



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**ACTIVACIÓN DE ENLACES CARBONO-HALÓGENO
POR CATIONES METÁLICOS: ESTUDIO DE LA REACCIÓN $Zn^{2+} +$
 CH_3Cl**

Autor:

Adrián Ruíz Echavarri

Tutor/es:

Carmen Barrientos Benito y Antonio Largo Cabrerizo

Índice:

1. Resumen	2
2. Introducción.....	3
3. Objetivos y Plan de trabajo.....	8
3.1. Objetivos	8
3.2. Plan de Trabajo	8
4. Metodología: Fundamento Teórico.....	9
4.1. Principios de la mecánica cuántica.	9
4.2. Química Computacional.....	12
4.3. Superficies de energía potencial.....	18
4.3 Procedimiento de Trabajo.	21
5. Discusión y Resultados	32
5.1. Análisis Termodinámico	32
5.2. Análisis Geométrico y de enlace.....	35
6. Conclusiones	45
7. Bibliografía.....	47
8. Listado de Tablas y Figuras.	49

1. Resumen

Se ha llevado a cabo un estudio teórico-computacional sobre la reacción $\text{Zn}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$. El estudio se ha realizado dentro del contexto de la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando el funcional mPW1K empleando la base QZVPP. Hemos caracterizado las estructuras correspondientes a los puntos más significativos de la Superficie de Energía Potencial: reactivos, productos, intermedios y estados de transición. La reacción estudiada es endotérmica ($\Delta E=21.58$ kcal/mol) y el estado de transición se encuentra situado a 14.55 kcal/mol respecto de los reactivos. De esta forma la activación térmica de CH_3Cl será muy poco probable. El análisis de la población de Mulliken de los puntos estacionarios de la Superficie de Energía Potencial sugiere que la reacción evoluciona a través de un mecanismo en “arpón”. Adicionalmente se ha llevado a cabo un análisis del enlace de los puntos estacionarios dentro del contexto de la teoría de Bader.

Abstract

A theoretical-computational study of the $\text{Zn}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ reaction has been carried out. The study has been performed within the Density Functional Theory (DFT) formalism employing the mPW1K functional and using the QZVPP basis set. We have characterized the structures corresponding to the most relevant points on the Potential Energy Surface: reactants, products, intermediates, and transition states. The studied reaction is endothermic ($\Delta E=21.58$ kcal/mol) and the transition state is located 14.55 kcal/mol above the reactants. This means that the thermal activation of CH_3Cl should be rather unlikely. The analysis of the Mulliken populations of the stationary points on the Potential Energy Surface suggests that the reaction evolves through a “harpoon” mechanism. In addition an analysis of the bonding for the stationary points has been carried out within the context of Bader’s theory.

2. Introducción

Las reacciones entre cationes metálicos y compuestos orgánicos tienen características en cuanto a mecanismos de reacción se refiere que son de interés en el estudio general de la química en fase gaseosa¹⁻¹³. Los sistemas haluro de metilo, dada su sencillez, son buenos sistemas donde analizar tanto la activación de los enlaces C-X (X=F, Cl principalmente) como la competencia en cuanto a la activación existente entre estos enlaces y los C-H. En este marco, las reacciones entre cationes monopositivos de la primera serie de transición con haluros de metilo constituyen procesos fundamentales dado su papel en diferentes áreas de la química como puede ser la química atmosférica¹², bioquímica¹¹, o procesos catalíticos¹⁰. Además, las reacciones en fase gaseosa entre estos reactivos conforman un entorno relativamente simple donde se puede estudiar de forma teórica diferentes características de la activación de enlaces C-X así como el comportamiento en reacción de los cationes de la primera serie de transición cuando actúan con estados excitados bajos.

Los halogenuros de alquilo son sistemas muy poco reactivos, en general, por lo que se han estudiado numerosos procedimientos para activar los enlaces C-C, C-H y C-X (X = halógeno) empleando condiciones de reacción no demasiado drásticas¹⁴. En disolución, se han empleado con este fin ligandos metálicos coordinativamente insaturados, que se insertan en los enlaces C-H dando lugar a una adición oxidativa. En fase gas, la química de los cationes metálicos ha sido extensivamente estudiada. En el caso del enlace C-F, con una energía de enlace muy elevada, las ventajas de su activación en fase gas, en comparación con los métodos de la Química Organometálica en disolución, son aún si cabe más relevantes. Sin embargo, son relativamente escasos hoy en día los estudios teóricos sistemáticos sobre la reactividad en fase gas entre cationes metálicos y sustratos orgánicos.

Las reacciones en fase gaseosa son el entorno ideal donde estudiar cualquier tipo de reacción, pues se pueden tener bajo control diferentes variables y minimizar las interacciones de los reactivos con el disolvente. Esto se traduce en un menor número de factores a tener en cuenta y por tanto una mayor sencillez en el estudio, especialmente teórico, de la reacción.

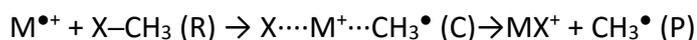
En los últimos años se ha podido obtener una gran cantidad de información experimental de estos sistemas, principalmente con estudios utilizando diferentes técnicas de espectrometría de masas¹⁵⁻¹⁸. Sin embargo, aún no se ha podido describir con claridad el mecanismo de la reacción. Es aquí donde las metodologías de cálculo computacional ofrecen una visión teórica del problema y que, unido a la información previamente obtenida de manera experimental, pueden aclarar el comportamiento de los sistemas a estudiar¹⁹.

Básicamente se han propuesto dos mecanismos de reacción para explicar las reacciones que tienen lugar entre haluros de metilo X-CH₃ y cationes metálicos M^{•+}. El primer mecanismo se basa en la transferencia de un único electrón a lo largo del camino de reacción y suele denominarse mecanismo del “arpón”:



La evidencia fundamental de dicho mecanismo es la correlación entre el segundo potencial de ionización y la habilidad del monocation para activar el enlace C-X.

De forma alternativa se ha propuesto un segundo mecanismo de adición oxidativa:



Se han publicado numerosos trabajos en los que se han tratado las reacciones entre haluros de metilo y cationes metálicos. Cornehl et al.²⁰ estudiaron la reactividad del CH₃F con cationes de lantánidos (Ln⁺) de manera experimental utilizando FT-ICR/MS (del inglés Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry), obteniendo pruebas experimentales de que la reacción transcurre pasando por intermedios con un considerable aumento de volumen. Para explicarlo se propuso un mecanismo de arpón, donde tras producirse una transferencia electrónica de largo alcance M^{•+}...F-R se

produce una disminución de la distancia entre ambas especies hasta dar como resultado una especie intermedia $[M-F-R]^+$.

Por otro lado, Koyanagi et al.²¹ estudiaron las reacciones entre monocaciones de lantánidos con CH_3F a temperatura ambiente en fase gaseosa utilizando ICP/SIFT (del inglés inductively coupled plasma / selected-ion flow tube) unido a un espectrómetro de masas para medir las distribuciones entre los productos obtenidos. Con ello concluyeron que la reacción a temperatura ambiente transcurre predominantemente con una transferencia del átomo de F pero descartando un mecanismo de arpón debido a que no se obtuvo una correlación entre la eficiencia de la reacción y la energía de ionización de los Ln^+ .

Ante esta duda, recientemente se han estudiado las superficies de energía potencial (PES) de las reacciones entre Ln^+ con el CH_3F calculadas teóricamente utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT)²². La conclusión a la que se llegó fue que estas reacciones con lantánidos pueden clasificarse en dos grupos: las reacciones que transcurren mediante un mecanismo de arpón y las que suceden por una sucesión de inserción-eliminación. Esto apoya la publicación de Harvey et al.²³ en 2006, los cuales estudiaron de manera experimental reacciones entre Ca^+ y fluoruros orgánicos y contrastaron los resultados con los obtenidos de manera teórica utilizando metodologías DFT y *ab initio*. Se concluyó que la reacción transcurre por la activación del enlace C-F gracias al Ca^+ para dar lugar a las especies CaF^+ y el radical $CH_3\cdot$, y aunque en términos de teoría de enlace de valencia y observando la PES todo apunta a un mecanismo de arpón, si es cierto que no se encuentra ningún tipo de correlación entre la energía de ionización y la reactividad. Esto muestra que la activación del enlace C-X y el mecanismo de la reacción no se entiende aún con exactitud.

Con estos antecedentes, para el caso que se va a estudiar en este trabajo hay que mencionar los estudios experimentales realizados por Zhao et al.²⁴. Su estudio experimental se centró en la reactividad de monocaciones de la primera serie de transición con el CH_3F utilizando el mismo diseño experimental que se utilizó para estudiar los monocaciones de lantánidos. Para la serie de transición se observó que la transferencia del Flúor está controlada termodinámicamente, siendo para los primeros elementos en los que se da una mayor eficiencia, con su máximo en el Ti^+ .

Dentro de este contexto, nuestro grupo de investigación ha venido realizando en los últimos años distintos estudios teóricos-computacionales²⁵⁻²⁹ sobre la reactividad de los monocationes Mg⁺, Ca⁺, Sr⁺, Ba⁺, Ga⁺, Ge⁺, As⁺, Se⁺, Sc⁺, Ti⁺, V⁺, Zn⁺ y los haluros de metilo CH₃X (X=F, Cl, Br).

Inicialmente se seleccionaron como especies representativas el catión Ca y el fluoruro de metilo, realizándose un estudio teórico de la reacción Ca⁺ + CH₃F → CaF + CH₃. A través del estudio preliminar se demostró que el estado de transición representa un proceso de transferencia de un electrón (mecanismo de tipo arpón) desde el catión metálico hacia el átomo de flúor:



De esta forma se encontró que cuando la barrera de transición *inner* es alta la constante de velocidad del proceso global vendrá gobernada por la magnitud de la segunda energía de ionización (IP) del metal: a mayor IP menor constante de velocidad.

Basándonos en el estudio preliminar, se extendió el análisis a las reacciones que tienen lugar entre fluoruro de metilo y monocationes metálicos del grupo de los alcalinotérreos.

Como resultado se puede concluir que las reacciones entre CH₃F y Ca⁺, Sr⁺ y Ba⁺ dan lugar a la formación de CaF⁺, SrF⁺ y BaF⁺ de acuerdo con la observación experimental. En la reacción de Mg⁺ con CH₃F se observó una alta barrera energética asociada con la estructura de transición “inner” coherente con el progreso limitado que ha sido observado para esta reacción.

Posteriormente se extendió el estudio a las reacciones entre monocationes del cuarto periodo con fluoruro de metilo (M⁺ + CH₃F (M=Ga-Se)). En estas reacciones observamos que los productos de reacción dependen del catión metálico. Cuando se parte de Ga⁺ y Ge⁺ se produce un proceso de abstracción de flúor, sin embargo las reacciones que incluyen As⁺ y Se⁺ dan lugar a productos de eliminación MCH₂⁺ + HF. Desde el punto de vista mecanístico, los resultados permiten concluir que existe una clara relación entre la estructura del estado de transición y el mecanismo de reacción,

de forma que junto al mecanismo de arpón se debe considerar la posibilidad de un proceso de adición oxidativa.

Por último se realizó un estudio termodinámico y cinético de las reacciones CH_3X , $\text{X}=\text{Cl}$, Br) y M^+ ($\text{M}=\text{Mg}$, Ca , Sr y Ba). De aquí se deduce que las reacciones en las que participa el catión magnesio son endotérmicas y presentan claras barreras energéticas, de forma que sólo cabe esperar la formación del aducto $[\text{CH}_3\text{XMg}]^+$. Sin embargo, cuando intervienen los cationes Ca^+ , Sr^+ y Ba^+ los procesos implicados son exotérmicos y no presentan barrera neta de activación. Desde un punto de vista mecanístico, todas las reacciones de abstracción de halógeno proceden a través de un mecanismo de “arpón”

En consecuencia en este trabajo de investigación se ha llevado a cabo un estudio teórico-computacional sobre la reacción $\text{Zn}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$, explorando de forma exhaustiva la superficie de energía potencial correspondiente. Además de analizar la reacción desde un punto de vista termodinámico únicamente, se pretende llevar a cabo un análisis detallado del esquema de enlace que tiene lugar en cada una de las especies que intervienen en la reacción. Para ello se hará un análisis topológico de la densidad electrónica aplicando la teoría de Bader³⁰⁻³¹.

A través de estos estudios se pretende no solo proporcionar información energética y cinética sobre la reacción bajo estudio sino también demostrar que utilizando de forma conjunta distintas herramientas mecanocuánticas se puede no sólo caracterizar el enlace químico sino racionalizar también el mecanismo de reacción.

3. Objetivos y Plan de trabajo

3.1. Objetivos

Los objetivos que hemos pretendido alcanzar con este Trabajo Fin de Grado son los siguientes:

1. Caracterizar las especies implicadas en la reacción $\text{Zn}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$: reactivos, intermedios, productos y estado de transición.
2. Determinar las energías relativas de intermedios y productos de la reacción.
3. Determinación de la barrera de transición.
4. Analizar el enlace químico de las especies involucradas en la reacción química bajo estudio.
5. Dilucidar el mecanismo de reacción

3.2. Plan de Trabajo

Para poder alcanzar los objetivos descritos en el apartado anterior se han seguido las siguientes etapas en la realización de este trabajo:

1. Revisión bibliográfica. A partir de ella hemos decido los sistemas a estudiar.
2. Optimización de geometrías y análisis vibracional de las diferentes especies involucradas en la reacción
3. Determinación de la estabilidad relativa de los intermedios, productos y estado de transición.
4. Análisis del enlace de puntos críticos de la superficie de energía potencial
5. Propuesta del Mecanismo de reacción.
6. Obtención de conclusiones.
7. Elaboración de la memoria.

4. Metodología: Fundamento Teórico

4.1. Principios de la mecánica cuántica.

En este trabajo se va a estudiar tanto la estructura molecular como parámetros de reacción estudiados desde una perspectiva teórica.

Para poder entender la estructura atómica y molecular es necesario entender el movimiento de estas en respuesta a las diferentes fuerzas que las puedan afectar. Históricamente, la idea inicial se planteó fue que el movimiento de los átomos y las partículas subatómicas se podían estudiar usando las leyes de la mecánica clásica planteadas por Newton. La aplicación de la mecánica clásica puede predecir trayectorias concretas para las partículas, así como demostrar que los modos de movimiento traslacional, rotacional y vibracional pueden ser excitados a cualquier energía siempre que se aplique la fuerza correcta. Sin embargo, evidencias experimentales acumuladas hasta el siglo XIX mostraban como esta mecánica fracasaba al aplicarse a objetos de masa muy reducida o a transferencias de energía muy pequeñas³².

Debido a este fracaso, se alcanzó la conclusión de que era necesaria otra teoría y mecánica con la que poder estudiar este tipo de sistemas. En 1900 el físico alemán Max Planck, estudiando uno de los temas que no podía explicar la mecánica clásica, la radiación del cuerpo negro, descubrió que podía explicar las evidencias experimentales proponiendo que la energía de cada transición estaba limitada a valores discretos, en contradicción a la supuesta solución dada por la mecánica clásica. A esta limitación de las energías en un valor discreto se la denominó cuantización de la energía, diciendo que para una onda de radiación electromagnética con una frecuencia dada ν , esta solo puede poseer las energías $0, h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu$ siendo h la constante de Planck.

Este concepto tiene su evidencia más convincente en los espectros atómicos y moleculares, ya sean de absorción o emisión. En un espectro, se observan líneas en determinadas frecuencias. Si aceptamos que las energías de los átomos y moléculas están confinadas a valores discretos, entonces la energía emitida o absorbida por estos también debe tener valores discretos.

Partiendo de esto, entonces la variación de la energía de un sistema será:

$$\Delta E = hv$$

Siendo v la frecuencia a la que aparece la línea en el espectro.

Esta idea de cuantización de la energía para la radiación electromagnética reabrió el debate sobre uno de los temas que más controversia generó hasta el siglo XIX, la naturaleza de la luz. Aunque en un primer momento se aceptó que la luz estaba constituida por partículas, esta teoría fue descartada al no poder explicar ciertas propiedades de esta como difracción o la refracción, aceptándose así un modelo ondulatorio. La observación de que la radiación electromagnética solo puede poseer energías discretas sugiere que esta pueda ser transportada por partículas con una energía hv , siendo n el número de este tipo de partículas que se ponen en juego durante una transferencia energética. Estas partículas denominadas fotones encuentran su evidencia en los experimentos sobre el efecto fotoeléctrico y unido al concepto de cuantización planteado por Planck permitieron llegar a la conclusión de que la radiación electromagnética tiene un carácter dual onda-partícula.

Tras este hecho, se planteó la posibilidad de que la materia pudiera tener carácter ondulatorio. Durante 1925 numerosos experimentos llevaron a la comunidad científica a aceptar esa posibilidad, siendo el experimento más significativo el realizado por los americanos Davisson y Germer, quienes detectaron la difracción de los electrones, característica siempre asociada a una onda. Este resultado es el núcleo de la física moderna, pues es la primera prueba experimental de que, a escala atómica, los conceptos clásicos de partícula y onda se entremezclan. Es así, con la dualidad onda-partícula donde los fundamentos de la mecánica clásica no pueden explicar los sistemas atómicos y moleculares y se abre paso a la mecánica cuántica.

La mecánica cuántica reconoce la dualidad onda-partícula de la materia suponiendo que, más que desplazarse a lo largo de un camino definido, una partícula se distribuye a través del espacio como una onda. Así surge el concepto de función de onda Ψ y reemplaza al concepto clásico de trayectoria. La función de onda contiene toda la información dinámica del sistema que describe, por tanto, para un estudio teórico de un sistema es necesario conocer dicha función.

Ante estos resultados, el físico austriaco Erwin Schrödinger en 1925 formuló la ecuación más importante de la mecánica cuántica:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Esta ecuación, denominada ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, permite determinar la función de onda en un estado estacionario, es decir, un estado en el cual las propiedades del sistema no varían con el tiempo. En esta expresión, H es el operador Hamiltoniano asociado al observable de la energía, es decir, una serie de operaciones matemáticas que aplicadas en este caso sobre la función de onda Ψ , proporciona el valor de la energía (valor propio E) que puede ser medido para ese sistema en el estado estacionario para el cual ha sido calculada.

Sin embargo, la función de onda Ψ es una mera expresión matemática que recoge toda la información de un sistema. Fue el físico Max Born quien le otorgó a la función de onda un sentido físico en lo que a posición de la partícula se refiere. En la teoría ondulatoria de la luz, el cuadrado de la amplitud de una onda electromagnética en una región se interpreta como su intensidad y, en términos cuánticos, como la medida de la probabilidad de encontrar un fotón en dicha región. Por analogía con esto, Born propuso que el cuadrado de la función de onda $|\Psi|^2$ en un punto dado es proporcional a encontrar a la partícula en dicho punto. Así, $|\Psi|^2$ es la densidad de probabilidad de una partícula y es una propiedad de un sistema con un significado físico.

Dada la naturaleza de la ecuación de Schrödinger, es posible encontrar para un mismo valor de la energía numerosas funciones de onda que serían solución y por tanto podrían describir el sistema. De la interpretación de la densidad de probabilidad así como funciones con características ilógicas en la realidad se deduce que:

- La integral de $|\Psi|^2$ debe ser 1, ya que la probabilidad de que la partícula este en algún sitio debe ser 1. Por tanto se dice que Ψ debe estar normalizada.
- De la anterior restricción se deduce que Ψ debe ser una función finita, pues de ser infinita el valor de la integral de $|\Psi|^2$ jamás sería 1.
- Debe ser continua y univaluada, es decir, debe tener un único valor en cada punto, pues sería absurdo que una partícula tuviera dos probabilidades diferentes de estar en un mismo punto.

4.2. Química Computacional

La Química computacional es una rama de la química que utiliza ordenadores con el fin de resolver diferentes problemas químicos. Para ello, incorpora los resultados de la química teórica en un software de cálculo, obteniendo así información sobre diferentes propiedades de las moléculas.

El objetivo fundamental de la química computacional es estudiar cuantitativamente los sistemas sin acudir a la experimentación. Su objetivo no es sustituir a esta, sino complementarla.

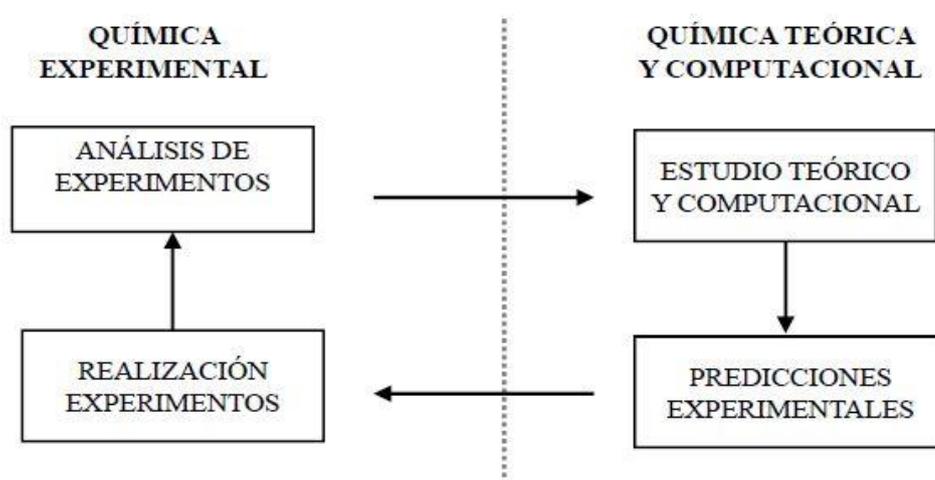


Figura 1: Esquema de retroalimentación entre la química experimental y computacional

La Química teórica y la química experimental se complementan, pues para poder desarrollar un conjunto de reglas para describir los sistemas y las aproximaciones en estas para que puedan ser aplicadas por extensión a otros sistemas, es necesario observar y experimentar sobre los sistemas de interés para conocer su comportamiento real. Así, si las teorías mejoran, se conoce en mayor profundidad el sistema, permitiendo que durante la experimentación se busque observar lo interesado de una manera más eficiente.

Gracias a estas teorías y modelos desarrollados, la química computacional desarrolla los algoritmos y procedimientos informáticos necesarios para aplicar las teorías y aproximaciones de la química teórica a los sistemas químicos más complejos utilizando la capacidad de cálculo y procesamiento de los ordenadores, pudiendo así

determinar, predecir e interpretar diferentes propiedades de los sistemas como puede ser la geometría, energía, reactividad química, espectros moleculares, interacciones inter e intramoleculares, etc..

Dentro de la química computacional encontramos diferentes mecánicas de trabajar en función de la mecánica física que se utilice.

Los métodos de **mecánica molecular (MM)** son la forma más simplificada de estudiar un sistema, utilizando solamente la mecánica clásica de la física y sin tener en cuenta ningún efecto cuántico. Supone los sistemas como un modelo donde los átomos son considerados esferas y los enlaces como muelles, limitando el estudio a la valuación de la energía mecánica involucrada en las deformaciones moleculares (estiramientos de enlaces, giros, torsiones, etc...). Gracias a esta aproximación tan simplificada, el coste computacional es muy bajo, lo que permite abordar sistemas de gran tamaño donde no hay rupturas de enlace.

Su mayor campo de aplicación es en los métodos híbridos QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics), donde se trata la parte del sistema donde hay un proceso químico con métodos mecano-cuánticos y el resto de la molécula, donde básicamente las interacciones son estéricas con mecánica molecular.

A diferencia de los métodos de la mecánica molecular, los **métodos mecano-cuánticos** aplican las ecuaciones de la mecánica cuántica para el estudio de los sistemas moleculares. Esto permite estudiar las propiedades electrónicas de los sistemas y en consecuencia ampliar el campo de estudio a procesos químicos donde se produzcan cambios electrónicos, es decir, reacciones con ruptura y formación de enlaces. Lógicamente, observando la complejidad de dichas ecuaciones, el coste computacional de los cálculos es mucho más elevado que en MM, lo que limita el tamaño de los sistemas que se pueden estudiar.

Como se puede deducir del hecho de la aplicación de la mecánica cuántica, el principal objetivo de estos métodos es resolver la ecuación de Schrödinger para obtener una función de onda Ψ sobre la que operar para determinar las propiedades del sistema.

El operador Hamiltoniano es el asociado al observable de la energía total del sistema. Dentro del sistema podemos dividir este en dos partes: núcleos y electrones, luego se puede dividir igualmente el Hamiltoniano en dos términos:

$$\hat{H} = \hat{H}_{electrones} + \hat{H}_{Nucleos}$$

Si desglosamos estos dos Hamiltonianos obtendremos las contribuciones a la energía de los electrones y de los núcleos:

$$\hat{H}_{elec} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \hat{v}_i^2}_{T_e} - \underbrace{\sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_{N-e}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{e-e}}$$

Siendo T_e el termino asociado a la cinética electrónica, V_{N-e} la atracción núcleo-electrón y V_{e-e} la repulsión interelectrónica. Para el Hamiltoniano nuclear:

$$\hat{H}_N = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \hat{v}_A^2}_{T_N} + \underbrace{\sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{V_{N-N}}$$

Con T_N la energía cinética nuclear y V_{N-N} la repulsión internuclear.

Debido a la diferente masa de núcleos y electrones se puede tratar independientemente a ambas partículas en base a su distinto comportamiento dinámico: los núcleos son pesados y su movimiento es mucho más lento con respecto al efectuado por los electrones mucho más ligeros. La aproximación de Born-Oppenheimer acepta de este hecho que los núcleos se mueven tan lentamente en comparación con los electrones que se puede considerar que los núcleos se mantienen en posiciones fijas. Tomando esto en consideración, el término de la energía cinética del núcleo T_N se anula y la repulsión internuclear V_{N-N} se convierte en una constante, permitiendo trabajar únicamente con el Hamiltoniano electrónico y sumar a posteriori dicha constante.

El problema es que la ecuación electrónica no se puede resolver de manera exacta (salvo para sistemas monoeléctricos) debido al termino de repulsión interelectrónica V_{e-e} , por tanto para resolverla es necesario acudir a aproximaciones. El

método lineal de variaciones expresa la función de onda (ahora Φ para diferenciarla de la función de onda no expresada por una combinación lineal) como una combinación lineal de funciones φ :

$$\Phi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n = \sum_i c_i\varphi_i$$

Al aplicarle a dicha función de onda Φ el operador H se obtendrá una energía aproximada E:

$$E = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}}$$

Siendo H_{ij} los elementos de la matriz del operador Hamiltoniano y S_{ij} el resultado de la integral de solapamiento entre las funciones φ . El teorema variacional establece que la energía obtenida con cualquier función de prueba (Como la combinación lineal anterior), proporciona un valor de la energía superior al de la energía exacta del estado fundamental del sistema, E_0 :

$$\frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = E \geq E_0$$

Así, para obtener la mejor aproximación posible hay que minimizar la energía. Imponiendo la condición de mínimo matemático se llega a un sistema de n (n=número de funciones de base utilizadas) ecuaciones lineales homogéneo donde las incógnitas son los coeficientes de la combinación lineal c.

$$\sum_i c_i (H_{ki} - ES_{kj}) = 0$$

Para que la solución sea diferente de la trivial (todos los coeficientes c=0), se debe anular el determinante de la matriz:

$$|H_{ki} - ES_{kj}| = 0$$

Este determinante se conoce como determinante secular. La solución de este determinante (obteniendo el valore de la energía E_i para cada función de la combinación lineal φ_i) proporciona simultáneamente tanto el valor de la energía del sistema como

los valores de los coeficientes de la combinación lineal que nos aportara la función de onda del sistema.

Las diferentes metodologías de la química cuántica difieren en cómo abordar el planteamiento del Hamiltoniano y en el cálculo de los elementos del determinante secular. Así se pueden distinguir en general las siguientes metodologías:

- **Métodos semiempíricos:** En ellos se pueden despreciar algunos términos del Hamiltoniano o simplificar algunas integrales obteniendo su valor de resultados experimentales.
- **Métodos *ab initio*:** A partir de primeros principios. Se plantea un Hamiltoniano efectivo y las integrales se evalúan haciendo uso únicamente de las constantes universales sin acudir a información experimental. Dentro de esta metodología se encuentra por ejemplo el método de Hartree-Fock o de campo autoconsistente, donde la repulsión interelectrónica se determina de manera promediada.
- **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT):** Se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn que establece que la energía del estado fundamental de un sistema es un funcional de la densidad electrónica, $E=E(\rho)$.

La **teoría del funcional de la densidad** es la metodología utilizada para la realización de los cálculos computacionales en este trabajo. Su principal ventaja con respecto a otros métodos es que se obtienen buenos resultados utilizando ecuaciones mucho más simples de resolver. Esto se traduce en la posibilidad de tratar sistemas mayores con un menor coste computacional.

La teoría DFT se puede desarrollar de una manera análoga a HF, esto es de manera iterativa partiendo de una densidad inicial. Dentro de la aplicación de esta metodología hay que destacar sus dos elementos más importantes: el funcional y la base.

Un funcional es una función matemática cuyo dominio es un conjunto de funciones. Existen diferentes funcionales que difieren entre sí en el tratamiento de la contribución de intercambio y correlación, destacando el más popular B3LYP.

Por otro lado al igual que sucedía con la función de onda, se pueden expresar los orbitales moleculares φ como una combinación lineal de funciones de base χ , asociadas a los orbitales atómicos:

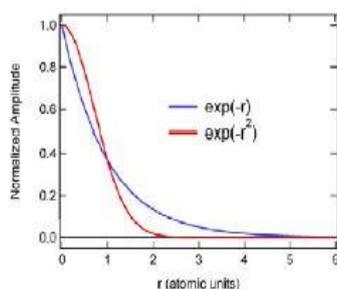
$$\varphi = \sum_i c_i \chi_i$$

Los orbitales atómicos se expresan como:

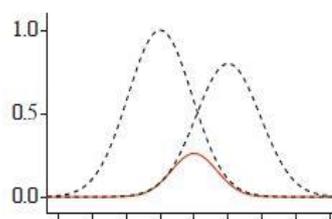
$$\chi = N Y(\theta, \gamma) R(r)$$

Siendo N la constante de normalización, $Y(\theta, \gamma)$ la parte angular y $R(r)$ la parte radial para la cual hay dos posibilidades de tipos de función:

- Funciones orbital Slater (STO) del tipo $R_n(r) = r^{n-1} e^{-\zeta r}$
- Funciones orbital Gaussianas (GTO) del tipo $R_n(r) = r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r^2}$



Las funciones STO describen mejor el comportamiento atómico, tanto a cortas como a largas distancias, que los GTO



El producto de dos gaussianas es una nueva gaussiana centrada en un punto intermedio a las originarias.

STO
- Ventajas: mejor descripción (se necesitan menos funciones)
- Inconvenientes: cálculo numérico de integrales costoso
- Uso: moléculas pequeñas, métodos semiempíricos

GTO
- Ventajas: cálculo de integrales analítico sencillo
- Inconvenientes: peor descripción, se necesitan más funciones
- Uso: muy generalizado

Figura 2: Diferencias entre funciones STO y GTO

La denominación que se le haga a la base utilizada depende principalmente del tipo y número de funciones utilizadas para describir cada orbital atómico ocupado:

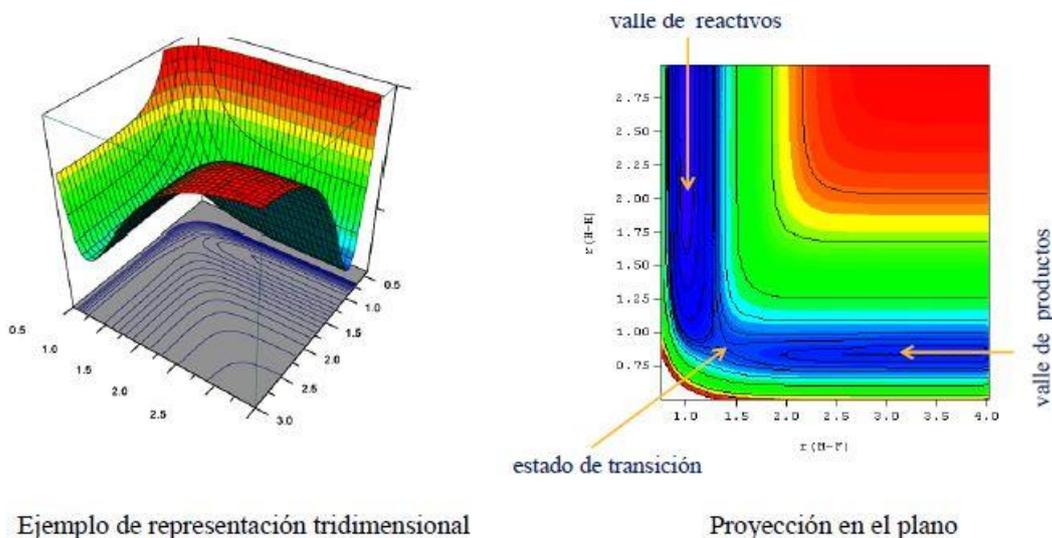
- **Base mínima:** se utiliza una función por cada orbital atómico ocupado en el estado fundamental del átomo.
- **Base doble-zeta:** dos funciones por cada orbital atómico ocupado
- **Base N-zeta:** N funciones por cada orbital atómico ocupado.

Además de esto se suele modificar la base añadiendo otras funciones o aumentando el número de funciones de base para un determinado orbital que describa alguna propiedad importante del sistema y que se quiera mejorar.

- En la descripción de los enlaces químicos es más importante la descripción de los orbitales de valencia que los internos (core). En estos casos, las bases se modifican para que describan mejor las capas de valencia utilizando bases N-Zeta mientras que los orbitales del core se describen con una base mínima.
- Cuando se quieren estudiar enlaces polares o átomos hipervalentes, se añaden funciones de polarización. Son funciones con un número cuántico angular superior (para H se añade una función de orbital tipo p, para C, O, N una función tipo d, etc...) que permiten describir más fácilmente los cambios de densidad electrónica de un átomo en un entorno molecular.
- En el estudio de aniones, estados excitados o interacciones de larga distancia se añade una función difusa, esto es una función con el mismo número cuántico angular que los orbitales de valencia pero con un exponente más pequeño. De esta manera la función se extiende a regiones espaciales más alejadas de los núcleos.

4.3. Superficies de energía potencial

Sobre la aproximación de Born-Oppenheimer descansa el concepto de superficie de energía potencial (SEP) que es la representación de la energía del sistema en función de una coordenada de reacción que puede ser un parámetro del sistema como puede ser un ángulo de enlace, una longitud de enlace o el orden de enlace. En realidad es una hipersuperficie, que si se tienen n variables o coordenadas necesitaríamos un espacio de dimensión $n+1$ para poder representarla. Así que para poder representarlas visualmente se recurre a mantener variables fijas, cortes en la SEP o proyecciones en un plano.



Ejemplo de representación tridimensional

Proyección en el plano

Figura 3: Ejemplos de representaciones de SEP

Si sobre la proyección en el plano de la SEP se recoge la superficie azul, se pone en una misma línea y se cortase, se obtendría el perfil de la reacción:

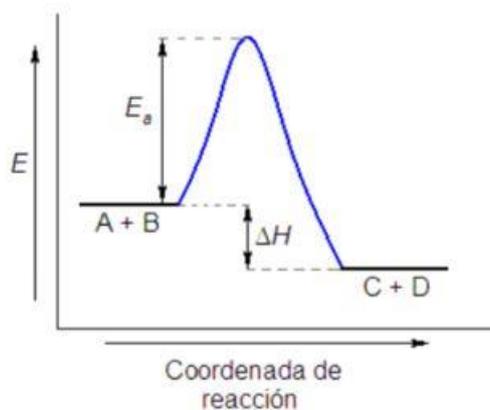


Figura 4: ejemplo de un perfil de reacción

En las SEP, las estructuras de equilibrio se corresponden a las posiciones de los mínimos en los valles, ya sean de reactivos o productos. La energía de la reacción (ΔH) se puede calcular como la diferencia de altura de los mínimos de reactivos y productos. El camino de reacción conecta a los reactivos y los productos a través de un *paso de montaña* en cuyo máximo se encuentra el estado de transición, una configuración del sistema a lo largo de la coordenada de reacción y con alta energía que conducirá a la formación de los productos.

El estado de transición (TS) según la mecánica cuántica no puede ser aislado u observado directamente, si bien es cierto que ciertas técnicas espectroscópicas como la espectroscopia de femtosegundos permite investigar experimentalmente estructuras muy próximas a esta. Matemáticamente se corresponde al punto de silla sobre el valle de reacción de la SEP y según el postulado de Hammond, la estructura del estado de transición será más parecida a la estructura estable más cercana con mayor energía. Esto será importante recordarlo más adelante cuando se aborde la búsqueda del estado de transición de la reacción estudiada.

4.3 Procedimiento de Trabajo.

El objetivo de este trabajo es estudiar y modelizar computacionalmente la reacción de activación del enlace C-Cl mediante el catión metálico Zn^+ . Para ello, se deben realizar hipótesis sobre los posibles productos finales de la reacción. Atendiendo a estudios previos realizados²⁵⁻²⁹ para reacciones similares, los posibles productos que cabe esperar que se obtengan, serán:

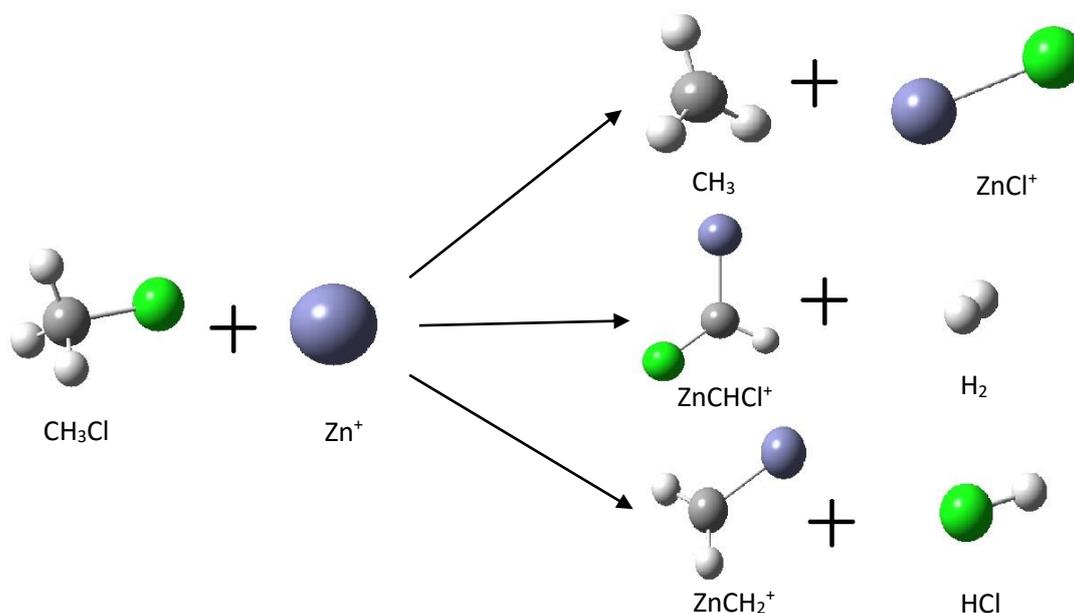


Figura 5: Diagrama de las tres posibles reacciones que se van a estudiar.

Atendiendo a los artículos y referencias previas sobre este tipo de reacciones, el esquema general que esperamos siga la reacción consiste en:

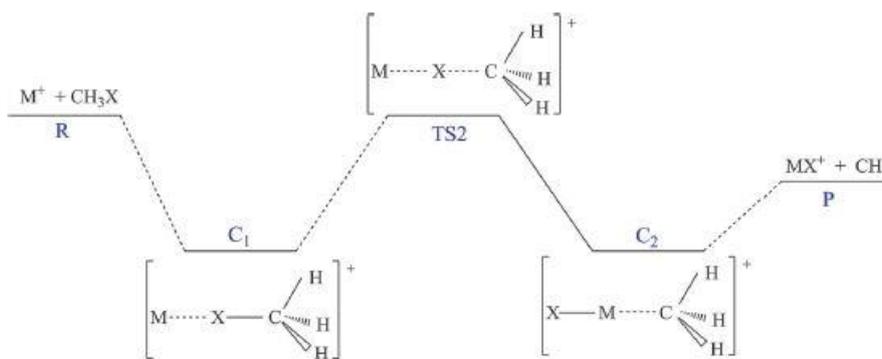


Figura 6: Esquema general de las reacciones de activación CH_3X ($X=F, Cl, Br$) con un catión metálico M^+ .

Por tanto, lo primero será optimizar la estructura de los reactivos y productos, determinar sus energías y situarlas en un diagrama de energías desde el cual seleccionar cual es camino más probable que tome el sistema. Posteriormente se procederá a determinar los intermedios de reacción así como el estado de transición, para construir una superficie de energía potencial con la que sacar las conclusiones pertinentes.

Los cálculos computacionales sobre todas las especies involucradas en la reacción a estudiar se han realizado a un nivel de la teoría del funcional de la densidad DFT. Como se ha visto previamente, para poder realizar los cálculos hay seleccionar un funcional y una base acorde a los objetivos y que proporcione buenos resultados.

Para ello se ha utilizado el funcional modificado para cinéticas de Perdew-Wang-1-parameter³³ (mPW1K). Se trata de un funcional parametrizado que ha sido especialmente diseñado para obtener buenos resultados a la hora de abordar la cinética de una reacción. Aunque en este trabajo no se han determinado valores cinéticos, este trabajo forma parte de un proyecto más grande, por lo que se ha utilizado este funcional para obtener los parámetros estructurales y termodinámicos así como resultados de cálculo útiles para estudios posteriores. Como base se ha utilizado la cuádruple-zeta de Ahlrichs QZVPP³⁴. Estas son un conjunto de funciones de base contraídas con diferentes niveles de flexibilidad y precisión, además que el error del cálculo es similar para todos los elementos de la tabla periódica, es decir, se comete un error más homogéneo.

Las funciones termodinámicas entalpía y la función de Gibbs se han calculado haciendo uso de la termodinámica molecular considerando las aproximaciones de gas ideal, rotor rígido y oscilador armónico a una temperatura de 298K y una presión de 1 atm. Hay que reseñar, que en el medio interestelar las temperaturas son próximas a los 0 K y en esas condiciones ΔH y ΔG son prácticamente iguales a ΔE . Por tanto este valor es el útil a la hora de discutir las estabildades en ese contexto. Incluimos en nuestro estudio de forma adicional también las diferencias de ΔH y ΔG a 298 K pues estos valores pueden ser de utilidad para estudios experimentales.

Para realizar los correspondientes cálculos computacionales sobre las moléculas que componen esta reacción que se va a estudiar, el programa utilizado ha sido Gaussian 09 revisión B.01 (12/08/2010-23/10/2013).

Gaussian es un software comercial de uso en química teórica, lanzado en 1970 por John Pople, galardonado con el premio Nobel de Química en 1998 por el desarrollo de métodos computacionales de Química cuántica.

El programa resuelve la ecuación de Schrödinger molecular basándose en la teoría de orbitales moleculares, en la cual a partir de unos parámetros iniciales que dependen del método computacional que se quiera realizar determina la función de onda molecular con la que obtener una serie de propiedades atómicas y moleculares con las que trabajar posteriormente. Está diseñado para estudiar sistemas en fase gaseosa y en solución, en el estado fundamental y excitados, lo que permite explorar áreas de interés químico como efectos del sustituyente, mecanismos de reacción, superficies de energía potencial, energías de excitación, etc.

Este Software es ejecutado por el clúster de procesadores de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid



Figura 7: Clúster de Procesadores ubicado en la primer planta de la torre de Química de la Universidad de Valladolid.

Este dispone de 8 procesadores dual-core Opteron246 y 8 procesadores duales quad-core Xeon E5450 interconectados a través de una red Gigabit. El clúster se ejecuta bajo el sistema operativo SUSE 10.3 basado en Linux, y usa el sistema de gestión de colas de Oracle Sun Grid Engine 6.1u4. Además cuenta con servidor de 8 procesadores SGI Origin 300 funcionando bajo el sistema operativo IRIX 6.5. Aunque para la elaboración de este trabajo solo se ha utilizado el software Gaussian, este hardware cuenta con otros programas de química computacional instalados como Molpro, ADF o GAMESS US.

Para poder ejecutar Gaussian, es necesario crear previamente un fichero ejecutable (input) con la información y las indicaciones necesarias para que el clúster ejecute el programa y realice los cálculos pertinentes.

```

$ Rungauss
%mem=512Mb
%chk=/home/ruiz/chk/CH3.chk
#mpw91/gen iop(3/76=0572004280) 5D ginput
opt(calcall,tight,z-matrix) pseudo=read integral(Grid=UltraFine) scf(verytight) (1)

CH3 mPW1K QZVPP (2)

0 2 (3)
C
H 1 CH
H 1 CH 2 HCH (4)
H 1 CH 2 HCH 3 d

CH=1.08 (5)
HCH=120.
d=180.

@/home/soft/bases/def2-QZVPP.gbs/n
@/home/soft/bases/def2-QZVPP.ecp/n

```

Figura 8: Ejemplo de input para el radical CH3

Los elementos de los que está compuesto el input son:

1. **Línea de Ruta**, donde se indica lo que se quiere calcular y como se quiere calcular. Para este trabajo, se ha especificado que para optimizar la geometría (opt) se calculen las constantes de fuerza en cada punto usando la metodología especificada (calcall). Los cálculos realizados son aproximados utilizando un método iterativo. Para que el resultado sea lo más próximo posible a la solución exacta, la diferencia entre valores de iteración consecutivos se acorta (tight), a expensas de un mayor número de pasos y por tanto un mayor coste computacional. Las posiciones relativas entre los átomos de la molécula se hace a través de una matriz Z (z-matrix) que se explicará más adelante.
2. **Línea de título o comentario**, en ella se escribe la información pertinente sobre el cálculo realizado. Aunque no tiene importancia para él software, está bien indicar algo para que quien pueda utilizar posteriormente este archivo sepa cuál es su finalidad.

3. **Carga y multiplicidad**, en esta línea se indica la carga primero (0 si es neutra, $\pm n$ con n el valor de la carga) y la multiplicidad de spín de dicha molécula, calculado con la expresión $2S+1$ (con S el número cuántico de spín).
4. **Parámetros de la molécula**, son los valores con los que el programa realizará la primera aproximación de la geometría hasta optimizarla y posteriormente realizar el resto de cálculos. Aunque el programa terminará llegando a la optimización, es recomendable (si es posible) buscar previamente en la bibliografía y poner unos valores próximos a los originales de manera que el software necesite menos pasos y así reducir el coste computacional. Esta información puede ser proporcionada de dos maneras diferentes:

- a. **Coordenadas cartesianas**: se construye una matriz de dimensión $N \times 3$, siendo N el número de átomos de la molécula. Las tres columnas se corresponden con las coordenadas XYZ cartesianas, de manera que con esos tres valores cada átomo queda definido en el espacio.

O	-0.464	0.177	0.0
H	-0.464	1.137	0.0
H	0.441	-0.143	0.0

Figura 9: Ejemplo de matriz de coordenadas cartesianas de la molécula de agua

- b. **Matriz Z**: Es el formato utilizado en este trabajo. Representa un conjunto de coordenadas internas que definen la posición de cada átomo dentro de la molécula. Se hablará de su construcción en el siguiente apartado.

```

C
H 1 CH
H 1 CH 2 HCH
H 1 CH 2 HCH 3 d

```

Figura 10: Matriz Z para el radical CH_3

5. **Parámetros a optimizar**: Tanto en coordenadas cartesianas como en matriz Z, hay que indicar que parámetros se quieren optimizar. Estos se indican con una o varias letras que posteriormente, en la siguiente línea del input, se indica su valor inicial tal y como se observa en la figura 7. Los parámetros que se quieren mantener constantes se indican con su valor dentro de la matriz.

Los inputs realizados para enviar los cálculos se encuentran en la carpeta "INPUTS" incluida en el CD-ROM entregado junto con esta memoria.

Como se ha dicho previamente, en química computacional una matriz Z representa el conjunto de coordenadas internas que definen la posición de cada átomo dentro de una molécula. Esta forma de representar las moléculas surge por el principal problema de las coordenadas cartesianas: para definir el sistema completo de N átomos se necesitan optimizar 3N coordenadas, lo que se traduce en más tiempo de cálculo, pues son necesarios más ciclos de optimización para encontrar el mínimo de energía.

Así comenzó el uso de las matrices Z, donde las coordenadas para describir un átomo del sistema se definen respecto a su posición relativa de un número mínimo de puntos u otros átomos del sistema. El origen de coordenadas es uno de los átomos del sistema, el cual si se elige estratégicamente hace que esta matriz tenga una construcción muy sencilla. De esta manera se reducen los valores a optimizar de 3N a unos pocos parámetros como son distancias entre dos átomos, ángulos entre tres átomos y ángulos diedros entre cuatro átomos.

Para explicar cómo se construye la matriz Z tomemos como ejemplo la molécula de cloruro de metilo CH_3Cl . Lo primero es numerar los átomos que la componen:

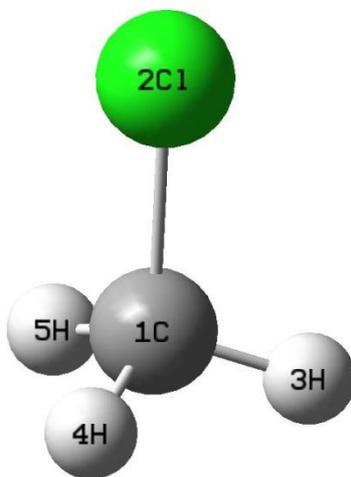


Figura 11: modelo de la molécula de CH_3Cl , con los átomos que la componen numerados.

Con esto, se selecciona cual será el átomo que actuará como origen de coordenadas. En este caso se selecciona el átomo de carbono. En la primera columna de la matriz se colocan los átomos en el orden numérico que se les ha asignado:

1	<i>C</i>
2	<i>Cl</i>
3	<i>H</i>
4	<i>H</i>
5	<i>H</i>

En la siguiente columna se indica el número de aquel átomo del que se quiere indicar su distancia, y en la siguiente la letra con la que se quiere indicar dicha distancia. Como 1C es el origen y el resto de átomos están conectados a este, si indicamos en la matriz esta distancia podemos tener las distancias de enlace:

1	<i>C</i>		
2	<i>Cl</i>	1	<i>CCl</i>
3	<i>H</i>	1	<i>CH</i>
4	<i>H</i>	1	<i>CH</i>
5	<i>H</i>	1	<i>CH</i>

El primer átomo de la matriz está definido al ubicarle como origen de coordenadas. El segundo queda definido una vez se añade la distancia con el origen de coordenadas, por lo que no es necesario añadir más elementos a esta fila de la matriz. En la siguiente columna ya intervendrían tres átomos, por lo que estaríamos definiendo un ángulo:

1	<i>C</i>				
2	<i>Cl</i>	1	<i>CCl</i>		
3	<i>H</i>	1	<i>CH</i>	2	<i>HCCL</i>
4	<i>H</i>	1	<i>CH</i>	2	<i>HCCL</i>
5	<i>H</i>	1	<i>CH</i>	2	<i>HCCL</i>

Así el átomo 3 hidrogeno estaría perfectamente definido. A partir de aquí, el resto de átomos estarán definidos en el espacio una vez se establezca un ángulo diedro. La única condición que se debe cumplir es que para definir la posición de un átomo, este solo puede referirse a átomos anteriores, pues estos ya están perfectamente definidos:

```

1  C
2  Cl  1  CCl
3  H  1  CH  2  HCcl
4  H  1  CH  2  HCcl  3  d
5  H  1  CH  2  HCcl  3  -d

```

La duración del cálculo depende en gran medida de la complejidad de la molécula, pues esta tiene un mayor coste computacional. Una vez finalizado el cálculo, es posible que se den dos casos: que durante la optimización el cálculo no converja con el número máximo de ciclos establecido por el programa, en cuyo caso se puede ampliar el número de ciclos o realizar un nuevo input con los valores de la geometría para el último punto alcanzado, o el caso contrario en el cual el cálculo converge. En este último caso, Gaussian nos devuelve un archivo con extensión .log u output. Dentro de este nos encontraremos todos los parámetros calculados para cada una de las iteraciones o configuraciones intermedias probadas. Buscando "converged" en este archivo llegaremos a un punto donde se encuentra lo siguiente:

```

Item          Value      Threshold  Converged?
Maximum Force  0.000000   0.000450   YES
RMS Force     0.000000   0.000300   YES
Maximum Displacement  0.000000   0.001800   YES
RMS Displacement  0.000000   0.001200   YES
Predicted change in Energy=-2.592575D-17
Optimization completed.

```

Figura 12: Mensaje que aparece cuando el cálculo converge. Este está sacado del output para el radical CH₃.

Alcanzado este punto, en el encontraremos los valores finales de la geometría de la molécula, energía, simetría de los orbitales moleculares, modos normales de vibración y, en definitiva, las propiedades del sistema que se haya indicado para su cálculo.

```

-----
:      Optimized Parameters      :
: (Angstroms and Degrees)      :
-----
:      Name      Value      Derivative information (Atomic Units)      :
-----
:      ZnCl      2.0415      -DE/DX =      0.0      :
-----
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
-----
      Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
      Length/X      N2      Alpha/Y      N3      Beta/Z
-----
      1      1      Zn
      2      2      Cl      1      2.041478(      1)
-----
      Z-Matrix orientation:
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type      X      Y      Z
-----
      1      30      0      0.000000      0.000000      0.000000
      2      17      0      0.000000      0.000000      2.041478
-----
Stoichiometry      ClZn(1+)
Framework group      C*V[C*(ClZn)]
Deg. of freedom      1
Full point group      C*V      NOp      4
Largest Abelian subgroup      C2V      NOp      4
Largest concise Abelian subgroup      C1      NOp      1

```

Figura 13: Parte del Output para la molécula ZnCl⁺ donde se indica la geometría optimizada.

Estos outputs pueden ser abiertos por diferentes programas como GaussView o para tener una visión más gráfica e intuitiva de la molécula tras su optimización, así como observar sus modos normales de vibración, espectros, etc...

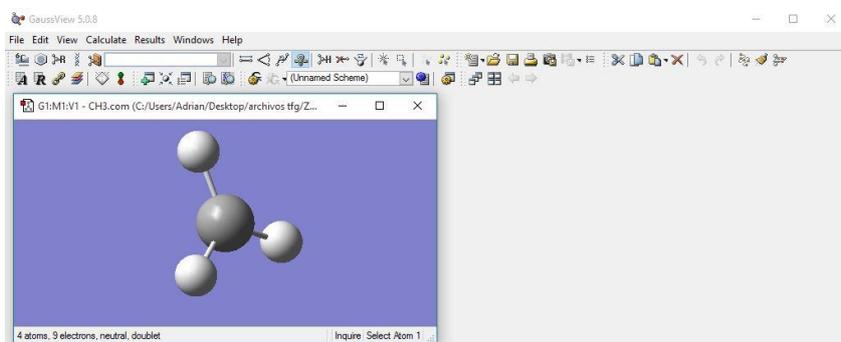


Figura 14: GaussView 5 permite observar los parámetros calculados por Gaussian de una manera más gráfica e intuitiva.

Los resultados más significativos y útiles serán recogidos en las tablas dentro del apartado 5. Resultados. Todos los outputs obtenidos se pueden encontrar en la carpeta “OUTPUTS” dentro del CD-ROM entregado junto a la memoria.

Una vez determinadas las energías de los reactivos y los productos, se establece una primera superficie de energía potencial para la reacción. Observando los diferentes valores de energía en esta primera etapa, se puede seleccionar el camino más viable y centrar la atención en describir completamente la reacción. Atendiendo a los estudios previos sobre este tipo de reacciones, se puede establecer una primera configuración para los intermedios de reacción con los que posteriormente se determina el elemento más importante e interesante de la reacción estudiada: el estado de transición.

Los intermedios de reacción son especies detectables, generalmente de alta energía respecto a los productos y que forman parte del mecanismo de reacción. Estas especies intermedias para nuestra reacción han sido asemejadas a las obtenidas en el trabajo anteriores²⁵⁻²⁹ donde se ha estudiado con la misma mecánica la reacción entre el fluoruro de metilo con el catión Zn^+ . Construyendo una matriz Z con unos parámetros iniciales parecidos a los de los intermedios de esta reacción, se prepara un input igual que se hizo para reactivos y productos con el cual obtener información sobre estas especies.

Conocidas estas se puede determinar el estado de transición utilizando dos mecanismos diferentes:

- Al igual que se ha hecho para los estados intermedios y utilizando el postulado de Hammond comentado en el apartado 3.3., buscar referencias estructurales de estados de transición para reacciones semejantes y ajustar su geometría basándose en el postulado citado anteriormente. Con esto, se construye una matriz Z y un input semejante a los construidos pero añadiendo un nuevo comando "ts" cuya finalidad se explicará posteriormente.
- Realizando un cálculo "Scan" en Gaussian. En él se seleccionan dos especies entre las cuales se ubique el estado de transición que se quiere encontrar. El programa realiza un análisis de la superficie alrededor de cada una de las dos especies y detecta un máximo local dentro de la SEP donde se encuentra el estado de transición.

En este trabajo, el estado de transición se ha determinado con el primer método.

En la siguiente figura se muestra el input utilizado:

```
$ Rungauss
%mem=512Mb
%chk=/home/ruiz/chk/TS.chk
#mpw91/gen iop(3/76=0572004280) 5D gfinput scf(verytight,maxcyc=500)
opt(calcall,z-matrix,ts,noeigentest,Maxcyc=300) pseudo=read integral(Grid=UltraFine)

CLCH3 mPW1K QZVPP

+1 2
c
zn 1 znc2
h 1 hc3 2 hczn3
h 1 hc4 2 hczn4 3 dih4
h 1 hc5 2 hczn5 3 dih5
cl 2 clzn6 1 clznc6 4 dih6

znc2 2.544000
hc3 1.089000
hczn3 109.471
hc4 1.089000
hczn4 109.471
dih4 120.000
hc5 1.089000
hczn5 109.471
dih5 240.000
clzn6 1.779000
clznc6 79.000
dih6 180.000

@/home/soft/bases/def2-QZVPP.gbs/n
@/home/soft/bases/def2-QZVPP.ecp/n
```

Figura 15: Input para el estado de transición (TS).

Lo más destacable y diferente respecto al resto de inputs es que en la línea “opt” se añade la opción “ts”. Cuando se habló del estado de transición anteriormente, se dijo que este correspondía a un punto silla en la superficie de energía potencial. Matemáticamente, un punto silla corresponde con un punto de una superficie donde la elevación es máxima en una dirección y mínima en una dirección perpendicular.

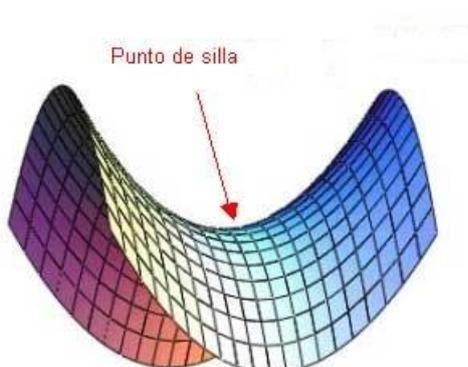


Figura 16: Ejemplo visual de un punto silla.

Esta opción hace que durante la optimización esta se centre en encontrar este punto silla respecto a la configuración inicial dada.

5. Resultados y Discusión

Tras realizar los cálculos tal como se explicó en el apartado anterior, el siguiente paso es recopilar la información útil para nuestro trabajo. Para ello se puede recoger directamente de los outputs o utilizar algún software gráfico que reconozca estos ficheros originados por Gaussian. Los resultados se van a dividir en dos secciones, una en la que se analizarán las magnitudes energéticas que definen la reacción y otro en el que se abordara el análisis estructural y de enlace para intentar definir el mecanismo de la reacción estudiada.

5.1. Análisis Termodinámico

Para la reacción estudiada, el primer paso corresponde con la formación de un complejo mediante la unión del catión metálico Zn^+ con el CH_3Cl . La Figura 17 muestra el perfil de reacción de la SEP

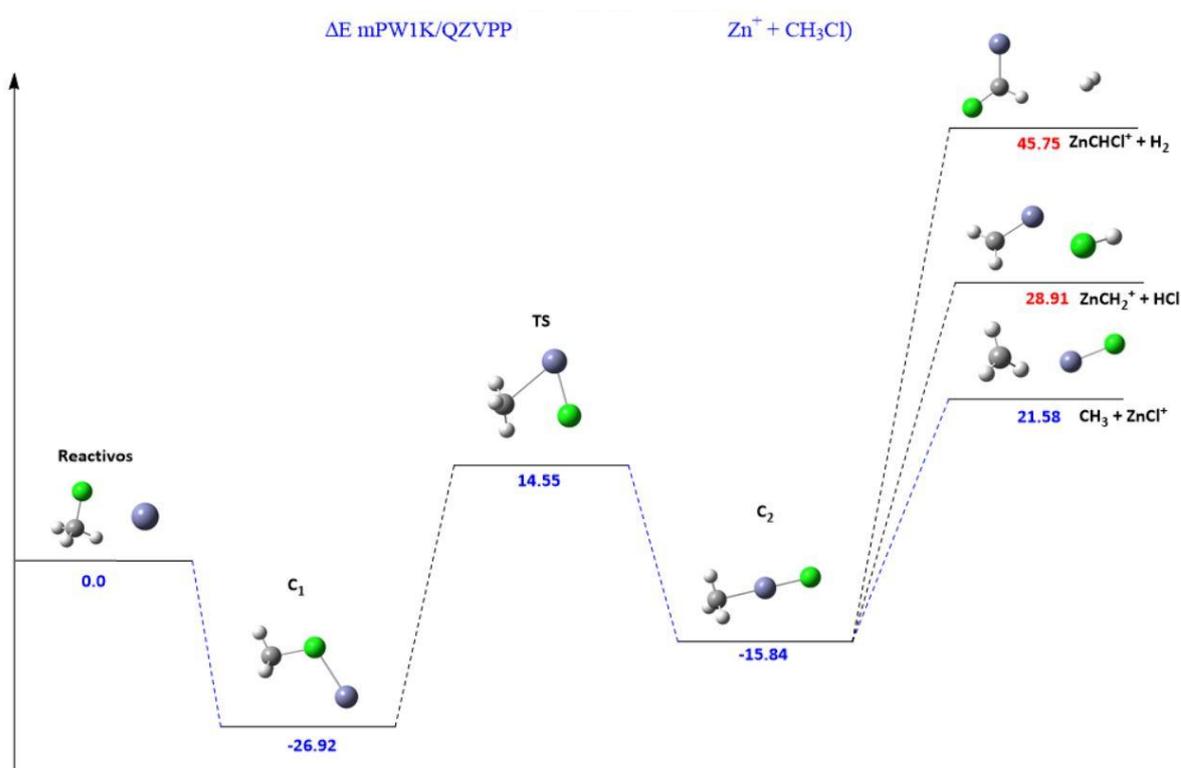
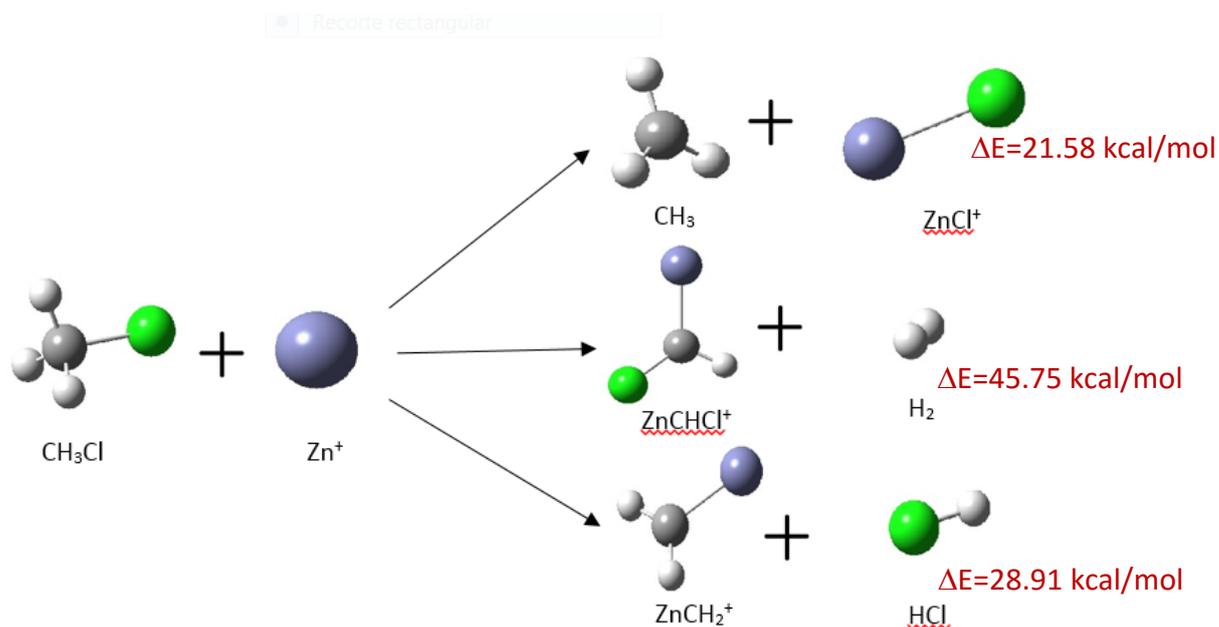


Figura 17: Perfil de la SEP para la reacción $CH_3Cl + Zn^+$ con los tres posibles productos estudiados. Las energías son relativas respecto a los reactivos (kcal/mol).

La observación primera que se puede hacer a la vista del perfil de reacción es que los procesos de formación de los tres posibles productos son claramente endotérmicos.



Como podemos observar la formación de $\text{CH}_3 + \text{ZnCl}^+$ constituye el proceso más favorable (menor endotermicidad).

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para las magnitudes termodinámicas energía interna y función de Gibbs, determinadas en el presente trabajo de investigación. Como ya hemos mencionado, la función de Gibbs se han calculado haciendo uso de la termodinámica molecular considerando las aproximaciones de gas ideal, rotor rígido y oscilador armónico a una temperatura de 298K y una presión de 1 atm. Hay que reseñar, que cuando las temperaturas son próximas a los 0 K las ΔG son prácticamente iguales a ΔE . Por tanto este valor es el útil a la hora de discutir las estabildades a temperaturas próximas al cero absoluto. Hemos incluido en nuestro estudio de forma adicional también las diferencias de ΔH y ΔG a 298 K pues estos valores pueden ser de utilidad para estudios experimentales

Tabla 1: Parámetros energéticos (kcal/mol) de reactivos, productos, intermedios y TS.

	ΔE	ΔG
Reactivos	0.0	0.0
C₁	-26.92	-20.95
TS	14.55	20.40
C₂	-15.84	-9.27
Productos	21.58	20.81

Comparando este perfil de reacción con el de otros artículos relacionados²⁵⁻²⁹, podemos observar que la reacción entre el monocatión zinc y el cloruro de metilo presenta el mismo patrón que el determinado previamente para la reacción del Mg⁺ con el CH₃Cl²⁸, donde se observa como las interacciones electrostáticas metal-halógeno son bastante fuertes y provocan una estabilización energética del complejo C₁. Como era de esperar del estado de transición, es una especie de alta energía. Una particularidad del estado de transición es que si se determinan sus modos normales de vibración, uno de ellos contara con una frecuencia negativa.

		1			2			3		
		A			A			A		
Frequencies	--	-538.9615			29.0364			179.4744		
Red. masses	--	4.1060			1.0643			5.2754		
Frc consts	--	0.7027			0.0005			0.1001		
IR Inten	--	1082.2796			0.5353			9.4627		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.24	0.30	0.00	0.03	0.00	0.00	0.38	-0.39	0.00
2	30	-0.09	0.02	0.00	-0.01	0.01	0.01	-0.05	0.10	0.00
3	1	0.05	0.24	0.01	0.55	0.22	-0.05	0.22	-0.35	0.00
4	1	0.03	0.74	0.10	-0.27	-0.16	-0.47	0.46	-0.33	0.12
5	1	0.38	-0.20	-0.10	-0.19	-0.06	0.53	0.39	-0.09	-0.14
6	17	0.06	-0.16	0.00	0.00	-0.01	-0.02	-0.07	-0.03	0.01
		4			5			6		
		A			A			A		
Frequencies	--	396.1346			647.5777			711.8548		
Red. masses	--	33.9657			1.1162			1.0942		
Frc consts	--	3.1403			0.2758			0.3267		
IR Inten	--	23.7542			142.3047			120.6056		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	-0.02	0.30	0.00	0.01	-0.05	-0.05	0.01	-0.05	0.05
2	30	0.38	0.15	0.00	0.01	-0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
3	1	0.04	0.17	0.01	0.10	-0.48	0.00	-0.29	0.61	-0.02
4	1	-0.01	0.25	-0.02	-0.40	0.68	0.03	-0.13	0.02	-0.06
5	1	0.00	0.13	0.02	-0.01	-0.32	0.11	0.19	-0.69	-0.06
6	17	-0.69	-0.39	0.00	-0.01	0.03	0.00	-0.01	0.03	-0.01
		7			8			9		
		A			A			A		
Frequencies	--	1113.1727			1416.0316			1461.2474		
Red. masses	--	1.1344			1.0947			1.0894		
Frc consts	--	0.8282			1.2933			1.3705		
IR Inten	--	92.6814			4.0597			15.8214		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	-0.03	0.10	0.00	-0.07	-0.03	-0.04	-0.04	-0.01	0.00
2	30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	1	0.21	-0.50	0.07	0.61	0.30	-0.12	0.45	0.03	0.04
4	1	0.25	-0.44	-0.06	0.33	0.19	0.59	-0.32	0.01	-0.26
5	1	0.14	-0.64	-0.05	-0.06	-0.13	-0.01	0.29	0.13	-0.72
6	17	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		10			11			12		
		A			A			A		
Frequencies	--	3153.5661			3326.6060			3370.6804		
Red. masses	--	1.0147			1.1153			1.1175		
Frc consts	--	5.9456			7.2720			7.4804		
IR Inten	--	88.8848			17.7896			18.9133		

Figura 18: Valores calculados a nivel mPW1K/QZVPP para las frecuencias de los modos normales de vibración para el estado de transición.

Si representamos visualmente esa vibración, el átomo de Zn^+ se observa como vibra para insertarse entre el C y el Cl. Esto nos conduce al siguiente intermedio de reacción C_2 el cual es energéticamente menos estable que C_1 , lo que se traduce en una barrera energética alta. Si a esto le sumamos que es una reacción endotérmica, se puede concluir, al igual que para el caso previamente estudiado²⁵ del CH_3F con el Zn^+ que la activación térmica de la reacción es improbable, evolucionando únicamente hasta la formación del intermedio C_1 .

5.2. Análisis Geométrico y de enlace

Las estructuras para las especies involucradas en la reacción se muestran en la figura 19, mientras que los parámetros optimizados más relevantes se encuentran recogidos en la tabla 2. Tanto para la reacción estudiada como para las análogas citadas en las referencias 25-29, el primer paso de la reacción consiste en la formación del complejo de encuentro C_1 . La interacción atractiva para todo el rango de distancias entre Zn y Cl, conduce a que no se espere un estado de transición en esta región de la SEP. El intermedio C_1 presenta un ángulo C-X-Zn bastante cerrado con una conformación *gauche* del Zn y los hidrógenos del metilo para minimizar las repulsiones electrónicas entre ellos.

A medida que transcurre la supuesta reacción, ese ángulo se va cerrando hasta llegar al punto de una inserción del Zn entre el C y Cl.

Tabla 2: Parámetros geométricos (angstrom y grados) más destacables de las especies involucradas en la reacción.

	CH_3Cl	C_1	TS	C_2	CH_3	$ZnCl^+$
C-H	1.080	1.078	1.077	1.083	1.073	
C-Cl	1.764	1.805	2.526	-	-	
C-Zn	-	-	2.526	2.190	-	2.041
Zn-Cl	-	2.407	2.141	2.049	-	
Cl-C-H	108.7	107.8	97.6	-	-	
Zn-Cl-C	-	110.7	64.9	180.0	-	
Zn-C-H	-	-	92.8	96.8	-	
H-C-Zn-Cl	-	180.0	97.6	90.0	-	

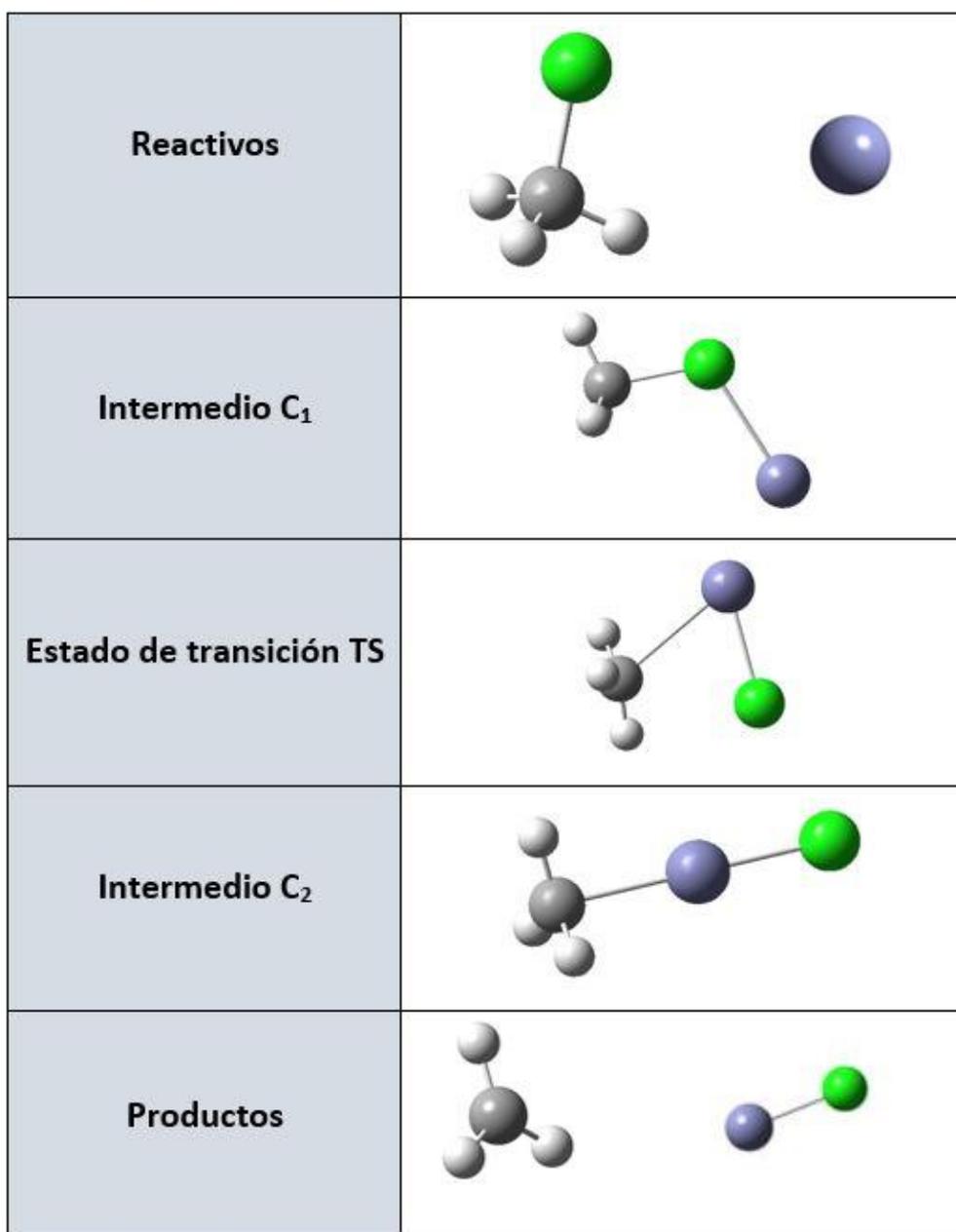


Figura 19: Estructuras optimizadas de reactivos, intermedios, estado de transición y productos de la reacción.

Por último en este trabajo, se va a llevar a cabo el estudio del análisis del enlace mediante la teoría de la estructura molecular de Bader³⁰⁻³¹.

Esta teoría consiste en un formalismo que permite definir de forma matemática el concepto de átomo en una molécula, el enlace químico, la estructura y la estabilidad molecular. Además permite analizar las conexiones entre átomos dentro de una misma molécula. Se basa en cuantificar los distintos tipos de enlaces e interacciones entre esos átomos a través de una serie de parámetros, relacionándolos con los conceptos que habitualmente se manejan en química. Este formalismo permite también describir los

tipos de enlace, ya que pueden existir situaciones de enlace extremas, como los son el enlace covalente, el enlace iónico, el enlace de Van der Waals, pero también se pueden dar situaciones intermedias.

La teoría de Bader gira en torno al análisis de la densidad de carga electrónica, $\rho(r)$. Las propiedades topológicas (sirven para describir si es un mínimo o un máximo) de $\rho(r)$ vienen resumidas por el número y clase de los puntos críticos. Un punto crítico es un punto que se corresponde con un mínimo o un máximo en una superficie de energía potencial. Matemáticamente se corresponden con aquellos puntos en los cuales su primera derivada sea igual a cero, es decir, aquellos en los que se anula su gradiente ($\nabla\rho(r)=0$). Los puntos críticos se clasifican por un par de parámetros que son: (ω , σ), donde ω es el rango (se corresponde con el número de valores propios del Hessiano o curvaturas de $\rho(r)$ no nulas en el punto crítico), y σ es la signatura (que se corresponde con la diferencia entre el número de curvaturas positivas y negativas). Existen distintos tipos de puntos críticos, los más importantes desde el punto de vista químico y los que vamos a tratar a lo largo de este apartado son los que presentan un rango igual a 3. Los puntos críticos van a ser importantes para la descripción estructural de un sistema molecular, y se pueden encontrar de cuatro tipos:

- a) (3,-3). Corresponden a los máximos locales de $\rho(r)$ y se asocian a las posiciones de los núcleos, existirán tantos puntos críticos de este tipo como átomos presente la molécula.
- b) (3,-1). Máximos en dos direcciones y mínimos en la tercera. Corresponden a puntos críticos de enlace. Son los encargados de caracterizar matemáticamente la existencia de un enlace químico.
- c) (3,+1). Máximos en una dirección y mínimos en las otras dos. Corresponden a puntos críticos de anillo en estructuras cíclicas. Son los encargados de caracterizar matemáticamente la existencia de un anillo.
- d) (3,+3). Mínimo local de $\rho(r)$. Corresponden a puntos críticos de caja. Este tipo de puntos críticos tienen forma de cubo o de cualquier otro polígono. En nuestro caso no vamos a obtener ningún punto crítico que se corresponda con este tipo.

De todos los puntos críticos tratados son especialmente importantes los puntos (3,-1), ya que se encargan de caracterizar matemáticamente la existencia de enlace químico entre dos átomos, como ya se ha dicho. Además el valor de $\rho(r)$ en el punto crítico de enlace permite definir el correspondiente orden de enlace. También son muy importantes los puntos críticos de anillo (3,+1), ya que igualmente permiten caracterizar matemáticamente la existencia de una estructura cíclica.

Por otra parte la estructura topológica de una molécula se puede estudiar en términos del **vector gradiente de $\rho(r)$** . Las trayectorias del vector gradiente se originan y terminan en puntos donde el vector gradiente es nulo, es decir en puntos críticos, y dichas trayectorias no se cruzan ya que este vector define una dirección para cada punto r . De esta manera se pueden definir superficies interatómicas y delimitar consecuentemente la zona que le corresponde a cada átomo en la molécula.

Otra magnitud también fundamental en la teoría de Bader y que mostraremos en este apartado es la **Laplaciana de $\rho(r)$** , ya que entre otras cosas permite clasificar las interacciones entre los átomos. La Laplaciana de la densidad de carga determina dónde se encuentra concentrada la carga electrónica ($\nabla^2\rho(r)<0$) y dónde disminuye la densidad de carga ($\nabla^2\rho(r)>0$). El análisis de la Laplaciana de $\rho(r)$ permite identificar distintos tipos de interacciones entre átomos:

- a) Cuando $\rho(r)$ adquiere un valor alto y $\nabla^2\rho(r)<0$ la carga electrónica se concentra en la región internuclear, al observar esto se dice que se trata de una *interacción compartida*, esto va a dar lugar a un enlace de tipo covalente.
- b) Cuando, por el contrario, $\rho(r)$ es pequeña y $\nabla^2\rho(r)>0$ se habla de *interacción de capa cerrada*, característica de enlace iónicos, enlaces de hidrógeno o moléculas de Van der Waals.
- c) Cuando se dan diversas interacciones intermedias, en cuyo caso no se pueden clasificar categóricamente en una de las anteriores.

Una propiedad interesante es la **densidad de energía total $H(r)$** que se basa en la suma de las densidades de energía cinética $G(r)$ y potencial $V(r)$ en el punto crítico. Este valor mide el grado de covalencia y dependiendo de los valores de $H(r)$ se obtendrán unas interacciones u otras:

- a) Si $H(r)$ es negativa, el sistema se estabiliza por la acumulación de densidad de carga electrónica en la región internuclear, característica típica de *interacciones covalentes*.
- b) Si $H(r)$ es positiva, la acumulación de densidad de carga en la región entre los núcleos desestabiliza el sistema, observado en *interacciones iónicas* y *sistemas de Van der Waals*.

Junto a esto se puede analizar de forma cuantitativa el carácter covalente de una interacción, teniendo en cuenta el resultado obtenido del cociente: $|V(r)|/G(r)$.

- a) Si este cociente toma valores mayores de dos, tendrán lugar interacciones de tipo covalente. $\frac{|V(r)|}{G(r)} > 2 \rightarrow \text{covalentes}$
- b) Si este cociente toma valores menores de uno, tendrán lugar interacciones de tipo iónico. $\frac{|V(r)|}{G(r)} < 1 \rightarrow \text{iónicas}$
- c) Si este cociente toma valores comprendidos entre dos y uno, tendrán lugar interacciones de tipo covalente parcial. $1 < \frac{|V(r)|}{G(r)} < 2 \rightarrow \text{covalente parcial}$.

En la Tabla 3 se muestran las propiedades topológicas de la distribución de carga electrónica calculada en los puntos críticos de enlace correspondientes a las diferentes especies de la superficie de energía potencial.

Tabla 3: Propiedades topológicas (en u.a.) de la distribución de densidad de carga electrónica calculada en los puntos críticos de enlace de las diferentes especies CH₃ClZn

Especies	Enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V(r) /G(r)$	$H(r)$
CH3Cl	C-Cl	0.192	-0.304	3.134	-0.143
	C-H	0.296	-1.127	8.913	-0.323
C1	C-Cl	0.169	-0.0228	2.849	-0.124
	Cl-Zn	0.0534	0.169	1.147	-0.0073
	C-H	0.299	-1.175	10.341	-0.329
TS	C-Cl	0.04037	0.06818	1.1996	-0.0043
	Cl-Zn	0.0323	0.046	1.2661	-0.00042
	C-H	0.3021	-1.2175	11.706	-0.3357
	C-Zn	0.0324	0.0446	1.2958	-0.0047
C2	C-Zn	0.0551	0.1243	1.288	-0.0126
	Cl-Zn	0.1126	0.3423	1.3302	-0.0422
	C-H	0.293	-1.137	10.194	-0.318

$\rho(r)$: densidad de carga electrónica, $\nabla^2\rho(r)$: laplaciana de la densidad de carga electrónica, $|V(r)|/G(r)$: cociente entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y la forma lagrangiana de la densidad de energía cinética $G(r)$, $H(r)$: densidad de energía total

Como se puede observar de la tabla, todos los enlaces C-H presentan una densidad de carga electrónica alta, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica negativo, una relación $|V(r)|/G(r)$ mayor que dos y una densidad de energía total negativa. Por tanto los enlaces C-H presentan todas las características típicas de una interacción covalente.

Los enlace Zn-C y Cl-Zn presentan una densidad de carga electrónica baja, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica positivo, una relación entre densidad

de energía potencial y densidad de energía cinética próximo a uno y una densidad de energía total negativa de muy bajo valor. Por ello estos presentan una interacción de capa cerrada, pero con cierto carácter covalente.

Si analizamos en forma conjunta los resultados de la Tabla 3 y las distancias de enlace mostradas en la tabla 3 podemos observar que existe una clara correlación entre densidades electrónicas y longitudes de enlace. De esta forma, se observa que los enlaces que poseen la mayor densidad electrónica en el punto crítico de enlace corresponden con las distancias más cortas.

En la Figura 20 se muestran las laplacianas que corresponden con la segunda derivada de $\rho(r)$ en forma de imagen. En esta figura se pueden observar las zonas de concentración de la densidad de carga. Los pequeños puntos rojos que se pueden ver en estas figuras se corresponden con puntos críticos de enlace que aparecen cada vez que tenga lugar un enlace entre dos átomos. Mientras que los pequeños puntos amarillos que se observan se corresponden con los puntos críticos de anillo que aparecen como indicadores de que se forma un anillo.

Como se puede observar de la Figura 20 las dos estructuras correspondientes a los intermedios C1 y C2 poseen cinco puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos C-H (tres puntos críticos), C-Cl (en el intermedio C1), C-Zn (en el intermedio C2) y Cl-Zn. Todos los enlaces C-H y C-Cl (en el intermedio C1) corresponden a interacciones covalentes, mientras que los enlaces Zn-C, Zn-Cl corresponden a interacciones intermedias.

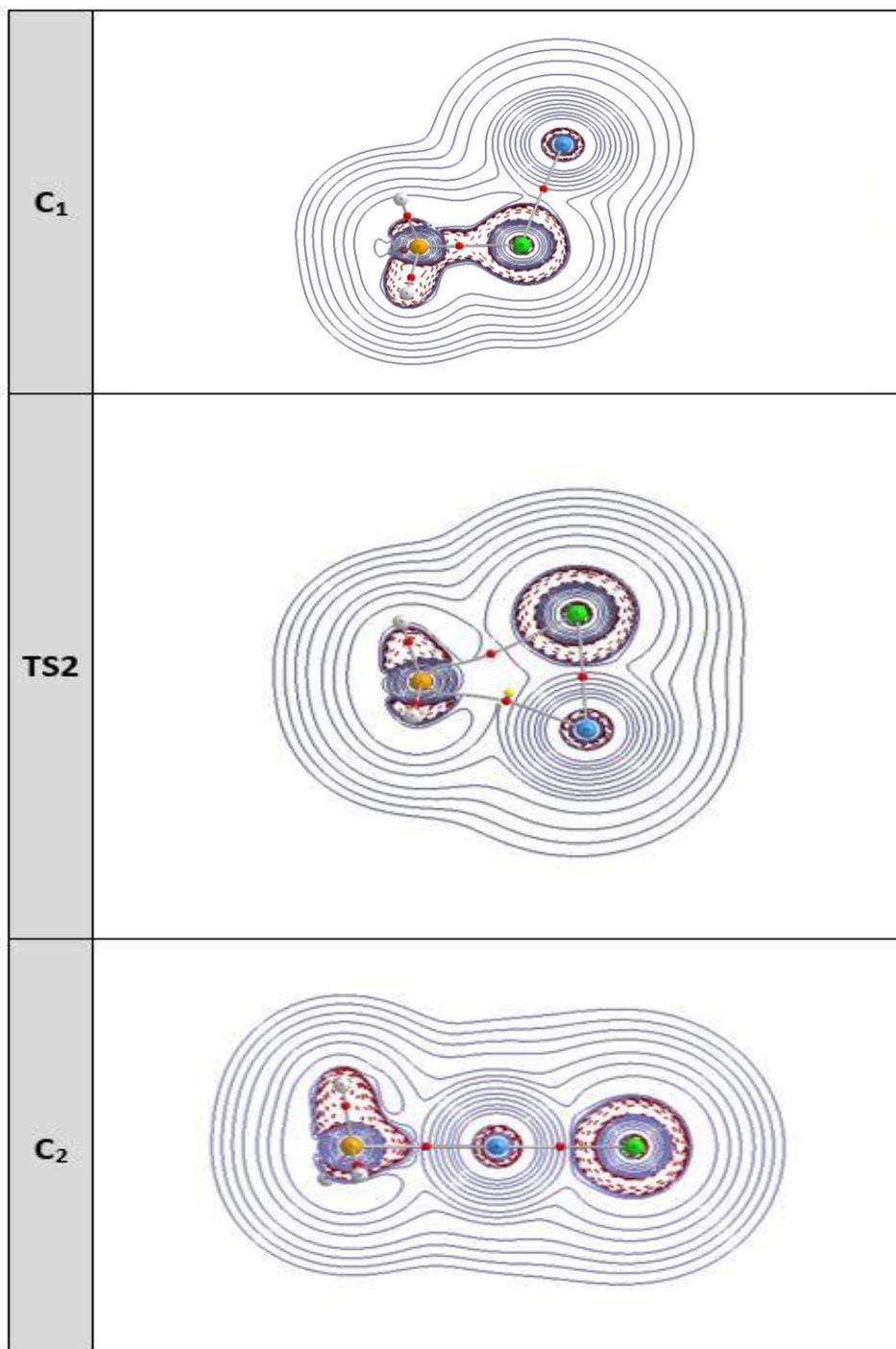


Figura 20: Graficas del análisis de Bader. Los puntos rojos indican puntos críticos de enlace mientras que los amarillos indican un posible ciclo. Las líneas rojas discontinuas representan zonas de acumulación de densidad electrónica (laplacianas negativas). Las líneas continuas azules representan zonas de deficiencia de densidad electrónica (laplacianas positivas).

Cabe destacar la presencia de un punto crítico de anillo en el estado de transición. Por tanto el estado de transición corresponde un ciclo de tres miembros C-Zn-Cl. En este estado de transición tiene lugar una elevada repulsión electrónica entre los tres elementos que forman el ciclo explica la alta energía de esta especie.

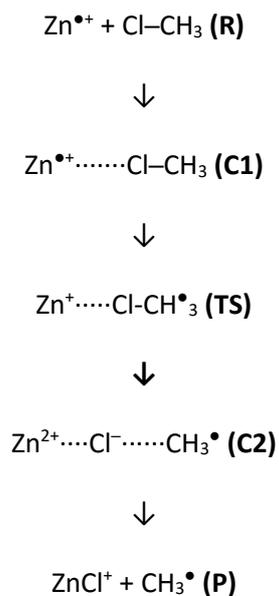
Como se ha comentado previamente, el estado de transición evoluciona hasta el intermedio C_2 en el cual el Zn estaría ya colocado entre el carbono y el cloro. Este segundo intermedio presenta una linealidad C-Zn-Cl y es energéticamente más estable que los productos. Esto confirma la alta barrera energética que se encuentra, pues para llegar a los productos se debería aportar energía suficiente al sistema para que C_1 llegue al estado de transición, el cual evolucionaría a C_2 , y luego aportar energía para llegar hasta los productos.

Por último, en la tabla 4 se muestran las cargas parciales y densidades de spin para el Zn, Cl y CH_3 para los diferentes puntos críticos de la superficie de energía potencial obtenidos de acuerdo con el análisis de poblaciones de Mulliken a nivel mPW1K/QZVPP

Tabla 4: Cargas parciales (unidades atómicas) y densidad de spin para el Zn, Cl (parentesis) y CH_3 [corchetes] de acuerdo con el análisis de poblaciones de Mulliken a nivel mPW1K/QZVPP

	<i>Carga parcial</i>	<i>Densidad de spin</i>
C_1	0.726(-0.056)[0.330]	0.919(0.076)[0.005]
TS	0.804(-0.210)[0.406]	0.553(0.165)[0.282]
C_2	0.977(-0.255)[0.278]	0.169(0.084)[0.747]

Se puede deducir a partir de la tabla anterior el mecanismo de arpon a través del cual transcurren todas las reacciones previamente estudiadas²⁵⁻²⁹ también se reproduce en nuestro sistema, y se puede demostrar a través del análisis de poblaciones de Mulliken. Observando las cargas parciales, se aprecia cómo se distribuye en C_1 con centros de mayor densidad el metilo y el Zn, posteriormente en TS se distribuye dando un poco más de densidad al Zn y terminar en C_2 con toda la carga ubicada sobre Zn. Lo realmente destacable y que demuestra el mecanismo de arpon es el análisis de la densidad de spin, con el cual se puede saber en qué átomo hay más probabilidad de encontrar el electrón que actúa como “arpon”. De acuerdo con el diagrama del mecanismo:



él electrón inicialmente en Zn^+ se orienta y se acerca hacia el Cl en el primer intermedio de reacción, donde la densidad de spin es casi completa para el Zn. En el estado de transición, el electrón se encuentra en su mayor parte entre el Zn y el CH_3 , y en el segundo intermedio el electrón ya se encuentra principalmente sobre el metilo. Estos datos sugieren que la reacción estudiada, al igual que las otras reacciones análogas previamente caracterizadas transcurre a través de un mecanismo de "arpón".

6. Conclusiones

Se ha llevado a cabo un estudio teórico-computacional sobre la reacción $\text{Zn}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$, que pueda servir de complemento a los estudios experimentales que sobre las reacciones de monocaciones con distintos sustratos halogenados se han efectuado por otros grupos de investigación. Como método teórico se ha seleccionado la Teoría del Funcional de la Densidad, que presenta una adecuada relación entre calidad de resultados y coste computacional. En concreto se ha elegido un funcional desarrollado específicamente para estudios cinéticos, y que por lo tanto solventa en buena medida los ya conocidos problemas que puede presentar la metodología DFT para estudios de reactividad. El funcional seleccionado es el denominado mPW1K. Por otra parte, la base utilizada ha sido la denotada como QZVPP, de calidad cuádruple-zeta incluyendo polarización y por lo tanto de muy buena calidad para los fines que persigue el estudio. En base a los resultados obtenidos se han llegado a las siguientes conclusiones:

- I. Se han caracterizado las estructuras correspondientes a los puntos más significativos de la Superficie de Energía Potencial para la reacción $\text{Zn}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$: reactivos, productos, intermedios y estados de transición.
- II. La reacción que tiene lugar entre el monocatión zinc y el cloruro de metilo puede dar lugar a tres posibles productos: $\text{CH}_3 + \text{ZnCl}^+$, $\text{ZnCH}_2^+ + \text{HCl}$ y $\text{ZnCHCl}^+ + \text{H}_2$ siguiendo los datos obtenidos en estudios previos²⁵⁻²⁹. Para el sistema de estudio, en todos los casos se trata de procesos claramente endotérmicos.
- III. La reacción que tiene lugar entre el monocatión zinc y el cloruro de metilo para dar lugar al radical metilo y al monocatión cloruro de zinc constituye el proceso más favorable ($\Delta E = 21.58 \text{ kcal/mol}$).
- IV. La reacción bajo estudio presenta una barrera de activación de 14.55 kcal/mol respecto de los reactivos. De esta forma cabe esperar que la activación térmica de CH_3Cl por Zn^+ será muy poco probable, y unido al dato del punto anterior, la reacción termine en el intermedio de reacción C_1 .
- V. Se ha llevado a cabo un análisis detallado del esquema de enlace en términos de la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas el cual ha permitido caracterizar

las distintas interacciones de enlace. Para todos los puntos estacionarios, las interacciones carbono-hidrógeno presentan características típicas de enlaces covalentes, mientras que las interacciones zinc-carbono y zinc-cloro pueden ser clasificadas como interacciones intermedias. Cabe destacar el hecho de que el ciclo observado en el estado de transición es la primera vez que se encuentra en el estudio de este tipo de sistemas.

- VI. El análisis de la población de Mulliken, principalmente para la densidad de spin, de los puntos estacionarios de la Superficie de Energía Potencial sugiere que la reacción evoluciona a través de un mecanismo en “arpón”.
- VII. Los resultados ponen de manifiesto la necesidad de utilizar de forma conjunta las distintas herramientas que proporciona la Química Teórica y computacional para poder extraer conclusiones precisas sobre los sistemas químicos.

7. Bibliografía

- (1) Eller, K.; Schwarz, H. *Chem. Rev.* 1991, 91, 1121–1177.
- (2) Eller, K. *Coord. Chem. Rev.* 1993, 126, 93–147.
- (3) Weisshaar, J. C. *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 213–219.
- (4) Freiser, B. S. *Acc. Chem. Res.* 1994, 27, 353–360.
- (5) Schröder, D.; Schwarz, H.; Shaik, S. *Struct. Bonding (Berlin)*; Springer Verlag: Berlin, 2000; Vol. 97, p 91.
- (6) Mazurek, U.; Schröder, D.; Schwarz, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41, 2538–2541.
- (7) Mazurek, U.; Koszinowski, K.; Schwarz, H. *Organometallics* 2003, 22, 218–225.
- (8) Mazurek, U.; Schwarz, H. *Chem. Commun.* 2003, 1321–1323.
- (9) Mendez, O.; Colmenares, F. *ChemPhysChem* 2010, 11, 1909–1917.
- (10) Uppal, J. S.; Staley, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 4144–4149.
- (11) Caraiman, D.; Bohme, D. K. *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 9705–9717.
- (12) Lavrov, V. V.; Blagojevic, V.; Koyanagi, G. K.; Orlova, G.; Bohme, D. K. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 5610–5624.
- (13) Cheng, P.; Koyanagi, G. K.; Bohme, D. K. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 2718–2728.
- (14) Weisshaar J.C.; *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 213–219.
- (15) Kappes, M. M.; Staley, R. H. *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 942–944.
- (16) Fischer, E. R.; Elkind, J. L.; Clemmer, D. E.; Georgiadis, R.; Loh, S. K.; Aristov, N.; Sunderlin, L. S.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 2676–2691.
- (17) Koyanagi, G. K.; Baranov, V. I.; Tanner, S. D.; Bohme, D. K. *J. Anal. At. Spectrom.* 2000, 15, 1207–1210.
- (18) Koyanagi, G. K.; Lavrov, V.; Baranov, V. I.; Bandura, D.; Tanner, S. D.; McLaren, J. W.; Bohme, D. K. *Int. J. Mass Spectrom.* 2000, 194, L1–L4.
- (19) Chiodo, S.; Kondakova, O.; Michelini, M. C.; Russo, N.; Sicilia, E.; Irigoras, A.; Ugalde, J. *J. Phys. Chem A* 2004, 108, 1069–1081.
- (20) Cornehl, H. H.; Hornung, G.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 9960–9965.
- (21) Koyanagi, G. K.; Zhao, X.; Blagojevic, V.; Jarvis, M. J. Y.; Bohme, D. K. *Int. J. Mass. Spectrom.* 2005, 241, 189–196.
- (22) Matsuda, A.; Mori, H. *Chem. Phys.* 2011, 380, 48–53.

- (23) Harvey, J. N.; Schröder, D.; Koch, W.; Danovich, D.; Shaik, S.; Schwarz, H. *Chem. Phys. Lett.* 1997, 278, 391–397.
- (24) Zhao, X.; Koyanagi, G. K.; Bohme, D. K. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 10607–10618.
- (25) Redondo, P.; Varela-Álvarez, A.; Rayón, V.M.; Largo, A.; Sordo, J.A.; Barrientos, C.; *J. Chem. Phys. A* 2013, 117, 2932-2943.
- (26) Varela-Álvarez, A.; Rayón, V.M.; Redondo, P.; Barrientos, C.; Sordo, J.A.; *J. Chem. Phys. A* 2009, 131, 144309/1-144309/11.
- (27) Varela-Álvarez, A.; Sordo, J.A.; Redondo, P.; Largo, A.; Barrientos, C.; Rayón, V.M.; *Theor. Chem. acc.* 2010, 128, 609-618.
- (28) Redondo, P.; Largo, A.; Rayón, V.M.; Molpeceres, G.; Sordo, J.A.; Barrientos, C.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 16121-16136.
- (29) Barrientos, C.; Rayón, V.M.; Largo, A.; Sordo, J.A.; Redondo, P. *J. Phys. Chem. A.* 2013, 117, 7742-7753.
- (30) R.W.F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press, New York, 1990.
- (31) Bader, R.W.F.; *Chem. Rev.* 1991, 91, 893-928.
- (32) Atkins, P.W. *Química Física 6ª edición*, 1998, Ediciones Omega.
- (33) Lynch, B. J.; Fast, P.L.; Harris, M.; Thrular D. G. *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 4811-4815.
- (34) Weigend F.; Haeser M.; Patzelt H.; Ahlrichs R. *Chem. Phys. Lett* 1998, 294, 143-152.

8. Listado de Tablas y Figuras.

<i>Tabla</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>
<i>Tabla 1</i>	<i>Parámetros energéticos de reactivos, productos, intermedios y estado de transición expresados en kcal/mol.</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 2</i>	<i>Parámetros geométricos más destacables de las especies involucradas en la reacción en angstroms y grados.</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 3</i>	<i>Propiedades topológicas de la distribución de densidad de carga electrónica calculada en los puntos críticos de enlace de las diferentes especies CH_3ClZn expresadas en unidades atómicas.</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 4</i>	<i>Cargas parciales (unidades atómicas) y densidad de spin para el Zn, Cl(parenthesis) y CH_3[corchetes] de acuerdo con el análisis de poblaciones de Mulliken a nivel mPW1K/QZVPP</i>	<i>43</i>

<i>Figura</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>
<i>Figura 1</i>	<i>Esquema de retroalimentación entre la química experimental y computacional.</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2</i>	<i>Diferencias entre funciones STO y GTO.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3</i>	<i>Ejemplos de representaciones de SEP.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4</i>	<i>Ejemplo de un perfil de reacción.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 5</i>	<i>Diagramas de las tres posibles reacciones que se van a estudiar.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 6</i>	<i>Esquema general de las reacciones de activación CH_3X ($X=F, Cl, Br$) con un catión metálico M^+.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 7</i>	<i>Clúster de Procesadores ubicado en la primera planta de la torre de Química de la Universidad de Valladolid.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 8</i>	<i>Ejemplo de input para el radical CH_3</i>	<i>24</i>
<i>Figura 9</i>	<i>Ejemplo de matriz de coordenadas cartesianas de la molécula de agua</i>	<i>25</i>
<i>Figura 10</i>	<i>Matriz Z para el radical CH_3</i>	<i>25</i>
<i>Figura 11</i>	<i>Modelo de la molécula de CH_3Cl, con los átomos que la componen numerados.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 12</i>	<i>Mensaje que aparece cuando el cálculo converge. Este está sacado del output para el radical CH_3.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 13</i>	<i>Parte del Output para la molécula $ZnCl^+$ donde se indica la geometría optimizada.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 14</i>	<i>Software como GaussView 5 permite observar los parámetros calculados por Gaussian de una manera más gráfica e intuitiva.</i>	<i>29</i>

<i>Figura 15</i>	<i>Input para el estado de transición (TS).</i>	<i>31</i>
<i>Figura 16</i>	<i>Ejemplo visual de un punto silla.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 17</i>	<i>Perfil de la SEP para la reacción $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Zn}^+$ con los tres posibles productos estudiados. Las energías son relativas respecto a los reactivos, expresado en kcal/mol.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 18</i>	<i>Valores calculados a nivel mPW1K/QZVPP para las frecuencias de los modos normales de vibración para el estado de transición.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 19</i>	<i>Estructuras optimizadas de reactivos, intermedios, estado de transición y productos de la reacción.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 20</i>	<i>Graficas del análisis de Bader. Los puntos rojos indican puntos críticos de enlace mientras que los amarillos indican un posible ciclo.</i>	<i>42</i>