



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TEÓRICO DEL MECANISMO DE LA REACCIÓN DE
HIDRODEFUORACIÓN DE PERFLUOROARENOS CON
TRIEILFOSFINA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

Aldo Alan Facundo Ávila



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX JUNIO DE 2017



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. JUVENTINO JOSÉ GARCIA ALEJANDRE

VOCAL: Dr. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ

SECRETARIO: Dr. JUAN RAÚL ÁLVAREZ IDABOY

1er. SUPLENTE: Dr. ITZEL GUERRERO RIOS

2° SUPLENTE: Dr. JORGE MARTÍN DEL CAMPO RAMÍREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA.

EDIF B. POSGRADO. FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

SUSTENTANTE:

Aldo Alan Facundo Ávila

Agradecimientos

A la DGTIC por el tiempo de cómputo otorgado en la supercomputadora Miztli para la realización de este proyecto. A la DGAPA-PAPIIT (Proyecto IN113116) y PAIP-FQ-UNAM por la beca otorgada para este proyecto.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación de excelencia otorgada a través de estos años de licenciatura. Especialmente a cada uno de los profesores que marcaron mi preparación de forma positiva.

Al Dr. Emilio Orgaz Baqué, mi director de tesis, por la confianza, el apoyo y el tiempo dedicado para realizar este proyecto. Él es, sin duda, la influencia más grande que he tenido en mi proceso de profesionalización.

Al Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy y al Dr. Juventino José García Alejandre por convertirse en guías durante mi formación y por ser una inspiración para mí en el ámbito científico.

Al M. en C. José Manuel Mendez Stivalet y María Eugenia Lugo por su apoyo incondicional y por sus consejos a lo largo de toda mi estancia en la universidad.

Dedicatoria

Esta tesis está dedicada a todas y cada una de las personas que me han apoyado incondicionalmente y que han influido en mi vida de manera positiva. Especialmente a mi madre, Virginia Ávila Santiago[†], sin lugar a dudas es la gran responsable de todo lo bueno que soy y por ella me encuentro en el lugar en que estoy en este momento. Todos los días tienen un minuto en que cierro los ojos y disfruto echándote de menos...

A mi padre por el amor, apoyo y todos los sacrificios que ha hecho a lo largo de toda mi vida. A mi hermana por su amor y a mi abuelita por todo su amor.

A mis tíos, Fermín y Jazmín, que desde siempre me han otorgado su amor, cariño y apoyo.

A Emilio, Daniel, Bere, Elvia y Felipe porque me demostraron que se puede sentir parte de una familia aunque no existen lazos de sangre. Gracias por tratarme como un hermano/hijo. No existen palabras para describir lo feliz que soy por haberme encontrado con ustedes en mi vida y que sean parte de este momento.

A Valeria, por el amor y el apoyo que me has dado.

A la familia olímpica, empezando por el maestro Abel, el primer mentor que tuve en química. A Ulises, Alberto, David Corona y cada una de las personas que me apoyaron en la Olimpiada de Química, un evento que sin duda marcó mi vida y la principal razón por la que estudié esta carrera. A la Maestra Edith por sus consejos y su cariño. A la Dra. Antonia Dosal y a los profesores de la olimpiada en la Facultad que me han brindado su apoyo en cada momento. Mención especial al profesor Ramiro Dominguez Danache por brindarme la oportunidad de realizar mis primeros pasos en la docencia a nivel universitario.

A mis amigos, especialmente a mis amigos de la carrera: Cristina, Walls, Isaac, Gaby, Chema, Manolo, Dieguito, El Ernesto, Yolo, Vai, María, Natalia, Ray, Milton y a todos aquellos que no menciono pero han estado presentes para hacer que mi estancia

en la universidad y en esta ciudad sea más sencilla.

~No lo intentes. Hazlo, o no lo hagas, pero no lo intentes. ~
Yoda a Luke Skywalker. STAR WARS, episodio V, El Imperio Contrataca.

Resumen

En este trabajo se estudió mediante métodos computacionales el mecanismo propuesto por Garcia y colaboradores [J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 4634-4639] para la reacción de hidrodefluoración de perfluoroarenos (C_6F_6 y C_5F_5N) por reacción con la trietilfosfina (PEt_3). Se utilizó la teoría de funcionales de la densidad (DFT) mediante el funcional M062X y la base 6-311++G(3df,3pd) en el código Gaussian 09. Los resultados del perfil energético mostraron que la energía de libre Gibbs para la reacción es más negativa para el C_5F_5N (-30.489 kcal/mol) que para el C_6F_6 (-23.658 kcal/mol). La barrera energética para la formación del estado de transición para el ataque nucleofílico de la fosfina al anillo aromático de los perfluoroarenos depende del reactivo utilizado y es más baja para C_5F_5N (16.042 kcal/mol) que para el C_6F_6 (34.786 kcal/mol). Se encontró que el paso limitante de la reacción es la formación de un estado de transición de 4 centros previo a la reacción de β -eliminación de H análoga a la que se presenta usando metales de transición. El valor de la energía de activación para la formación de este estado de transición es invariable ante el substrato utilizado los valores son 71.232 kcal/mol para el C_6F_6 y 70.922 kcal/mol para C_5F_5N . Finalmente la energía del estado de transición para la migración del átomo de hidrógeno desde el átomo de fósforo al átomo de carbono del anillo aromático para completar la reacción de hidrodefluoración es afectada por el substrato y es más baja para el C_5F_5N comparado con el C_6F_6 .

Índice general

1. Introducción	1
2. Hidrodefluoración	4
2.1. Perfluoroarenos	7
2.1.1. Sustitución nucleofílica aromática en perfluoroarenos	8
2.2. Fosfinas	8
2.2.1. Fosfinas como bases de Lewis	9
2.2.2. Importancia de las fosfinas en reacciones organometálicas	9
2.3. Hidrodefluoración de perfluoroarenos con trietilfosfina	11
2.3.1. Mecanismo de hidrodefluoración de perfluoroarenos con trietil- fosfina	11
3. Metodología computacional	14
3.1. Detalles metodológicos	15
3.2. Teoría de funcionales de la densidad	15
3.2.1. Primer teorema de Hohenberg y Kohn	15
3.2.2. Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn	16
3.2.3. Método de Kohn-Sham	16
3.2.4. Aproximación de densidad local	18
3.2.5. Aproximación densidad de espín local	19
3.2.6. Funcionales con gradiente corregido	19
3.2.7. Funcionales híbridos	20
3.2.8. Funciones base	20
3.3. Propiedades termodinámicas	22
3.3.1. Movimiento Traslacional	23

3.3.2.	Contribución electrónica	24
3.3.3.	Contribución del movimiento rotacional	24
3.3.4.	Contribución del movimiento vibracional	25
3.3.5.	Propiedades termoquímicas	25
3.4.	Cinética química: Teoría del estado de transición	26
4.	Resultados	30
4.1.	Mecanismo de hidrodefluoración para el hexafluorobenceno	31
4.1.1.	Perfil energético del mecanismo de reacción del hexafluorobenceno	38
4.2.	Mecanismo de reacción para la pentafluoropiridina	39
4.2.1.	Perfil energético del mecanismo de reacción de C_5F_5N	45
4.3.	Comparación de los perfiles energéticos de la reacción para el C_6F_6 y C_5F_5N	46
5.	Conclusiones y perspectivas	48
5.1.	Conclusiones	48
5.1.1.	Perspectivas del proyecto	49
A.	Coordenadas de las especies involucradas para el funcional M062X	51
A.1.	Coordenadas de las especies involucradas en el mecanismo para el C_6F_6	51
A.1.1.	Coordenadas de las especies involucradas en el mecanismo para el C_5F_5N	60

Capítulo 1

Introducción

Una de las principales actividades que realizan los químicos en la industria y en investigación es encontrar nuevos compuestos con propiedades que puedan ser explotadas a nivel industrial, así como mejorar la forma en que se obtienen estos compuestos para hacer procesos más eficientes, selectivos y ecológicos [1].

En las últimas tres décadas se ha visto un resurgimiento del interés de la química del flúor como una parte integral de la química sintética. Esto refleja la importancia cada vez mayor de los productos farmacéuticos que contienen flúor, cosméticos, los agroquímicos, los polímeros, la optoelectrónica y los materiales de alto rendimiento [2]. Mientras que la demanda de moléculas fluoradas continúa creciendo enormemente, el desarrollo de nuevos métodos para introducir flúor de manera selectiva en moléculas orgánicas complejas apenas se mantiene [2].

El interés en las moléculas orgánicas fluoradas se debe en parte a las propiedades únicas de los enlaces carbono-flúor [3]. El flúor forma el enlace sencillo con carbono más fuerte conocido. Su alta electronegatividad induce una alta polaridad, esto da como resultado un enlace corto y una baja polarizabilidad. Los sustituyentes fluorados son bases de Lewis débiles y el fluoruro es un mal grupo saliente. Estas características se suman a una alta estabilidad termodinámica y a menudo a una inercia cinética de enlaces carbono-flúor, haciendo de la fluoración una herramienta versátil para alterar la distribución de densidad electrónica en una molécula sin un impacto drástico en parámetros estéricos [2]. La sustitución de enlaces C-H o C-OH por enlaces C-F es frecuentemente explotado para controlar la acidez, lipofilidad y estabilidad metabólica de compuestos orgánicos funcionales [4].

Considerando que los productos perfluorados son fácilmente accesibles a nivel industrial. La síntesis a gran escala de productos químicos con un patrón de fluoración parcial definido a menudo se basa en bloques de síntesis fluorados. Esta estrategia evita la interferencia de los grupos funcionales que se espera de agentes fluorantes a sustratos altamente funcionalizados, pero depende en gran medida de la disponibilidad de sintones adecuados que contengan flúor. Un acercamiento sintético prometedor para acceder a dichos bloques de construcción es la derivatización de compuestos perfluorados fácilmente disponibles mediante escisión selectiva de enlaces carbono-flúor [2].

Con respecto a este tema, la transformación más sencilla es la conversión de un enlace C-F a un C-H. Esta reacción, comúnmente conocida como hidrodefluoración (HDF), ha sido ampliamente estudiada y presenta una diversidad mecanística única. Otro hecho interesante de la reacción de HDF es la regioselectividad de la reacción cuando se utilizan perfluoroarenos parcialmente sustituidos, la ruptura del enlace C-F ocurre en el carbono en posición 4 con respecto al sustituyente [5, 6].

El objetivo de esta tesis es estudiar el perfil energético del mecanismo de la reacción de hidrodefluoración de perfluoroarenos con alquifosfinas reportada en el año 2014 [6]. Se estudiarán dos ejemplos de esta reacción, inicialmente cuando el reactivo es el hexafluorobenceno (C_6F_6) y el derivado fluorado de la piridina (C_5F_5N).

En el capítulo 2 se presentan los antecedentes de la reacción de hidrodefluoración, los distintos mecanismos propuestos anteriormente y una revisión de las propiedades químicas de los reactivos considerados en la reacción a estudiar. También se presenta el mecanismo propuesto originalmente que será estudiado en esta tesis.

En el capítulo 3 se describen los antecedentes y herramientas de la mecánica cuántica que son utilizadas en química cuántica, como la teoría de funcionales de la densidad. Se menciona brevemente las características de los funcionales utilizados para el estudio de la reacción y se describe la metodología desarrollada. En este capítulo también se describe con detalle la obtención de propiedades termodinámicas de interés, como energía libre de Gibbs, entropía y entalpía a partir de los datos obtenidos de los cálculos de estructura electrónica realizados usando las herramientas de la mecánica estadística y se menciona la relación entre las propiedades termodinámicas y parámetros cinéticos a través de la teoría del estado de transición.

El capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos en esta investigación, se realiza

inicialmente un análisis de las estructuras de los intermediarios y estados de transición propuestos para el sistema de C_6F_6 , así como el perfil energético de la reacción y la constante de velocidad de la reacción a la temperatura en la que se realizó. En la segunda parte del capítulo se muestran los resultados para la reacción del C_5F_5N , se realiza el análisis de las estructuras obtenidas, el perfil energético y las constantes de velocidad de la reacción. Finalmente se comparan estos dos sistemas a la temperatura de la reacción.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones y perspectivas a futuro de este trabajo de investigación.

Finalmente se presentan como anexo los archivos de coordenadas de las especies calculadas.

Capítulo 2

Hidrodefluoración

A partir del descubrimiento de las reacciones de adición oxidativa de compuestos aromáticos fluorados por Fahey y Mahan en 1977 [7], conocido también como activación del enlace C-F, el desarrollo de nuevos métodos para funcionalizar compuestos fluorados que puedan servir como bloques para síntesis de otros derivados más complejos ha aumentado considerablemente.

Para este objetivo, la reacción de hidrodefluoración, HDF, que consiste en la sustitución de un enlace C-F por C-H, ha llamado el interés para su estudio. La primera reacción de hidrodefluoración fue reportada por Milstein [8]. Los complejos de Rh(I)-Sililo pueden romper los enlaces C-F del hexafluorobenceno y el pentafluorobenceno [8]. Se ha informado una alta selectividad para la transformación del C_6F_5H mediante el tratamiento con $(EtO)_3Si-H$ y $C_6F_5Rh(PMe_3)_3$ para producir exclusivamente 1,4- $C_6F_4H_2$ [8] como se observa en la figura 2.1.

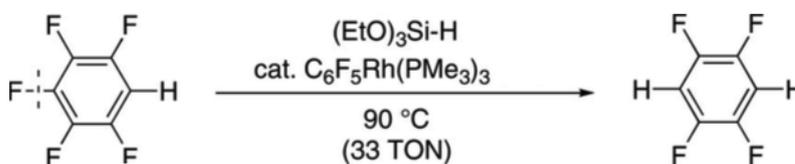


Figura 2.1: Primer ejemplo de hidrodefluoración [8].

El mecanismo propuesto para esta reacción comienza con la adición oxidativa del C_6F_5-F (Ar_F-F) al complejo $[(PMe_3)_3RhSiR_3]$ y la posterior eliminación del fragmento R_3Si-F , a esto le sigue la adición oxidativa del R_3Si-H para formar el complejo $[(PMe_3)_3RhAr_FH(SiR_3)]$, finalmente ocurre una eliminación reductiva para generar el

compuesto $\text{Ar}_F\text{-H}$. El ciclo catalítico se muestra en la Figura 2.2.

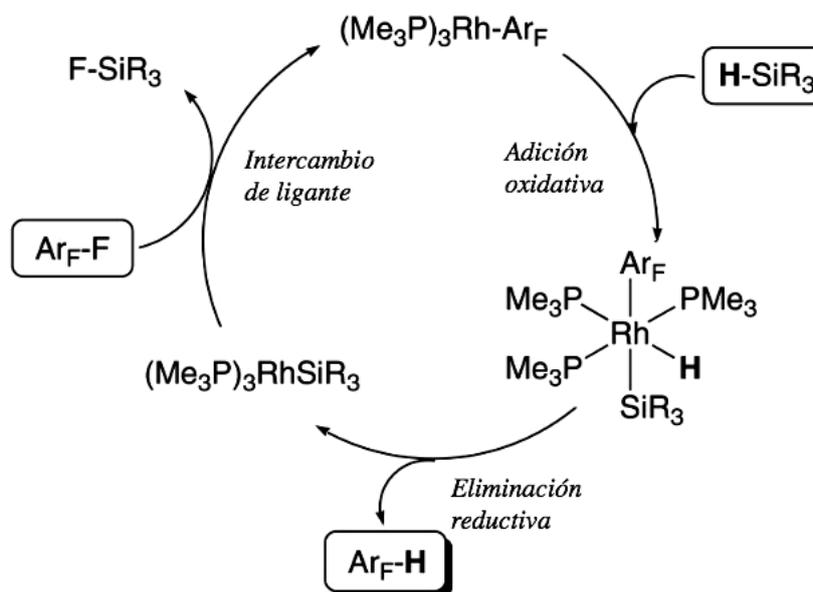


Figura 2.2: Mecanismo para la hidrodefluoración propuesto por Milstein [8].

En 2005 Holland [9] reportó la hidrodefluoración de compuestos aromáticos perfluorados (hexafluorobenceno, pentafluoropiridina y octafluorotolueno) con un silano $\text{R}_3\text{Si-H}$ con $\text{R} = (\text{EtO})_3, \text{Et}_3, \text{Ph}_3$ y $[3,5\text{-}((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Me}_2]$, catalizada mediante la adición de complejos de fluoruro de hierro(II) generando únicamente el compuesto hidrofluorado una vez. Esta transformación catalítica ocurre posterior a la activación del enlace C-F antes presentada. En 2009 Whittlesey reportó otro ejemplo de hidrodefluoración [10] catalizada por complejos de Ru(II) con carbenos N-heterocíclicos (NHC) y alquilsilanos como fuente de hidrógeno, encontró que la reacción catalítica es selectiva para la segunda hidrodefluoración en la posición 2 de $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ y $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$, como se muestra en la figura 2.3.

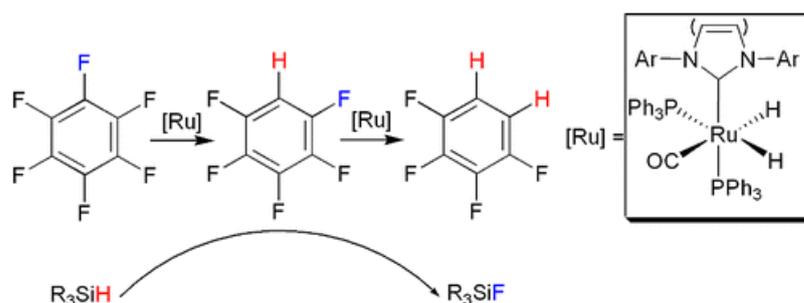


Figura 2.3: Hidrodefluoración catalizada por complejos de Ru(NHC) [10].

En 2011 Cao [11] reportó un ejemplo de hidrodefluoración de octafluorotolueno usando LiEt_3BH como donador de hidrógeno y catalizadores de Ni(II) como NiCl_2 y $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ con rendimientos altos en donde incluso se llegaban a sustituir los átomos de F del grupo Ar-CF_3 .

Los mecanismos propuestos por Holland [9], Whittlesey [10] y Cao [11], por mencionar unos ejemplos, en principio siguen la misma vía que el mecanismo propuesto por Milstein en 1994 [8], en el que el primer paso del mecanismo es la activación de $\text{Ar}_F\text{-F}$ mediante adición oxidativa, con la posterior eliminación del producto defluorado, la diferencia entre estos mecanismos radica en el donador de hidrógeno que se utiliza.

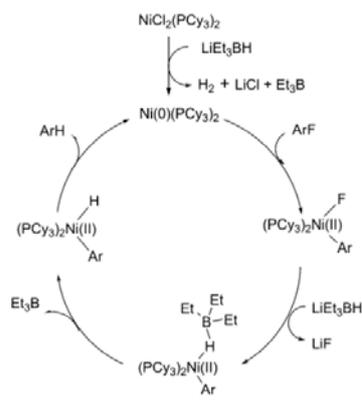
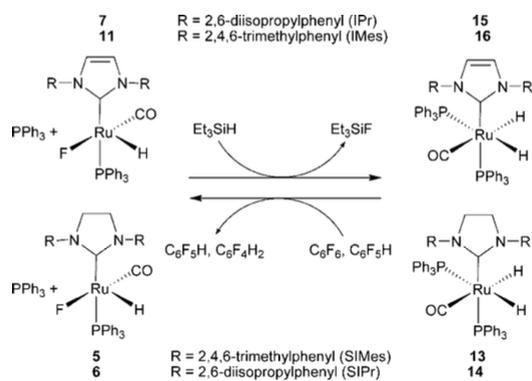
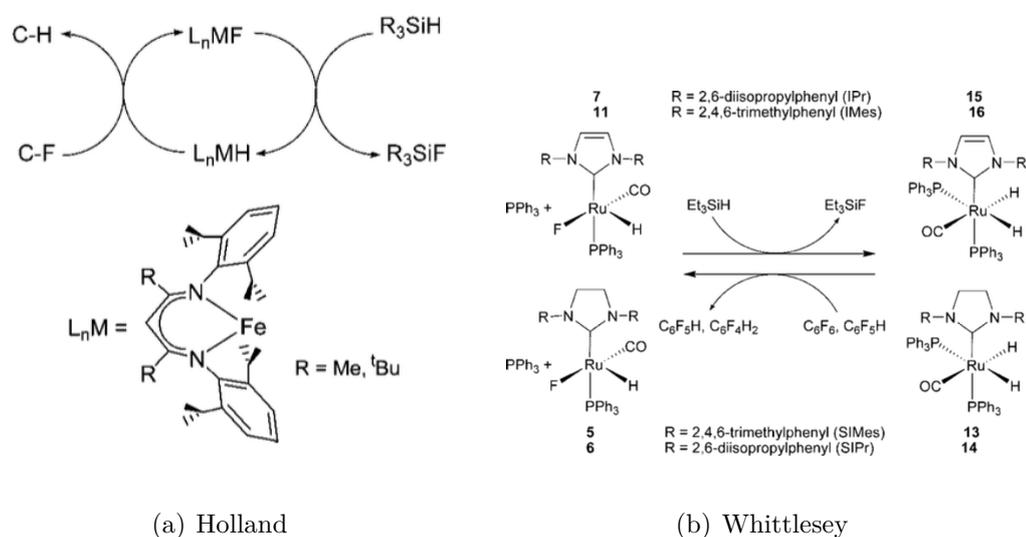


Figura 2.4: Mecanismos propuestos por (a) Holland [9]. (b) Whittlesey [10]. (c) Cao [11]

En la figura 2.4a se muestra el mecanismo de hidrodefluoración mediante complejos de Fe(II) usando alquilsilanos como donadores de hidrógeno propuesto por Holland [9].

En la figura 2.4b Se muestra el mecanismo propuesto por Whittlesey para la reacción realizada con complejos de Ru(II) y alquilsilanos como donadores de hidrógeno [10]. Y en la figura 2.4c el mecanismo propuesto por Cao, hidrodefluoración usando complejos de Ni(II) y boranos como donador de hidrógeno [11].

Se han reportado ejemplos de hidrodehalogenación de especies alifáticas sin necesidad de la presencia de metal de transición como la reacción que reportó Ozerov en 2010 [12] en que logró la dehalogenación de enlaces C-X sp^3 usando especies sales de trialquilsilanos con aniones carboranos halogenados ($Et_3Si[HCB_{11}H_5Cl_6]$).

En 2014 García reportó la hidrodefluoración de perfluoroarenos como C_6F_6 y C_5F_5N empleando únicamente trietilfosfina (PEt_3) como reactivo [6]. El mecanismo de reacción propuesto anteriormente es el objeto de estudio de este trabajo de tesis por lo que será abordado con detalle más adelante.

2.1. Perfluoroarenos

Se conocen como perfluoroarenos a los derivados fluorados de benceno como el hexafluorobenceno, C_6F_6 , y la pentafluoropiridina C_5F_5N . Estos compuestos presentan propiedades interesantes comparadas con el derivado aromático hidrogenado.

Tabla 2.1: Puntos de ebullición de compuestos aromáticos y sus derivados perfluorados [1].

Compuesto	Punto de Ebullición ($^{\circ}C$)	Punto de Ebullición ($^{\circ}C$) F
Benceno	80.1	80.2
Tolueno	110.6	102-103
P-xileno	138	117-118
Quinolina	237.1	205
Piridina	115.5	83.3
1,2-diazina	208	117
1,3-diazina	123.5	89

Los perfluorobencenos y los compuestos perfluorobenzenoides tienen puntos de ebullición similares a los de los correspondientes hidrocarburos pero, para la perfluoropiridina y otros compuestos perfluoro-azobenzenoides, los valores son significativamente

menores que para sus homólogos de hidrocarburos (Tabla 2.1).

La basicidad del átomo de N en sistemas perfluorados es reducida muy considerablemente en comparación con sus derivados no fluorados. Por lo tanto, la sustitución de un átomo de H por uno de F, disminuye las interacciones intermoleculares, lo que explica el punto de ebullición considerablemente más bajo en derivados perfluorados [1].

2.1.1. Sustitución nucleofílica aromática en perfluoroarenos

Una cantidad considerable de compuestos aromáticos perfluorados presentan diversas reacciones de tipo sustitución nucleofílica aromática. Por ejemplo, en el hexafluorobenceno se tienen dos requerimientos básicos para que la sustitución nucleofílica aromática se lleve a cabo fácilmente: (a) sustituyentes fuertemente electroattractores que disminuyen la energía del estado de transición para obtener el intermediario que se muestra en la Figura 2.5; y (b) un átomo que puede llevarse un par de electrones fácilmente como el fluor [1].

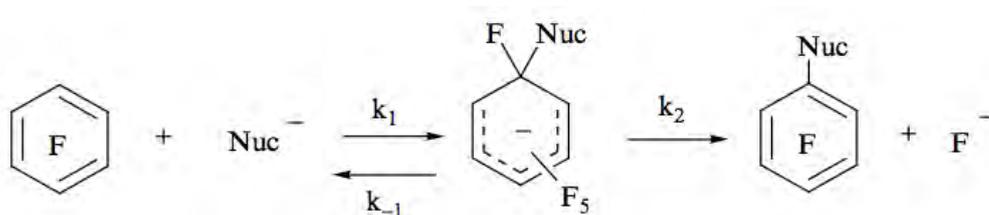


Figura 2.5: Mecanismo general de las reacciones de sustitución nucleofílica aromática [1].

2.2. Fosfinas

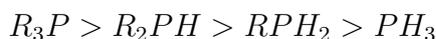
El fósforo (III) forma una gran variedad de compuestos orgánicos, estos tienen la forma PR_3 , donde R puede ser un grupo alquilo o arilo, a este tipo de compuestos se les conoce como fosfinas. Los compuestos organofosforados se han usado ampliamente como ligandos y reactivos en la síntesis de numerosos productos químicos, intermediarios de reacción, y tienen aplicación importante en catálisis homogénea y organometálica así como química de coordinación. Los ligandos de fósforo (III) del tipo PR_3 son probablemente los sistemas de ligandos de metal de transición más estudiados, y éstos, o sus

derivados, tienen aplicaciones en muchas áreas de la química, incluyendo materiales funcionales, tales como reactivos de transferencia de fase y electrolitos; como organocatalizadores, tales como PCy_3 y como ligantes en muchas reacciones de formación de enlaces C-C catalizadas por metal. La aplicación de compuestos organofosforados se divide en tres áreas principales: fosfinas como ligantes en sistemas catalíticos, fosfinas como bases y fosfinas como reactivos [13].

2.2.1. Fosfinas como bases de Lewis

Las fosfinas pueden presentar comportamiento nucleofílico o como bases al tener un par electrónico libre. La fuerza de la basicidad de las fosfinas depende del grado y la naturaleza de los sustituyentes, en mayor medida que en las aminas. Aunque en general, las fosfinas son menos básicas que las aminas [13].

En general, la basicidad de las fosfinas se ve aumentada con la presencia de grupos alquilos, por ejemplo, etilo. La tendencia de la basicidad de las fosfinas se muestra a continuación:



2.2.2. Importancia de las fosfinas en reacciones organometálicas

Se ha reportado un gran número de aplicaciones de fosfinas en catálisis, con cientos de trabajos de investigación publicados cada año. Se ha sugerido que el perfil estérico de la fosfina puede aportar una cantidad importante de control sobre las reacciones mediadas por metales de transición [14]. En la mayoría de los casos, las fosfinas monodentadas son ligantes espectadores en un ciclo catalítico, es decir, no tienen un papel importante en la reacción total. Sin embargo, debido al efecto estérico de las fosfinas, muchas veces se favorece la disociación del enlace Metal-P lo que deja vacante un sitio de coordinación que posteriormente forma parte del ciclo catalítico. Un ejemplo muy conocido de ciclo catalítico que incluya compuestos con ligantes fosfina es la hidrogenación de olefinas en mediante el catalizador de Wilkinson ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)$) [15]. El ciclo catalítico se muestra en la Figura 2.6, los ligantes PPh_3 se abrevian como L por

simplicidad.

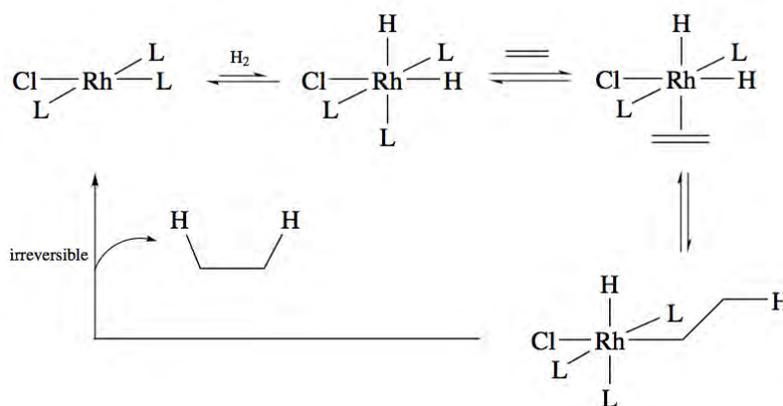


Figura 2.6: Mecanismo de hidrogenación de olefinas asistida por el catalizador de Wilkinson [15].

En 2008 MacGregor y colaboradores [16] encontraron que el mecanismo de activación de hexafluorobenceno con el complejo $[\text{IrMe}(\text{PEt}_3)_3]$ se realiza con asistencia de las fosfinas presentes en el complejo de Ir. En este mecanismo, se propone que la adición del C_6F_6 al complejo se realiza en un paso concertado vía un estado de transición de 4 centros entre el C y F del areno y el enlace M-P, para la posterior captura del fluoruro por el ligante fosfina para generar un intermediario metalofosforano. A esto se le conoce como activación C-F asistida por fosfinas (Figura 2.7).

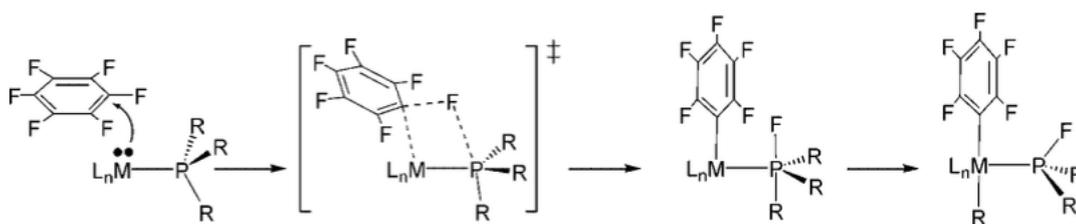


Figura 2.7: Mecanismo de activación de C_6F_6 asistida por fosfinas [16].

Otro estudio realizado posteriormente en 2013 por Caputo [17] sales organofluorofosfonio como el $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ pueden catalizar la reacción de hidrodefluoración de fluoroalcanos en presencia de un alquilsilano como el $\text{Et}_3\text{Si-H}$. Se encontró que el catión $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}]^+$ es quien participa en el ciclo catalítico.

Hasta 2014, citando a Garcia [6] *no existían reportes conocidos en los que la sola acción de una alquifosfina fuese capaz de defluorar selectivamente un polifluoroareno.*

2.3. Hidrodefluoración de perfluoroarenos con trietilfosfina

La reacción general para la hidrodefluoración de perfluoroarenos en presencia de alquifosfinas reportado por Garcia [6] se muestra en la Figura 2.8.



Figura 2.8: Hidrodefluoración de perfluoroarenos en presencia de trietilfosfina [6].

En este trabajo, se presenta la reacción de algunos perfluoroarenos, como el hexafluorobenceno (C_6F_6) y la pentafluoropiridina (C_5F_5N), entre otras, los resultados mostraron un rendimiento alto para la reacción con trietilfosfina y una alta regioselectividad (aproximadamente 100%). En contraste, el uso de otras fosfinas, como la trifenilfosfina o la 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano, mejor conocida como dippe, presentaron rendimientos de menores a 1% y 50%, respectivamente [6]. En la Tabla 2.2 se muestra los resultados de la reacción de hidrodefluoración con PEt_3 para diferentes perfluoroarenos con sus respectivos productos. En dicha tabla 2.2 se hace notar la alta regioselectividad de la reacción, el átomo de fluor que se sustituye es el que se encuentra en la posición 4 con respecto al carbono (C-H) del reactivo, o al átomo de N en el caso de la C_5F_5N (*posición para*).

2.3.1. Mecanismo de hidrodefluoración de perfluoroarenos con trietilfosfina

A partir de estos resultados el mecanismo propuesto para esta reacción se muestra en la Figura 2.9. En el primer paso del mecanismo, se propone el ataque nucleofílico de la trietilfosfina al anillo del perfluoroareno que se encuentra deficiente de electrones.

Tabla 2.2: Productos de la hidrodefluoración con PEt_3 [6].

Fluoroareno	Producto HDF (rendimiento)
C_6F_6	1,2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ ($\approx 100\%$)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	1,2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ ($\approx 100\%$)
$\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$	2,3,5,6- $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$ ($\approx 100\%$)
1,2,3,4- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$	1,2,4- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_3$ ($\approx 100\%$)

Esto genera un intermediario tetraédrico (reacción a) en el que el átomo de P se encuentra deficiente de electrones y se favorece la migración del F^- al átomo de fósforo y se forma un intermediario aromático (reacción b). El estado de transición propuesto para esta reacción es un análogo a la beta eliminación de olefinas en centros metálicos, se propone un estado de transición de 4 centros (P-C-C-H), donde un átomo de H de uno de los grupos alquilo migra al átomo de P mientras se rompe el enlace C-P de este grupo alquilo, este estado de transición conduce a la posterior eliminación del etileno y la formación del intermediario producto de la reacción c. El mecanismo continúa cuando un átomo de H migra al anillo aromático para obtener un estado de intermediario tetraédrico donde se pierde la aromaticidad y el fósforo adquiere un carácter electrofílico (reacción d). Finalmente ocurre una eliminación del fragmento Et_2PF donde se recupera la aromaticidad y se genera el compuesto hidrodefluorado.

El objetivo de esta tesis es estudiar el perfil energético del mecanismo para esta reacción. El detalle de la metodología para el estudio de este mecanismo se presenta en el siguiente capítulo.

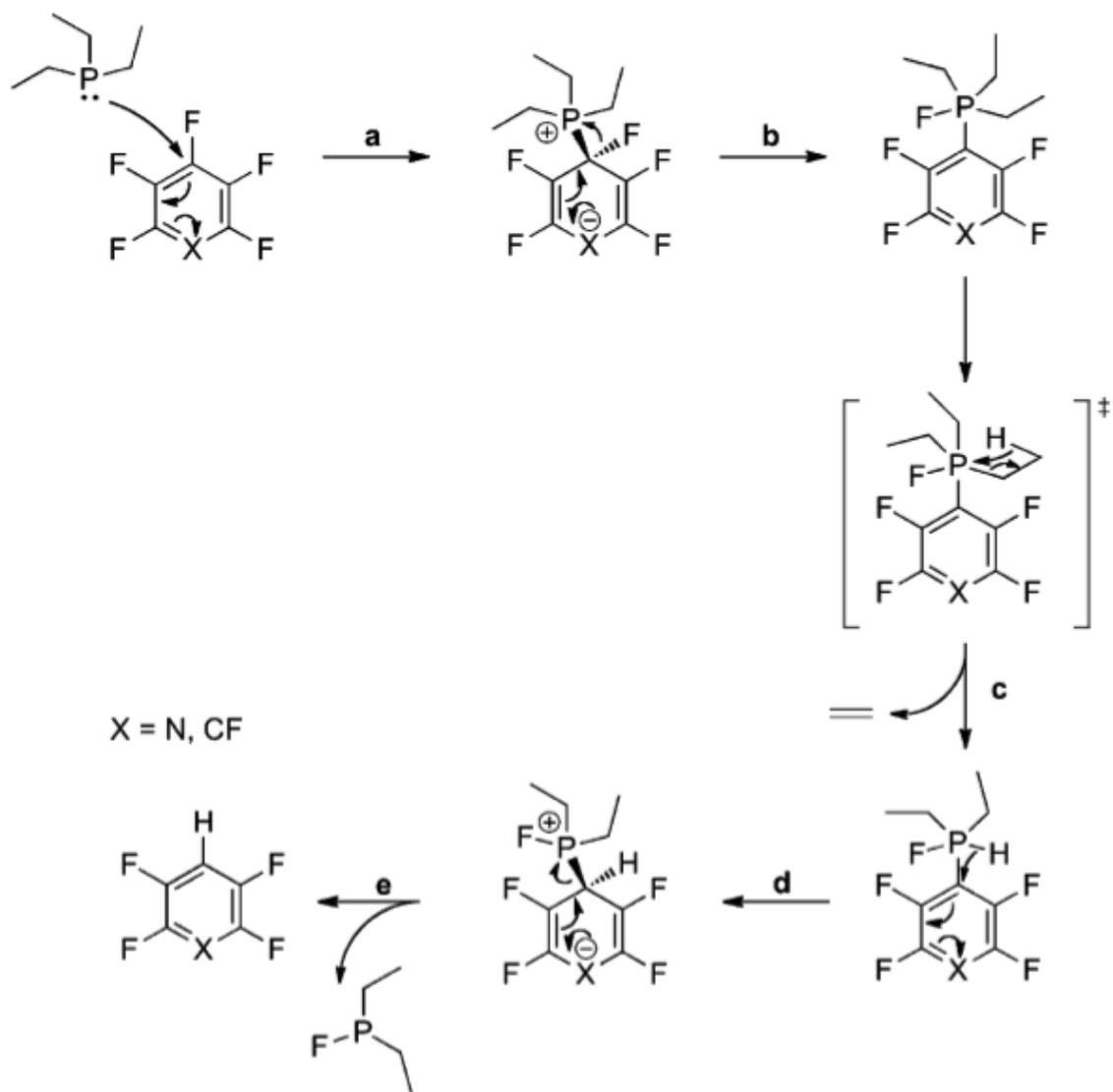


Figura 2.9: Mecanismo propuesto para la hidrodefluoración de perfluoroarenos por acción de la trietilfosfina [6].

Capítulo 3

Metodología computacional

La química cuántica es la aplicación de los fundamentos de la mecánica cuántica a sistemas químicos. A partir de la década de 1940, con el desarrollo de sistemas de cómputo más eficiente, la química cuántica ha tenido avances significativos. En 1956, se realizó el primer cálculo basado en el método Hartree-Fock. Este método ha sido fundamental para el desarrollo de nuevos métodos que involucran costos computacionales menores. Una de las primeras menciones del término *química computacional* se realizó en 1970 por Sidney Fernbach y Abraham Haskell Taub [18]. También en esa década, se presentaron los primeros códigos para el cálculo de estructura electrónica, entre ellos *Gaussian* que hoy en día sigue siendo ampliamente utilizado y en el cual fueron realizados todos los cálculos de este trabajo de tesis. Los avances en la teoría de funcionales de la densidad (DFT) realizados por Hohenberg, Kohn y Sham a mediados de los años 60 dieron un impulso importante a la química computacional, debido a su bajo costo de recursos de cómputo y una buena descripción de sistemas de multielectrónicos [19].

Una de las ventajas de la química computacional es el poder de predicción cualitativo y cuantitativo para diversos problemas de interés químico. Principalmente se puede aplicar para ayudar a la interpretación de datos experimentales. Por ejemplo, datos espectroscópicos así como explorar la posibilidad de síntesis de moléculas desconocidas, y el estudio de mecanismos de reacción que no pueden ser fácilmente estudiados de manera experimental. Por lo tanto, la química computacional se puede ver como una herramienta útil para el desarrollo y estudio de problemas que pueden representar un reto para la química en general.

3.1. Detalles metodológicos

Los cálculos para el desarrollo de esta tesis se realizaron haciendo uso de la teoría de funcionales de la densidad. El funcional utilizado fue M06-2X con la base 6-311++G(3df,3pd) que se encuentran implementados en el programa Gaussian 09.

3.2. Teoría de funcionales de la densidad

La teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es uno de los métodos más utilizados para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas de N electrones. El método considera a la energía y otras propiedades como un funcional de la densidad electrónica en el estado fundamental. Los orígenes de la teoría del funcional de la densidad electrónica se encuentran en un modelo desarrollado por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a final de los años 1920. Sin embargo, no fue hasta mediados de los años 1960 cuando las contribuciones de Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente [20, 21].

3.2.1. Primer teorema de Hohenberg y Kohn

La teoría de funcionales de la densidad tal y como la conocemos ahora nació en 1964 por Hohenberg y Kohn [20] quienes sentaron las bases teóricas de esta teoría a partir de los teoremas que propusieron. Pierre Hohenberg y Walter Kohn [21] establecen que la energía de un sistema de N electrones es un funcional de su densidad electrónica

$$E_0 = E_v(\rho_0) = \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0] \quad (3.1)$$

donde el funcional $F[\rho_0]$:

$$F[\rho_0] = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (3.2)$$

es independiente del potencial externo, y además es el gran desconocido...

En primer lugar demuestran que *si tenemos dos estados no degenerados de dos sistemas de N electrones cuyos potenciales externos difieren en más de una constante, sus funciones deben ser distintas*. Cabe preguntarse ahora si sus respectivas densidades electrónicas pueden ser iguales. La respuesta a esta pregunta es negativa, y viene dada

por el llamado *primer teorema de Hohenberg y Kohn*. *Dos sistemas de N electrones descritos por operadores hamiltonianos cuyos respectivos potenciales externos difieren en más de una constante no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica* [20]. En otras palabras, salvo una constante aditiva, el potencial externo queda determinado por la densidad electrónica del estado fundamental. Un sistema queda determinado si se especifica su número de electrones N y su potencial externo $v(\mathbf{r})$. Como el número de electrones queda determinado por la densidad del estado fundamental ($N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$), el anterior enunciado del primer teorema de Hohenberg y Kohn implica que no puede haber dos sistemas diferentes con la misma densidad electrónica en su estado fundamental.

3.2.2. Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

A pesar de que el primer teorema de Hohenberg-Kohn demuestra que existe un funcional de la densidad que puede ser utilizado para resolver la ecuación de Schrödinger, el teorema no dice nada sobre cuál o cómo es este funcional. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn [20] establece que la densidad del estado basal puede ser obtenida a partir del principio variacional, es decir, la densidad electrónica que minimice la energía del funcional es la densidad correspondiente a la solución de la ecuación de Schrödinger.

Para una densidad de prueba ρ'_r , tal que $\rho'_r \geq 0$ y $\int \rho'_r dr = N$:

$$E_0[\rho] \leq E_v[\rho'] \quad (3.3)$$

donde $E_0[\rho]$ corresponde a la energía exacta y $E_v[\rho']$ a la energía calculada para la densidad de prueba.

En otras palabras, una densidad debe representar adecuadamente el número de electrones, y la energía total calculada a partir de esta densidad no puede ser menor que la energía real del estado basal.

3.2.3. Método de Kohn-Sham

Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar al funcional universal $F[\rho_0]$. Para lograr este propósito, Kohn y Sham recurrieron a un sistema ficticio el cual está constituido por un sistema de N electrones no interactuantes. Esto significa que tal

sistema puede estar representado por un determinante (determinante de Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales, ϕ_i). Con este punto de partida la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales:

$$T_s = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.4)$$

y la densidad electrónica a la suma de densidades orbitales [21]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

Un elemento adicional en el modelo de Kohn y Sham es la aproximación a la interacción electrón-electrón ya que proponen como parte principal de ésta a la interacción coulombica:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.6)$$

y con esto el funcional universal es escrito como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.7)$$

donde es claro que el funcional de intercambio y correlación, $E_{xc}[\rho]$, se define como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (3.8)$$

Los orbitales de Kohn y Sham son aquellos que satisfagan las ecuaciones integro-diferenciales de Kohn y Sham

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.9)$$

y que generarán la energía del estado fundamental. El potencial de Kohn-Sham, $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, incorpora por lo tanto los efectos de la interacción entre los electrones (incluyendo los de intercambio-correlación) y también los de un potencial externo de confinamiento (por ejemplo el potencial atractivo del núcleo atómico sobre los electrones) $v(\mathbf{r})$. Formalmente, el potencial de Kohn-Sham se define mediante la siguiente expresión:

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}). \quad (3.10)$$

En la práctica, por lo tanto, es para el segundo término (llamado potencial de intercambio-correlación $v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$) que se deben emplear expresiones aproximadas.

La idea básica del método de Kohn-Sham, por lo tanto, se puede resumir de la siguiente manera: el problema de N partículas interactuantes entre ellas, y confinadas en un cierto potencial externo $v(\mathbf{r})$, se redefine en términos de un sistema artificial donde las partículas no interactúan pero se mueven bajo la acción de un distinto potencial efectivo $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Éste debe modelar los efectos de la interacción del sistema físico original de forma que ambos problemas sean equivalentes (es decir, tengan la misma distribución de densidad y por lo tanto la misma energía).

3.2.4. Aproximación de densidad local

Aun cuando el planteamiento de Kohn y Sham es hipotéticamente exacto, hasta el momento el funcional de intercambio y correlación exacto, E_{xc} , es desconocido y por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional. La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) y consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto. Este valor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad. Si bien es una aproximación bastante fuerte, se obtienen resultados sorprendentemente precisos para algunas propiedades, y es en parte a eso que se debe el éxito de esta teoría.

En general, para un sistema de espín no polarizado, la aproximación de la densidad local para la energía de intercambio y correlación puede ser escrita como:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho) \, d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

donde ρ es la densidad electrónica y ϵ_{xc} , es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones uniforme. La energía de intercambio y correlación puede ser descompuesta en una suma de los términos de intercambio y correlación por separado, es decir

$$E_{xc} = E_x + E_c, \quad (3.12)$$

por esta razón, se buscan expresiones separadas para E_x y E_c . El término de intercambio adquiere una forma analítica sencilla dentro del modelo del gas de electrones. Sin embargo, en la parte de correlación sólo se conocen expresiones para ciertos límites de la densidad, lo que lleva a diferentes aproximaciones para la E_c .

El potencial de intercambio y correlación correspondiente a ϵ_{xc} por la aproximación de densidad local (LDA) es:

$$v_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{\text{LDA}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} . \quad (3.13)$$

3.2.5. Aproximación densidad de espín local

La extensión de los funcionales de densidad a los sistemas polarizados por espín es sencilla para el intercambio, donde se conoce la escala exacta del espín, pero para la correlación se deben emplear otras aproximaciones. Un sistema polarizado de espín en DFT emplea dos densidades de espín, ρ_α y ρ_β con $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$, la forma de la aproximación de densidad de espín local (LSDA) es:

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) . \quad (3.14)$$

Para la energía de intercambio, el resultado exacto (no sólo para las aproximaciones de densidad local) se conoce en términos del funcional de espín no polarizado [22]:

$$E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{1}{2} \left(E_x[2\rho_\alpha] + E_x[2\rho_\beta] \right) . \quad (3.15)$$

La dependencia de espín de la densidad de energía de correlación se aproxima introduciendo la polarización relativa de espín:

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r})}{\rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r})} . \quad (3.16)$$

$\zeta = 0$ corresponde a un sistema diamagnético de espín polarizado con densidades de espín ρ_α y ρ_β iguales. $\zeta = \pm 1$ corresponde a un estado paramagnético donde una de las densidades de espín desaparece. La densidad de energía de correlación de espín para unos valores dados de la densidad total y polarización relativa, $\epsilon_c(\rho, \zeta)$, se construye para interpolar los valores extremos. Se han desarrollado varias formas conjuntamente con los funcionales de correlación de LDA [23, 24].

3.2.6. Funcionales con gradiente corregido

La aproximación LDA falla cuando la densidad experimenta cambios rápidos como por ejemplo en moléculas. Una mejor aproximación se puede realizar considerando

el gradiente de la densidad electrónica, a esto se le conoce como Aproximación de Gradiente Generalizada [25]:

$$E_{xc}^{GGA} = E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.17)$$

Esta aproximación suele dar mejores resultados que las aproximaciones anteriores.

Los funcionales meta-GGA incluyen la segunda derivada de la densidad electrónica, mientras que GGA sólo incluye la densidad y su primera derivada en el potencial de correlación de intercambio.

Estos funcionales incluyen un término adicional en la expansión, dependiendo de la densidad, el gradiente de la densidad y el laplaciano (segunda derivada) de la densidad.

3.2.7. Funcionales híbridos

Los funcionales híbridos son una aproximación al funcional de intercambio y correlación que incorporan una porción exacta de la energía de intercambio de la teoría Hartree-Fock (HF) con el intercambio y correlación de otras fuentes (ab initio o empíricas). El funcional de la energía de intercambio es expresado en términos de los orbitales de Kohn-Sham en lugar de la densidad, por lo que se denomina un funcional de la densidad implícito.

El funcional M06-2X se empleará para realizar los cálculos de este trabajo de investigación. El funcional M06-2X es un funcional híbrido que contiene 54 % de intercambio HF. Este funcional se recomienda por su buena descripción de la termoquímica de los elementos del grupo principal, interacciones débiles, la cinética de dichos elementos y estados excitados [26].

3.2.8. Funciones base

La elección de la base para un cálculo es muy importante, ya que las bases pequeñas, que permiten cálculos rápidos y poco demandantes de recursos de computo no son precisas, dado que implican una representación pobre de la realidad. Además el tipo de funciones empleadas influye directamente en la precisión de un cálculo [27].

La función base que se utilizó en este trabajo de tesis es la base 6-311++G(3df,3pd) que se describe en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Clasificación de algunas funciones base [27].

Denominación	Características
Base mínima (MBS)	Contiene exactamente el número necesario de funciones para representar los orbitales atómicos ocupados de los átomos en las moléculas (p. ej., 1 para el H, 5 para C,O,etc).
Base Doble Zeta (DZ)	Contiene exactamente dos veces el número de funciones de la MBS (para el H, por eje.,contiene dos funciones 1s).
Bases DZ con polarización	Añade un conjunto de funciones $3d$ en la descripción de los átomos de la primera y segunda serie de la tabla periódica y un conjunto de funciones $2p$ a cada átomo de H. Esto genera una mayor flexibilidad en la forma de los orbitales y geometrías más adecuadas
Base extendida	Contiene cualquier número mayor que dos de funciones para cada orbital atómico. Los ejemplos incluyen las bases Triple Zeta (TZ).
6-311++G(3df,3pd)	Indica una MBS de seis componentes para el core, tres funciones contraídas a partir de cinco primitivas para cada número angular en la capa de valencia, funciones difusas sp en los átomos de la primera serie (el primer +), tres funciones de polarización d y una f en los átomos de la primera fila y tres funciones de polarización p y una d en los hidrógenos

3.3. Propiedades termodinámicas

Los cálculos de estructura electrónica permiten obtener cantidades microscópicas como energía interna o capacidad térmica para un sistema constituido por unos cuantos átomos, sin embargo, las propiedades susceptibles de medición en el laboratorio en general son macroscópicas, tales como cambios en las condiciones de presión, temperatura y volumen que se pueden asociar a cambios energéticos para distintos procesos. El puente entre las propiedades microscópicas y las macroscópicas de interés para cualquier sistema termodinámico lo proporciona la mecánica estadística. En esta sección se describe la manera en que los códigos para el cálculo de estructura electrónica obtiene algunas propiedades termoquímicas como entalpía, entropía y energía libre de Gibbs haciendo uso de mecánica estadística [28].

Una de las aproximaciones más importantes a tener en cuenta a lo largo de este análisis es que todas las ecuaciones asumen partículas que no interactúan y por lo tanto se aplican solamente a un gas ideal. Esta limitación introducirá algún error, dependiendo del grado en que cualquier sistema estudiado se aleje del sistema ideal. Además, para las contribuciones electrónicas, se supone que primer y último estado excitado son totalmente inaccesibles. Esta aproximación no es generalmente mala, pero puede introducir cierto error para sistemas con estados excitados electrónicos de bajo nivel.

La contribución a la entropía, energía y capacidad térmica se obtienen al considerar la contribución de los grados de libertad traslacional (q_t), electrónico (q_e), rotacional (q_r) y vibracional (q_v). La función de partición total, $q(V, T)$, contienen todas las contribuciones mencionadas anteriormente.

La función de partición total se puede usar para determinar la contribución a la entropía de cada componente, usando la relación:

$$S = Nk_B + Nk_B \ln \left(\frac{q(V, T)}{N} \right) + Nk_B T \ln \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (3.18)$$

Considerando que $n = N/N_A$ y $R = Nk_B$, se puede expresar la entropía molar con ($N = 1$)

$$\begin{aligned} S &= R + R \ln(q(V, T)) + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \\ S &= R \left(\ln(q_t q_e q_r q_v e) + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

La energía interna E también se puede obtener a partir de la función de partición:

$$E = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V, \quad (3.20)$$

y la energía se utiliza para calcular la capacidad térmica:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (3.21)$$

Las Ecuaciones 3.19, 3.20 y 3.21 se utilizan para calcular los diferentes componentes a las propiedades termodinámicas obtenidas por Gaussian.

3.3.1. Movimiento Traslacional

La función de partición traslacional es:

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (3.22)$$

La derivada parcial de $\ln q_t$ con respecto a T :

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T} \quad (3.23)$$

La contribución del movimiento traslacional a la entropía es:

$$\begin{aligned} S &= R + \left(\ln(q_t e) + T \left(\frac{3}{2T} \right) \right) \\ &= R \left(\ln q_t + 1 + \frac{3}{2} \right). \end{aligned}$$

La contribución a la energía interna debida a la traslación es:

$$\begin{aligned} E_t &= Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V \\ &= RT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) \\ &= \frac{3}{2} RT \end{aligned}$$

La contribución a la capacidad calorífica es:

$$\begin{aligned} C_t &= \frac{\partial E_t}{\partial T} \\ &= \frac{3}{2} R \end{aligned}$$

3.3.2. Contribución electrónica

La función de partición electrónica se puede expresar como:

$$q_e = \omega_0 e^{\frac{-\epsilon_0}{k_B T}} + \omega_1 e^{\frac{-\epsilon_1}{k_B T}} + \omega_2 e^{\frac{-\epsilon_2}{k_B T}} + \dots \quad (3.24)$$

Donde ω_i y ϵ_i son la degeneración y la energía del i -ésimo nivel, respectivamente.

Se asume que el primer estado excitado (y por consiguiente, los demás) es inaccesible a cualquier temperatura. Además la energía del estado basal ϵ_0 se ajusta a cero. A partir de estas consideraciones, la función de partición electrónica es:

$$q_e = \omega_0,$$

lo que es simplemente la multiplicidad de espín electrónico de la molécula. La contribución electrónica a la entropía se expresa como:

$$\begin{aligned} S_e &= R \left(\ln(q_e) + T \left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial T} \right)_V \right) \\ &= R(\ln q_e) \end{aligned}$$

Puesto que no hay términos dependientes de la temperatura en la función de partición, la capacidad térmica electrónica y la energía interna debido al movimiento electrónico son ambas cero.

3.3.3. Contribución del movimiento rotacional

Para el caso general de una molécula poliatómica no lineal, la función de partición rotacional es

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left(\frac{T^{3/2}}{(\Theta_{r,x} \Theta_{r,y} \Theta_{r,z})^{1/2}} \right) \quad (3.25)$$

La derivada de la función de partición rotacional es $\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}$, la contribución del movimiento rotacional a la entropía:

$$\begin{aligned} S_r &= R \left(\ln q_r + T \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \right) \\ &= R(\ln q_r + \frac{3}{2}) \end{aligned}$$

La contribución a la energía interna es:

$$\begin{aligned} E_r &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \\ &= RT^2 \frac{3}{2T} \\ &= \frac{3}{2} RT \end{aligned}$$

y la contribución a la capacidad térmica:

$$\begin{aligned} E_r &= \left(\frac{\partial \ln E_r}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{3}{2}R. \end{aligned}$$

3.3.4. Contribución del movimiento vibracional

Las contribuciones a la función de partición, entropía, energía interna y capacidad calorífica de volumen constante a partir de movimientos vibratorios están compuestas por una suma (o producto) de las contribuciones de cada modo vibracional, K . La función de partición para un modo vibracional es:

$$q_{v,K} = \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}}$$

La función de partición vibracional total es:

$$q_v = \prod_K \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}}$$

La contribución a la entropía debida al movimiento vibracional es:

$$\begin{aligned} S_r &= R \left(\ln q_v + T \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V \right) \\ &= R \sum_K \left(\frac{-\Theta_{v,K}/T}{e^{-\Theta_{v,K}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}) \right) \end{aligned}$$

la energía interna debida al movimiento vibracional es:

$$E_v = R \sum_K \Theta_{v,K} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\Theta_{v,K}/T} - 1} \right)$$

Por último, la contribución a la capacidad térmica de volumen constante es:

$$C_v = R \sum_K e^{-\Theta_{v,K}/T} \left(\frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{-\Theta_{v,K}/T} - 1} \right)^2$$

3.3.5. Propiedades termoquímicas

La obtención de propiedades termoquímicas es una de las principales aplicaciones de los cálculos de estructura electrónica, considerando todas las contribuciones a la energía mencionadas anteriormente, se puede obtener propiedades tales como entalpía, H , entropía, S , y energía libre de Gibbs, G que son de principal interés para la química.

La energía interna total de un sistema, es la suma de todas la contribuciones del movimiento de las moléculas, es decir:

$$E_{total} = E_t + E_e + E_r + E_v \quad (3.26)$$

La entalpía se puede calcular considerando todas las contribuciones energéticas, es decir, E_{total} , en el programa Gaussian, esta entalpía se conoce como H_{corr}

$$H_{corr} = E_{total} + k_B T \quad (3.27)$$

La entropía total se obtiene sumando todas las contribuciones mencionadas anteriormente:

$$S_{total} = S_t + S_e + S_r + S_v \quad (3.28)$$

A partir de su definición, se puede obtener la energía libre de Gibbs, G_{corr} :

$$G_{corr} = H_{corr} - T S_{total} \quad (3.29)$$

Para realizar cálculos termodinámicos, Gaussian también considera la energía total electrónica (ε_0) y la suma a la entalpía y a la energía libre de Gibbs.

El cambio de energía libre de Gibbs de una reacción, se calcula mediante la expresión:

$$\Delta_r G^\circ(298K) = \sum(\varepsilon_0 + G_{corr})_{productos} - \sum(\varepsilon_0 + G_{corr})_{reactivos} \quad (3.30)$$

De manera análoga, el cambio de entalpía en una reacción se calcula a partir de:

$$\Delta_r H^\circ(298K) = \sum(\varepsilon_0 + H_{corr})_{productos} - \sum(\varepsilon_0 + H_{corr})_{reactivos} \quad (3.31)$$

Todos estos cálculos se realizan a condiciones estándar (1atm de presión y 298K).

3.4. Cinética química: Teoría del estado de transición

La teoría del estado de transición (TST, por sus siglas en inglés) fue desarrollada a mediados de la década de 1930 simultáneamente Henry Eyring y por Meredith Gwynne Evans y Michael Polanyi [29].

Considerando la reacción



donde la ley de velocidad esta determinada por la ecuación:

$$\frac{dP}{dt} = k[A][B] \quad (3.32)$$

La teoría del estado de transición propone que los reactivos se encuentran en equilibrio entre sí (cuasi-equilibrio), entonces se puede considerar la reacción anterior en un proceso de dos pasos:



donde AB^\ddagger es el estado de transición (también llamado complejo activado). La constante de equilibrio entre los reactivos y el estado de transición es:

$$K_c^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]/c^\circ}{[A]/c^\circ[B]/c^\circ} = \frac{[AB^\ddagger]c^\circ}{[A][B]} \quad (3.34)$$

donde c° es la concentración estándar (frecuentemente se considera $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$). La constante de equilibrio, K_c^\ddagger , se puede escribir en términos de funciones de partición:

$$K_c^\ddagger = \frac{(q^\ddagger/V)c^\circ}{(q_A/V)(q_B/V)} \quad (3.35)$$

donde q^\ddagger , q_A y q_B , son las funciones de partición del estado de transición, el reactivo A y el reactivo B, respectivamente.

El estado de transición se considera estable a lo largo de una pequeña región con longitud δ centrada en la cima de la barrera de energía potencial (Imagen 3.1). El proceso de dos pasos descrito por la Ecuación 3.33 predice que la velocidad de la reacción está determinada por la concentración del estado de transición $[AB^\ddagger]$ y ν_c , la frecuencia con la que este complejo cruza la cima de la barrera de energía potencial, o:

$$\frac{dP}{dt} = \nu_c[AB^\ddagger] \quad (3.36)$$

Las Ecuaciones 3.32 y 3.36 son expresiones equivalentes de la ley de velocidad. Resolviendo la Ecuación 3.34 para AB^\ddagger y sustituyendo la expresión resultante por la Ecuación 3.36, y luego igualando el resultado a la Ecuación 3.32 se obtiene:

$$\frac{dP}{dt} = k[A][B] = \nu_c[AB^\ddagger] = \frac{\nu_c[A][B]K_c^\ddagger}{c^\circ} \quad (3.37)$$

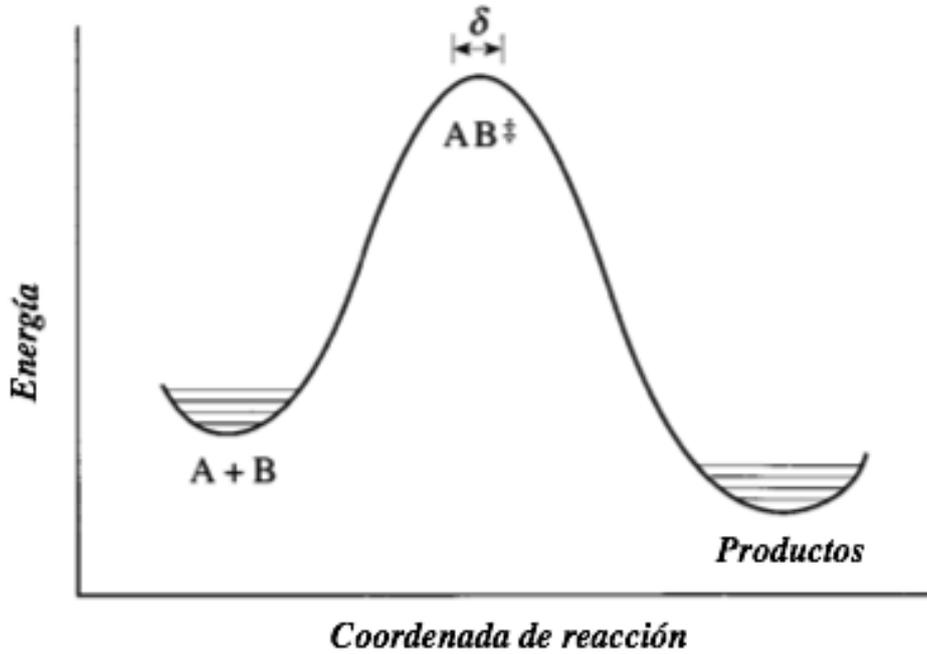


Figura 3.1: Diagrama de energía en una dimensión para la reacción descrita en la Ecuación 3.33. El complejo activado, AB^\ddagger , está definido para existir en la región δ , centrada alrededor de la cima de la barrera [30].

de donde se encuentra:

$$k = \frac{\nu_c K_c^\ddagger}{c^\circ} \quad (3.38)$$

hay que notar que las unidades de k son unidades de $(\text{concentracion})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

La Ecuación 3.36, implica que el movimiento del sistema de reacción sobre la parte superior de la barrera es un movimiento de traslación unidimensional. La función de partición translacional, q_{trans} , correspondiente al movimiento de traslación unidimensional es

$$q_{trans} = \frac{(2\pi m^\ddagger k_B T^2)^{1/2}}{h} \delta \quad (3.39)$$

donde m^\ddagger es la masa del estado de transición. Se puede escribir la función de partición del estado de transición como $q^\ddagger = q_{trans} q_{int}^\ddagger$, donde q_{int}^\ddagger considera todo los grados de libertad restantes del estado de transición. Por lo tanto se puede escribir la Ecuación 3.35 de la siguiente forma:

$$K_c^\ddagger = \frac{(2\pi m^\ddagger k_B T^2)^{1/2}}{h} \delta \frac{(q_{int}^\ddagger/V)c^\circ}{(q_A/V)(q_B/V)} \quad (3.40)$$

Sustituyendo la Ecuación 3.40 en 3.38 se obtiene la siguiente expresión para la constante de velocidad:

$$k = \nu_c \frac{(2\pi m^\ddagger k_B T^2)^{1/2}}{hc^\circ} \delta \frac{(q_{int}^\ddagger/V)c^\circ}{(q_A/V)(q_B/V)} \quad (3.41)$$

La Ecuación 3.41 contiene dos cantidades, ν_c y δ , que no están bien definidas y son difíciles de determinar. Su producto, sin embargo, se puede equiparar a la velocidad media con la cual el complejo activado cruza la barrera, $\langle u_{ac} \rangle = \nu_c \delta$. La velocidad media a partir de la Distribución de Maxwell-Boltzmann, $\langle u_{ac} \rangle = \left(\frac{k_B T}{2\pi m^\ddagger}\right)^{1/2}$. A partir de esto, se obtiene la expresión para la constante de velocidad de la Teoría del Estado de Transición:

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_B T}{hc^\circ} \frac{(q_{int}^\ddagger/V)c^\circ}{(q_A/V)(q_B/V)} \\ &= \frac{k_B T}{hc^\circ} K_c^\ddagger \end{aligned} \quad (3.42)$$

Definimos la energía de Gibbs estándar de activación $\Delta^\ddagger G^\circ$, como el cambio en la energía libre de Gibbs desde los reactivos hasta el estado de transición (TS):

$$\Delta^\ddagger G^\circ = G_{TS}^\circ - G_{reactivos}^\circ$$

La relación entre la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio es

$$\Delta^\ddagger G^\circ = -RT \ln K_c^\ddagger$$

por lo tanto, la constante de velocidad para la formación del estado de transición es:

$$k = \frac{k_B T}{hc^\circ} e^{\Delta^\ddagger G^\circ / RT} \quad (3.43)$$

La Ecuación 3.43 es la expresión de la constante de velocidad de la Teoría del Estado de Transición, e indica la relación entre las propiedades termoquímicas que se pueden obtener de manera teórica o a partir de datos experimentales y la cinética química.

Capítulo 4

Resultados

A continuación se presentan los resultados del estudio del mecanismo propuesto que se muestra en la Figura 4.1.

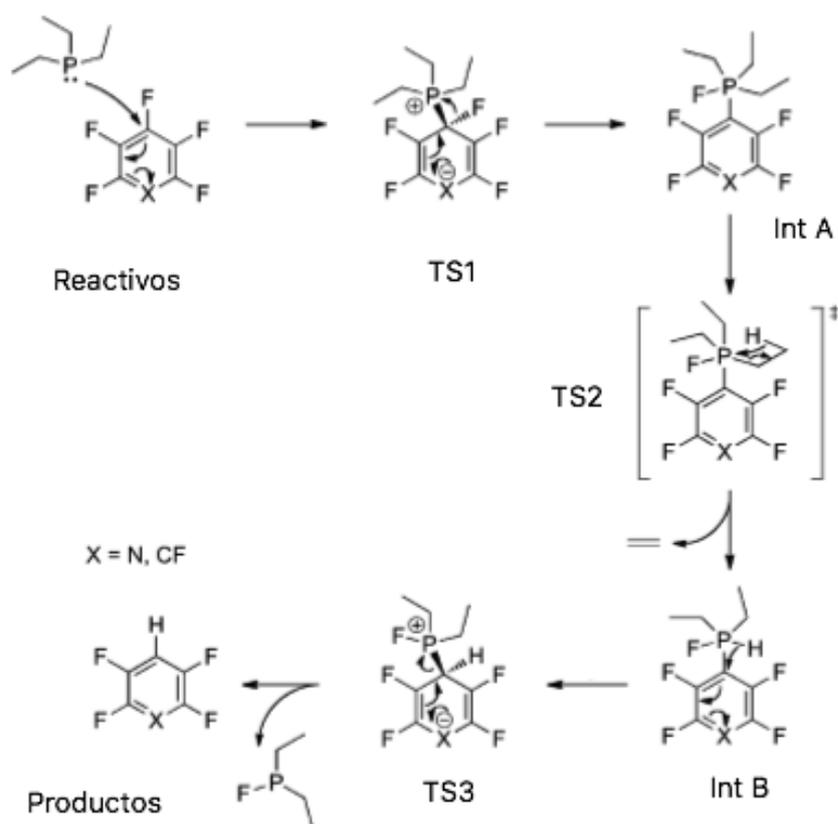


Figura 4.1: Mecanismo propuesto para la hidrodefluoración de perfluoroarenos con trefilfosfina [6]. Las etiquetas TS1, TS2 y TS3 corresponden a cada uno de los estados de transición que se estudiaron. IntA e IntB corresponden a los intermediarios de reacción.

4.1. Mecanismo de hidrodefluoración para el hexafluorobenceno

La estructura optimizada y la energía de los intermediarios propuestos se muestran a continuación para el funcional M062X y la base 6-311++g(3df,3dp).

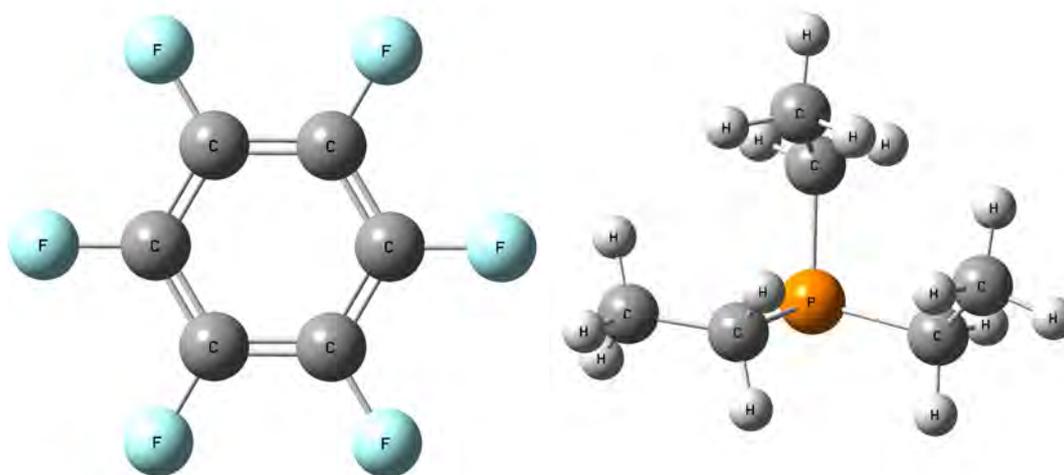
En la Figura 4.2 se presenta la estructura optimizada para los reactivos libres, el hexafluorobenceno (C_6F_6) y la trietilfosfina (PEt_3). La distancia de enlace promedio del enlace C-C en C_6F_6 es de 1.3844 Å, comparado con la distancia experimental reportada en 2014 por Takuya que es 1.3866 Å [31]. El enlace C-F es 1.3207 Å, el valor experimental es de 1.3244 Å [31]. En la trietilfosfina (Figura 4.2b) el átomo de fósforo presenta tres enlaces P-C diferentes con distancias de 1.854 Å, 1.849 Å y 1.865 Å respectivamente. La distancia de enlace P-C reportada es de 1.870 Å [32]. Los datos se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Longitudes de enlace para los reactivos estudiados.

Compuesto	Enlace	Longitud de Enlace	
		Calculado	Reportado
C_6F_6	C-C	1.3844	1.3866 [31]
	C-F	1.3207	1.3244 [31]
PEt_3	C-P(promedio)	1.856	1.870 [32]

En la Figura 4.3 se muestra la estructura optimizada del estado de transición 1 (TS1). En TS1 se presenta una frecuencia imaginaria¹ que corresponde a la unión entre la trietilfosfina y el anillo del hexafluorobenceno, se observa un estado de transición tetraédrico en el átomo de C donde se une la fosfina. La migración del átomo de F hacia el P permite obtener el intermediario A (IntA) [Figura 4.4]. En TS1 la distancia entre el átomo de P y C del anillo aromático es de 2.062 Å, mientras que la distancia C_{Ar} -F es de 1.433 Å, presentando una elongación de la distancia de enlace C-F comparada con la obtenida para el hexafluorobenceno que es de 1.321 Å. También se observa un cambio de geometría en el átomo de C'_{Ar} , el ángulo de enlace P- C'_{Ar} -F es de 94.2° y C_{Ar} - C'_{Ar} - C_{Ar} es 111.6°, esto corresponde a una geometría tetraédrica distorsionada.

¹Frecuencia imaginaria: valor obtenido en el análisis vibracional que confirma la existencia de un estado de transición en la superficie de energía potencial.



(a) Hexafluorobenceno (C_6F_6)

(b) Trietilfosfina (PEt_3)

Figura 4.2: Geometrías optimizadas para los reactivos de la reacción estudiada mediante el funcional M062X y la base 6-311++g(3df,3dp).

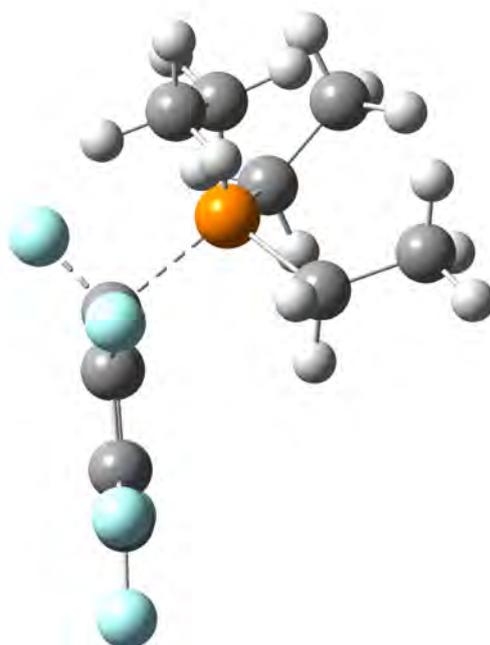


Figura 4.3: Estructura optimizada para TS1. TS1 presenta un ángulo de enlace $F-C_{Ar}-P$ es de 94.2° . La longitud del enlace $C_{Ar}-P$ es 2.062 \AA y la distancia $C_{Ar}-F$ es 1.433 \AA , una distancia mayor comparada con el 1.321 \AA que presenta el hexafluorobenceno.

En el intermediario A (Figura 4.4) la distancia $C_{Ar}-P$ es de 1.848 \AA , una longitud menor a la presentada en TS1. También la longitud del enlace $P-F$ es de 1.733 \AA , menor

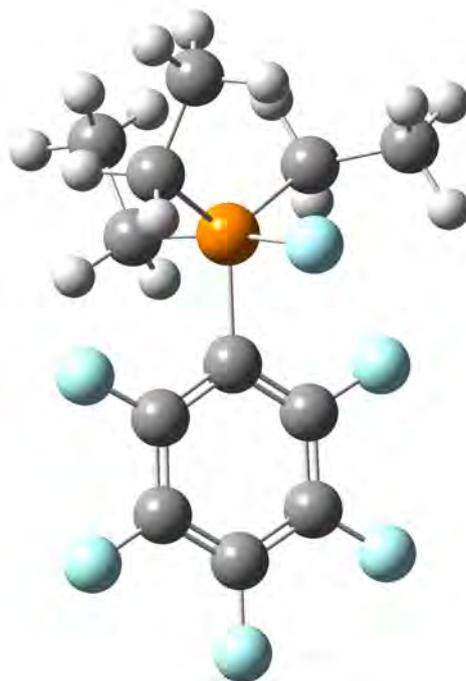
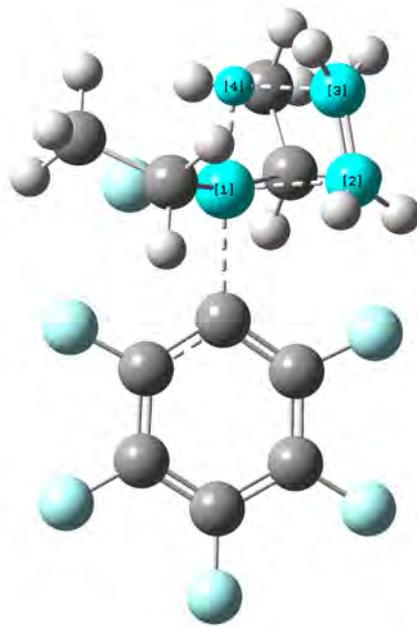


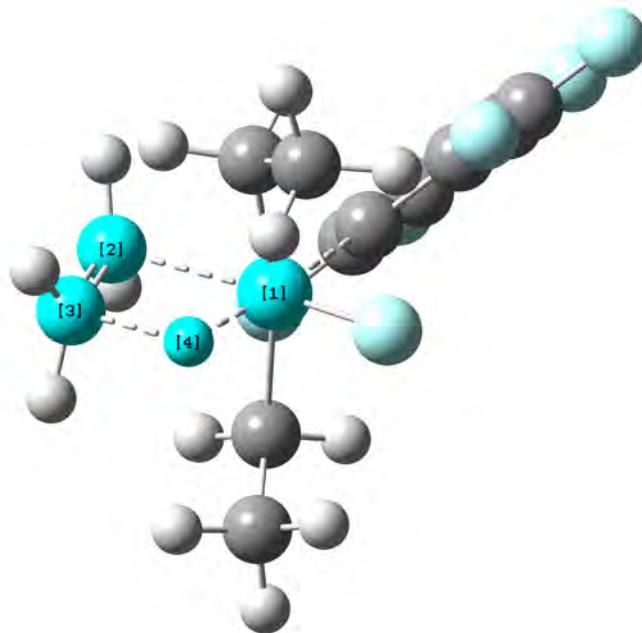
Figura 4.4: Estructura optimizada del intermediario A. El átomo de P tiene una geometría piramidal trigonal donde la longitud del enlace P-F es 1.733 Å, la distancia C_{Ar} -P es de 1.848 Å y la distancia P-C para cada uno de los grupos etilo son 1.835 Å, 1.836 Å y 1.898 Å para el etilo que se encuentra en posición trans al átomo de flúor.

a la que se encuentra en TS1, también se observa que se forma nuevamente un anillo aromático, esto indica la migración del átomo de F al átomo de P que tiene geometría piramidal trigonal. Dos distancias P-C(alquilo) son prácticamente iguales con valores de 1.835 Å y 1.836 Å. Un grupo etilo se encuentra en posición trans al átomo de F y tiene una longitud de enlace C-P de 1.898 Å. La elongación del enlace P-C más largo y la rotación del grupo etilo conduce a la formación del estado de transición 2 (Figura 4.5).

En la Figuras 4.5a y 4.5b se muestra la estructura del estado de transición 2 (TS2). La frecuencia imaginaria en TS2 confirma la existencia de un estado de transición de 4 centros (P-C-C-H), donde un átomo de H de uno de los grupos etilo migra al átomo de P mientras se rompe el enlace C-P de este grupo etilo. La distancia P-C es de 2.223 Å, un valor mayor a la distancia P-C de 1.898 Å que presenta IntA; la distancia C-C es de 1.386 Å, este valor es cercano a un enlace C=C; la distancia C-H es de 1.718 Å, un valor considerablemente mayor a la distancia de enlace C-H convencional 1.07-1.08



(a)



(b)

Figura 4.5: Dos perspectivas diferentes para la estructura optimizada de TS2. Se puede observar un estado de transición de cuatro centros (Los átomos con las etiquetas 1, 2, 3 y 4 corresponden a P, C, C y H, respectivamente) P-C-C-H. La longitud de enlace P(1)-C(2) es 2.223 Å, la longitud de enlace C(2)-C(3) es 1.386 Å, la distancia de enlace C(3)-H(4) es 1.718 Å y la longitud del enlace H(4)-P(1) es 1.565 Å. El ángulo entre los átomos en el estado de transición es de 4.9°.

Å; finalmente el enlace P-H es de 1.565 Å, lo que sugiere la migración del átomo de H al átomo de P que obtiene una geometría octaédrica. El ángulo diédrico P-C-C-H tiene un valor de 4.9° por lo que esos átomos se encuentran prácticamente en el mismo plano. Este estado de transición es previo a la eliminación del etileno y la formación del intermediario B (IntB) [Figura 4.6].

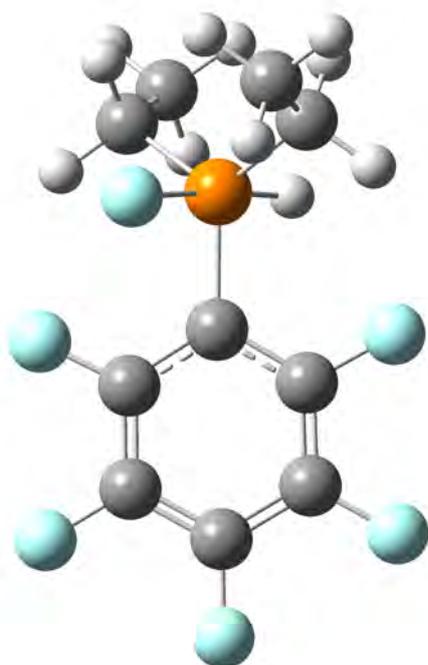


Figura 4.6: Estructura optimizada para el intermediario B. El átomo de fósforo presenta una geometría piramidal trigonal con una distancia de enlace P-F de 1.687 Å, la distancia P-H es 1.442 Å, la distancia C_{Ar} -P de 1.842 Å, mientras que las distancias P-C de los grupos etilo son 1.827 Å y 1.829 Å.

El intermediario B (Figura 4.6) presenta una distancia de enlace C'_{Ar} -P de 1.842 Å, el enlace P-F tiene una longitud de 1.687 Å y la longitud de enlace P-H es de 1.442 Å, el átomo de P presenta una geometría piramidal trigonal con los dos grupos etilo con una distancia C-P de 1.827 Å y 1.829 Å.

La Figura 4.7 muestra la estructura del estado de transición 3 (TS3). En TS3 la frecuencia imaginaria corresponde a la migración del átomo de H unido al fósforo del IntB (Figura 4.6) hacia el átomo de C del anillo aromático donde se encuentra unido el fósforo para formar un estado de transición tetraédrico. La estructura de TS3 tiene una distancia C'_{Ar} -P de 1.805 Å mientras que la distancia P-F es de 1.603 Å. En TS3

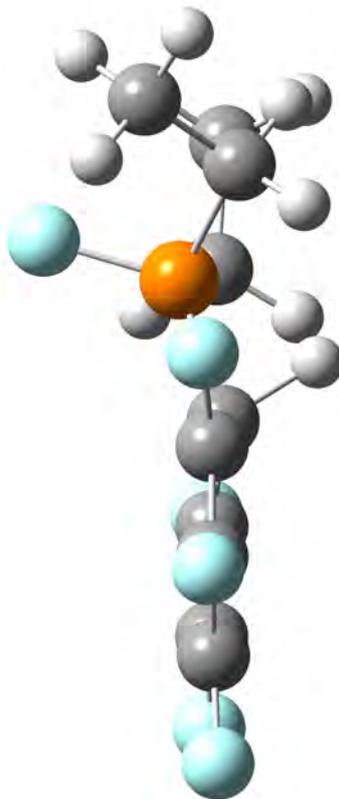
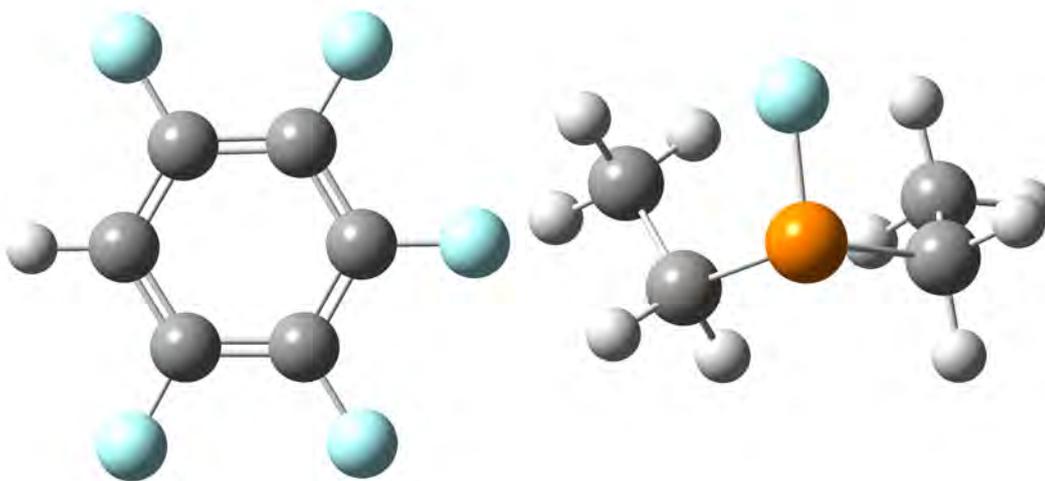


Figura 4.7: Estructura optimizada para TS3. TS3 presenta un ángulo de enlace F-C_{Ar}-H es de 71.3°. La longitud del enlace C_{Ar}-H es 1.603 Å y la distancia C_{Ar}-P es 1.805 Å.

se observa que la distancia de enlace P-H aumenta de 1.442 Å en IntB a 1.854 Å, mientras que la longitud de enlace C'_{Ar}-H es de 1.297 Å. El ángulo de enlace P-C'_{Ar}-H es de 71.3°. Esto sugiere la migración del átomo de H del P al carbono del anillo aromático.

La ruptura del enlace C_{Ar}-P genera el compuesto 1,2,3,4,5-pentafluorobenceno (C₆F₅H) y la dietilfluorofosfina (PFEt₂) que se muestran en la Figura 4.8a y 4.8b, respectivamente.

Las frecuencias imaginarias de los tres estados de transición se muestran en la Tabla 4.2



(a) C_6F_5H

(b) $PF(Et)_2$

Figura 4.8: Estructura optimizada de los productos de reacción.

Tabla 4.2: Frecuencias características para los estados de transición 1, 2 y 3.

Estado de transición	Frecuencia/ (cm^{-1})
TS1	122.10
TS2	852.84
TS3	628.07

4.1.1. Perfil energético del mecanismo de reacción del hexafluorobenceno

En la Tabla 4.3 se presentan el cambio de entalpía y energía libre de Gibbs con respecto a los reactivos a 298K y 393.15K que es la temperatura de reacción experimental [6].

Tabla 4.3: Cambio de entalpía y energía libre para intermediarios y estados de transición con respecto a los reactivos para el C_6F_6 a 298.15K y 393.15K con el funcional M062X y la base 6-311++g(3df,3dp).

Compuesto	ΔH /(kcal/mol)		ΔG /(kcal/mol)	
	298.15K	393.15K	298.15K	393.15K
Reactivos	0.000	0.000	0.000	0.000
TS1	18.737	18.956	30.932	34.786
IntA	-24.574	-24.320	-11.800	-7.766
TS2	43.803	43.943	58.728	63.466
IntB	1.721	1.802	0.962	0.708
TS3	50.261	50.339	49.170	48.811
Productos	-6.923	-7.059	-19.628	-23.658

Al comparar los valores de la Tabla 4.3 se observa que los valores de ΔH son prácticamente iguales a 298.15K y 393.15K. Sin embargo ΔG cambia ligeramente al aumentar la temperatura haciéndose más favorable la formación de productos, esto se debe a que la temperatura afecta principalmente al término entrópico ($T\Delta S$).

En la Figura 4.9 se muestra el perfil energético de la reacción en función del avance de la reacción a 298.15K y 393.15K. En la Figura 4.9 se observa que la energía libre de Gibbs para la formación de TS1 es 30.932 kcal/mol a 298.15K y 34.786 kcal/mol a 393.15K. Se observa que ΔG^\ddagger para la formación de TS2 a partir de IntA es de 70.528kcal/mol y 71.232kcal/mol a 298.15K y 393.15K, respectivamente.

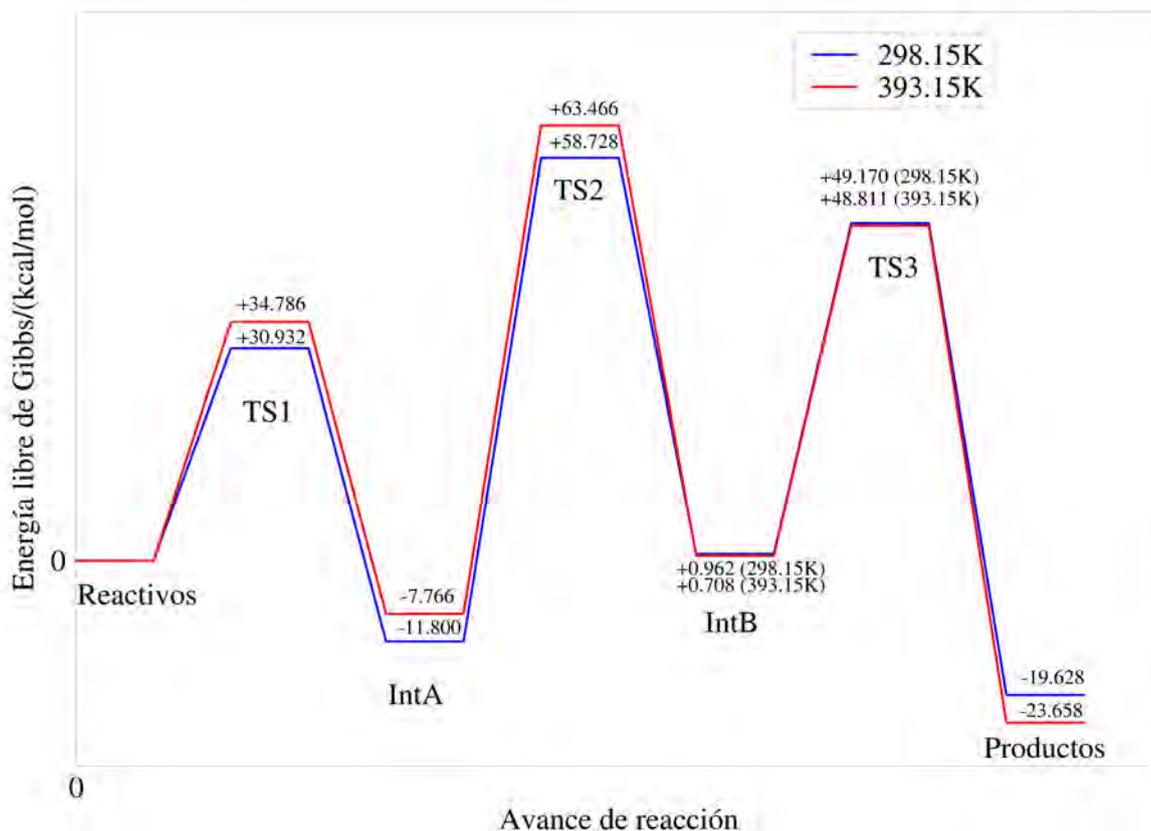


Figura 4.9: Perfil energético de la reacción de hidrodefluoración del hexafluorobenceno.

4.2. Mecanismo de reacción para la pentafluoropiridina

El análisis mostrado anteriormente se realizó de forma similar para el caso de la pentafluoropiridina (C_5F_5N). La geometría optimizada para el C_5F_5N se muestra en la Figura 4.10

La estructura de C_5F_5N es plana, y presenta ángulos de enlace C-C-C cercanos a 120° . Presenta tres distancias de enlace C-F distintas, 1.316 \AA para los F que se encuentran en posición orto al átomo de C, 1.319 \AA para los que se encuentran en posición meta y 1.313 \AA para el átomo de F en posición para al N.

El estado de transición 1 (TS1pir) se muestra en la Figura 4.11 tiene una distancia

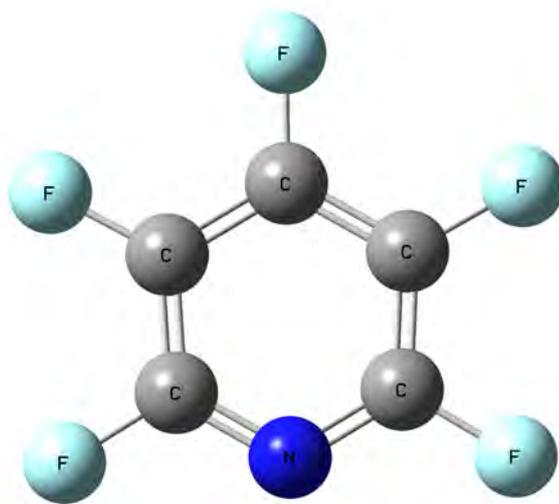


Figura 4.10: Geometría optimizada para C_5F_5N .

de enlace $C_{Ar}-P$ de 2.203 Å, la distancia C-F del átomo de carbono donde se une la trietilfosfina es de 1.377 Å. La distancia entre el átomo de P y el F es 2.702 Å. El ángulo de enlace F-C-P es de 95.7°. Este estado de transición tiene una frecuencia de vibración para la formación del enlace C-P de 171.94cm^{-1} a una intensidad de 232.55km/mol.

TS1pir conduce a la formación del intermediario A (IntApir) [Figura 4.12]. Este intermediario presenta una longitud de enlace $C_{Ar}-P$ de 1.850Å. La longitud de enlace P-F es de 1.730 Å, esta longitud de enlace es un poco menor al 1.733 Å que tiene el IntA (Figura 4.4). El intermediario A tiene 3 diferentes distancias de enlace $C_{alquilo}-P$: 1.834 Å, 1.835 Å y 1.896 Å. La rotación del grupo alquilo que se encuentra a 1.896 Å conduce a la formación del estado de transición 2 (TS2pir).

La estructura de TS2pir (Figura 4.13) presenta un estado de transición de 4 centros (P-C-C-H) prácticamente plano con un ángulo diedro de 4.6°. La distancia de enlace P-C del estado de transición es 2.211 Å, el enlace C-C tiene una distancia de 1.387 Å, este valor es cercano a un doble enlace C=C. La distancia C-H es de 1.717 Å y la distancia P-H 1.561 Å, estas distancias sugieren la migración del átomo de H del etilo hacia el átomo de P que presenta una geometría octaédrica. La migración del átomo de H se confirma con la presencia de una frecuencia de vibración imaginaria de 849.72cm^{-1} a una intensidad de 83.504km/mol. Este estado de transición es previo a la eliminación del etileno y la formación del intermediario B (IntBpir).

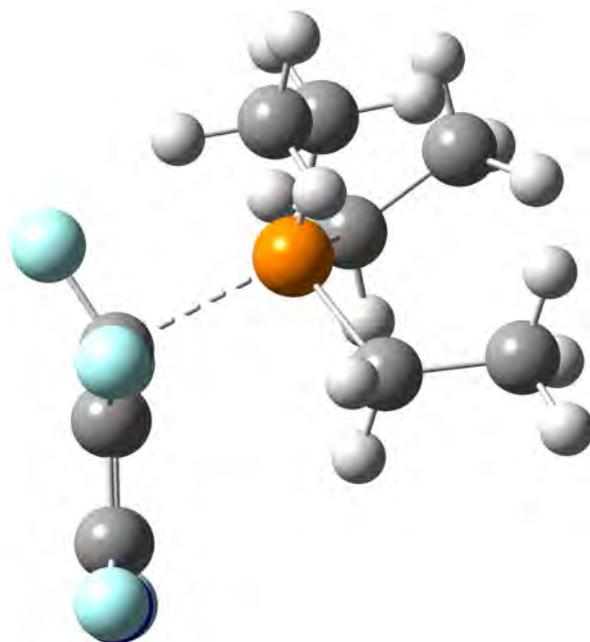


Figura 4.11: Estructura optimizada del estado de transición 1 de la reacción de C_5F_5N . El ángulo de enlace $F-C_{Ar}-P$ es de 95.7° donde la distancia $C_{Ar}-P$ es 2.203 \AA y la distancia $C_{Ar}-F$ es 1.377 \AA .

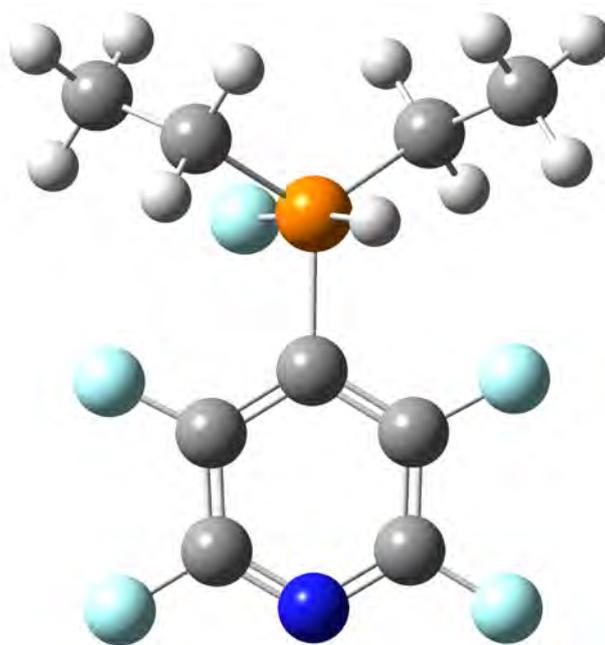
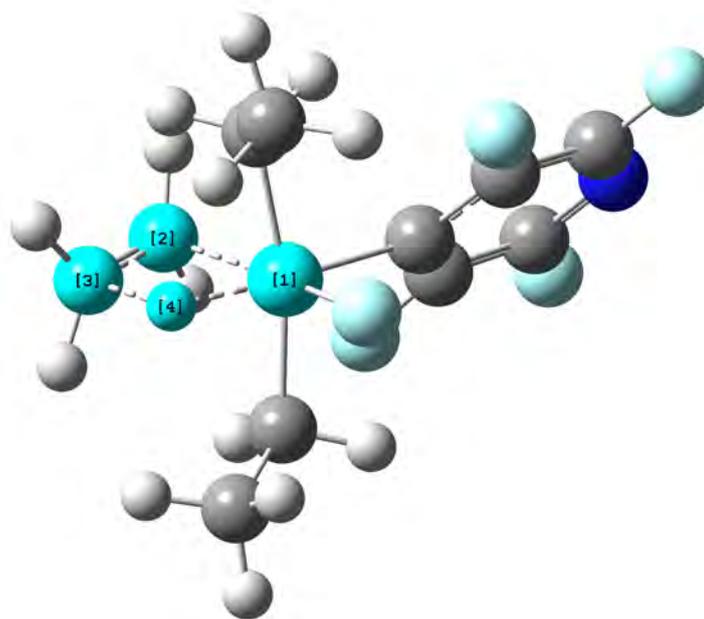
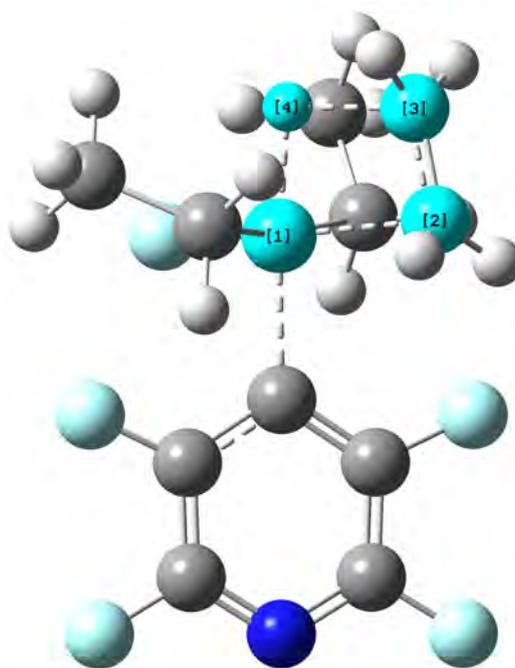


Figura 4.12: Estructura optimizada del intermediario A de la reacción de C_5F_5N . La distancia de enlace $C_{Ar}-P$ es 1.850 \AA , mientras que la distancia $P-F$ es de 1.730 \AA . Las distancias $C-P$ de los grupos etilo son 1.834 \AA , 1.835 \AA y 1.896 \AA .



(a)



(b)

Figura 4.13: Estructura optimizada para el estado de transición 2. Se presenta un estado de transición de 4 centros (P-C-C-H) donde los átomos marcados con las etiquetas 1, 2, 3 y 4 son P, C, C y H respectivamente. La longitud de enlace P(1)-C(2) es 2.211 Å, la longitud de enlace C(2)-C(3) es 1.387 Å, la distancia de enlace C(3)-H(4) es 1.717 Å y la longitud del enlace H(4)-P(1) es 1.561 Å. El ángulo diedro del estado de transición es de 4.6°.

El intermediario B (Figura 4.14) tiene una distancia de enlace $C_{Ar}-P$ de 1.838 Å. La distancia P-H es de 1.444 Å y la distancia P-F es 1.698 Å. El átomo de P presenta una geometría cercana a la piramidal trigonal con distancias $C_{alquilo}-P$ con longitudes de 1.828 Å y 1.823 Å respectivamente.

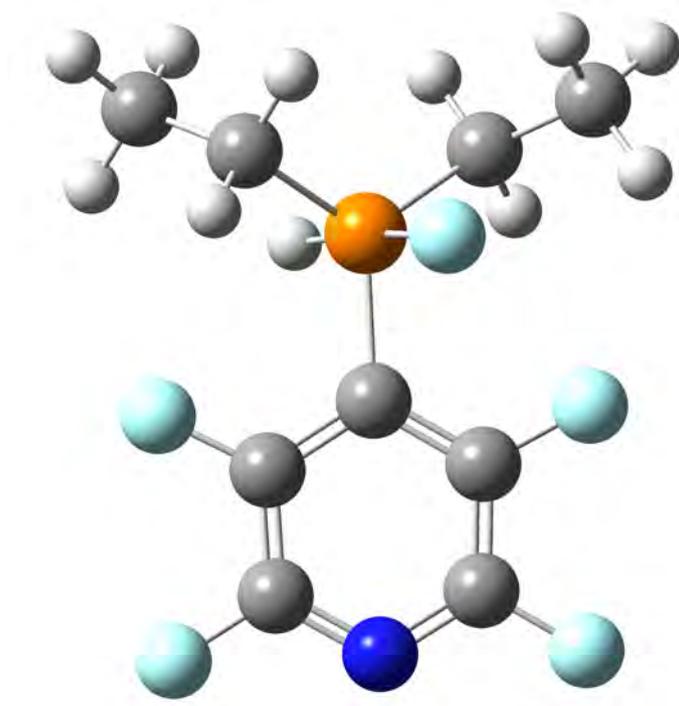


Figura 4.14: Estructura optimizada del intermediario B de la reacción de C_5F_5N . La distancia de enlace $C_{Ar}-P$ de 1.838 Å. La distancia P-H es de 1.444 Å y la distancia P-F es 1.698 Å. La distancia P-C de los grupos etilo 1.828 Å y 1.823 Å.

La migración del átomo de H unido al P hacia el átomo de C_{Ar} conduce a la formación del estado de transición 3 (TS3pir) [Figura 4.15]. En este estado de transición la longitud del enlace $C_{Ar}-P$ es 1.756 Å. La longitud de enlace $C_{Ar}-H$ es 1.361 Å y la distancia entre P y el átomo de H es 1.797 Å. El ángulo de enlace H- C_{Ar} -P es 69.1° . La frecuencia de vibración imaginaria en 778.49cm^{-1} corresponde a la migración del átomo de H confirma la existencia de este estado de transición. La eliminación del fragmento $PF\text{Et}_2$ genera el producto de hidrodefluoración de la pentafluoropiridina, C_5F_4NH (Figura 4.16), y el compuesto mostrado en la Figura 4.8b.

En la Tabla 4.4 se muestran las frecuencias características para los estados de transición calculados.

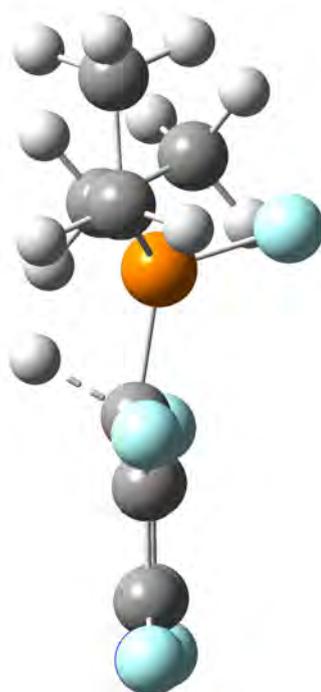


Figura 4.15: Estructura optimizada para el estado de transición 3. El ángulo de enlace $\text{H-C}_{Ar}\text{-P}$ es 69.1° . La distancia de enlace $\text{C}_{Ar}\text{-H}$ es 1.361 \AA y la distancia del enlace P-C es 1.797 \AA .

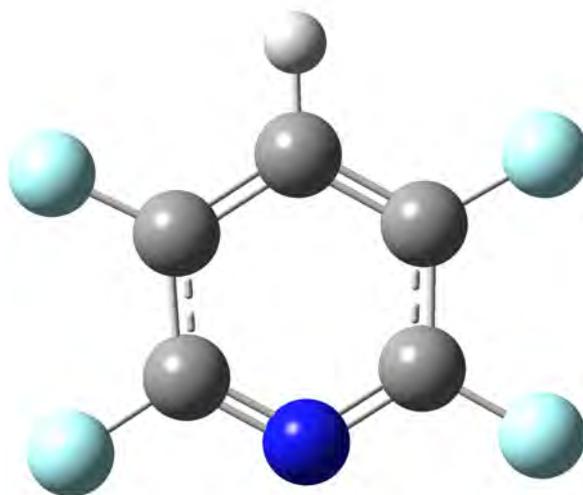


Figura 4.16: Estructura optimizada del productos de HDF de la pentafluoropiridina ($\text{C}_5\text{F}_4\text{NH}$).

Tabla 4.4: Frecuencias características para los estados de transición 1, 2 y 3 de la pentafluoropiridina.

Estado de transición	Frecuencia/(cm ⁻¹)
TS1pir	171.94
TS2pir	849.72
TS3pir	778.49

4.2.1. Perfil energético del mecanismo de reacción de C₅F₅N

Se realizaron los cálculos termoquímicos para obtener el perfil energético del mecanismo de reacción de la pentafluoropiridina, C₅F₅N a 298.15K y 393.15K.

En la Tabla 4.5 se muestra el cambio de entalpía y energía libre de Gibbs para la reacción de C₅F₅N a 298.15K y 393.15K.

Tabla 4.5: Cambio de entalpía y energía libre para intermediarios y estados de transición con respecto a los reactivos a 298.15K y 393.15K con el funcional M062X y la base 6-311++g(3df,3dp) para la reacción de C₅F₅N.

Compuesto	ΔH /(kcal/mol)		ΔG /(kcal/mol)	
	298.15K	393.15K	298.15K	393.15K
Reactivos	0.000	0.000	0.000	0.000
TS1	0.672	0.900	12.352	16.042
IntA	-32.883	-32.588	-19.889	-15.790
TS2	35.104	35.285	50.311	55.132
IntB	-7.504	-7.378	-7.289	-7.238
TS3	30.006	30.071	29.996	29.982
Productos	-14.176	-14.285	-26.559	-30.489

De los datos de la Tablas 4.5 se puede observar que la variación de la entalpía con la temperatura es prácticamente nula. Sin embargo, la variación de energía libre de Gibbs es más importante, el valor de ΔG de la reacción es -26.559 kcal/mol a 298.15K y -30.489 kcal/mol a 393.15K. De la misma forma que en el caso del C₆F₆, el paso limitante de la reacción es la formación del estado de transición 2 (TS2pir) a partir del Intermediario A (IntApir), esta reacción tiene un ΔG^\ddagger de 70.199 kcal/mol a 298.15K

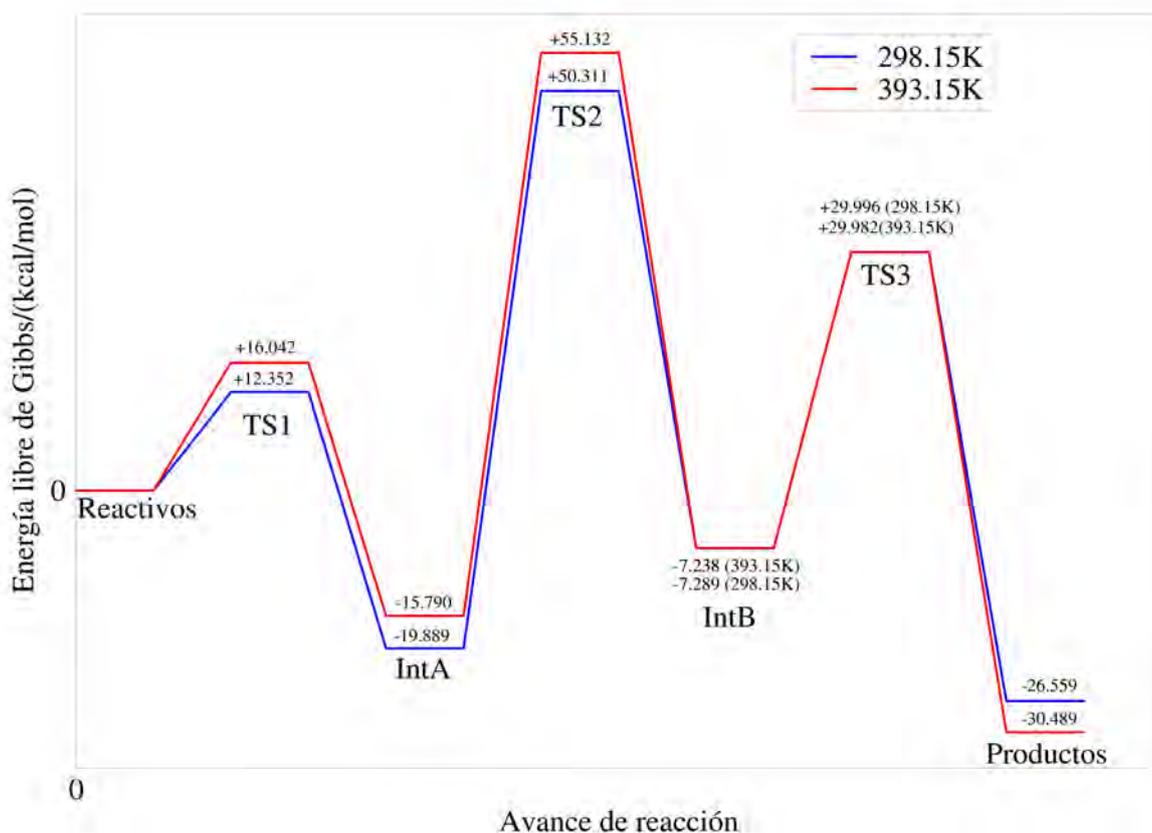


Figura 4.17: Perfil energético de la reacción de hidrodefluoración del C_5F_5N .

y 70.922 kcal/mol a 393.15K. En la Figura 4.17 se muestra el perfil energético de la reacción HDF de C_5F_5N a 298.15K y 393.15K.

4.3. Comparación de los perfiles energéticos de la reacción para el C_6F_6 y C_5F_5N

En esta sección se comparan los perfiles energéticos de la reacción para los casos estudiados.

De los datos presentados en las Tablas 4.3 y 4.5 se puede observar que la energía de los estados de transición y de los intermediarios, así como de los productos disminuye en el caso de C_5F_5N , sin embargo, la energía de activación para la formación del TS2

que es el paso limitante de la reacción es prácticamente la misma 70.922 kcal/mol y 71.232kcal/mol para C₅F₅N y C₆F₆, respectivamente. En la Figura 4.18 se muestra el perfil energético de ambas compuestos a 393.15K.

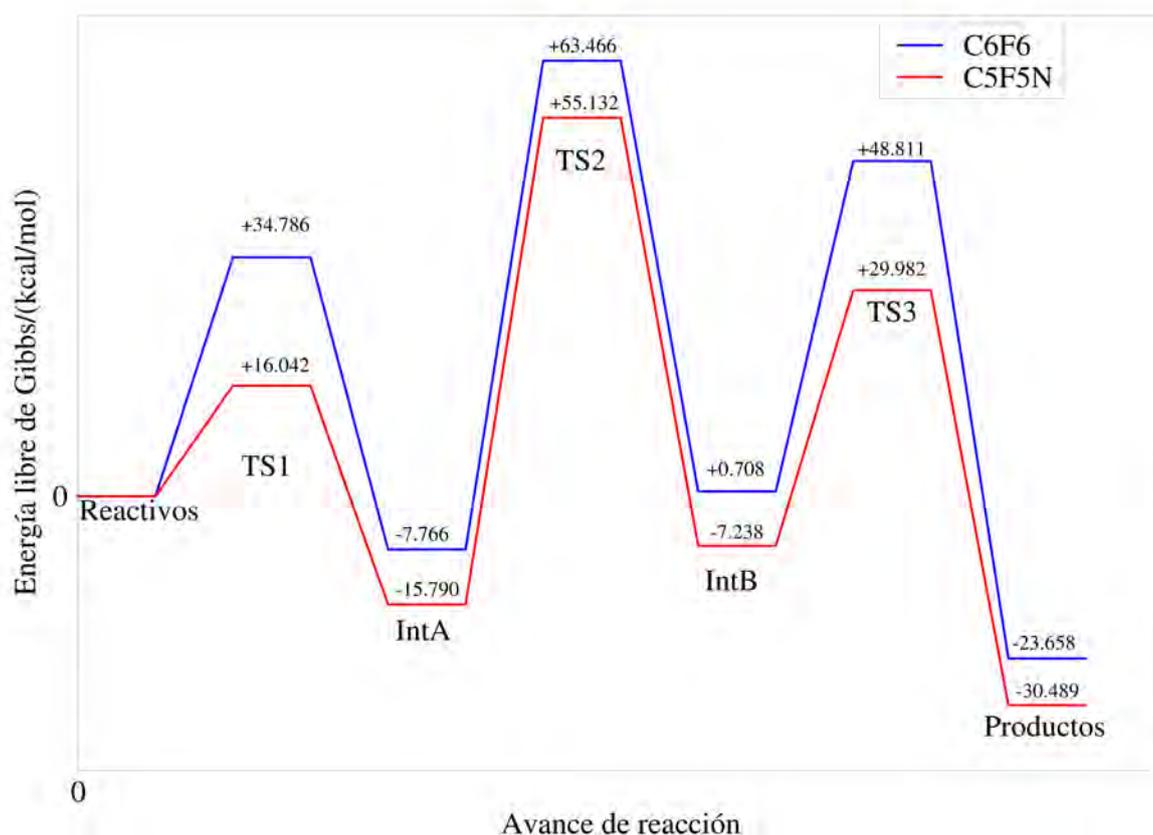
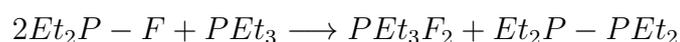


Figura 4.18: Perfil energético de la reacción de hidrodefluoración para el C₆F₆ y C₅F₅N a 393.15K.

Experimentalmente, se reporta la presencia del difluorofosforano PEt₃F₂. Este compuesto se puede producir mediante la siguiente reacción [6]:



Esta reacción presenta un $\Delta_r G$ de +0.005 kcal/mol a 393.15K, sin embargo esta reacción está favorecida por el $\Delta_r G$ de la reacción principal.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

A partir de los resultados mostrados en el capítulo anterior, en esta sección se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación y las perspectivas a futuro con respecto al tema que se estudió.

5.1. Conclusiones

Del estudio realizado se pueden llegar a las siguientes conclusiones.

- El mecanismo de reacción estudiado propone un ataque nucleofílico de la trietilfosfina altamente básica al sustrato perfluorado, esta reacción se ve favorecida por la presencia de átomos de flúor electroattractores, esto se puede observar en el valor de la barrera energética de la reacción de formación del TS1 a partir de los reactivos. Para esta reacción, el usar el derivado de perfluorado de la piridina C_5F_5N presenta una barrera energética mucho menor que para el caso del hexafluorobenceno, C_6F_6 . Esto se debe principalmente a la presencia del átomo de N que puede estabilizar la carga de los electrones π en TS1.
- El valor de ΔG_r para la formación del intermediario A desde los reactivos libres permite afirmar la presencia de este intermediario en el mecanismo y la posibilidad de poder sintetizar este compuesto experimentalmente.
- El paso limitante de la reacción es la formación de TS2 a partir del IntA, de acuerdo a los cálculos, la energía de Gibbs de activación para la formación de

TS2 es prácticamente invariable al reactivo utilizado. 70.922kcal/mol para C_5F_5N y 71.232kcal/mol para C_6F_6 .

- El estado de transición de 4 centros que se encuentra en TS2 es altamente energético y la energía de este solo depende del ambiente químico del átomo de P, es decir, los efectos estéricos son importantes para la formación de TS2 lo que genera una barrera energética muy alta. La presencia de C_6F_6 o C_5F_5N no varían la energía de activación de la reacción. Esto es congruente con lo informado por Tonner en 2015 [33] que afirma que la barrera energética para la reacción de β -eliminación de hidrógeno solo depende de la fuerza del enlace C-P que se rompe.
 - Un valor tan alto en la barrera energética permite entender el hecho del porque no existen aún reportes de reacciones de β -eliminación de hidrógeno experimentales para elementos del grupo principal a diferencia de los metales de transición donde es una reacción muy habitual en ciclos catalíticos.
- El estado de transición 3 (TS3), un estado de transición tetraédrico análogo a TS1 presenta una barrera energética menor en C_5F_5N que en C_6F_6 esto por la misma razón discutida anteriormente para el caso del TS1.
 - Para tener una mejor aproximación del estudio del perfil energético de la reacción sería conveniente considerar otros efectos como el de solvatación por parte del disolvente. Sin embargo, experimentalmente la reacción se realiza en un disolvente de polaridad baja como el 1,4-dioxano que presenta una constante dieléctrica de 2.21 a 298.15K (La constante dieléctrica disminuye con la temperatura) [34]. Por lo que el efecto del disolvente a la energía de activación es despreciable.

5.1.1. Perspectivas del proyecto

- Estudiar el efecto de otros grupos alquilo de mayor tamaño al perfil energético de la reacción.
- Otro punto a considerar derivado del alto valor de la barrera energética en este mecanismo propuesto es explorar otras posibilidades mecanísticas con el objetivo

de encontrar estados de transición de menor energía que los estudiados aquí, sobre todo un estado de transición alternativo a TS2.

Apéndice A

Coordenadas de las especies involucradas para el funcional M062X

En este anexo se presentan las coordenadas de los reactivos, intermediarios, estados de transición y productos calculados para el funcional M062X con la base 6-311++G(3df,3pd) para el C_6F_6 y C_5F_5N .

A.1. Coordenadas de las especies involucradas en el mecanismo para el C_6F_6

Coordenadas atómicas del C_6F_6			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	0.00000000	0.00000000	1.38443005
F	0.00000000	0.00000000	2.70517993
C	0.00000000	1.19887996	0.692210019
F	0.00000000	2.34268999	1.35250998
C	0.00000000	1.19887996	-0.692210019
F	0.00000000	2.34268999	-1.35250998
C	0.00000000	0.00000000	-1.38443005
F	0.00000000	0.00000000	-2.70517993

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del C ₆ F ₆			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	0.00000000	-1.19887996	-0.692210019
F	0.00000000	-2.34268999	-1.35250998
C	0.00000000	-1.19887996	0.692210019
F	0.00000000	-2.34268999	1.35250998

Coordenadas atómicas de la trefilfosfina			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
P	-4.96000014E-02	-0.485029995	-0.879000008
C	1.65424001	-0.946900010	-0.311789989
C	-8.96999985E-03	1.37858999	-0.817179978
C	-1.05174005	-0.898649991	0.618929982
H	0.951780021	1.65968001	-1.25560999
C	-0.211429998	2.08604002	0.522239983
H	-0.765020013	1.72387004	-1.52291000
H	0.511420012	1.77023005	1.27026999
H	-1.20467997	1.89216006	0.924510002
H	-0.114940003	3.16482997	0.398200005
H	2.30589008	-0.790589988	-1.17338002
H	1.61568999	-2.02853990	-0.163949996
C	2.25053000	-0.266629994	0.917150021
H	2.41401005	0.794659972	0.736779988
H	3.21479011	-0.708230019	1.16961002
H	1.60328996	-0.366310000	1.78776002
H	-0.881550014	-1.95799994	0.819800019
C	-2.53875995	-0.649150014	0.369670004
H	-0.711560011	-0.346870005	1.49561000
H	-2.89697003	-1.25775003	-0.459529996
H	-2.72778010	0.393799990	0.113059998

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas de la trefilfosfina			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
H	-3.13370991	-0.887220025	1.25058997

Coordenadas atómicas del TS1			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
F	0.685829997	0.458970010	2.23399997
C	9.96500030E-02	0.440140009	1.01721001
C	-1.23087001	0.108860001	0.928610027
F	-1.92762995	-7.24600032E-02	2.04592991
C	-1.85367000	-4.50100005E-02	-0.299510002
F	-3.16026998	-0.306400001	-0.390819997
C	-1.07336998	0.140760005	-1.42874002
C	0.260600001	0.468019992	-1.33641005
C	0.965740025	0.605570018	-0.103670001
P	2.52308011	-0.739690006	2.87100002E-02
F	1.81745994	1.75683999	-4.48400006E-02
F	-1.62413001	2.14900002E-02	-2.63211012
F	0.970849991	0.603559971	-2.47495008
C	3.13856006	-1.15553999	-1.64019001
C	1.68361998	-2.19282007	0.721639991
H	3.23986006	-0.207450002	-2.16624999
H	2.33223009	-1.69465005	-2.14005995
C	4.45684004	-1.92967999	-1.68932998
H	1.42658997	-1.92200005	1.74741006
C	2.43335009	-3.52069998	0.669300020
H	0.735549986	-2.25414991	0.180460006
H	5.27564001	-1.33167005	-1.29394996
H	4.69680023	-2.17276001	-2.72287011
H	4.41725016	-2.85918999	-1.12670004
H	3.41275001	-3.45200992	1.14210999

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del TS1

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
H	2.57088995	-3.85600996	-0.356750011
H	1.86576998	-4.28684998	1.19387996
C	4.00087976	-0.374139994	1.03252006
H	4.62060022	-1.27348995	1.05870998
C	3.68292999	0.122290000	2.44077992
H	4.55217981	0.382939994	0.472420007
H	3.09207010	-0.603569984	2.99719000
H	3.12037992	1.05157006	2.40426993
H	4.60820007	0.293839991	2.98703003

Coordenadas atómicas del IntA

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	-2.48305988	-1.20211995	-0.150069997
F	-3.15679002	-2.33345008	-0.284310013
C	-1.09902000	-1.19866002	-0.149810001
F	-0.480069995	-2.37245989	-0.292140007
C	-0.362949997	-3.60499993E-02	-2.22100001E-02
F	1.30095005	0.634940028	-1.60676003
C	-1.07174003	1.14398003	0.108259998
F	-0.425980002	2.30127001	0.236870006
C	-2.45447993	1.17644000	0.122860000
F	-3.10368991	2.32129002	0.261200011
C	-3.16270995	-5.53000020E-03	-1.02199996E-02
F	-4.48391008	9.32000019E-03	-1.64999999E-03
P	1.48521996	-5.63299991E-02	-2.78900005E-02
C	1.47917998	-0.831170022	1.70436001
C	2.35750008	-1.44324005	-0.856400013
C	2.44092989	1.41516995	0.510270000
H	0.936720014	-1.77434003	1.61152005

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del IntA

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
H	0.878199995	-0.195710003	2.35958004
C	2.84541988	-1.09103000	2.34241009
H	2.44406009	-2.28358006	-0.172350004
C	3.72634006	-1.01550996	-1.38856995
H	1.71921003	-1.74216998	-1.68458998
H	1.93060005	1.77778006	1.40409994
C	2.69571996	2.54594994	-0.474700004
H	3.38587999	0.997950017	0.862140000
H	3.54675007	-1.54128003	1.63757002
H	2.75675988	-1.77296996	3.18727994
H	3.29698992	-0.173700005	2.71504998
H	4.39794016	-0.718460023	-0.583289981
H	3.62342000	-0.180299997	-2.07749009
H	4.19367981	-1.84227002	-1.92089999
H	1.76382995	2.97695994	-0.826590002
H	3.24590993	2.19429994	-1.34307003
H	3.28045011	3.32517004	1.35800000E-02

Coordenadas atómicas del TS2

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	-2.32992005	-1.07000005	1.43799996E-02
F	-2.99927998	-2.16574001	0.345620006
C	-0.946399987	-1.03913999	7.89399967E-02
F	-0.368730009	-2.18126011	0.477429986
C	-0.185619995	7.01000020E-02	-0.252979994
F	1.83126998	0.810840011	-1.63064003
C	-0.919399977	1.17189002	-0.671270013
F	-0.308470011	2.30566001	-1.02006996
C	-2.30123997	1.18581998	-0.752449989

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del TS2			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
F	-2.94657993	2.26975989	-1.15913999
C	-3.01440001	5.37599996E-02	-0.404540002
F	-4.33477020	4.69200015E-02	-0.473199993
C	1.90592003	-0.791909993	1.87184000
C	2.02995992	-1.58134997	-0.891830027
C	1.86593997	1.76521003	0.784749985
H	1.40335000	-1.73782003	1.76461005
H	1.45404994	-9.26899984E-02	2.55936003
C	3.26006007	-0.704020023	1.59033000
H	1.96607006	-2.35893011	-0.139019996
C	3.31435990	-1.69138002	-1.69848001
H	1.16966999	-1.68763995	-1.55182004
H	0.851870000	2.03600001	1.07523000
C	2.52217007	2.86754990	-3.41099985E-02
H	2.43648005	1.60413003	1.69168997
H	3.32111001	0.120470002	8.47899988E-02
H	3.79082990	-1.55002999	1.17574000
H	3.88613009	6.52699992E-02	2.01925993
H	4.20007992	-1.64105999	-1.06696999
H	3.38017011	-0.897260010	-2.43840003
H	3.33486009	-2.64876008	-2.21902990
H	1.93619001	3.12822008	-0.908609986
H	3.51378012	2.56131005	-0.366329998
H	2.63313007	3.75601006	0.587949991
P	1.77341998	0.127149999	-0.148100004

Coordenadas atómicas del IntB			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
F	2.83162999	-2.25074005	0.574760020
C	2.17546010	-1.13796997	0.287869990
C	0.791209996	-1.12135994	0.264090002
F	0.171780005	-2.26504993	0.524249971
C	7.44900033E-02	2.32699998E-02	-5.35399988E-02
P	-1.76399004	6.06900007E-02	-0.153540000
C	0.812550008	1.15906000	-0.348199993
F	0.192890003	2.29536009	-0.661379993
C	2.19475007	1.17932999	-0.314520001
F	2.86341000	2.29010010	-0.580470026
C	2.87834001	1.94400009E-02	4.04000003E-03
F	4.19821978	1.61000006E-02	3.25299986E-02
C	-2.68174005	-1.39113998	-0.776939988
F	-1.77206004	-0.642139971	1.39119995
H	-3.54870009	-1.48106003	-0.121689998
H	-2.06296992	-2.26256990	-0.568340003
C	-3.07817006	-1.30378997	-2.24145007
H	-3.67883992	-0.415630013	-2.43620992
H	-3.66202998	-2.17546010	-2.53223991
H	-2.20022011	-1.25381994	-2.88345003
C	-2.72620010	1.50934994	0.413760006
C	-3.30262995	1.49482000	1.82125998
H	-3.51346993	1.58987999	-0.340779990
H	-2.08052993	2.37243009	0.250149995
H	-3.94215989	0.629180014	1.97672999
H	-3.89346004	2.39485002	1.98687994
H	-2.51315999	1.45456004	2.56627989
H	-1.64570999	0.658649981	-1.46043003

Coordenadas atómicas del TS3			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	-2.53519011	-1.14717996	-0.181659997
F	-3.17670989	-2.30256009	-0.318019986
C	-1.20943999	-1.08642995	-0.524380028
F	-0.610130012	-2.19450998	-1.01531005
C	-0.383709997	7.68399984E-02	-0.334740013
F	1.22180998	0.737330019	-2.77206993
C	-1.18368995	1.21905994	2.25099996E-02
F	-0.569930017	2.42550993	2.54599992E-02
C	-2.51024008	1.15120006	0.361919999
F	-3.12933993	2.26302004	0.744040012
C	-3.22109008	-3.69199999E-02	0.289469987
F	-4.50053978	-0.113629997	0.669910014
P	1.16735005	0.296370000	-1.23155999
C	2.02887988	-1.28794003	-1.39133000
C	2.13493991	1.62020004	-0.454149991
H	1.84475994	-1.90179002	-0.516770005
C	3.52498007	-1.09158003	-1.64232004
H	1.55997002	-1.77541995	-2.24519992
H	1.67199004	1.83910000	0.502939999
C	2.23603010	2.87777996	-1.32011998
H	3.12521005	1.21629000	-0.247960001
H	4.04258013	-0.763930023	-0.743570030
H	3.70851994	-0.366079986	-2.43457007
H	3.96339011	-2.03744006	-1.95147002
H	1.24977005	3.28132010	-1.53452003
H	2.73871994	2.67313004	-2.26195002
H	2.80535007	3.63197994	-0.781120002
H	0.602280021	-0.154369995	0.475950003

Coordenadas atómicas del C ₆ F ₅ H			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	0.00000000	0.00000000	-1.66715002
H	0.00000000	0.00000000	-2.74600005
C	0.00000000	1.18645000	-0.961719990
F	0.00000000	2.34572005	-1.60683000
C	0.00000000	1.20176995	0.422179997
F	0.00000000	2.34407997	1.08906996
C	0.00000000	0.00000000	1.11066997
F	0.00000000	0.00000000	2.43101001
C	0.00000000	-1.20176995	0.422179997
F	0.00000000	-2.34407997	1.08906996
C	0.00000000	-1.18645000	-0.961719990
F	0.00000000	-2.34572005	-1.60683000

Coordenadas atómicas del PET ₂ F			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
P	6.18200004E-02	-1.00899994	-0.390289992
C	1.59182000	5.21000009E-03	-0.421730012
C	-1.20843005	0.256099999	-0.864889979
F	-0.172560006	-1.01537001	1.21679997
H	-0.724569976	0.960460007	-1.54550004
C	-1.86126006	0.987850010	0.308380008
H	-1.97306001	-0.259999990	-1.44444001
H	-1.12896001	1.51106000	0.917609990
H	-2.38011003	0.286159992	0.957520008
H	-2.58644009	1.71320999	-5.76899983E-02
H	1.82032001	0.147019997	-1.48186004
H	2.38049006	-0.638130009	-2.77299993E-02
C	1.56596005	1.33780003	0.320520014

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del PET ₂ F			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
H	0.868070006	2.03607988	-0.138960004
H	2.55157995	1.80140996	0.311980009
H	1.26985002	1.19435000	1.35837996

A.1.1. Coordenadas de las especies involucradas en el mecanismo para el C₅F₅N

Coordenadas atómicas del C ₅ F ₅ N			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	0.00000000	1.19525003	0.419149995
F	0.00000000	2.34874010	1.05949998
C	0.00000000	0.00000000	1.11860001
F	0.00000000	0.00000000	2.43124008
C	0.00000000	-1.19525003	0.419149995
F	0.00000000	-2.34874010	1.05949998
C	0.00000000	-1.12300003	-0.963379979
F	0.00000000	-2.24535990	-1.65101004
N	0.00000000	0.00000000	-1.63071001
C	0.00000000	1.12300003	-0.963379979
F	0.00000000	2.24535990	-1.65101004

Coordenadas atómicas del TS1			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	-5.31399995E-02	-0.528259993	1.07372999
F	-0.222920001	-0.866800010	2.34822011
C	-0.497390002	0.699329972	0.677969992
F	-1.13997996	1.52020001	1.54878998

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del TS1			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	-0.315979987	1.19190001	-0.660899997
F	0.599330008	2.40761995	-0.716009974
C	0.183589995	0.128429994	-1.49098003
F	0.323760003	0.378140002	-2.81597996
C	0.599709988	-1.06313002	-0.967689991
F	1.12501001	-1.95150995	-1.80555999
N	0.510800004	-1.42444003	0.293740004
P	-1.82551003	2.08334994	-1.29734004
C	-3.21342993	0.962539971	-1.02091002
C	-2.08058000	3.63263988	-0.392419994
C	-1.70405996	2.44017005	-3.06563997
H	-3.15307999	0.674839973	3.01500000E-02
H	-2.99989009	6.51199967E-02	-1.60450006
C	-4.58331013	1.54881001	-1.35933995
H	-2.38872004	3.33841991	0.609139979
C	-3.06633997	4.62942982	-1.03275001
H	-1.08229995	4.05395985	-0.290470004
H	-1.56542003	1.48354006	-3.56627011
C	-0.575250030	3.41410995	-3.40457010
H	-2.67245007	2.83547997	-3.37483001
H	-4.80560017	2.41655993	-0.740639985
H	-5.35528994	0.804520011	-1.17818999
H	-4.65041018	1.84747005	-2.40448999
H	-3.89954996	4.82696009	-0.363290012
H	-3.48806000	4.27956009	-1.97275996
H	-2.57134008	5.57557011	-1.23512995
H	0.387769997	2.99937010	-3.12093997
H	-0.704649985	4.36311007	-2.88493991
H	-0.575450003	3.61141992	-4.47407007

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del TS1			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
Coordenadas atómicas del IntA			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	-2.72927999	-1.12309003	-0.150370002
F	-3.42698002	-2.23650002	-0.283179998
C	-1.34603000	-1.19129002	-0.162790000
F	-0.748809993	-2.37504005	-0.304120004
C	-0.601589978	-3.47100012E-02	-3.33199985E-02
F	1.05590999	0.563470006	-1.63088000
C	-1.31819999	1.13819003	0.109070003
F	-0.694830000	2.30618000	0.245330006
C	-2.70213008	1.09898996	0.117470004
F	-3.37458992	2.22621989	0.261429995
N	-3.38870001	-5.12999995E-03	-1.06800003E-02
P	1.24839997	-5.96400015E-02	-2.80099995E-02
C	1.21271002	-0.769840002	1.72926998
C	2.12925005	-1.47520995	-0.794939995
C	2.19762993	1.43227005	0.457309991
H	0.677389979	-1.71961999	1.65908003
H	0.597109973	-0.116090000	2.35240006
C	2.57050991	-0.995639980	2.39702010
H	2.21594000	-2.28663993	-7.69800022E-02
C	3.49910998	-1.06264997	-1.33674002
H	1.49653006	-1.81050003	-1.61329997
H	1.69136000	1.82061994	1.34243000
C	2.43452001	2.53140998	-0.567300022
H	3.14797997	1.03223002	0.815190017
H	3.28346992	-1.47280002	1.72228003
H	2.47179008	-1.64037001	3.26934004

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del IntA

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
H	3.01222992	-6.03500009E-02	2.73516011
H	4.16769981	-0.738640010	-0.539510012
H	3.39776993	-0.251080006	-2.05366993
H	3.96870995	-1.90610003	-1.83984005
H	1.49547994	2.94357991	-0.923259974
H	2.97902012	2.15572000	-1.42911005
H	3.01711988	3.33091998	-0.110710002

Coordenadas atómicas del TS2

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	-2.32664990	-0.995500028	-8.15999974E-03
F	-3.01938009	-2.07476997	0.318410009
C	-0.943750024	-1.03400004	7.54799992E-02
F	-0.388660014	-2.18590999	0.473439991
C	-0.175129995	6.98399991E-02	-0.254970014
F	1.83773005	0.809809983	-1.62812996
C	-0.916819990	1.16693997	-0.667810023
F	-0.329160005	2.31016994	-1.02039003
C	-2.30018997	1.11459994	-0.721050024
F	-2.96936011	2.18346000	-1.11974001
N	-2.99388003	5.60000017E-02	-0.396439999
C	1.90253997	-0.789759994	1.86364996
C	2.03502989	-1.58077002	-0.893719971
C	1.86995995	1.76604998	0.783500016
H	1.39805996	-1.73475003	1.75507998
H	1.45143998	-9.10900012E-02	2.55238008
C	3.26009011	-0.707520008	1.59236002
H	1.96223998	-2.36078000	-0.144060001
C	3.32124996	-1.69720995	-1.69683003

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del TS2

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
H	1.17636001	-1.67891002	-1.55745995
H	0.854430020	2.03130007	1.07464004
C	2.51723003	2.87195992	-3.75600010E-02
H	2.44204998	1.60900998	1.69044006
H	3.33283997	0.119439997	8.94400030E-02
H	3.78999996	-1.55483997	1.17930996
H	3.88586998	5.88600002E-02	2.02696991
H	4.20532990	-1.65516996	-1.06236005
H	3.39474010	-0.901300013	-2.43410993
H	3.33692002	-2.65296006	-2.22024989
H	1.92793000	3.12702990	-0.911430001
H	3.51087999	2.57325006	-0.370400012
H	2.62155008	3.76177001	0.583559990
P	1.78931999	0.125900000	-0.145669997

Coordenadas atómicas del IntB

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
F	-3.06885004	-2.28077006	1.94199998E-02
C	-2.40894008	-1.13771999	-3.93000012E-03
C	-1.02327001	-1.16036999	-1.55999996E-02
F	-0.384299994	-2.32394004	-1.08800000E-02
C	-0.327419996	3.33900005E-02	-5.50399981E-02
P	1.50755000	0.113250002	-0.131940007
C	-1.08520997	1.18894994	-7.63700008E-02
F	-0.493039995	2.38097000	-0.117399998
C	-2.46655011	1.10346997	-4.63100001E-02
F	-3.18115997	2.21375990	-5.23199998E-02
N	-3.10743999	-3.39399986E-02	-1.44400001E-02
C	2.42402005	1.47661996	0.668839991

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del IntB

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
F	1.49326003	-0.697839975	1.35987997
H	3.26087999	0.999339998	1.17887998
H	1.77250004	1.85658002	1.45574999
C	2.87212992	2.57430005	-0.280809999
H	3.49070001	2.17313004	-1.08353996
H	3.45658994	3.32286000	0.251150012
H	2.01584005	3.06853008	-0.735450029
C	2.41461992	-1.22836006	-0.969290018
C	2.96842003	-2.36391997	-0.122929998
H	3.20585990	-0.705709994	-1.51271999
H	1.72946000	-1.59633005	-1.73599994
H	3.63740993	-1.98838997	0.647949994
H	3.52320004	-3.05720997	-0.753449976
H	2.16635990	-2.90382004	0.371439993
H	1.37994003	0.822030008	-1.38343000

Coordenadas atómicas del TS3

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	-2.52110004	-1.09136999	-0.158710003
F	-3.18506002	-2.23716998	-0.259009987
C	-1.21925998	-1.08115995	-0.562059999
F	-0.625989974	-2.19945002	-1.03138995
C	-0.400950015	9.20099989E-02	-0.397859991
F	1.16876996	0.730019987	-2.69454002
C	-1.21402001	1.22616005	-4.25999984E-02
F	-0.630919993	2.44610000	-4.26799990E-02
C	-2.51866007	1.07121003	0.322659999
F	-3.18209004	2.15692997	0.703360021
N	-3.19419003	-5.82799986E-02	0.305700004

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del TS3			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
P	1.16946995	0.284460008	-1.16018999
C	2.04293990	-1.28544998	-1.35336995
C	2.11317992	1.63150001	-0.399379998
H	1.92141998	-1.89223003	-0.462610006
C	3.51736999	-1.05323005	-1.69159997
H	1.53722000	-1.79091001	-2.17459989
H	1.58903003	1.91161001	0.509169996
C	2.30746007	2.83733010	-1.31968999
H	3.07194996	1.21062005	-9.84200016E-02
H	4.07384014	-0.679040015	-0.835259974
H	3.63288999	-0.351319999	-2.51679993
H	3.96753001	-1.99608004	-1.99239004
H	1.34840000	3.25707006	-1.61231005
H	2.85589004	2.56991005	-2.21947002
H	2.86909008	3.60118008	-0.786520004
H	0.602840006	-0.147410005	0.490060002

Coordenadas atómicas del C ₅ F ₄ NH			
Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
C	0.00000000	1.18104005	-0.690339983
F	0.00000000	2.35223007	-1.31078005
C	0.00000000	0.00000000	-1.40331995
H	0.00000000	0.00000000	-2.48299003
C	0.00000000	-1.18104005	-0.690339983
F	0.00000000	-2.35223007	-1.31078005
C	0.00000000	-1.12372005	0.694869995
F	0.00000000	-2.24814010	1.38444996
N	0.00000000	0.00000000	1.36035001
C	0.00000000	1.12372005	0.694869995

Esta tabla continúa en la página siguiente.

Coordenadas atómicas del C₆F₅H

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å
F	0.00000000	2.24814010	1.38444996

Bibliografía

- [1] R.D. Chambers. *Fluorine in Organic Chemistry*. Blackwell Publishing Ltd., 2004.
- [2] Moritz F. Kuehnel, Dieter Lentz, and Thomas Braun. Synthesis of fluorinated building blocks by transition-metal-mediated hydrodefluorination reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(12):3328–3348, 2013.
- [3] David O’Hagan. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C-F bond. *Chemical Society reviews*, 37(2):308–19, 2008.
- [4] Günter Haufe. Fluorine-Containing Reagents. Handbook of Reagents for Organic Synthesis. . *Angewandte Chemie International Edition*, 47(22):4051–4051, 2008.
- [5] Eric Clot, Odile Eisenstein, Naseralla Jasim, Stuart A. Macgregor, John E. McGrady, and Robin N. Perutz. C-F and C-H Bond Activation of Fluorobenzenes and Fluoropyridines at Transition Metal Centers: How Fluorine Tips the Scales. *Accounts of Chemical Research*, 44(5):333–348, 2011.
- [6] Alma Arévalo, Adrian Tlahuext-Aca, Marcos Flores-Alamo, and Juventino J. García. On the catalytic hydrodefluorination of fluoroaromatics using nickel complexes: The true role of the phosphine. *Journal of the American Chemical Society*, 136(12):4634–4639, 2014.
- [7] Darryl R Fahey and John E Mahan. Oxidative additions of aryl, vinyl, and acyl halides to triethylphosphenickel(0) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(8):2501–2508, 1977.
- [8] Michael Aizenberg and David Milstein. Catalytic activation of carbon-fluorine bonds by a soluble transition metal complex. *Science*, 265(5170):359–361, 1994.

- [9] Javier Vela, Jeremy M. Smith, Ying Yu, Nicole A. Ketterer, Christine J. Flaschenriem, Rene J. Lachicotte, and Patrick L. Holland. Synthesis and reactivity of low-coordinate iron(II) fluoride complexes and their use in the catalytic hydrodefluorination of fluorocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 127(21):7857–7870, 2005.
- [10] Steven P. Reade, Mary F. Mahon, and Michael K. Whittlesey. Catalytic hydrodefluorination of aromatic fluorocarbons by ruthenium N-heterocyclic carbene complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5):1847–1861, 2009.
- [11] Jingjing Wu and Song Cao. Nickel-Catalyzed Hydrodefluorination of Fluoroarenes and Trifluorotoluenes with Superhydride (Lithium Triethylborohydride). *ChemCatChem*, 3(10):1582–1586, 2011.
- [12] C Douvris, C M Nagaraja, C-H Chen, B M Foxman, and O V Ozerov. Hydrodefluorination and Other Hydrodehalogenation of Aliphatic C-Halogen Bonds Using Silylium Cat. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(13):4946–4953, 2010.
- [13] C. Masters. *Homogeneous Transition-metal Catalysis: A Gentle Art*. Springer Netherlands, 2012.
- [14] Chadwick A. Tolman. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 77(3):313–348, 1977.
- [15] R.H. Crabtree. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. John Wiley & Sons, 2009.
- [16] Stefan Erhardt and Stuart A. Macgregor. Computational study of the reaction of C_6F_6 with $[IrMe(PEt_3)_3]$: Identification of a phosphine-assisted C-F activation pathway via a metallophosphorane intermediate. *Journal of the American Chemical Society*, 130(46):15490–15498, 2008.
- [17] Christopher B. Caputo, Lindsay J. Hounjet, Roman Dobrovetsky, and Douglas W. Stephan. Lewis acidity of organofluorophosphonium salts: hydrodefluorination by a saturated acceptor. *Science*, 341(6152):1374–7, 2013.
- [18] Sidney Fernbach and A. Taub. *Computers and Their Role in the Physical Sciences*. Gordon and Breach Science Publishers, Inc., Newark, NJ, USA, 1st edition, 1970.

- [19] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), 1965.
- [22] G. L. Oliver and J. P. Perdew. Spin-density gradient expansion for the kinetic energy. *Phys. Rev. A*, 20:397–403, 1979.
- [23] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58:1200, 1980.
- [24] U. von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 5:1629–1642, 1972.
- [25] John P. Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33:8800–8802, 1986.
- [26] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1):215–241, 2008.
- [27] G. Cuevas and F. Cortés. *Introducción a la química computacional*. Ciencia en el nuevo milenio : monografías de las redes latinoamericanas de ciencias. Fondo de Cultura Económica, 2003.
- [28] Joseph W Ochterski and D Ph. Thermochemistry in Gaussian. *Gaussian Inc Pittsburgh PA*, 264(1):1–19, 2000.
- [29] Keith J. Laidler and M. Christine King. Development of transition-state theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(15):2657–2664, 1983.

- [30] D.A. McQuarrie and J.D. Simon. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. Physical Chemistry: A Molecular Approach. University Science Books, 1997.
- [31] Takuya S. Den, Hans-Martin Frey, and Samuel Leutwyler. Accurate rotational constant and bond lengths of hexafluorobenzene by femtosecond rotational raman coherence spectroscopy and ab initio calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 141(19):194303, 2014.
- [32] CRC Handbook. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*. CRC Press, 88 edition, 2007.
- [33] Andreas Stegmüller and Ralf Tonner. Beta-Hydrogen Elimination Mechanism in the Absence of Low-Lying Acceptor Orbitals in EH₂(t-C₄H₉) (E = N-Bi). *Inorganic Chemistry*, 54(13):6363–6372, 2015.
- [34] Ch. Wohlfarth. *Dielectric constant of 1,4-dioxane*, pages 235–237. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.