

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES A TRAVÉS DE LA EVOLUCIÓN EN EL ÁNGULO DE TORSIÓN DE CHO-OH, CHS-OH y CHS-SH

R. Pumachagua^{*1}, R. H. Pecho², R. H. Pino², E. O. Nagles³, J. J. Hurtado³

RESUMEN

En este trabajo se analiza la evolución de propiedades electrónicas y estructurales de las moléculas: CHO-OH, CHS-OH y CHS-SH, cuando se varía el ángulo de torsión. Entre las propiedades están: distancia de enlace, energía, potencial químico (μ), dureza molecular (η) e índice de electrofilia (ω). También la función *Fukui* ($f_{(s)}^+$, f^-). Los datos obtenidos son comparados con valores en la literatura. Los cálculos fueron realizados a nivel B3LYP/6-311G**, en el contexto de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, encontrándose en general que las moléculas permanecen en una geometría cercana a los 180° y 360° de torsión que les permita mayor estabilidad; de los sistemas caracterizados el más estable fue el HCO-OH.

Palabr clave: ángulo de torsión; teoría de los funcionales de la densidad; función de *Fukui*; ácido fórmico.

THEORETICAL STUDY OF THE ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES THROUGH THE EVOLUTION IN THE ANGLE OF TWIST OF CHO-OH, CHS-OH AND CHS-SH

ABSTRACT

In this work the evolution of electronic and structural properties of CHO-OH, CHS-OH and CHS-SH, are analysed when the angle of twist is varied to them. Among them: distance of connection, energy, chemical potential (μ), molecular hardness (η) and index of electrofilia (ω). Also the *Fukui* function ($f_{(s)}^+$, f^-). Some collected data are compared with values available in Literature. The calculations were made at level B3LYP/6-311G**, in the context of the Theory of the Functional ones of the Density, being in general who the molecules remain in a geometry near the 180 and 360° of torsion that allows greater stability them; of the characterized systems most stable was the HCO-OH.

Key words: angle of twist; theory of the functional ones of the density; function of *Fukui*; formic acid.

INTRODUCCIÓN

Desde que en 1964 *Hohenberg* y *Kohn*¹ postularon la teoría de los funcionales de la densidad, se ha avanzado enormemente en la caracterización de diferentes propiedades estructurales y electrónicas de átomos y moléculas. Y esto gracias a un enorme avance de la química

¹ Universidad Nacional Federico Villarreal, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Jr. Chepen s/n (El Agustino) Perú. rpumachagua@yahoo.es

² Alumnos de la Universidad Nacional Federico Villareal

³ Alumno de la Universidad Santiago de Cali. Calle 5 No 69-00, Pampalinda. Cali (Valle del Cauca) Colombia.

computacional; tanto es así que este estudio se vuelve predictivo en sus análisis, permite tratar sistemas en condiciones extremas, reproducir información experimental y mecanismos de reacción a nivel atómico, para convertirse en una herramienta necesaria en la generación de nuevos trabajos y postulados para las ciencias².

En este contexto, y debido a la importancia que tienen el ácido fórmico en la industria del vino y como coagulante del látex en la industria del caucho natural, y también como especie donadora de un ion hidrógeno o un catión del disolvente³, se hará un estudio teórico de la evolución de características como: energía, momento dipolar, potencial químico, dureza molecular, orbitales moleculares, ángulos y distancias de enlace, índice de electrofilia, electronegatividad, cargas electrónicas, cuando se le altera el ángulo de torsión y se sustituyen átomos de oxígeno por átomos de azufre al HCO-OH.

Los cálculos se llevan a cabo a nivel de (DFT) teoría funcional de la densidad, utilizando la metodología funcional de *Becke* y la correlación de *Lee-Yang-Parr*. El conjunto de bases utilizada fue 6-311G++.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El primer teorema de *Hohenberg-Kohn*¹ indica que la densidad electrónica $\rho(r)$ determina el potencial externo $\mu(r)$. La densidad electrónica determina el número total de electrones ya que $\rho(r)$ integra a N:

$$\int \rho(r) dr = N$$

$$E = E_v[\rho]$$

$$E = E[N, v(r)]$$

Las variaciones de la energía con respecto a N (una propiedad global) generan un conjunto de propiedades globales que dan cuenta de la reactividad del sistema.

Entre estas se encuentra el potencial químico que es propiedad global del sistema y mide la tendencia de escape de los electrones del sistema en equilibrio de manera que los electrones fluyen desde regiones de alto potencial químico hacia regiones de bajo potencial químico; este flujo ocurrirá hasta que μ sea constante a través de todo el sistema.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v$$

La dureza molecular es una propiedad global del sistema y mide la resistencia impuesta por éste al cambio en su distribución electrónica.

En esta dirección la dureza es un descriptor de la reactividad.

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v$$

También aparece el índice global de electrofilia: medida de la estabilización energética del sistema cuando se satura de electrones que provienen del medio externo.

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

Por otra parte, la función de *Fukui* introducida por *Parr* y *Yang* como una generalización de los conceptos de reactividad de los orbitales frontera.

La función de *Fukui* representa la sensibilidad del potencial químico debido a una perturbación externa.

$$f(\mathbf{r}) = \left[\frac{\delta\mu}{\delta\nu(\mathbf{r})} \right]_N$$

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\nu(\mathbf{r})}$$

La función de *Fukui* representa el cambio de la densidad electrónica cuando el número de electrones cambia.

Para un ataque por parte de una especie nucleofílica se calcula de la siguiente manera:

$$f^+(r) \cong \left(\frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right)_{\nu(r)}^+ = [\rho_{N+1}(r) - \rho_N(r)]$$

Para un ataque por parte de una especie electrofílica se desarrolla:

$$f^-(r) \cong \left(\frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right)_{\nu(r)}^- = [\rho_N(r) - \rho_{N-1}(r)]$$

Para un ataque por parte de un radical:

$$f^\bullet(r) \cong \left(\frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right)_{\nu(r)}^\bullet = \frac{1}{2}[f^+(r) + f^-(r)]$$

DETALLES COMPUTACIONALES

Para el desarrollo del trabajo, se requiere de un programa de cálculo como Gaussian que contiene modelos químicos teóricos y conjuntos de bases de orbitales. Gaussian, desarrollado por Gaussian Inc, es un sistema de programas conectados para ejecutar una variedad de cálculos de estructura electrónica, capaz de predecir muchas propiedades moleculares.

Para un estudio preliminar de la variación de energía total del sistema, se utilizó *Hartree-Fock* (HF) y la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), utilizándose además B3LYP.

Las funciones de bases utilizadas para modelar los orbitales atómicos son de tipo Gaussiano y se emplearon las siguientes bases: 3-21G, 6-31G, 6-311G, 6-311G*, 6-311G**, 6-311+G, 6-

311++G, 6-311++G**. Para estudiar las variaciones de propiedades electrónicas a través de la coordenada de rotación interna se utilizó B3LYP/6-311G**.

En el estudio del efecto de la temperatura sobre la estabilidad molecular se varió la temperatura en intervalos de 50K.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Estudio del efecto del conjunto de bases sobre la energía total del sistema

Se iniciaron los cálculos teóricos a nivel de *Hartre-Fock* y por DFT/B3LYP, y se estudió el efecto de la base sobre la energía de los isómeros estables, para luego poder comparar propiedades en las moléculas: CHO-OH, CHS-OH y CHS-SH, cuando evoluciona el ángulo de torsión.

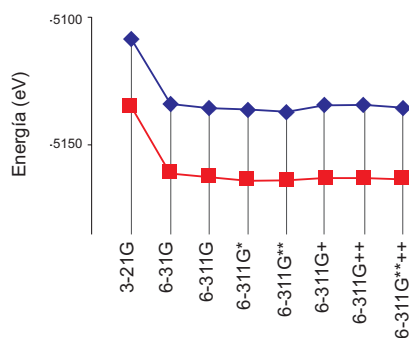


Figura 1. Efecto de la base sobre la energía para CHO-OH

Al observar la figura 1, podemos apreciar que la energía varía con el método de cálculo y la base utilizada.

Los cálculos realizados con DFT a nivel B3LYP arrojaron resultados de energías menores que los realizados con HF.

Observando las bases utilizadas, se analiza que al agregar más funciones la energía disminuye; sin embargo, el aumentar funciones polarizadas y difusas no produce significativa variación en la energía.

Teniendo en cuenta este resultado se elige la base 6-311G**, ya que entrega buenas energías en relación a los otros conjuntos de bases estudiados, y el tiempo de cálculo en el computador es conveniente en comparación a bases más grandes que entregan resultados parecidos.

Propiedades estructurales y estudio del efecto de la sustitución de O por S

En la tabla 1 apreciamos los resultados en las propiedades frente a la sustitución. La diferencia entre las energías del HOMO y del LUMO se hizo mayor; lo mismo ocurrió con las distancias de enlace, mientras la dureza presentó un comportamiento diferente. Esto se debe a las interacciones entre los átomos, pues la electronegatividad del azufre es menor que la del oxígeno. Los polos tienden a acercarse y con ello se aprecia que: la molécula más polar tiene mayor resistencia al cambio en su distribución electrónica, lo cual también se ve reflejado en el análisis de carga presente en la tabla 1.

El momento dipolar calculado es de 3,93 D para CHO-OH, que concuerda satisfactoriamente con el de literatura 3,79 D⁴.

Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas en la rotación interna a lo largo de la coordenada de reacción

Se estudiaron las propiedades de las moléculas, a medida que evoluciona el ángulo de torsión desde 0 a 360°. Se encontró que para CHO-OH la energía aumenta al aumentar el ángulo de torsión; sin embargo, este comportamiento no es lineal, ya que al acercarse a los 180° decrece, caso similar ocurrió cerca de los 360°, como se observa en la figura 3.

Este resultado permite observar una debilidad molecular cuando se realiza una torsión sobre alguna molécula, estrechándose la relación entre la energía y la resistencia de la molécula al cambio en su distribución electrónica. Sabemos que al aumentar el μ disminuye la estabilidad, lo cual confirma cuáles son los ángulos de torsión más estables para la molécula, aquellos cercanos a 180 y 360°.

Tabla 1. Propiedades estructurales y electrónicas (eV) para las moléculas de la figura 2.

	X=O, Y=O	X=O, Y=S	X=S, Y=S
Energía total	-5161,76	-13949,66	-22737,71
Δ HOMO-	-7,51	-4,57	-3,96
Pot. químico (μ)	-3,76	-4,05	-4,57
Dureza (η)	3,73	3,51	1,98
Electrofilidad (ω)	0,04	0,04	0,03
d H ₁ -	0,979	0,982	1,38
dX -	1,381	1,383	1,809
dC -	1,219	1,65	1,669
dC -	1,099	1,091	1,088
q Mulliken H ₁	0,362	0,388	0,089
q Mulliken X	-0,531	-0,483	0,196
q Mulliken C	0,412	-0,232	-0,566
q Mulliken Y	-0,449	0,065	0,052
q Mulliken H ₂	0,206	0,262	0,229

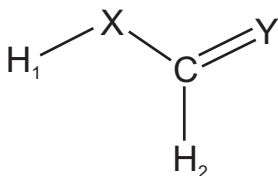


Figura 2. Etiquetado de los átomos

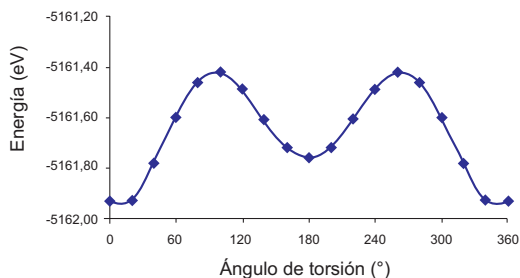


Figura 3. Variación de la energía (eV) a medida que aumenta el ángulo de torsión en CHO-OH

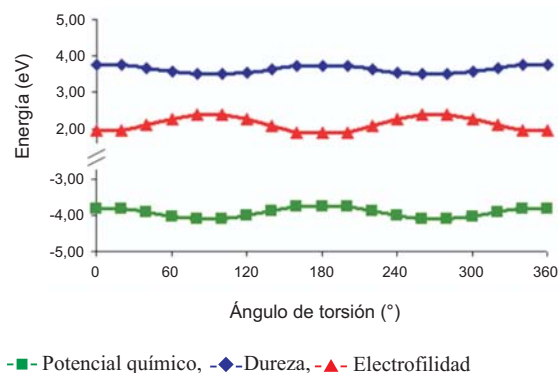


Figura 4. Variación de las propiedades electrónicas (eV), a medida que aumenta el ángulo de torsión en CHO-OH.

Estudio de la función de *Fukui* en la sustitución de O por S

Como sabemos la función de *Fukui* nos entrega información sobre los sitios reactivos específicos en la molécula.

Tabla 2. Funciones de Fukui (au) para los sistemas estudiados, se utiliza la numeración provista en la figura 2.

	$f^+(r)$	$f^-(r)$	$f^\bullet(r)$
CHO-OH			
H ₁	0,064	0,072	0,068
X=O	0,063	0,151	0,107
C	0,855	0,088	0,472
Y=O	0,078	0,505	0,292
H ₂	0,064	0,185	0,125
CHO-SH			
H ₁	0,064	0,185	0,125
X=O	0,063	0,151	0,107
C	0,855	0,088	0,472
Y=S	0,078	0,505	0,292
H ₂	0,064	0,072	0,068
CHS-SH			
H ₁	0,067	0,088	0,078
X=S	0,234	0,192	0,213
C	0,030	0,026	0,028
Y=S	0,589	0,588	0,589
H ₂	0,079	0,107	0,093

En la tabla 2 se observa que para CHO-OH el ataque por parte de una especie nucleofílica, éste se realizaría sobre el átomo de carbono. Si el ataque lo realiza una especie electrofílica, o un radical, éste se presentaría sobre el átomo de oxígeno del grupo carbonilo. Esto ocurre

porque el átomo de oxígeno tiene mayor afinidad para captar electrones comparados con el hidrógeno y el carbono, creando una zona rica en electrones.

En el caso de la molécula HCS-OH, el ataque por parte de una especie nucleofílica o un radical, se presentará sobre el carbono al igual que la molécula HCO-OH; pero un ataque por parte de una especie electrofílica se daría por el lado del azufre, como se muestra en la figura 1.

Este resultado se debe a la presencia en la molécula de un sitio más poblado de electrones que el entorno sobre el átomo de oxígeno como se podría suponer. Este también explica el resultado obtenido para CHS-SH, al estar el entorno del átomo de S poblado de electrones, será allí donde sucederá el ataque electrofílico, y además debido a su baja electronegatividad, también ocurrirá el ataque nucleofílico, tal cual lo demuestran los valores presentados en la tabla 2.

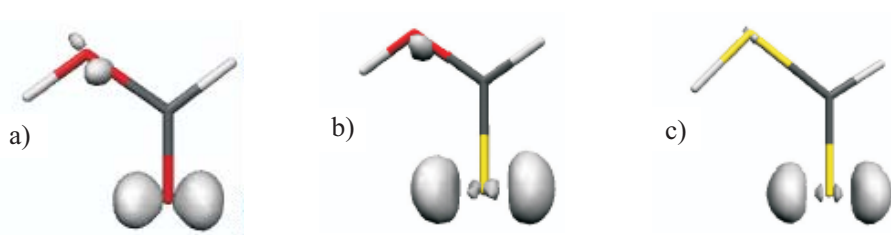


Figura 5. Superficies de *Fukui*, para el ataque electrofílico, en a) CHO-OH, b) CHS-OH y c) CHS-SH

Dependencia de las propiedades con la temperatura

Las propiedades representativas en la molécula HCO-OH mostraron cierta resistencia a la variación de temperatura; sin embargo al incrementarse por encima de los 375° (el punto de ebullición de acuerdo a la literatura es 373,8 K⁴) se manifestó una variación razonable en los orbitales y la molécula cambió su configuración electrónica. Esto se vio traducido en una separación entre el átomo de hidrógeno y el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo.

Las cargas atómicas de *Mulliken* en el átomo de hidrógeno se mantuvieron entre los intervalos de temperatura hasta los 375 K. Después de esta temperatura, la carga pasó de 0,369348 a 0,422818, que corrobora la inestabilidad producida por el aumento en la temperatura, El oxígeno disminuyó la fuerza de enlace sobre dicho átomo, y al observar la geometría, se visualizó la molécula con un átomo de hidrógeno separado de la estructura.

Estudio vibracional

Se encontraron teóricamente las vibraciones de los enlaces, $\nu(\text{O-H})$ a 3446 cm⁻¹, $\nu(\text{C-H})$ a 3089 cm⁻¹ y $\nu(\text{C=O})$ a 1765 cm⁻¹. Estos datos concuerdan con el espectro real⁶,

Según literatura, los valores experimentales son $\nu(\text{O-H})$ a 3570 cm⁻¹, $\nu(\text{C-H})$ a 2943 cm⁻¹ y $\nu(\text{C=O})$ a 1770 cm⁻¹. Las otras vibraciones que muestra el cálculo computacional concuerdan con las que se observan en un espectrograma infrarrojo real. Para los otros sistemas se obtuvieron vibraciones que son análogas al CHO-OH.

CONCLUSIONES

Las moléculas adoptan y permanecen en una geometría que les brinde mayor estabilidad, cercana a los 180 y 360° con respecto al ángulo de torsión estudiado. Estas torsiones desestabilizan a la molécula, esto se manifiesta por un aumento del potencial químico y disminución de la dureza molecular, lo que se traduce en un sistema mucho más reactivo.

La sustitución de átomos de oxígeno por azufre hizo que los sistemas caracterizados disminuyeran su momento dipolar, debido a la diferencia de electronegatividad entre oxígeno, carbono y azufre.

El incremento en la temperatura aumenta la reactividad de los sistemas estudiados, para desestabilizarlos cerca de los 400 K.

Los espectros de infrarrojo obtenidos en el estudio teórico coinciden con los datos experimentales publicados en la literatura.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. William Tiznado Vásquez de la Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile, por todo el apoyo brindado para la realización del cálculo computacional.

REFERENCIAS

1. Hohenberg, P; Kohn. *Phys Rev B* 1964, *136*, 864. *Theor Chem* 2000, *103*, 259.
2. Introducción a la química Computacional. Gabriel Cuevas. Fernando Cortes, Fondo de Cult. Económica Mex, 2003.
3. Química inorgánica principios de estructura y reactividad. James E. Huheey, Ellen A. Keiter. Richard L. Keiter. Alfaomega. 2005. 345-349.
4. Organic Chemistry. Second Edition. T.W. Graham Solomons, Wiley. 1980.
5. Parr, R.G. Yang W. Density Functional Theory of atoms and molecules, *Phys Rev B* 1964, *136*, 864.
6. <http://webbook.nist.gov/chemistry> NIST, Chemistry Webbook.