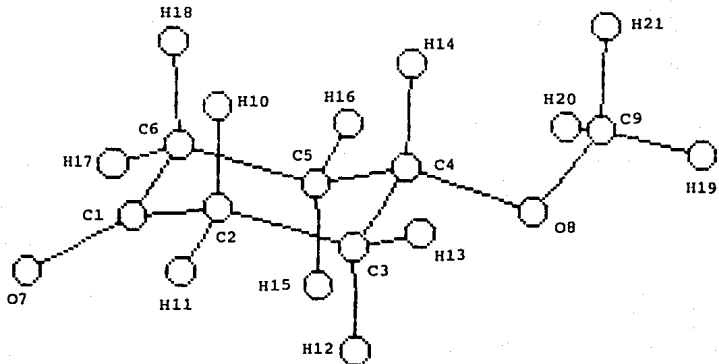
Figura 6. Conformaciones y energías asociadas de la 4-metoxi ciclohexanona

4-metoxi axial



$E_0 = -60.8961358$ kcal/mol

4-metoxi ecuatorial



$E_0 = -60.8961358$ kcal/mol

Cargas de los solvatores (Qs) de la 4-metoxi ciclohexanona

4-metoxi axial

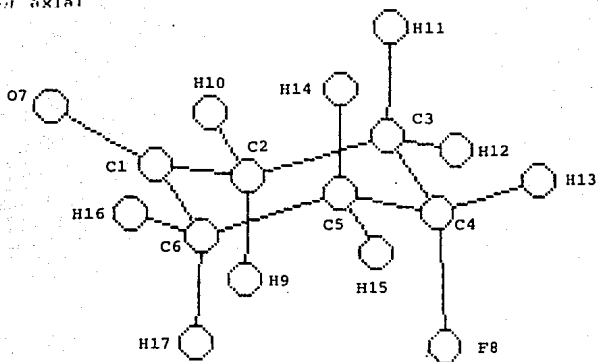
Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.218)	O8	(0.311)	H15	(-0.017)
C2	(0.049)	C9	(-0.184)	H16	(-0.018)
C3	(0.001)	H10	(-0.043)	H17	(-0.033)
C4	(-0.116)	H11	(-0.033)	H18	(-0.037)
C5	(0.032)	H12	(-0.013)	H19	(-0.012)
C6	(0.047)	H13	(-0.026)	H20	(0.021)
O7	(0.278)	H14	(-0.012)	H21	(0.023)

4-metoxi ecuatorial

Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.216)	O8	(0.306)	H15	(-0.029)
C2	(0.055)	C9	(-0.184)	H16	(-0.017)
C3	(0.006)	H10	(-0.028)	H17	(-0.039)
C4	(-0.119)	H11	(-0.040)	H18	(-0.027)
C5	(0.034)	H12	(-0.027)	H19	(-0.012)
C6	(0.052)	H13	(-0.027)	H20	(0.023)
O7	(0.271)	H14	(-0.007)	H21	(0.023)

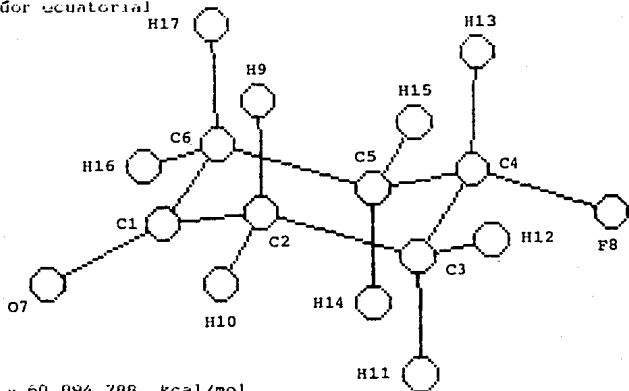
Figura 7. Conformaciones y energías asociadas de la 4-flúor ciclohexanona

4 Flúor axial



$E_a = -60\ 918.662$ kcal/mol

4 Flúor ecuatorial



$E_e = -60\ 894.788$ kcal/mol

Cargas de los solvatores (Qs) de la 4-flúor ciclohexanona

4-flúor axial

Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.214)	F8	(0.252)	H15	(-0.032)
C2	(0.053)	H9	(-0.042)	H16	(-0.038)
C3	(0.034)	H10	(-0.038)	H17	(-0.042)
C4	(-0.183)	H11	(-0.023)		
C5	(0.034)	H12	(-0.032)		
C6	(0.053)	H13	(-0.030)		
O7	(0.272)	H14	(-0.023)		

4-flúor ecuatorial

Atomo	Qs	Atomo	Qs	Atomo	Qs
C1	(-0.213)	F8	(0.248)	H15	(-0.032)
C2	(0.053)	H9	(-0.030)	H16	(-0.043)
C3	(0.037)	H10	(-0.043)	H17	(-0.030)
C4	(-0.186)	H11	(-0.030)		
C5	(0.036)	H12	(-0.032)		
C6	(0.053)	H13	(-0.024)		
O7	(0.266)	H14	(-0.030)		

En la tabla 2 se presentan las energías de las moléculas para cada uno de los sustituyentes en la conformación axial (Ea) y en la ecuatorial (Ee), así como la diferencia de Energía que resulta de restar de la primera la segunda ($\Delta E = E_a - E_e$).

Tabla 2.

Energías obtenidas con SOLVDPCILO

Sustituyente	Energía (kcal/mol)		$\Delta E = E_a - E_e$ (kcal/mol)
	Ea	Ee	
Terbutil	- 65 335.924	- 65 371.842	35.918
p-Nitrofenil	- 103 029.44	- 103 059.22	29.78
Fenil	- 72 594.129	- 72 618.907	24.778
Metil	- 49 046.337	- 49 052.623	6.286
Cloro	- 53 373.081	- 53 362.483	- 10.598
Metoxi	- 60 800.868	- 60 784.351	- 16.517
Fldor	- 60 918.662	- 60 894.788	- 23.874

Al comparar en la tabla 2 las energías axial (E_a) y ecuatorial (E_e) para cada sustancia, y teniendo en cuenta que la conformación más favorecida para el sustituyente es la de menor energía, se observa que para la 4-terbutil, 4-(p-nitrofenil), 4-fenil y 4-metil ciclohexanona ésta resulta ser la ecuatorial mientras que, para la 4-cloro, 4-metoxi y 4-flúor, es la axial

El valor y el signo de ΔE indica también la conformación más favorecida para el sustituyente, siendo positivo cuando se trata de la ecuatorial y negativo en el caso de la conformación axial.

4.4 Poblaciones conformacionales

De la diferencia de Energía ΔE se puede conocer que conformero predominará en el disolvente, siendo éste uno de los principales objetivos del presente trabajo, determinar a partir de las diferencias de Energía, las poblaciones conformacionales para cada una de las ciclohexanonas substituidas en C-4 de la tabla 1 en el cloroformo.

En la literatura (11,12) sólo se encontraron las poblaciones conformacionales experimentales de la 4-metil y 4-metoxi ciclohexanona en cloroformo, siendo éstas respectivamente de 85% y 34.7% de conformero ecuatorial.

De la tabla 2 se observa que los correspondientes valores de ΔE para la metil y la metoxi están acorde cualitativamente con las poblaciones conformacionales publicadas.

Para la 4-terbutil ciclohexanona se tomó una población conformacional de Mecánica Molecular (MMP2) de 99.96% de conformero ecuatorial. Esta población está también en concordancia cualitativa con el valor de ΔE determinado para la terbutil.

Adicionalmente se tiene el caso en el que la diferencia de Energía es cero ($\Delta E = 0$). Cuando esto sucede, tanto la población del conformero axial como la del ecuatorial es 50%.

Se tienen entonces los siguientes datos que aparecen en la tabla 3.

Tabla 3.

Poblaciones conformacionales experimentales y de
Mecánica Molecular (MMP2)

Sustituyente	$\Delta E = E_a - E_e$ (kcal/mol)	% de conformero ecuatorial
Terbutil	35.918	99.96 *
Metil	6.286	85 **
Punto 0	0	50
Metoxi	- 16.517	34.7 **

* % de Mecánica Molecular (MMP2).

** % experimental

Con estos cuatro puntos se realizó una regresión obteniéndose así la siguiente ecuación de 5º grado para la diferencia de Energía ΔE

$$\Delta E = a + bx + cx^2 + fx^3 + gx^4 + hx^5 \quad (4-1)$$

en la cual:

ΔE = diferencia de Energía ($E_a - E_e$) en kcal/mol

x = % de conformero ecuatorial

a = - 94.7525

b = 2.4881

c = 0.0088

f = - 4.7753 x 10⁻⁴

$$g = - 1.7642 \times 10^{-7}$$

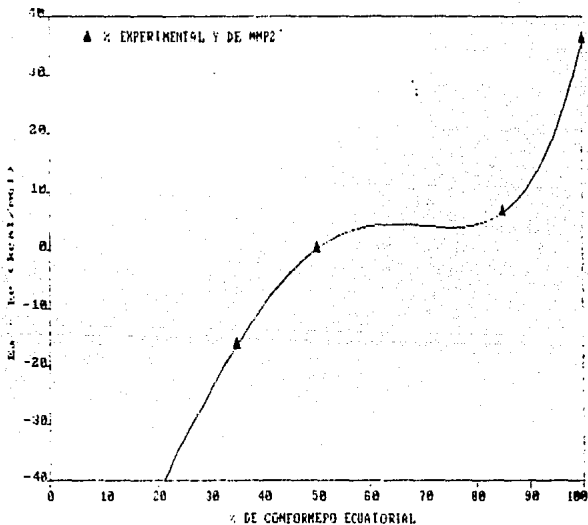
$$h = 2.8871 \times 10^{-8}$$

El coeficiente de correlación fue prácticamente igual a uno.

Trazando la ecuación 4-1) con los cuatro puntos de la tabla 3 se obtiene la gráfica 1.

Gráfica 1.

Diferencia de Energía ($\Delta E = E_a - E_e$) vs. % de conformero ecuatorial



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

A partir de la ecuación 4-1) se pueden determinar las poblaciones conformacionales de las demás sustancias de la tabla 1.

Restando ΔE en ambos miembros de la ecuación 4-1) se obtiene la siguiente expresión

$$0 = (a - \Delta E) + bx + cx^2 + fx^3 + gx^4 + hx^5 \quad 4-2)$$

De ésta forma, al sustituir un determinado valor de ΔE en la ecuación 4-2), el problema se reduce a encontrar la raíz que representa la población conformacional.

El método utilizado para la búsqueda de raíces fue el de Newton-Raphson.

En la tabla 4 se presentan cada una de las poblaciones conformacionales determinadas con la expresión 4-2).

Tabla 4.

Poblaciones conformacionales determinadas con la expresión 4-2)

Sustituyente	$\Delta E = E_a - E_e$ (kcal/mol)	% de conformero ecuatorial
p-Nitrofenil	29.78	98.15
Fenil	24.778	96.45
Cloro	- 10.598	38.84
Fldor	- 23.874	30.33

Finalmente, en la tabla 5 aparecen tanto las poblaciones conformacionales experimentales y de Mecánica Molecular (MMP2), como las obtenidas con la ecuación 4-2).

Tabla 5.

Poblaciones conformacionales experimentales, de Mecánica Molecular (MMP2), y las obtenidas con la expresión 4-2)

Sustituyente	$\Delta E = E_a - E_e$ (kcal/mol)	% de conformero ecuatorial
Terbutil	35.918	99.96 *
p-Nitrofenil	29.78	98.15
Fenil	24.778	96.45
Metil	6.286	85 **
Punto 0	0	50
Cloro	- 10.598	38.84
Metoxi	- 16.517	34.7 **
Flúor	- 23.874	30.33

* % de Mecánica Molecular (MMP2)

** % experimental

4.5 Discusión

Como se mencionó en el Modelo Continuo, la molécula de soluto se puede representar por un conjunto de las denominadas cargas netas Q_I que son la suma de las cargas nucleares y electrónicas de cada centro atómico I. En este caso, la Energía de Interacción soluto-disolvente (S-D) se da con la expresión

$$E^{S-D}(P) = \sum_I Q_I(P) \cdot (V_c^R(P))_I \quad 4-3$$

En la ecuación anterior, todos los términos están en función de la matriz de densidad monoelectrónica P.

El Potencial de Campo de Reacción se puede desarrollar linealmente en función de cargas netas

$$(V_c^R(P))_I = \sum_J Q_J(P) \cdot (c_{IJ}^R) \quad 4-4$$

en donde (c_{IJ}^R) en el método CNDO/2 * se define como

$$(c_{IJ}^R) = - \left[1 - \frac{1}{\epsilon} \right] \cdot r_{IJ} \quad 4-5$$

en la cual:

ϵ = constante dieléctrica del disolvente

r_{IJ} = integral de Coulomb que representa la interacción (S-D)

Con las expresiones 4-3, 4-4) y 4-5) se obtiene la siguiente ecuación

$$E^{S-D}(P) = - \left[1 - \frac{1}{\epsilon} \right] \cdot \left[\sum_I \sum_J Q_I(P) \cdot Q_J(P) \cdot r_{IJ} \right] \quad 4-6$$

* El método CNDO/2 permite calcular las estructuras electrónicas de las moléculas.

De acuerdo a la ecuación 2-20), la Energía de Inserción (E^{INS}) se obtiene al sumar a la Energía de Interacción (S-D) (E^{S-D}), la Energía de Polarización del disolvente (ΔA^D).

Se hace énfasis en ello, debido a que en trabajos anteriores se han llegado a formulaciones erróneas. Este es el caso, por ejemplo, del Modelo de Solvatación de Klopman (13) , incorporado en el formalismo de Orbital Molecular por Germer (14,15) y usado después por otros autores (8,10,16,17) .

El error surge al considerar que la Energía de Inserción es igual a la Energía de Interacción (S-D), es decir, no se toma en cuenta la Energía de Polarización del disolvente (1) .

Bajo la consideración anterior, la Energía de Interacción (S-D) se da por la Fórmula Generalizada de Born

$$E^{S-D}(P) = - \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} \right] \cdot \left[\sum_i \sum_j Q_i(P) \cdot Q_j(P) \cdot \frac{1}{r_{ij}} \right] \quad 4-7)$$

La expresión anterior representa en realidad la Energía de Inserción de acuerdo a las ecuaciones 4-6) y 2-22).

Comparando las ecuaciones 4-6) y 4-7) se observa que aparece un factor de $\frac{1}{2}$ consecuencia, como se indicó ya, de no considerar la Energía de Polarización del disolvente.

Esto causa también que el mismo factor aparezca en la expresión del Potencial de Campo de Reacción y dado que el operador de Fock efectivo se define como

$$\hat{F}_i^R(P) = \hat{F}_i(P) - V_i^R(P) \quad 4-8)$$

en donde:

$\hat{F}_1(P)$ = Operador de Fock de la molécula de soluto aislada

$V_f^R(P)$ = Potencial de Campo de Reacción

$\hat{F}_c(P)$ resulta de igual forma incorrecto y por ende también, el Hamiltoniano de interacción soluto-disolvente (1,2,3) como se advierte en la siguiente expresión

$$\hat{U} = \frac{1}{2} C_c \left[\sum_{j=1}^{R_c} \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{\gamma_{ji}} - \sum_{j=1}^{R_c} \sum_{i=1}^{R_c} \frac{Q_i Z_{ij}}{K_{ij}} \right] \quad (4-9)$$

V-Conclusiones

- 1-Teniendo en cuenta la Energía de Polarización del disolvente, se incorporó la corrección correspondiente (1,2,3) en la expresión que define el Hamiltoniano de Interacción soluto-disolvente.
- 2-Con el método de cálculo SOLVDPCILO ya corregido, se determinaron por computadora las energías de las ciclohexanonas substituidas en C-4 de la tabla 1 en cloroformo.

A partir de estas energías se obtuvieron las diferencias de energía ΔE las cuales indican la conformación energéticamente más favorecida (axial ó ecuatorial) para cada uno de los sustituyentes.

En la literatura sólo se encontraron las poblaciones conformacionales experimentales de la 4-metil y 4-metoxi ciclohexanona en cloroformo.

Los valores de ΔE para estas sustancias están en concordancia cualitativa con las poblaciones experimentales.

Para la 4-terbutil ciclohexanona se tomó una población conformacional de Mecánica Molecular (MMP2) y cuyo valor está acorde también cualitativamente con el valor de ΔE obtenido.

Adicionalmente se tiene el caso en el que la diferencia de energía es cero ($\Delta E = 0$). Cuando esto sucede, tanto la población del conformero axial como la del ecuatorial es 50%.

Con estos cuatro puntos se realizó una regresión obteniéndose así una ecuación de 5º grado.

Con esta ecuación y los valores de ΔE para las demás sustancias se obtuvieron las poblaciones conformacionales restantes.

3-De las energías obtenidas, de su relación con las poblaciones conformacionales experimentales y en la medida en que resultados experimentales corroboren las poblaciones aquí estimadas, se puede concluir que el método de cálculo SOLVDPCILO con la corrección anteriormente mencionada, puede aplicarse adecuadamente en diversos sistemas que incluyan el efecto del disolvente.

VI-Bibliografía

- 1.-Constanciel, R. y Contreras, R., Theoret. Chim. Acta (Berl.), 65, 1 (1984) y referencias ahí citadas.
- 2.-Contreras, R. y Aizman, A., Int. J. Quantum Chem., 27, 293 (1985).
- 3.-Constanciel, R. y Contreras, R., C. R. Acad. Sci., 296, 333 (1983).
- 4.-Claverie, P., Daudey, J. P., Langlet, J., Pullman, B., Piazzola, D. y Huron, M. J., J. Phys. Chem. 82, 405 (1978).
- 5.-Contreras, R. y Aizman, A., Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., 20, 573 (1986).
- 6.-Huron, M. J. y Claverie, P., Chem. Phys. Lett., 9, 194 (1971).
- 7.-Mantione, M. J. y Daudey, J. P., Chem. Phys. Lett., 6, 93 (1970).
- 8.-Boris, Y. y Sheikhet, I. I., J. Mol. Liq., 27, 79 (1983) y 152 referencias ahí citadas.
- 9.-Daudey, J. P., These de Doctorat, Université Paris VI, Paris, France (1975).
- 10.-Daudey, J. P., Rubio, M. y Contreras, P., Afinidad, 43, 113 (1986).
- 11.-Abraham, R. J., Chadwick, D. J. y Griffiths, L., J. Am. Chem. Soc., 102, 5128 (1980).
- 12.-Baldry, K. W., Gordon, M. H., Hafter, R. y Robinson, M. J. T., Tetrahedron, 32, 2589 (1976).
- 13.-Klopman, G., Chem. Phys. Lett., 1, 200 (1967).
- 14.-Germer Jr., H. A., Theoret. Chim. Acta (Berl.), 34, 145 (1974).
- 15.-Germer Jr., H. A., Theoret. Chim. Acta (Berl.), 35, 273 (1974).
- 16.-Miertus, S. y Kysel, O., Chem. Phys. Lett., 21, 27 (1977).
- 17.-Miertus, S. y Kysel, O., Chem. Phys. Lett., 65, 395 (1979).
- 18.-Tapia, O., Molecular interactions. H. Ratajczak y W. J. Orville-Thomas, Eds. (John Wiley & Sons, New York 1982) Vol. 3 p. 47.
- 19.-Daudey, J. P., Malrieu, J. P. y Rojas, O., Localization and Delocalization in Quantum Chemistry. O. Chalvet et al. Eds.

(D. Reidel Publishing Company, Dordrecht_Holland 1975) Vol. I
p. 155.

- 20.-Hanna, M.W., Quantum Mechanics in Chemistry. 3rd Ed. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., California, 1981
- 21.-Pine, H.S., Hendrickson, J.B., Cram, D.J. y Hammond, G.S., Química Orgánica. Mc Graw-Hill. México, 1984.
- 22.-Morrison, R.T. y Boyd, R.N., Química Orgánica. Edit. Fondo Educativo Interamericano. México, 1985.
- 23.-Huheey, J.E., Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad. Edit. Harla. México, 1981.
- 24.-Resnick, R. y Halliday, D., Física. C.E.C.S.A.. Parte 2. México, 1982.
- 25.-Ander, P. y Sonnesa, A.J., Principios de Química. Edit. Limusa. México, 1985.