



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Químicas

**Estudio estructural de sistemas flexibles. Complejos
intermoleculares.**

Autor: Sonia Fraile Yagüe

Tutor/es: Dra Susana Blanco Rodríguez

Dr Juan Carlos López Alonso

Índice

Resumen	Pág. 5
Summary	Pág. 7
Introducción	Pág. 9
Métodos computacionales	Pág. 19
Introducción	Pág. 21
Aproximación de Born Oppenheimer	Pág. 22
Método de Hartree-Fock o método del campo autoconsistente	Pág. 25
Determinante de Slater	Pág. 26
Definición de Operadores	Pág. 28
Minimización de la energía: Método variacional	Pág. 29
Aproximación CLOA. Ecuaciones de Roothan-Hall	Pág. 31
Bases de funciones	Pág. 33
Tipos de funciones base	Pág. 33
Base mínima y bases extendidas	Pág. 34
Métodos post- Hartree-Fock	Pág. 35
Métodos de perturbaciones de Møller-Plesset (MPn)	Pág. 36
Métodos del funcional de la densidad	Pág. 38
Métodos y bases utilizados	Pág. 40
Referencias	Pág. 42
Resultados	Pág. 45
Conclusiones	Pág. 77

Objetivos y Plan de trabajo

La realización de este estudio tiene como finalidad determinar cómo se producen las interacciones entre el agua y sistemas π .

Tanto el benceno como hexafluorobenceno han sido muy estudiados en la química computacional debido a los diferentes usos que presentan.

Al basarnos en otros estudios teóricos se ha demostrado que el benceno presenta una conformación estable al interactuar con el agua inversa a la que presenta el hexafluorobenceno. De esta forma se quiere averiguar en qué momento se produce dicho cambio.

Para llevar a cabo este análisis se ha realizado un análisis teórico de cómo interactuará el agua con las diferentes moléculas $F_nC_6H_{6-n}$.

En base a dicho objetivo, se propuso el siguiente plan de trabajo

1. Búsqueda y evidencias experimentales de la interacción entre agua y diferentes sistemas π en bibliografía con el fin de evaluar cómo llevar de manera más eficaz dicho estudio.
2. Optimización y caracterización de los diferentes complejos agua/ $F_nC_6H_{6-n}$ a diferentes niveles de cálculo.
3. Análisis de las características de los diferentes complejos (interacciones, momentos dipolar, energías, frecuencias de vibración, constantes de rotación...)
4. Contraste con estudios realizados con anterioridad con por otros autores.

Resumen

En el presente trabajo se han estudiado las interacciones intermoleculares que estabilizan diferentes complejos $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_n\text{C}_6\text{H}_{6-n}$ ($n=0, 1, 2, \dots, 6$). Para ello se han llevado a cabo cálculos teóricos utilizando, en primera aproximación, el método del funcional de la densidad (B3LYP) y la base 6-31G(d,p) para, a continuación, realizar una optimización completa de dichas estructuras con el método de perturbaciones de Møller-Plesset (MP2) y la base de Pople 6-311++G(d,p). También se han calculado las frecuencias de vibración para constatar si los conformeros obtenidos son efectivamente mínimos de la hipersuperficie de energía potencial. De esta forma se han podido estudiar las diferentes interacciones no covalentes y su evolución y modulación cuando se va incrementando el número de sustituyentes de átomos de flúor en el anillo bencénico. Una vez obtenidas dichas estructuras se demostró que las interacciones entre la molécula de agua y los diferentes sistemas aromáticos son interacciones de enlace de hidrógeno $\text{H-O}\cdots\text{H-C}$, $\text{C-F}\cdots\text{H-O}$ o interacciones $\text{O-H}\cdots\pi$ y $\text{H-O}\cdots\pi$. En la mayoría de los casos el conformero más estable es aquel en el que la molécula de agua se encuentra en el plano del anillo cerrando un ciclo con éste mediante enlaces $\text{C-H}\cdots\text{O-H}$ y $\text{C-F}\cdots\text{H-O}$. Se ha tenido en cuenta, que los complejos de benceno \cdots agua y hexafluorobenceno \cdots agua han sido ampliamente estudiados tanto teórica como experimentalmente, lo que nos ha servido de referencia. En ambos complejos el agua se sitúa sobre el eje C_6 de forma perpendicular al anillo con orientaciones opuestas, el complejo benceno \cdots agua presenta una interacción $\text{O-H}\cdots\pi$ mientras que en el hexafluorobenceno \cdots agua la interacción es $\text{H-O}\cdots\pi$.

Summary

In this work we have studied the intermolecular interactions that stabilize different complexes $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_n\text{C}_6\text{H}_{6-n}$ ($n=0, 1, 2, \dots, 6$). In order to do this theoretical calculations were carried out, applying in first approximation, the functional density method (B3LYP) and 6-31G (d, p) basis set, with the aim to obtain a first approximation of the structure and then perform a complete optimization of such structures with the Møller-Plesset perturbation method (MP2) and the Pople basis set 6-311 ++ G (d, p). The vibrational frequencies also were calculated in order to see if the conformers obtained are actually the minimum of the potential energy hypersurface. In this way it was possible to study the various non-covalent interactions and their evolution and modulation, when the number of substituents of fluorine atoms on the benzene ring is increased. After having obtained these structures, it was seen that the interactions between the water molecule and the different aromatic systems are hydrogen bond interactions $\text{H-O}\cdots\text{H-C}$, $\text{C-F}\cdots\text{H-O}$ or interactions of $\text{O-H}\cdots\pi$ and $\text{H-O}\cdots\pi$. In the majority of cases the most stable conformer is the one in which the water molecule is seen in the plane of the ring closing a cycle through links $\text{C-H}\cdots\text{O-H}$ and $\text{C-F}\cdots\text{H-O}$. It was noted, that complexes of benzene \cdots water and hexafluorobenzene \cdots water have been extensively studied both theoretically and experimentally, which has served us as a reference. In both complexes the water is positioned on the axis C_6 in a perpendicular form to the ring with opposite orientations, and the benzene \cdots water complex present an interaction $\text{O-H}\cdots\pi$ while in the hexafluorobenzene \cdots water the interaction is $\text{HO}\cdots\pi$.

Introducción

Introducción

Muchas propiedades de los sistemas biológicos, tales como la estructura y función de las proteínas, la estructura de los polímeros, procesos de reconocimiento molecular e influencia en la química supramolecular se relacionan con la interacción entre moléculas aromáticas y agua.¹ Por lo tanto, un estudio a nivel molecular de las características de estas interacciones puede conducir a una mejor comprensión de muchos de estos fenómenos.² En primer lugar cabe señalar que aunque al benceno se le hace referencia típicamente como un soluto hidrófobo, en realidad es capaz de formar enlaces de hidrógeno débiles, actuando como aceptor de protones, a través de sus electrones π .³ Por esta razón, los enlaces de hidrógeno débiles O-H $\cdots\pi$ del benceno con agua han llamado tanto la atención, además de por tener un papel vital en la determinación de la conformación de aminoácidos aromáticos y proteínas,⁴ la formación de micelas, las membranas biológicas o el efecto hidrofóbico.⁵

Un punto de interés para el estudio de estas interacciones es la modulación de las interacciones entre el agua y el sistema π cuando aquella, interactúa con sistemas aromáticos con distintos sustituyentes que cambien la naturaleza de dicho sistema.⁶⁻¹⁷ Un ejemplo fehaciente son los cambios observados en la interacción agua \cdots hexafluorobenceno¹⁸⁻²⁰ con respecto a la observada en el sistema agua \cdots benceno²¹⁻²³.

Suzuki et al.²⁴ fueron los primeros en indicar que el benceno podía formar enlaces de hidrógeno débiles con el agua gracias a la ligera electronegatividad del carbono y del hidrógeno y la simetría D_{6h} del benceno. En dicho estudio se demostró mediante los métodos MP2 y CCSD (T) que en el complejo benceno \cdots agua el oxígeno siempre se encontraba a una distancia concreta de la superficie del anillo para evitar así la repulsión electrostática. Otros autores,²⁵⁻²⁷ demostraron, usando las mismas metodologías, que en las dos configuraciones más estudiadas el agua o bien está situada sobre el anillo del benceno con solo un átomo de H apuntando hacia el benceno y el otro en la dirección opuesta, como se muestra en la figura 1.a, o bien sobre el centro del anillo del benceno con los dos átomos de H apuntando hacia el benceno (figura 1.b). En la mayoría de los casos los cálculos indicaron que la última configuración es más

estable, aunque la diferencia de energía entre las dos configuraciones era muy pequeña. El estudio del espectro de microondas del benceno...agua³³⁻³⁵ permitió determinar que el agua está unida débilmente al benceno por un enlace O-H... π , colocándose encima del anillo del benceno con ambos hidrógenos apuntando hacia la nube π del anillo (figura 1.b) y rotando, además, libremente alrededor de su eje C₂.

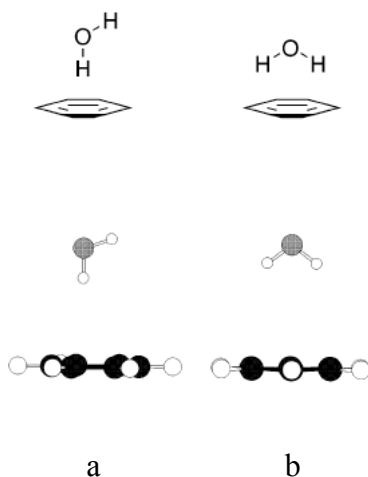


Figura 1. Estructuras de las interacciones C₆H₆ con agua.

Sin embargo del complejo hexafluorobenceno...agua se tenía menor información. Fueron Doughert^{28a} y Besnard^{28b} quienes demostraron teóricamente que el complejo hexafluorobenceno...agua tenía una estructura donde el oxígeno del agua apuntaba hacia la superficie del hexafluorobenceno como se muestra en la figura 2.b, mediante una interacción de tipo H-O... π , confirmada experimentalmente.²⁹ Esta orientación, opuesta con respecto a la que tiene la molécula de agua en el complejo benceno...agua, fue explicada por la inversión de la polaridad experimentada por el sistema aromático en el hexafluorobenceno, atribuida al hecho de que el C₆F₆ presenta un sistema π deficiente en densidad electrónica, que transforma un protón receptor (benceno) en un par solitario aceptor (hexafluorobenceno)³⁰. Por tanto, dada la similitud de los tamaños de los grupos C-F y C-H a pesar de las diferencias de electronegatividad entre el F y el H, es interesante observar el papel que juegan los sustituyentes de flúor en el anillo aromático.

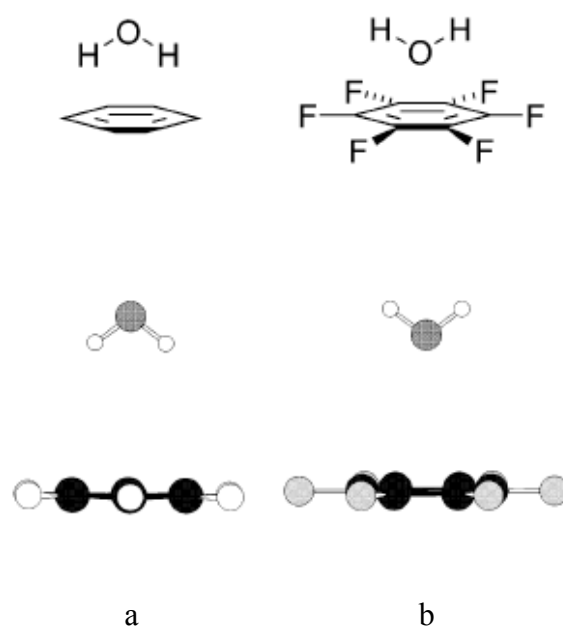


Figura 2. Estructuras calculadas para los complejos C_6H_6 /agua (1.a) y C_6F_6 /agua (1.b).

En la comparación del benceno con el hexafluorobenceno (ambos con propiedades estructurales muy similares) se observa que tienen un sistemas de electrones π muy diferentes, con un momento cuadrupolar³¹ del C_6F_6 inverso al del benceno. Esto se debe al fuerte efecto inductivo que ejercen los átomos de flúor haciendo que la densidad de carga negativa se concentre en la periferia del sistema π , de forma que su centro se quede con una carga parcial positiva siendo así susceptible al ataque nucleofílico de átomos cargados negativamente, demostrando que la aromaticidad de hexafluorobenceno es comparable a la del benceno, pero las distribuciones de densidad de electrones de estas dos moléculas son sustancialmente diferentes, ya que el sistema π del C_6F_6 es deficiente en densidad electrónica como se ha mencionado anteriormente.³²

Este contraste despertó un especial interés en entender como la presencia de átomos fuertemente electronegativos de flúor en los fluorobencenos influye en las características de la interacción de estos con la molécula de agua. Por ello se realizaron estudios basados en la interacción del agua con fluorobenceno y 1,4-difluorobenceno⁴. En primer lugar se realizó una búsqueda conformacional utilizando métodos teóricos (MP2/6-311G (2d, p) y MP2/T2P11) para los complejos $FB \cdots \text{agua}$ y $14\text{-DFB} \cdots \text{agua}$,

encontrándose los aductos que se muestran en las figuras 3 y 4. Para ambos casos el complejo más estable ($MF\sigma'$ y $DF\sigma'$), es aquel que sitúa a la molécula de agua en el plano del anillo, cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno $C-H\cdots O-H$ y $O-H\cdots F-C$. En este complejo el esqueleto es plano y solamente el átomo de hidrógeno no enlazado está fuera del plano.

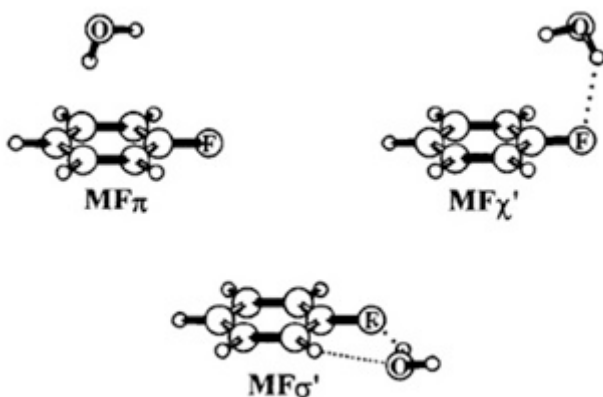


Figura 3. Estructuras obtenidas para el Fluorobenceno \cdots agua.

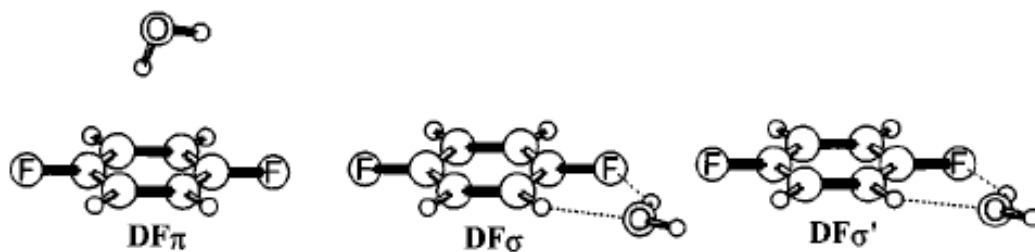


Figura 4. Estructuras obtenidas para el 1,4-difluorobenceno \cdots agua

Ahora bien, si comparamos las estructuras en las que la molécula interacciona de manera perpendicular con el anillo ($MF\pi$ y $DF\pi$), con una interacción $O-H\cdots\pi$, la diferencia encontrada, es que el lugar donde apunta el hidrógeno del agua en el fluorobenceno \cdots H₂O está ligeramente desplazado hacia el flúor mientras que en el 1,4-difluorobenceno \cdots H₂O, se encuentra exactamente en el centro del anillo aromático. Por otro lado la densidad electrónica del sistema π de los n-fluorobencenos es menor que la del benceno debido a la presencia de átomos electroaceptores de flúor que hacen que la repulsión del oxígeno y el sistema π de los n-fluorobencenos sea más baja.

El espectro de rotación ³⁶ del FB···agua y 1,4-DFB···agua se registró en un rango de frecuencias desde 3-15 GHz usando dos espectrómetros con transformada de Fourier en jets supersónicos de la universidad de Kiel y Alberta. Los resultados de dicho estudio indicaron una estructura plana para ambos complejos, donde se produce un enlace de hidrógeno entre la molécula de agua y el anillo. Además se produce un movimiento de rotación interna (τ) de la molécula de agua alrededor de su eje C_2 dentro del plano de la estructura de equilibrio de ambos conformeros como se muestra en la Figura 5.

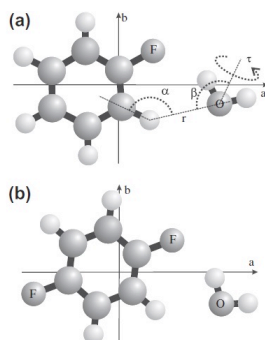


Figura 5. Complejos más estables de Fluorobenceno···agua y 1,4-difluorobenceno···agua

En este trabajo nos hemos planteado ampliar el estudio teórico de la interacción del agua con el sistema π para diferentes derivados fluorados del benceno, con objeto de estudiar la evolución de dicha interacción y como se modula cuando se van incrementando sistemáticamente el número de sustituyentes, con vistas a completar en un futuro su estudio experimental. Así, se han estudiado las estructuras, los tipos de interacciones entre el sistema π del anillo sustituido así como las características electrónicas y vibracionales observadas en los distintos complejos flexibles de benceno···agua y $F_nC_6H_{6-n}$ ···agua con el fin de saber en cuáles de ellos se produce el cambio en la interacción del anillo aromático con el agua para pasar de una interacción O-H··· π como en el complejo benceno···agua a una interacción H-O··· π como en el complejo hexafluorobenceno···agua. En cada complejo cabe preguntarse también si el agua tiene preferencia por una interacción O-H··· π , H-O··· π o por la interacción O-H···F-C, observada en los complejos FB···H₂O y 1,4-difluorobenceno···H₂O.

Durante muchos años, la teoría del funcional de la densidad (DFT) ha sido aceptada como una herramienta útil para entender y predecir las propiedades de los materiales ya

que son una mejor opción para sistemas de gran tamaño debido al coste computacional. Los resultados obtenidos con complejos formados con enlace de hidrógeno moderado, con una contribución electrostática considerable, son razonablemente buenos. Sin embargo en este caso existe una duda razonable ya que en enlaces de hidrogeno débiles la contribución al enlace de las fuerzas de dispersión puede ser importante y es bien conocido que este funcional híbrido no da cuenta de dichas fuerzas. Por este motivo, en primer lugar se realizó un estudio con el funcional B3LYP y seguidamente se procedió al estudio con la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset usando una base de Pople que incluye funciones de polarización y funciones difusas.

Referencias

- [1] (a) Jarrold M. F, Acc. Chem. Res. 1999, **32**, 360.(b) Mao, Y.; Rattner M. A, Jarrold M. F. J. Am. Chem. Soc. 2000, **122**, 2950 and references therein. (c) Makarov V, Pettitt B. M; Acc. Chem. Res. 2002, **35**, 376; (d) Madhumalar A, Bansal M. Biophys. J. 2003, **85**, 1805. (e) Liu D, Wyttenbach T, Carpenter C. J, Bowers M. T; J. Am. Chem. Soc. 2004, **126**, 3251. (f) Wyttenbach T, Paizs B, Barran P, Brechi L, Liu, D, Suhai S, Wysocki V. H, Bowers M. T; J. Am. Chem. Soc. 2003, **125**, 13768. (g) Xu S. J, Nilles M, Bowen K. H; J. Chem. Phys. 2003, **119**, 10696.
- [2] a) Hunter C. A; J. Mol. Biol. 1993, **230**, 1025. (b) Lehn J.M; Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives; VCH: Weinheim, Germany, 1995.
- [3] Allesch M, Schwegler E and Galli G; J. Phys.Chem B, 2006, 1-5.
- [4] Tarakeshwar P, Kim S Kwang and Brutschy B; J. Chem. Phys. 1999,**110**, 8501.
- [5] Muller N, Acc.Chem.Re.1990, **23**, 23; Privalov P and Gill S; J.Adv.Protein.Chem, 1198, **40**, 191; Tanford C, The Hydrophobic Effect; Formation of Micelles and Bioloogical Membranes, 2nd.ed. (Wiley, New York, 1980), Gutmann V and Resch G; J.Phys.Org.Chm, 1997, **10**, 335.
- [6] Barth H.D, Buchhold K, Djafari S, Reimann B, Lommatzsch U and Brutschy B, Chem. Phys. 1998,**239**, 49.

- [7] Djafari S, Lembach G, Barth H.D and Brutschy B; J. Phys. Chem. 1996,**195**, 253.
- [8] Djafari S, Barth H.D, Buchhold K and Brutschy B; J. Chem. Phys. 1997,**107**, 10573.
- [9] Carney J. R and Zwier T. S; J. Phys. Chem. A 1999,**103**, 9943.
- [10] Ebata T, Fujii A and Mikami N; Int. Rev. Phys. Chem. 1998,**17**, 331.
- [12] Roth W, Schmitt M, Jacoby Ch, Spangenberg D, Janzen Ch and Kleinermanns K; Chem. Phys. 1998,**239**, 1.
- [13] a) Kleinermanns K, Gerhards M and Schmitt M; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997,**101**, 1785 b) Kleinermanns K, Jacoby Ch and Kleinermanns K, J. Chem. Phys. 1998,**108**, 4486 c) Jacoby C, Roth W, Schmitt M, Janzen M, Spangenberg C and Kleinermanns K; J. Phys. Chem.A 1998,**102**, 4471.
- [14] Gerhards M and Kleinermanns K; J. Chem. Phys. 1995,**103**, 7392.
- [15] Benoit D. M and Clary D. C, J. Phys. Chem. A 2000,**104**, 5590.
- [16] Engdahl A and Nelander B; Chem. Phys. Lett. 1985,**113**, 49.
- [17] Graziano Giuseppe and Lee Byungkook; J. Phys. Chem. B 2001, **105**, 10367-10372.
- [18] Cheng B.M, Grover J. R and Walters E. A; Chemical Physics Letters 1995, **232**, 364.
- [19] Feller D; J. Phys. Chem. A 1999, **103**, 7558.
- [20] Augspurger J, Dykstra C.E and Zwier T.S; J. Phys. Chem. 2002, **96**, 7252.
- [21] Sorenson J.M, Gregory J.M and Clary D .C; J. Chem. Phys. 1997,**106**, 849.
- [22] Fredericks S.Y, Jordan K.D and Zwier T.S; J. Phys. Chem. 1996,**100**, 7810.
- [23] Upadhyay D.M and P. C. Mishra P.C; J. Mol. Structure (Theochem) 2002, **584**, 113.
- [24] Suzuki S, Green P. G, Bumgarner R.E, Dasgupta S, Goddard W. A; Blake, G. A. Science 1992, **257**, 942.
- [25] Bródas J.L and Street G.B; J.Chem.Phys. 1989, **90**, 7291.
- [26] Zhao Y, Tishchenko O, Truhlar D. G; J. Phys. Chem. B 2005, **109**, 19046.
- [27] Li Shen, Cooper Valentino R, Thonhauser T, Puzder Aaron and Langreth David C; J. Phys. Chem. A 2008, **112**, 9031–9036
- [28] a) Gallivan J. P, Dougherty D. A; Org. Lett. 1999, **1**, 103. b) Danten Y, Tassaing T, Besnard M; J. Phys. Chem. A 1999, **103**, 3530.

- [29] Amicangelo Jay C, Irwin Daniel G, Lee Cynthia J, Romano Natalie C and Saxton Nancy L; *J. Phys. Chem. A* 2013, **117**, 1336–1350.
- [30] a) Jain A, Ramanathan V, Sankararamakrishnan R; *Protein Sci.* 2009, **18**, 595–605; b) Mooibroek T. J, Gamez P; *CrystEngComm* 2012, **14**, 1027–1030.
- [31] Vrbancich J and Ritchie G.L.D, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1980, **276**, 648.
- [32] Schröder Bernd , Freire Mara G, Varanda Fatima R, Marrucho Isabel M, Santos M.N.B.F Luis; *Chemosphere* 2011, **84**, 415–422.
- [33] Prasad B.Ram, Krishnan Mangala Sunder, Aurnan E; *Journal of Molecular Spectroscopy* 2005, **232**, 308–314.
- [34] Gutowsky H.S, Emilsson T and Arunan E; *J. Chem. Phys.*, Vol. 99, No. 7, 1 October 1993.
- [35] Emilsson T, Gutowsky H.S, de Oliveira G and Dykstra C.E; *The Journal of Chemical Physics* 2000, **112**, 1287.
- [36] Brendel Kai, Mäder Heinrich, Xu Yunjie, Jäger Wolfgang; *Journal of Molecular Spectroscopy* 2011, **268**, 47-52.

Métodos Computacionales

Introducción

El desarrollo de la Mecánica Cuántica surge a principios del siglo XIX, como consecuencia de una serie de descubrimientos y observaciones, que pusieron en evidencia, las graves dificultades de la Física Clásica para interpretar tanto las propiedades del átomo y sus partes constituyentes como las propiedades de la radiación electromagnética y su interacción con la materia.

Las diferentes metodologías de la Química Cuántica difieren en cómo se aborda el planteamiento del Hamiltoniano y /o en el cálculo de los elementos del determinante secular. Podemos distinguir en general las siguientes metodologías:

- Métodos semiempíricos: estos métodos se definen en una parte teórica y otra basada en datos obtenidos experimentalmente. La simplificación introducida en este método consiste en suponer que el comportamiento químico depende exclusivamente de la capa de valencia.
- Métodos “ab-initio”: se plantea un Hamiltoniano efectivo y las integrales se evalúan haciendo uso únicamente de los valores de constantes universales, no haciendo uso de información experimental. Se pueden distinguir dos bloques:
 - Métodos Hartree-Fock (HF) o método de Campo Autoconsistente: la repulsión interelectrónica se considera de forma promediada
 - Métodos post-HF: incorpora la correlación electrónica a través de procedimientos variacionales (CI), perturbativos (MP) o agregados acoplados (CC).
- Teoría del Funcional de la Densidad: aplica una metodología alternativa, centrándose en la densidad electrónica. Puede formularse no obstante de manera parecida a Hartree-Fock (formulación de Kohn-Sham).¹

En el trabajo realizado en primer lugar se ha utilizado la teoría del funcional de la densidad con el método B3LYP con la que se ha hecho una primera aproximación de la geometría y a continuación se han usado los métodos “ab-initio” ya que son capaces de predecir con buenos resultados las geometrías moleculares y propiedades asociadas a la

misma como momentos dipolares eléctricos, constantes de rotación y cálculos de las energías.

Aproximación de Born-Oppenheimer

En primer lugar para realizar este estudio se parte de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema molecular.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

Para sistemas poliatómicos la ecuación de Schrödinger no puede resolverse de forma exacta.

Se usa la aproximación de Born-Oppenheimer que nos permite separar los movimientos electrónicos y nucleares y así simplificar la función de onda y el Hamiltoniano, operador cuyo observable es la energía, ya que dependen de las coordenadas de los electrones (\vec{r}) y de la posición de los núcleos (\vec{R})

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r})\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2)$$

El Hamiltoniano total se puede expresar de la siguiente manera:

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) = \hat{T}_{nn}(\vec{R}) + \hat{T}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{en}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) \quad (3)$$

Donde,

\hat{T}_{nn} : Término de energía cinética de los núcleos

\hat{T}_{ee} : Término de energía cinética de los electrones

\hat{V}_{ee} : Término de energía potencial de interacción electrostática repulsiva entre los electrones

\hat{V}_{en} : Término de energía potencial de interacción electrostática atractiva entre los electrones y el núcleo

\hat{V}_{nn} : Término de energía potencial de interacción electrostática repulsiva entre los núcleos

En unidades atómicas para un sistema de N electrones y M núcleos, el operador Hamiltoniano queda definido como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$

El término de energía potencial entre electrones y núcleos $\hat{V}_{en}(\vec{R}, \vec{r})$ impide en principio separar el Hamiltoniano en una parte solo dependiente de la posición de los núcleos, y en otra solo dependiente de la posición de los electrones y la ecuación de Schrödinger para sistemas de este tipo es de difícil resolución. Se puede hacer una simplificación del problema recurriendo a la Aproximación de Born-Oppenheimer, la cual expresa que los núcleos son mucho más pesados y lentos que los electrones. De modo que se puede hacer una separación de los movimientos nucleares y electrónicos considerando que ambos son independientes entre sí. Así sabemos que los electrones van a moverse en el entorno de un campo electrostático creado por la posición de los núcleos en cada instante, que se toma como constante, y a su vez, los núcleos se van a encontrar en un potencial electrostático promedio provocado por los movimientos de los electrones.

Se fija la posición de los núcleos en el espacio de modo que podría considerarse $\hat{T}_{nn} = 0$ y por tanto $\hat{V}_{nn}(\vec{R})$ será ahora un parámetro constante. En el término $\hat{V}_{en}(\vec{R}, \vec{r})$, \vec{R} es ahora también un parámetro constante y no una variable, y aunque dependa de la posición de los electrones respecto a los núcleos, se puede especificar solo con la variable posición de los electrones (\vec{r}).

Por tanto, los términos restantes serán el Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \vec{V}_{en}(\vec{r}) + \vec{V}_{nn} \quad (4)$$

Pudiendo determinar la energía eléctrica para una disposición dada de los núcleos

$$\hat{H}_e \Psi_e(\bar{R}, \bar{r}) = E_e(\bar{R}) \Psi_e(\bar{R}, \bar{r}) \quad (5)$$

Al resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para distintas posiciones de los núcleos, se obtiene la energía electrónica que incluye como un parámetro la energía de repulsión internuclear. La representación de la energía electrónica obtenida frente a la posición de los núcleos es una hipersuperficie denominada genéricamente Superficie de Energía Potencial (SEP), como se puede observar en la figura 1.

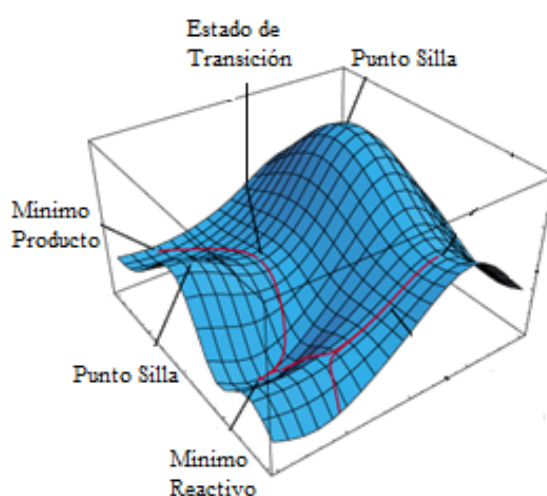


Figura 1. Representación de un corte bidimensional de la superficie de energía potencial para un sistema que representa una reacción química

La superficie de energía potencial permite conocer la estructura, las propiedades moleculares así como la reactividad al identificar los puntos críticos, mínimos y máximos:

- Mínimo: Puede ser mínimo absoluto (el punto de menor energía de la SEP) o local. Indican estructuras de equilibrio, configuraciones estables.
- Máximo (o punto silla): Cúspides de la SEP. Normalmente indican configuraciones intermedias o barreras de potencial.
- Estado de transición: Región próxima al máximo de energía.

En base a estos parámetros se puede determinar:

- La energía de la reacción a partir de las diferencias de altura de los mínimos de productos y reactivos.
- Las constantes cinéticas a partir de la altura y el perfil de la SEP alrededor del estado de transición.
- La forma del valle de reactivos determina su estructura vibracional.

Método de Hartree-Fock o método del campo autoconsistente

El método de Hartree-Fock o método del campo autoconsistente² es la base de los métodos “ab-initio, donde cada electrón se mueve en un campo eléctrico promedio que es generado por el resto de los electrones. Se parte de la ecuación de Schrödinger electrónica

$$\hat{H}_e \Psi_e(\bar{R}, \bar{r}) = E_e(\bar{R}) \Psi_e(\bar{R}, \bar{r})$$

El Hamiltoniano electrónico obtenido tiene la siguiente forma

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}_i + \hat{V}_{ee} \quad (6)$$

donde

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla^2(i) - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{ij}} \quad (7)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_j \sum_{j>1} \frac{1}{r_{ij}} \quad (8)$$

$\hat{h}(i)$: Hamiltoniano monoeléctrico que representa la energía que tendría un electrón si únicamente estuviera él en la molécula, incluye la energía cinética para ese electrón y la atracción entre ese electrón y los núcleos.

\hat{V}_{ee} : Término de repulsión interelectrónica.

En la propuesta inicial de Hartree la función de onda se expresa como un producto de funciones monoeléctricas (orbitales) para cada uno de los electrones del sistema:

$$\psi(X_1, X_2, \dots, X_n) = X(r_1)X(r_2) \dots X(r_n) \quad (9)$$

Esta función de onda no obstante no tiene en cuenta el spin electrónico ni la necesidad de cumplir con el principio de Pauli en relación con la antisimetría de la función de onda. Por tanto para satisfacer este principio hay que llevar a cabo una serie de pasos:

1. Elegir las funciones de onda base que conforman la función de onda de prueba. Con estas funciones de prueba se construye el determinante de Slater.
2. Definir los operadores mecanocuánticos y en función de ellos definir una expresión para la energía.
3. Minimizar la expresión de la energía respecto de las funciones de prueba (método de variaciones). Con esto se obtienen las Ecuaciones de Fock, al resolverlas se obtiene la función de onda con su energía.
4. Con la función de onda obtenida se construye un nuevo sistema de ecuaciones de Fock y se resuelve hasta obtener una nueva ecuación de onda. Se sigue un proceso iterativo hasta que la nueva ecuación de onda apenas difiera de los resultados obtenidos en la etapa anterior.

Determinante de Slater

El método Hartree-Fock comienza construyendo la función de onda total como un determinante de Slater³ a partir de spin-orbitales, debido a que se tiene que cumplir el principio de exclusión de Pauli, donde una función de onda debe ser antisimétrica respecto al intercambio de dos electrones.

Teniendo en cuenta que en cada orbital podemos alojar dos electrones con spines distintos, para un sistema de n electrones el determinante de Slater se expresa

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) \cdots & X_N(1) \\ X_1(2) & X_2(2) \cdots & X_N(2) \\ X_1(N) & X_2(N) \cdots & X_N(N) \end{vmatrix} \quad (10)$$

donde N es la constante de normalización .

Otra forma de representar el determinante de Slater es:

$$\Psi(1,2, \dots, N) = |X_1(1)X_2(2) \dots X_N(N)| \quad (11)$$

En el determinante de Slater cada fila representa un electrón y cada columna un spin-orbital. Una de las propiedades de los determinantes es que si se intercambian filas por columnas, el determinante queda inalterado. Así pues se podría optar por representar en cada electrón por una columna y cada espín-orbital por una fila.

El intercambiar dos electrones en la ecuación (10) equivale a intercambiar dos filas y por tanto el intercambio de dos filas o de dos columnas cambia el signo del determinante. Finalmente otra propiedad de los determinantes es que si un determinante tiene dos filas iguales o dos columnas iguales, éste se anula. Lo que significa que si hay dos electrones descritos por el mismo spin-orbital el determinante es cero.

El hecho de expresar la función de onda como una combinación lineal de productos de spin-orbitales en que se incluyen todas las posibles maneras de distribuir N electrones en N spin-orbitales es la manera de tener en cuenta el carácter indistinguible de los electrones. Sin embargo, siguen sin tener en cuenta de manera completa la correlación electrónica, y este hecho introduce limitaciones en la descripción que proporcionan de sistemas polielectrónicos, tal como se verá más adelante

Definición de operadores

La energía asociada al determinante de Slater para un sistema de N electrones (10) es

$$E = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (12)$$

Donde

h_{ii} es la integral correspondiente al elemento ii de la Matriz del operador Hamiltoniano monoeléctrico para el electrón 1 ($\hat{h}(1)$).

$$h_{ii} = \langle X_i | \hat{h}(1) | X_i \rangle \quad (13)$$

J_{ij} es la integral de Coulomb que representa la repulsión coulombiana entre dos distribuciones de carga asociada a los spines-orbitales X_i y X_j , es decir da cuenta del potencial electrostático que experimenta el electrón 1 localizado en el orbital X_i por encontrarse en un campo creado por el electrón 2 localizado en el spin-orbital X_j .

$$J_{ij} = \langle X_i(1)X_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | X_i(1)X_j(2) \rangle \quad (14)$$

K_{ij} es la integral de intercambio, intercambia dos spín-orbitales, es un operador no local, ya que el resultado de su operación sobre el spin-orbital X_i depende de todo el espacio y aparece como una consecuencia de la antisimetría introducida en la función de onda de prueba a través del Determinante de Slater.

$$K_{ij} = \langle X_i(1)X_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | X_j(1)X_i(2) \rangle \quad (15)$$

Estas integrales pueden considerarse como los elementos ij de las matrices de dos operadores, el operador de Coulomb (\hat{J}_j) y el operador de Intercambio (\hat{K}_j).

$$\hat{J}_j(1)X_i(1) = \left(\int X_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} X_j(2) d\tau_2 \right) X_i(1) \quad (16)$$

$$\hat{K}_j(1)X_i(1) = \left(\int X_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} X_j(2) d\tau_2 \right) X_j(1) \quad (17)$$

Por tanto, las integrales de Coulomb y de Intercambio se pueden expresar:

$$\hat{J}_{ij} = \langle X_i(1) | \hat{J}_j(1) | X_i(1) \rangle \quad (18)$$

$$\hat{K}_{ij} = \langle X_i(1) | \hat{K}_j(1) | X_i(1) \rangle \quad (19)$$

Finalmente se define el operador de Fock monoeléctrico ($\hat{f}(1)$)

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (20)$$

Este operador incluye los términos contenidos en el Hamiltoniano monoeléctrico $\hat{h}(1)$ además de la repulsión media con el resto de los electrones a través de los operadores $\hat{J}(1)$ y $\hat{K}(1)$.

Minimización de la Energía: Método variacional

Las integrales que aparecen en la ecuación (12) dependen de los spin-orbitales contenidos en la ecuación (11). Partiendo del teorema de Eckart⁴ se determinará cuáles son los mejores espín-orbitales, es decir, aquellos que conducen a la mínima energía. Para ello es necesario proceder a la minimización de la ecuación (12) respecto a los spin-orbitales X_i .

Por tanto, para obtener la mejor aproximación posible hay que minimizar la energía. Para ello, se impone la condición de mínimo, esto es derivando la energía con respecto a X_i e igualando a cero.

De tal forma que operando y reordenando se obtienen las Ecuaciones de Fock:

$$\hat{f}(1)X_i(1) = \varepsilon_i X_i(1) \quad (21)$$

donde ε_i se expresa

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (22)$$

Así pues, para un electrón descrito por el espín-orbital χ_i , ϵ_i incluye su energía asociada, la energía de atracción del electrón con los núcleos y la energía de repulsión promedio con el resto de electrones. Dentro del sumatorio que aparece en la ecuación (22) se excluye el término correspondiente al propio espín-orbital χ_i , pero este término de repulsión se cancela, dado que

$$K_{ii} = J_{ii} \quad (23)$$

En un modelo de electrones independientes la suma de las energías asociadas a cada electrón es igual a la energía electrónica total, dentro del método de HF, esto ya no es cierto. Si se suman las energías de los orbitales de la ecuación (22) para todos los electrones, se cuenta la repulsión entre cada par de electrones dos veces, tal como puede verse comparando la ecuación resultante

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (24)$$

con la ecuación (12). Así pues, la energía electrónica también puede expresarse como

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (25)$$

De la resolución de las ecuaciones de Fock se obtienen un conjunto de espín-orbitales con energías orbitales (ϵ_i). Este primer conjunto de spin-orbitales se ha obtenido a partir de unas funciones de prueba, por lo que no se sabe si son una buena aproximación.

Por tanto se debe construir con este primer conjunto de spin-orbitales un nuevo operador de Fock y un nuevo sistema de ecuaciones lineales y se vuelve a resolver, obteniendo un nuevo conjunto de spin-orbitales. Si la diferencia es grande, se procede a repetir el cálculo. Esto continua repitiéndose hasta que la diferencia con respecto al último cálculo obtenido sea menor que un cierto valor fijado de antemano. En este punto se dice que el sistema ha alcanzado la convergencia y que se han obtenido un conjunto de spin-orbitales que es consistente con el campo potencial creados por ellos

mismos, por este motivo al método HF también conocido como el método Autoconsistente.

Aproximación CLOA. Ecuaciones de Roothan-Hall

El método de Hartree-Fock que se acaba de describir implica la resolución iterativa de un sistema de ecuaciones diferenciales. Esta resolución entrañaba una gran dificultad práctica, de manera que sólo es factible para sistemas tan pequeños como átomos o moléculas diatómicas. Para que el método fuera aplicable a sistemas mayores, es necesario introducir una nueva aproximación. Así, Rothann y Hall⁵ propusieron expresar los orbitales moleculares como combinación lineal de un conjunto de funciones base. Estas funciones se encuentran centradas en los átomos de la molécula y se suelen ser orbitales atómicos.

De esta manera, el orbital molecular χ_i se puede expresar como combinación lineal de un conjunto de K funciones de base $\{\psi_v\}$

$$\chi_i = \sum_{v=1}^K C_{vi} \psi_v \quad (26)$$

sustituyendo la ecuación (26) en la ecuación (21) y teniendo en cuenta que \hat{f} es un operador lineal se obtiene:

$$\sum_{v=1}^k C_{vi} \hat{f}(1) \psi_v = \sum_{v=1}^K C_{vi} \epsilon_i \psi_v \quad (27)$$

Multiplicando los dos miembros de (27) por la izquierda por $\psi_v^*(1)$ e integrando sobre todo el espacio electrónico se obtiene

$$\sum_{v=1}^K C_{vi} \langle \psi_\mu(1) | \hat{f}(1) | \psi_v(1) \rangle = \sum_{\mu=1}^K C_{vi} \epsilon_i \langle \psi_\mu(1) | \psi_v(1) \rangle \quad (28)$$

Las integrales que aparecen en el primer miembro corresponden a los elementos de la matriz que representa el operador \hat{f} en la base $\{\psi_v\}$.

$$F_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu(1) | \hat{f}(1) | \psi_\nu(1) \rangle$$

Las integrales que aparecen en el segundo miembro son las integrales de recubrimiento entre las funciones de base $\{\psi_\nu\}$

$$S_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu(1) | \psi_\nu(1) \rangle \quad (29)$$

Así pues, la ecuación (27) puede escribir el conjunto de ecuaciones como

$$\sum_{v=1}^N [F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}] C_{vi} = 0 \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, K \quad (30)$$

Este conjunto de ecuaciones se denominan ecuaciones de Rothaan-Hall.

De manera compacta se pueden escribir como

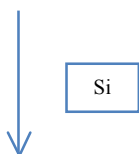
$$FC = SCE \quad (31)$$

Donde F es la matriz del operador de Fock, C es el conjunto de coeficientes de combinación de spin-orbitales, S es la matriz de la integral de recubrimiento y E es la matriz de las energías orbitales.

Por tanto, el método HF consta de las siguientes etapas

- Elección de las funciones base
- Cálculo de las integrales mono y bielectrónicas
- Estimación de los coeficientes iniciales C_{ij} (orbitales moleculares de partida)
- Construcción de la matriz de Fock
- Evaluación de $FC = ESC$, obteniendo como solución una nueva matriz C
- Comprobar la convergencia del proceso

Procedimiento iterativo



Solución Final: orbitales y energías

Bases de funciones

Antes de iniciar el proceso de resolución de las ecuaciones de Roothann-Hall⁵, es necesario elegir cuales van a ser las funciones base que se van a usar. Esta cuestión tiene dos aspectos a analizar: qué tipo de funciones y cuántas funciones.

Tipos de funciones de base

Los orbitales moleculares los expresamos como combinación lineal de funciones de base χ (orbitales atómicos).

$$\phi = \sum_i C_i \chi_i \quad (32)$$

los orbitales atómicos se expresan como:

$$\chi = NY(\theta, \gamma)R(r) \quad (33)$$

donde N es la constante de normalización, $Y(\theta, \gamma)$ es la parte angular (generalmente armónicos esféricos) y $R(r)$ es la parte radial.

Se distinguen así dos tipos de funciones base:

- Funciones de tipo Slater (STO)⁶
- Funciones de tipo gaussiana (GTO)⁷

Ambos tipos son funciones de base centradas en los átomos. Conservan la parte de los armónicos esféricos para describir la función angular y difieren en la función radial

Orbitales de Slater (STO)

Están definidos por

$$\phi_{nlm_l}^{STO} = N_{\xi} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^{m_l} \quad (32)$$

donde ξ es un parámetro que se puede determinar bien por las reglas de Slater o bien de forma variacional y que da cuenta de la carga nuclear efectiva, N_ξ la constante de normalización, $Y_l^{m_l}$ son los armónicos esféricos.

Orbitales gaussianos (GTO)

Están definidos por

$$\phi_{nlm_l}^{GTO} = N_\alpha r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^{m_l} \quad (33)$$

donde N_α la constante de normalización.

Un orbital gaussiano difiere de un orbital de Slater en la forma de la función exponencial, donde ahora r está elevada al cuadrado y aparece α , que es un parámetro variacional. Los cálculos GTO resultan mucho más sencillos de resolver, sin embargo describen mal el comportamiento del electrón en las cercanías del núcleo, y además la forma de la función decae más rápidamente cuando se aleja del núcleo que los STO. Los GTO son más usados en la actualidad a pesar de que para alcanzar el nivel de calidad de los STO será necesario una combinación lineal de varios GTO, este hecho se compensa ya que facilita el cálculo de las integrales bielectrónicas. Los GTO que se combinan se denominan funciones primitivas y los resultantes funciones contraídas.

Base mínima y bases extendidas

A continuación se describe el problema de cómo definir cuántas funciones se deben tener en cuenta en el cálculo.

La aproximación más sencilla es la de utilizar una función de base por cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente. A la que se denomina base mínima, aunque resulta ser una aproximación que no da buenos resultados.

Para mejorar los resultados es necesario ampliar el número de funciones base y usar lo que se denominan Bases Extendidas.

Hay dos criterios fundamentales para extender una base

- Aumentar el número de funciones que se usan para representar cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo. De esta forma si se usan dos funciones base distintas (con exponenciales distintos) para cada orbital, se habla de una base doble- ζ . Esto implica duplicar el número de funciones de base con respecto a una base mínima. Se pueden definir también bases triple- ζ en las que se van añadiendo cada vez una función adicional para representar cada orbital atómico.

El desdoblamiento de las funciones de base puede aplicarse a todos los orbitales atómicos o únicamente a los orbitales de valencia.

- Introducir funciones que representan orbitales que no se encuentran ocupados en el estado fundamental del átomo correspondiente, por lo que hay una cierta polarización de la distribución de la carga. Para representar este efecto, se incluyen en los cálculos funciones de polarización.

El uso de bases extendidas, además de mejorar los orbitales moleculares permite describir mejor la correlación electrónica.

En nuestro caso se han usado dos de las bases desarrolladas por Pople⁸ -6-31G y 6-311G además de incluir funciones de polarización⁹ 6-31G(d) y 6-31G(d,p) y funciones difusas¹⁰ 6-31+G y 6-31++G que se explicaran con más detenimiento a continuación.

Métodos post- Hartree-Fock

La principal fuente de error del método HF proviene de no tener en cuenta de manera explícita la interacción entre electrones (correlación electrónica), sino que lo tiene en cuenta de manera promediada. Se suele cuantificar esta limitación a través de la energía de correlación

$$E_{\text{correlación}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}} \quad (34)$$

La correlación electrónica puede dar lugar a errores en el cálculo de algunas magnitudes tales como la energía de enlace, energías de reacción, estabildades relativas, etc.

Existen diversos métodos que introducen la correlación electrónica. Los métodos más convencionales parten de la función de HF y por ello se denominan métodos post-Hartree-Fock. De entre ellos¹¹ los más importantes son: el método variacional de interacción de configuraciones, el método de perturbaciones de Møller-Plesset y el método Coupled-Cluster.

En nuestro caso únicamente se va a describir el método de Møller-Plesset ya que es el único usado en el estudio realizado.

Método de perturbaciones de Møller-Plesset¹²

Este método está basado en la teoría de perturbaciones, de manera que la correlación electrónica se trata como una perturbación sobre la función HF

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}' \quad (36)$$

Donde $\hat{H}^{(0)}$ es el Hamiltoniano de orden cero del cual se conocen sus funciones propias $\Psi_i(0)$ y sus valores de energía propios $E_i(0)$ y \hat{H}' es el operador de perturbación. Este término, está parametrizado a través de λ , que puede tomar cualquier valor continuo desde cero hasta uno, para que se incluyan los casos desde cuando no hay modificación (sistema ya conocido $\lambda=0$) a cuando hay una diferencia grande ($\lambda=1$). Para cualquier valor de λ se pueden obtener los valores de las energías y las funciones de onda utilizando un desarrollo en serie de Taylor, obteniéndose expresiones de la forma

$$\psi = \lambda_0\psi^{(0)} + \lambda_1\psi^{(1)} + \lambda_2\psi^{(2)} + \dots \quad (37)$$

$$E = \lambda_0E^{(0)} + \lambda_1E^{(1)} + \lambda_2E^{(2)} + \dots \quad (38)$$

Generalmente se trabaja con $\lambda = 1$ y las expresiones (37) y (38) quedarán como suma de los términos de orden cero, orden uno, ..., hasta orden n.

El método de Møller-Pleset (MPPT) parte de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger que expresa el Hamiltoniano de orden cero como suma de los operadores

de Fock monoeléctricos, extendido al número total de electrones del sistema. Así un sistema de $2N$ electrones

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{j=1}^{2N} \hat{f}(j) \quad (39)$$

Una molécula de capa cerrada para la que el estado fundamental se representa con el determinante $\Psi_0^{(0)}$ cumple

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_0^{(0)} = E_0^{(0)}\Psi_0^{(0)} \quad (40)$$

Siendo

$$E_0^{(0)} = 2 \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (41)$$

El Hamiltoniano de perturbación se define como aquel que da cuenta de la interacción entre electrones. El Hamiltoniano perturbativo incluye la correlación entre los electrones y se corresponde con la diferencia entre la verdadera repulsión entre los electrones y el potencial promedio de HF.

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N v_{HF}(i) \quad (42)$$

La energía que se obtiene en MPPT aplicando solo la corrección de la energía hasta primer orden (MP1) coincide con la energía calculada con el método de Hartree-Fock. Los términos que introducen la correlación electrónica aparecen a partir de la corrección de segundo orden.

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (44)$$

Siendo $\Psi_0^{(0)}$ el determinante HF, $\Psi_n^{(0)}$ el determinante del estado excitado n y \hat{H}' el operador de perturbación.

$$E_{MPO} = E_0^{(0)} - \sum_i 2\varepsilon_i \quad (45)$$

$$E_{MP1} = \sum_i 2\varepsilon_i + E_0^{(1)} = E_{HF} \quad (46)$$

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)} \quad (47)$$

Se pueden calcular correcciones de mayor orden (MPn), pero resultan más costosas computacionalmente y no siempre proporcionan mejores resultados por lo que generalmente MP2 es el método más empleado.

Métodos del funcional de la densidad

Parte del teorema de Hohenberg-Kohn¹³, el cual afirma que la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede determinarse si se conoce su densidad electrónica $\rho(\vec{r})$. es decir, la energía es un funcional de la densidad y se expresa

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (58)$$

Donde $T(\rho)$ representa la energía cinética, $E_{en}(\rho)$ la energía de interacción electrón-núcleo y $E_{ee}(\rho)$ la interacción electrón-electrón.

En este Teorema no se dice como es el funcional de la densidad por lo que Kohn y Sham¹ consideraron un sistema de 2N electrones sin interacciones descrito por los orbitales ψ_i de forma que la densidad electrónica para ese sistema $\rho_s(\vec{r})$, coincida con la del sistema real, $\rho(\vec{r})$, en el que si hay interacciones.

$$\rho_s(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (59)$$

Así la ecuación (58) puede reescribirse de la siguiente forma

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (60)$$

Donde $J(\rho)$ es la energía de la interacción de Coulomb electrón-electrón clásica, $T_s(\rho)$ es una aproximación de la energía cinética real $T(\rho)$, ya que corresponde a la de un sistema de N electrones sin interactuar y $E_{xc}(\rho)$ es el denominado término de correlación e intercambio.

La dificultad fundamental de la teoría del funcional de la densidad reside en encontrar expresiones adecuadas para $E_{xc}(\rho)$. Pero asumiendo que se conoce dicho funcional el problema es muy parecido al del método HF. Es decir, se debe determinar el conjunto de orbitales ψ_i que minimicen la energía con el requerimiento de que éstos sean ortogonales.

El término $E_{xc}(\rho)$ se separa en dos contribuciones

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (67)$$

Donde $E_x(\rho)$ es el término de la energía de intercambio y $E_c(\rho)$ el de la energía de correlación. Se han desarrollado multitud de funcionales tanto para el término de correlación como para el de intercambio. Estos funcionales se han desarrollado basándose en distintas aproximaciones para obtener una fórmula final para E_{xc} :

1. Aproximación de la densidad local LDA

Trata la densidad electrónica como si fuera un gas uniforme de electrones en el entorno molecular. La energía de intercambio de un gas uniforme de electrones viene dada por la fórmula de Dirac

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (68)$$

Un caso particular de la aproximación de la densidad local es aquella en la que $E_{xc}(\rho) = E_x^{LDA}(\rho)$, es decir, se desprecia el término de correlación.

2. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

El modelo del gas uniforme de electrones es una referencia muy simplificada para usarse en un sistema molecular. Para corregir las deficiencias de la aproximación local de la densidad (LDA), el funcional de correlación e intercambio $E_{xc}(\rho)$ debe determinarse considerando un sistema de referencia más sofisticado. Una primera mejora se obtiene haciendo que las energías de correlación e intercambio dependan no sólo de la densidad (ρ) sino también del módulo del gradiente de la densidad $|\nabla\rho|$.

3. Funcionales híbridas

Son aquellos que incorporan parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock (E_x^{HF}) en el funcional de intercambio. Uno de los más populares es el denominado B3LYP.¹⁴ Este método permite mejorar los resultados HF (incluye parte de la correlación electrónica) a un coste parecido.

Métodos y bases utilizados

En base a estudios anteriores se ha usado como programa para realizar los cálculos para la optimización de la geometría el programa Gaussian 03¹⁵ junto a los métodos:

- B3LYP: Teoría del Funcional de la densidad¹⁴
- MP2: Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset con corrección de segundo orden¹².

Como ya he mencionado con anterioridad las bases usadas en nuestro son las siguientes:

- 6-31G: Base desarrollada por Pople⁸. En la que cada orbital interno se describe como una única función que es contracción de 6 funciones gaussianas; cada orbital de valencia es doble- ζ (dos funciones), una de ellas de contracción de 3 gaussianas y la otra una única gaussiana primitiva.

- 6-311G: también es una base desarrollada por Pople⁸, pero en esta cada orbital interno se describe como una única función que es contracción de 6 funciones gaussianas; cada orbital de valencia es triple- ζ , consta por tanto de tres funciones, una de ellas contracción de 3 gaussianas y las otras dos corresponden a una única gaussiana primitiva.

También se han incluido funciones de polarización⁹ que son funciones que corresponden a un número cuántico del momento angular superior. Ayudan a describir los cambios en la densidad electrónica de un átomo en un entorno molecular.

- 6-31G* o 6-31G (d): indica que se añade un conjunto de funciones d para cada átomo pesado.
- 6-31G** o 6-31G (d,p): indican que además de un conjunto de funciones d para cada átomo pesado se añade un conjunto de funciones p para cada átomo de hidrógeno.

Y para finalizar funciones difusas¹⁰ que son funciones que tienen el mismo número cuántico angular que los orbitales de valencia pero que tienen exponentes más pequeños. De esta manera se extienden a regiones espaciales más alejadas de los núcleos. Son particularmente importantes en sistemas en los cuales hay una expansión de la distribución electrónica.

- 6-31+G: indican que se añaden funciones difusas¹⁰ para los átomos pesados.
- 6-31++G: además de funciones difusas¹⁰ para átomos pesados se incluyen una función difusa para cada átomo de hidrógeno.

Referencias

- [1] Khon W, Sham L. J; *Phys. Rev.* (1965) 140, A1133.
- [2] a) Hartree D. R; *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1928, 24, 328.
b) Fock V. A; *Z. Phys.*, 1930, 15, 126.
- [3] Bertran Joan, Branchadell Vicenç, Moreno Miquel and Sodupe Mariona, *Química Cuántica*, 2002.
- [4] Eckart C. E; *Phys.Rev.* 1939, 36, 878.
- [5] Roothaan C.C; *J.Rev.Mod.Phys.* 1951, 23, 69.
- [6] Slater J.C; *Phys.Rev.* 1930, 36, 57.
- [7] Boys S.F; *Proc.Roy.Soc.* 1950, 20, 542
- [8] Ditchfield R, Henhre W.J and Pople J.A; *J.Chem.Phys.* 1971, 54, 724
- [9] Frisch M. J, Pople J. A, and Binkley J. S; *J. Chem. Phys.*, 1984,80, 3265-69.
- [10] Clark T, Chandrasekhar J, Spitznagel G.W and Schleyer P.V.R; *J.Comp.Chem.* 1983, 4, 294-301
- [11] Jensen Franck, *Introducción a la química computacional*, segunda edición, Octubre de 2006
- [12] Møller C, Plesset M. S, *Phys. Rev.* 1934, 46, 618.
- [13] Hohenberg P, Kohn W; *Phys.Rev.* 1964, 136, B864
- [14] Becke A. D; *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648-52.
- [15] Gaussian 03, Revision B.04, Frisch M. J, Trucks G. W, Schlegel H. B, Scuseria G. E, Robb M. A, Cheeseman J. R, Montgomery J. A, Vreven T, Kudin K. N, Burant J. C, Millam J. M, Iyengar S. S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G. A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J. E, Hratchian H. P, Cross J. B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann E,

Yazyev O, Austin A. J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J. W, Ayala P. Y, Morokuma K, Voth G. A, Salvador P, Dannenberg J. J, Zakrzewski V. G, Dapprich S, Daniels A. D, Strain M. C, Farkas O, Malick D. K, Rabuck A. D, Raghavachari K, Foresman J. B, Ortiz J. V, Cui Q, Baboul A. G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B. B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R. L, Fox D. J, Keith T, Al-Laham M. A, Peng C. Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P. M. W, Johnson B, Chen W, Wong W, Gonzalez C, and Pople J. A, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

Resultados

En este trabajo se ha estudiado la estructura y propiedades de diferentes complejos de la molécula de agua con una serie de fluorobenzenos, $F_nC_6H_{6-n}$ ($n=0, 1, 2, \dots, 6$), con objeto de caracterizar las diferentes interacciones no covalentes, de enlace de hidrógeno u otras, responsables de la formación de los mismos. Las posibles interacciones son:

- ❖ Interacción de enlace de hidrógeno,¹ fuerza atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o un fragmento molecular X-H, siendo X más electronegativo que H, y un átomo, Y, o un grupo de átomos, en la misma o diferente molécula, en que hay evidencia de la formación de un enlace.

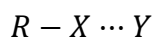


X-H, representa al dador del enlace de hidrógeno y Y-Z el aceptor. En todo caso, el aceptor es una región rica en electrones tal como, pares electrónicos no enlazantes, pares electrónicos asociados a enlaces de tipo π . En nuestro caso:

Y = F, sistema π del anillo (aceptor)

X = O (dador)

- ❖ Interacción de enlace de halógeno,² tiene lugar cuando hay evidencia de una interacción atractiva entre una región electrofílica (pobre en densidad electrónica) asociada a un átomo de halógeno en una entidad molecular y una región nucleofílica en otra, o en la misma entidad molecular.



R-X es el dador del enlace de halógeno, donde X es el halógeno unido covalentemente a R. Y es el aceptor del enlace. En nuestro caso:

X = F (dadores de electrones)

Y = O (aceptores de electrones)

- ❖ Además en los sistemas estudiados puede observarse interacciones de tipo H-O $\cdots\pi$ atribuibles a la interacción atractiva entre la región de alta densidad electrónica de oxígeno (base de Lewis), relacionada con los pares no enlazantes, con la región asociada al sistema π aromático (ácido de Lewis), deficiente en

electrones, debido a la disminución de la densidad electrónica por la presencia de átomos fuertemente electronegativos como el flúor enlazados al anillo aromático. En este tipo de interacciones puede existir deslocalización de la densidad electrónica de los pares no enlazantes a orbitales π^* antienlazantes del anillo.

En las Tablas 1 y 2 se dan parámetros geométricos típicos asociados a enlaces de hidrógeno, halógeno o $H-O\cdots\pi$ semejantes a los que pueden encontrarse en los sistemas bajo estudio.

Tabla 1. Distancias de enlace de hidrógeno y de halógeno encontradas para diferentes sistemas (el subíndice w se refiere a la molécula de agua).³

Ph---H _w	C-F---H-O _w	C-F---O _w	Ph---O _w
2.50Å	2.24Å	3.07Å	3.38Å

Tabla 2. Clasificación de los enlaces de hidrógeno y halógeno en función de su fortaleza de enlace, tomada de la referencia 3.

	Strong	Moderate	Weak
interaction type	strongly covalent	mostly electrostatic	electrostat./dispers.
bond lengths [Å]			
H...A	1.2–1.5	1.5–2.2	>2.2
lengthening of X–H [Å]	0.08–0.25	0.02–0.08	<0.02
X–H versus H...A	X–H ≈ H...A	X–H < H...A	X–H ≪ H...A
X...A [Å]	2.2–2.5	2.5–3.2	>3.2
directionality	strong	moderate	weak
bond angles [°]	170–180	>130	>90
bond energy [kcal mol ⁻¹]	15–40	4–15	<4
relat. IR shift $\Delta\bar{\nu}_{XH}$ [cm ⁻¹]	25%	10–25%	<10%
¹ H downfield shift	14–22	<14	

Como ya se ha indicado, en una primera aproximación, se ha realizado una optimización de las posibles geometrías con el método del funcional de la densidad (B3LYP)⁴ y la base 6-31G(d,p)⁵ y a partir de la estructura obtenida se realizó una optimización geométrica completa con el método de perturbaciones de Møller-Plesset (MP2)⁶ y la base de Pople 6-311++G(d,p)⁷. Se ha utilizado el método de optimización de Berny implementado en el paquete Gaussian. En esta etapa se calcularon también las frecuencias de vibración usando la aproximación armónica con objeto de comprobar que los conformeros obtenidos se corresponden con mínimos de la hipersuperficie de energía potencial. Si algún conformero presenta una frecuencia con valor imaginario, se

puede decir que no es un mínimo y la correspondiente conformación no es estable. Estos métodos están implementados en el paquete Gaussian 03⁸ utilizado en este trabajo.

Las estructuras obtenidas en nuestro estudio se han etiquetado de la siguiente manera:

- ❖ Confórmeros α , estructura obtenida a partir de una interacción perpendicular de enlace de hidrógeno $O-H \cdots \pi$, entre el átomo de hidrógeno de la molécula de agua y el anillo aromático.
- ❖ Confórmeros β , estructura plana obtenida a partir de interacciones de enlace de hidrógeno $C-H \cdots O-H$, $O-H \cdots F-C$, o ambas, entre la molécula de agua y el anillo aromático.
- ❖ Confórmeros γ , estructura obtenida a partir de una interacción perpendicular $H-O \cdots \pi$ entre el átomo de oxígeno de la molécula de agua y el anillo aromático.
- ❖ Confórmeros δ , complejos no planos, formados mediante interacciones de tipo $O-H \cdots F-C$.

Los resultados se resumen a continuación:


Aducto Hexafluorobenceno \cdots H₂O

El complejo hexafluorobenceno \cdots agua es un sistema de referencia que ha sido estudiado mediante diferentes métodos. Estos estudios han concluido que la molécula de agua se sitúa de forma perpendicular al plano del benceno e interacciona mediante una interacción débil de tipo $H-O \cdots \pi$.⁹⁻¹⁷

Dichos datos concuerdan con los resultados obtenidos en nuestro estudio. Mediante el método MP2 se obtuvo un único conformero etiquetado como $C_6F_6-\gamma$, con simetría C_{2v} (Ver tabla 3). El conformero $C_6F_6-\gamma$ sitúa a la molécula de agua de forma perpendicular al plano del C_6F_6 realizando una interacción de tipo $H-O \cdots \pi$, en la cuál es el oxígeno de la molécula de agua el que se encuentra apuntando directamente al plano del anillo, tal como indicaban los estudios tomados como referencia. La distancia de interacción $H-O \cdots C$ es de 3.25Å.

Tabla 3. Energía, constantes de rotación y momento dipolar del complejo hexafluorobenceno···agua (MP2/6-311++G (d,p)).

C6F6- γ	
Energía	-902.28
A	782.68
B	781.07
C	511.66
μ_A	-0.05
μ_B	-0.02
μ_C	2.50
μ_{Total}	2.50



d O···C 3.25 Å
 $\angle \text{OHC}$ 54.84°
 $\angle \text{HOHC}$ -165.33°

1. Energía expresada en Hartree (1Hartree = 2625.5 kJ/mol) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz 3. Momento dipolar μ expresado en D (1D=3.3356E-30 Cm).

Aducto C₆F₅H···H₂O

Para el complejo pentafluorobenceno···agua se predijeron 3 posibles confórmeros estables, etiquetados C₆F₅H- β , C₆F₅H- γ_1 y C₆F₅H- γ_2 (ver tabla 4).

En el confórmero C₆F₅H- β , el agua se sitúa en el plano del C₆F₅H cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H···O-H y O-H···F-C. En este complejo el esqueleto es plano y solamente el átomo de hidrógeno no enlazado está fuera del plano. Las distancias de enlace r (C-H···O-H) = 2.20Å y r (O-H···F-C)= 2.50Å revelan, por comparación con las distancias de enlace estándar (ver tabla 2), que son enlaces de hidrógeno débiles.

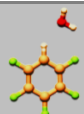


Por otra parte en los confórmeros C₆F₅H- γ_1 y C₆F₅H- γ_2 , el plano de la molécula de agua se sitúa perpendicular al plano del anillo, pero no en el centro del mismo, sino entre dos de los átomos de flúor del anillo aromático, para el primer caso entre los átomos de flúor de las posiciones meta y para con respecto del átomo de hidrógeno, y para el segundo confórmero entre las posiciones orto y meta. En ambos casos el átomo de oxígeno de la molécula de agua parece estar implicado en una interacción H-O··· π . Las distancias de enlace relativas para ambos casos son r_{γ_1} (H-O···C) = 2.98Å y r_{γ_2} (H-

O...C) =2.89Å, respectivamente, del mismo orden que los datos tomados como referencia (ver tabla 1).

De los conformeros obtenidos, el conformero más estable resulta ser el conformero β , pero el conformero que cabría esperar como el más poblado en una hipotética situación de equilibrio entre ellos sería el γ_1 , dado que su energía de Gibbs es más baja. No obstante, dado que estos complejos son susceptibles de ser observados en un chorro supersónico, su abundancia en el chorro dependerá de factores cinéticos que dependen del propio experimento.

Tabla 4. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo pentafluorobenceno...agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	$C_6F_5H-\beta$	$C_6F_5H-\gamma_1$	$C_6F_5H-\gamma_2$
Energía Relativa	0.00	76.03	136.23
E.Gibbs relativa	257.70	0.00	105.57
A	1069.11	1021.45	1117.03
B	682.63	805.40	732.84
C	416.76	554.64	547.23
μ_A	3.60	-0.99	1.98
μ_B	-0.26	0.13	-1.21
μ_C	0.84	2.08	1.66
μ_{Total}	3.71	2.31	2.86

		
d H...F 2.50 Å	d O...H-C 2.20 Å	d O...C3 2.98 Å
\overline{OHF} 118.24°	\overline{HOH} 102.35°	\overline{OHC} 57.00°
\overline{OHFC} -4.56°	$\overline{HOH'C}$ -8.78°	\overline{HOHC} -166.25°
		d O...C2 2.89 Å
		\overline{OHC} 62.17°
		\overline{HOHC} -164.20°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable $C_6F_5H-\beta$ con valor de -803.22 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable $C_6F_5H-\gamma_1$ con valor de -803.18 Hartree . 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativa expresadas en cm^{-1} ($1cm^{-1}=0.011kJ/mol$) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D ($1D=3.3356E-30$ Cm).

Aducto 1234-Tetrafluorobenceno- H_2O

Para el complejo 1234-Tetrafluorobenceno...agua (1234-TeFB...agua), se obtuvieron 3 conformeros estables, etiquetados 1234-TeFB- β , 1234-TeFB- γ y 1234-TeFB- δ (ver tabla 5).

En el conformero 1234-TeFB- β , el agua se sitúa en el plano del 1234-TeFB cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H...O-H y O-H...F-C. Las distancias de enlace r (C-H...O-H) = 2.31 Å y r (O-H...F-C)= 2.34 Å revelan, por




comparación con las distancias de enlace estándar (ver tabla 2), que son enlaces de hidrógeno débiles.

En el conformero 1234-TeFB- γ , el agua se sitúa perpendicularmente al plano del anillo, pero al igual que en el aducto anterior entre dos átomos de flúor del anillo aromático, situados en las posiciones meta y para con respecto al átomo de hidrógeno. El átomo de oxígeno de la molécula de agua parece presentar una interacción H-O $\cdots\pi$. La distancia de enlace es $r_{\gamma}(\text{H-O}\cdots\text{C}) = 2.94\text{\AA}$, semejantes a las encontradas en los complejos del mismo tipo, C₆F₅H- γ_1 y C₆F₅H- γ_2 .

Por último en el conformero 1234-TeFB- δ , el plano de la molécula de agua se sitúa perpendicular al plano del anillo, pero no en el centro del mismo, sino entre dos de los átomos de flúor del anillo aromático. En éste caso los átomos de hidrógeno de la molécula de agua parecen estar implicado en una interacción de enlace de hidrógeno O-H \cdots F-C. Las distancias de enlace de dichas interacciones son $r(\text{O-H}\cdots\text{F1-C})=2.64\text{\AA}$ y $r(\text{O-H}\cdots\text{F2-C})=3.21\text{\AA}$ lo que indican al compararlo con los datos de referencia (ver tabla 2) que son enlaces de hidrógeno débiles.

De los conformeros obtenidos el conformero más estable resulta ser el conformero β , pero el conformero que cabría esperar como el más poblado en una hipotética situación de equilibrio entre ellos sería el γ , dado que su energía de Gibbs es más baja.

Tabla 5. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 2, 3, 4-Tetrafluorobenceno \cdots agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	1234-TeFB- β	1234-TeFB- γ	1234-TeFB- δ
Energía relativa	0.00	91.35	223.30
E.Gibbs relativa	268.24	0.00	452.20
A	1610.45	1242.35	1465.76
B	676.35	968.08	814.83
C	476.54	688.22	657.62
μ_A	-3.40	-0.04	-1.50
μ_B	-1.39	-0.60	1.70
μ_C	0.82	2.46	0.60
μ_{Total}	3.76	2.53	2.40
			
	d H \cdots F 2.34 Å d O \cdots H-C 2.31 Å	d O \cdots C2 2.94 Å	d H \cdots F1 2.64 Å d H \cdots F2 3.21 Å
	\widehat{OHF} 126.61° $\widehat{HOH'}$ 95.27°	$\widehat{OHC2}$ 105.08°	\widehat{OHF} 99.40° \widehat{OHF} 74.12°
	\widehat{OHFC} -8.32° $\widehat{HOH'C}$ -8.32°	$\widehat{HOHC2}$ -165.75°	$\widehat{OHFC1}$ 13.50° $\widehat{OHFC2}$ 45.04°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 1234-TeFB- β con valor de -704.15 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable 1234-TeFB- γ_1 con valor de -704.10 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativas expresadas en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1}=0.011\text{kJ/mol}$) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D ($1\text{D}=3.3356\text{E-}30\text{ Cm}$).

Aducto 1235-Tetrafluorobenceno- H_2O

El complejo 1235-Tetrafluorobenceno...agua (1235-TeFB...agua) da lugar a 2 conformeros diferentes etiquetados como 1235-TeFB- β y 1235-TeFB- γ (ver tabla 6).

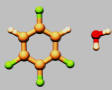

En el conformero 1235-TeFB- β , la molécula de agua se sitúa en el plano del 1235-TeFB cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H...O-H y O-H...F-C. En este complejo el esqueleto es plano y solamente el átomo de hidrógeno no enlazado está fuera del plano. Las distancias de enlace $r(\text{C-H}\cdots\text{O-H}) = 2.31\text{\AA}$ y $r(\text{O-H}\cdots\text{F-C}) = 2.40\text{\AA}$ revelan, por comparación con las distancias de enlace estándar (ver tabla 2), que ambos enlaces son enlaces de hidrógeno débiles.

Por otra parte el conformero 1235-TeFB- γ , sitúa a la molécula de agua como en casos anteriores, perpendicularmente entre dos átomos de flúor del anillo aromático. El átomo de oxígeno de la molécula de agua parece establecer una interacción H-O... π . La distancia de enlace relativa es $r_\gamma(\text{H-O}\cdots\text{C}) = 2.90\text{\AA}$ semejante a lo calculado para complejos semejantes (ver arriba).

De los conformeros obtenidos el conformero más estable resulta ser el conformero β , pero el conformero que cabría esperar como el más poblado en una hipotética situación de equilibrio entre ellos sería el γ , dado que su energía de Gibbs es más baja.

Tabla 6. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 2, 3, 5-Tetrafluorobenceno...agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	1235-TeFB- β	1235-TeFB- γ
Energía relativa	0.00	241.50
E.Gibbs relativa	81.70	0.00
A	1258.58	1212.11
B	869.02	887.34
C	651.10	639.48
μ_A	-0.52	-0.75
μ_B	-0.56	-0.52
μ_C	1.78	0.94
μ_{Total}	1.93	1.31

	
d H...F 2.40 Å	d O...H-C 2.31 Å
\widehat{OHF} 121.84°	$\widehat{HOH'}$ 95.27°
\widehat{OHC} -4.17°	\widehat{HOHC} -165.31°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 1235-TeFB- β con valor de -704.16 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable 1235-TeFB- γ con valor de -704.11 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativa expresadas en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1}=0.011\text{kJ/mol}$) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D ($1\text{D}=3.3356\text{E-}30\text{ Cm}$).

Aducto 1245-Tetrafluorobenceno-H₂O

En el complejo 1245-tetrafluorobenceno...agua (1245-TeFB...agua), se obtienen dos conformeros diferentes, etiquetados como 1245-TeFB- β y 1245-TeFB- γ (ver tabla 7).



En el conformero 1245-TeFB- β , la molécula de agua se sitúa en el plano del 1245-TeFB cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H...O-H y O-H...F-C. Las distancias de enlace r (C-H...O-H) = 2.65 Å y r (O-H...F-C) = 2.39 Å revelan, por comparación con las distancias de enlace estándar (ver tabla 2), son enlaces de hidrógeno débiles.

Por otra parte el conformero 1245-TeFB- γ , sitúa a la molécula de agua perpendicularmente entre dos átomos de flúor del anillo aromático. El átomo de oxígeno de la molécula de agua realiza una interacción H-O... π con el anillo. La distancia de enlace relativa es $r(\text{H-O} \cdots \text{C}) = 2.97\text{Å}$.

Por otra parte el conformero que resulta más estable es el conformero β y el más poblado en una hipotética situación de equilibrio es el conformero γ , dado que su energía de Gibbs es más baja.

Tabla 7. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 2, 4, 5-Tetrafluorobenceno...agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	1245-TeFB- β	1245-TeFB- γ
Energía relativa	0.00	385.58
E.Gibbs relativa	134.10	0.00
A	1205.99	1557.45
B	804.95	723.12
C	482.94	616.35
μ_A	2.02	2.17
μ_B	0.65	0.00
μ_C	0.85	1.27
μ_{Total}	2.29	2.51

	
d H...F 2.39 Å	d O...H-C 2.65 Å
\widehat{OHF} 122.24°	\widehat{HOH} 99.17°
\widehat{OHC} 4.83°	\widehat{HOH} 8.29°
	d O...C 2.97 Å
	\widehat{OHC} 100.61°
	\widehat{HOC} -166.20°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 1245-TeFB- β con valor de -704.11 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable 1245-TeFB- γ con valor de -704.16 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativa expresadas en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1}=0.011\text{kJ/mol}$) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D ($1\text{D}=3.3356\text{E}-30\text{ Cm}$).

Aducto 123-Tetrafluorobenceno-H₂O

El complejo 123-Trifluorobenceno...agua (123-TFB...agua) al optimizarle da lugar a 4 conformeros diferentes, etiquetados como 123-TFB- β , 123-TFBz- δ , 123-TFB- β_1 y 123-TFBz- α (ver tablas 8 y 9).

En el conformero 123-TFBz- β , como en casos anteriores, la molécula de agua se sitúa en el plano del 123-TFB cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H...O-H y O-H...F-C. En este complejo el esqueleto es plano y solamente el átomo de hidrógeno no enlazado está fuera del plano. Las distancias de enlace $r(\text{C-H}\cdots\text{O-H}) = 2.38\text{Å}$ y $r(\text{O-H}\cdots\text{F-C}) = 2.12\text{Å}$ revelan, por comparación con las distancias de enlace estándar (ver tabla 2), que el enlace C-H...O-H es un enlace de hidrógeno débil y el enlace O-H...F-C es un enlace de hidrógeno moderado.

El conformero 123-TFB- δ , el plano de la molécula de agua se sitúa perpendicular al plano del anillo, pero no en el centro del mismo, sino entre dos de los átomos de flúor del anillo aromático. En éste caso los átomos de hidrógeno de la molécula de agua parecen estar implicado en una interacción de enlace de hidrógeno O-H...F-C. Las distancias de enlace de dichas interacciones son $r(\text{O-H}\cdots\text{F1-C}) = 2.43\text{Å}$ y $r(\text{O-H}\cdots\text{F2-}$



C)=2.93Å lo que indican al compararlo con los datos de referencia (ver tabla 2) que son enlaces de hidrógeno débiles.

En el conformero 123-TFB- β_1 , se establece un doble enlace de hidrógeno C-H \cdots O-H bifurcado. La molécula de agua se sitúa perpendicularmente al plano del 123-TFB de modo que el eje C₂ de la molécula de agua está contenido en plano del 123-TFB. Las distancias de enlace son r (H-O \cdots H4)= 2.52Å y r (H-O \cdots H4)=2.61Å, lo que indican que son enlaces de hidrógeno débiles.

Por último, en el conformero 123-TFB- α , la molécula de agua se sitúa en el centro del plano del anillo realizando una interacción O-H \cdots π con una distancia r (O-H \cdots C) = 2.65Å, lo cual resulta estar conforme con los datos tomados como referencia (Ver tabla 1). En este caso es un hidrógeno de la molécula de agua el que se encuentra apuntando hacia el plano del 123-TFB.

Por otra parte el conformero que resulta más estable es el conformero β y el más poblado en una hipotética situación de equilibrio es el conformero β_1 , dado que su energía de Gibbs es más baja.



Tabla 8. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 2, 3-Trifluorobenceno \cdots agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	123-TFB- β	123-TFB- δ
Energía Relativa	0.00	214.53
E.Gibbs relativa	598.07	467.26
A	2238.14	1525.17
B	788.87	1131.46
C	583.66	819.45
μ_A	2.05	-1.47
μ_B	2.04	1.64
μ_C	0.84	-0.18
μ_{Total}	3.01	2.21
	 d H \cdots F 2.12 Å d O \cdots H-C 2.38Å \widehat{OHF} 149.23° $\widehat{HOH'}$ 76.72° \widehat{OHFC} 20.78° $\widehat{HOH'C}$ 9.84°	 d H \cdots F1 2.43 Å d H \cdots F2 2.93Å \widehat{OHF} 120.10° \widehat{HOF} 76.72° \widehat{OHFC} - 18.98° $\widehat{HOF'C}$ -39.47°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 123-TFB- β con valor de -605.09 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable 123-TFB- β_1 con valor de -605.02 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativa expresadas en cm⁻¹ (1cm⁻¹=0.011kJ/mol) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D (1D=3.3356E-30 Cm).

Tabla 9. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 2, 3-Trifluorobenceno...agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	123-TFB- β_1	123-TFB- α
Energía Relativa	139.54	391.66
E. Gibbs relativa	0.00	217.45
A	1846.01	1273.83
B	772.34	1147.71
C	545.87	943.14
μ_A	6.15	1.51
μ_B	-1.78	-2.15
μ_C	0.02	2.24
μ_{Total}	6.41	3.45

	
d O...H5 2.61 Å	d O...H4 2.52 Å
\overline{OHC} 120.47°	\overline{OHC} 122.48°
\widehat{HOHC} -109.74°	\widehat{HOHC} 113.00°
	d H...C5 2.65 Å
	\overline{OHC} 158.40°
	\widehat{HOHC} 149.51°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 123-TFB- β con valor de -605.09 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable 123-TFB- β_1 con valor de -605.02 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativa expresadas en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1}=0.011\text{kJ/mol}$) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D ($1\text{D}=3.3356\text{E-30 Cm}$).

Aducto 124-Tetrafluorobenceno- H_2O

El complejo 124-Trifluorobenceno...agua (124-TFB...agua) da lugar a 6 conformeros diferentes (ver tablas 10 y 11) etiquetados como 124-TFB- β , 124-TFB- β_1 , 124-TFB- β_2 , 124-TFB- β_3 , 124-TFB- α y 124-TFB- δ .

En los conformeros 124-TFB- β , 124-TFB- β_1 , 124-TFB- β_2 , 124-TFB- β_3 , la molécula de agua se sitúa en el plano del 124-TFB cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H...O-H y O-H...F-C. Las distancias de $r_{\beta}(\text{C-H}\cdots\text{O-H}) = 2.29\text{\AA}$ y $r_{\beta}(\text{O-H}\cdots\text{F-C}) = 2.30\text{\AA}$ $r_{\beta_1}(\text{C-H}\cdots\text{O-H}) = 2.33\text{\AA}$ y $r_{\beta_1}(\text{O-H}\cdots\text{F-C}) = 2.28\text{\AA}$ $r_{\beta_2}(\text{C-H}\cdots\text{O-H}) = 2.30\text{\AA}$ y $r_{\beta_2}(\text{O-H}\cdots\text{F-C}) = 2.28\text{\AA}$ $r_{\beta_3}(\text{C-H}\cdots\text{O-H}) = 2.34\text{\AA}$ y $r_{\beta_3}(\text{O-H}\cdots\text{F-C}) = 2.26\text{\AA}$ revelan, por comparación con las distancias de enlace estándar (ver tabla 2), que dichas moléculas parecen presentar enlaces de hidrógeno débiles.

En el conformero 124-TFB- δ , el plano de la molécula de agua se sitúa perpendicular al plano del anillo, pero no en el centro del mismo, sino entre dos de los átomos de flúor del anillo aromático. En éste caso los átomos de hidrógeno de la molécula de agua parecen estar implicado en una interacción de enlace de hidrógeno O-H...F-C. Las distancias de enlace de dichas interacciones son $r(\text{O-H}\cdots\text{F1-C}) = 2.33\text{\AA}$ y $r(\text{O-H}\cdots\text{F2-}$


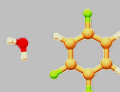
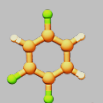
C)=2.83Å lo que indican al compararlo con los datos de referencia (ver tabla 2) que son enlaces de hidrógeno débiles.

En el conformero 124-TFB- α , la molécula de agua se sitúa en el centro del plano del anillo realizando una interacción O-H $\cdots\pi$ con una distancia r (O-H \cdots C) = 2.70Å. , lo cual resulta estar conforme con los datos tomados como referencia (ver tabla 1).En este caso es el hidrógeno de la molécula de agua el que se encuentra apuntando hacia el plano del 124-TFB.

De los conformeros obtenidos el conformero que resulta más estable es el conformero β y el más poblado en una hipotética situación de equilibrio es el conformero α , dado que su energía de Gibbs es más baja.

Tabla 10. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 2, 4-Trifluorobenceno \cdots agua (MP2/6-311++G (d,p)).




	124-TFBz- β	124-TFBz- β 1	124-TFBz- β 2
Energía	0.00	15.47	17.82
E. Gibbs	177.11	191.60	182.60
A	1987.59	1265.54	1756.58
B	804.00	1117.22	819.89
C	572.75	598.69	559.28
μ_A	-2.08	0.02	-1.49
μ_B	2.71	-0.23	-0.70
μ_C	0.90	0.88	0.84
μ_{Total}	3.54	0.91	1.85

		
d H \cdots F 2.30 Å d O \cdots H-C 2.29 Å	d H \cdots F 2.28 Å d O \cdots H-C 2.33 Å	d H \cdots F 2.28 Å d O \cdots H-C 2.30 Å
\overline{OHF} 128.97° $\overline{HOH'}$ 93.65°	\overline{OHF} 126.03° $\overline{HOH'}$ 91.97°	\overline{OHF} 130.71° $\overline{HOH'}$ 96.05°
\overline{OHC} -4.77° $\overline{HOH'C}$ -8.07°	\overline{OHC} -1.45° $\overline{HOH'C}$ -7.43°	\overline{OHC} 4.21° $\overline{HOH'C}$ 8.03°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 124-TFB- β con valor de -605.09 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable 124-TFB- α con valor de -605.03 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativa expresadas en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1}=0.011\text{kJ/mol}$) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D ($1\text{D}=3.3356\text{E-30 Cm}$).

Tabla 11. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 2, 4-Trifluorobenceno...agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	124-TFBz- β 3	124-TFBz- δ	124-TFB- α
Energía Relativa	55.20	322.80	535.41
E. Gibbs relativa	204.11	375.30	0.00
A	2536.33	1983.23	1475.59
B	675.45	822.58	917.56
C	533.70	720.21	857.18
μ_A	2.99	-0.73	-0.15
μ_B	-0.42	0.53	-0.46
μ_C	0.87	-1.17	2.22
μ_{Total}	3.14	1.47	2.28

		
d H...F 2.26Å d O...H-C 2.34 Å	d H...F12.33Å d H...F2 2.83Å	d H...C6 2.70 Å
\widehat{OHF} 133.15° \widehat{HOH}' 89.94°	\widehat{OHF} 130.35° \widehat{OHF} 99.13°	$\widehat{OHC6}$ 158.10°
\widehat{OHFC} 1.21° $\widehat{HOH}'C$ 7.77°	\widehat{OHFC} 12.54° \widehat{OHFC} 33.84°	$\widehat{HOC6}$ 146.39°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 124-TFB- β con valor de -605.09 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable 124-TFB- α con valor de -605.03 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativa expresadas en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1}=0.011\text{kJ/mol}$) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D ($1\text{D}=3.3356\text{E}-30\text{ Cm}$).

Aducto 135-Trifluorobenceno-H₂O

El complejo 135-Trifluorobenceno...agua (135-TFB...agua) al optimizarle da lugar a 2 conformeros diferentes etiquetados 135-TFB- β y 135-TFB- α (ver tabla 12).



En el conformero 135-TFB- β , la molécula de agua se sitúa en el plano del 135-TFB cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H...O-H y O-H...F-C. En este complejo el esqueleto es plano y solamente el átomo de hidrógeno no enlazado está fuera del plano. Las distancias de enlace $r(\text{C-H}\cdots\text{O-H}) = 2.30$ y $r(\text{O-H}\cdots\text{F-C}) = 2.31\text{Å}$ revelan, por comparación con las distancias de enlace estándar (ver tabla 2), que se tratan de enlaces de hidrógeno débiles.

En el conformero 135-TFB- α , la molécula de agua se sitúa en el centro del plano del anillo realizando una interacción O-H... π con una distancia $r(\text{O-H}\cdots\text{C}) = 2.68\text{Å}$, lo cual resulta estar conforme con los datos tomados como referencia (ver tabla 1). En este caso son los hidrógenos de la molécula de agua los que se encuentran apuntando hacia el plano del 135-TFB.

Por otra parte el conformero que resulta más estable es el conformero β y el más poblado en una hipotética situación de equilibrio es el conformero α , dado que su energía de Gibbs es más baja.

Tabla 12. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 3, 5-Trifluorobenceno...agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	135-TFB- β	135-TFB- α
Energía relativa	0.00	586.22
E.Gibbs relativa	414.81	0.00
A	1740.81	1075.14
B	819.31	1.074.48
C	557.40	871.52
μ_A	-1.37	-0.54
μ_B	-1.41	0.03
μ_C	0.91	-2.28
μ_{Total}	2.16	2.35

	
d H...F 2.31 Å	d O...H-C 2.30 Å
\widehat{OHF} 128.37°	\widehat{HOH} 93.93°
\widehat{OHC} 4.78°	\widehat{HOHC} 4.75°
	d H...C2 2.68 Å
	$\widehat{OHC2}$ 157.81°
	$\widehat{HOHC2}$ -13.48°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 124-TFB- β con valor de -605.10 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable 124-TFB- α con valor de -605.04 Hartree. 2. Energía relativa y Energía relativa de Gibbs expresadas en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1}=0.011\text{kJ/mol}$) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D ($1\text{D}=3.3356\text{E}-30\text{ Cm}$).

Aducto 12-Difluorobenceno- H_2O

El complejo 12-Difluorobenceno...agua (12-DFB...agua) da lugar a 4 conformeros diferentes, etiquetados como 12-DFB- β , 12-DFB- α , 12-DFB- β_1 , y 12-DFB- γ (ver tabla 13 y 14).

En el conformero 12-DFB- β , la molécula de agua se sitúa en el plano del 12-DFB cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H...O-H y O-H...F-C. Las distancias de enlace r (C-H...O-H) = 2.24Å y r (O-H...F-C)= 2.37Å revelan, por comparación con las distancias de enlace estándar (ver tabla 2), se consideran enlaces de hidrógeno débiles.

En el conformero 12-DFB- α , la molécula de agua se sitúa en el centro del plano del anillo realizando una interacción O-H... π con una distancia r (O-H...C) = 2.70Å, lo que está de acuerdo con los datos tomados como referencia (ver tabla 1).

En el conformero 12-DFB- β_1 , se establece un doble enlace de hidrógeno C-H \cdots O-H bifurcado. Con una estructura semejante a la observada en el complejo 123-TFB- β_1 de modo que el eje C₂ de la molécula de agua está contenido en plano del 12-DFB y coincide con el eje C₂ de esta subunidad. Las distancias de enlace r (H-O \cdots H-C)=2.60Å lo que indica en comparación con los datos de referencia (ver tabla 2) que son enlaces de hidrógeno débiles.

El conformero 12-DFB- γ , sitúa a la molécula de agua entre los dos átomos de flúor del anillo aromático. El átomo de oxígeno de la molécula de agua realiza una interacción H-O \cdots π con el anillo. La distancia de enlace relativa es r(H-O \cdots C) = 3.05Å, lo que resulta estar conforme con los datos tomados como referencia (ver tabla 1).

De los conformeros obtenidos el conformero más estable resulta ser el conformero β , pero el conformero que cabría esperar como el más poblado en una hipotética situación de equilibrio entre ellos sería el α , dado que su energía de Gibbs es más baja.

Tabla 13. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 2-Difluorobenceno \cdots agua (MP2/6-311++G (d,p)).

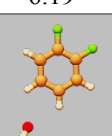
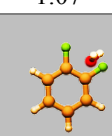
	12-DFB- β	12-DFB- α
Energía Relativa	0.00	212.10
E.Gibbs relativa	533.42	0.00
A	2245.06	1631.60
B	1107.23	1227.84
C	742.12	1222.43
μ_A	0.07	-0.58
μ_B	1.53	0.00
μ_C	0.85	2.61
μ_{Total}	1.75	2.68

d H \cdots F 2.24 Å	d O \cdots H-C 2.37 Å
\widehat{OHF} 135.20°	\widehat{HOH} 88.24°
\widehat{OHC} 0.41°	\widehat{HOC} 7.45°
	d H \cdots C4 2.70 Å
	$\widehat{HC4}$ 164.97°
	$\widehat{HC4}$ 89.41°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 12-DFB- β con valor de -506.02 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable 12-DFB- α con valor -505.95 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativa expresadas en cm⁻¹ (1cm⁻¹=0.011kJ/mol) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D (1D=3.3356E-30 Cm).

Tabla 14. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 2-Difluorobenceno···agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	12-DFB- β_1	12-DFB- γ
Energía Relativa	332.33	337.30
E. Gibbs relativa	282.30	390.30
A	3221.35	2063.34
B	764.84	1274.12
C	619.83	1083.61
μ_A	6.19	-0.45
μ_B	0.00	-0.51
μ_C	0.00	0.82
μ_{Total}	6.19	1.07

	
$d\text{O}\cdots\text{H4} \text{ 2.60 \AA}$ $\widehat{OHC} \text{ 122.41}$ $\widehat{OHC} \text{ -110.21}^\circ$	$d\text{O}\cdots\text{C2} \text{ 3.05 \AA}$ $\widehat{OHC2} \text{ 90.07}^\circ$ $\widehat{HOC2} \text{ 178.57}^\circ$

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 12-DFB- β con valor de -506.02 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable 12-DFB- α con valor -505.95 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativa expresadas en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1}=0.011\text{kJ/mol}$) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D ($1\text{D}=3.3356\text{E-30 Cm}$).

Aducto 13-Difluorobenceno- H_2O

El complejo 13-Difluorobenceno···agua (13-DFB···agua) da lugar a 4 conformeros diferentes: 13-DFB- β , 13-DFB- β_1 , 13-DFB- β_2 y 13-DFB- α (ver tabla 15 y 16).

En los conformeros 13-DFB- β y 13-DFB- β_1 , la molécula de agua se sitúa en el plano del 13-DFB cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H···O-H y O-H···F-C. En estos complejos el esqueleto es plano y solamente el átomo de hidrógeno no enlazado está fuera del plano. Las distancias de enlace r_β (C-H···O-H) = 2.33Å y r_β (O-H···F-C) = 2.24Å y r_{β_1} (C-H···O-H) = 2.38Å y r_{β_1} (O-H···F-C) = 2.21Å revelan, por comparación con las distancias de enlace estándar (ver tabla 2), que son enlaces de hidrógeno débiles.

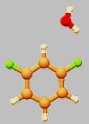
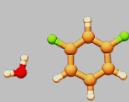
En el conformero 13-DFB- α , la molécula de agua se sitúa en el centro del plano del anillo realizando una interacción O-H··· π con una distancia r (O-H···C) = 2.98Å, lo cual resulta estar conforme con los datos tomados como referencia (ver tabla 1). En este caso es el hidrógeno de la molécula de agua el que se encuentra apuntando hacia el plano del 13-DFB.

Por último el conformero 13-DFB- β_2 es semejante a los conformeros 12-DFB- β_1 y 123-TFB- β_1 .

Por otra parte el conformero que resulta más estable es el conformero β y el más poblado en una hipotética situación de equilibrio es el conformero α , dado que su energía de Gibbs es más baja.

Tabla 15. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 3-Difluorobenceno...agua (MP2/6-311++G (d,p)).

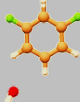

	13-DFBz- β	13-DFBz- β_1
Energía relativa	0.00	33.16
E.Gibbs relativa	271.75	276.80
A	2021.60	3536.54
B	1137.12	811.66
C	728.29	660.66
μ_A	0.13	1.23
μ_B	-2.29	0.35
μ_C	0.92	0.89
μ_{Total}	2.47	1.56

			
d H...F 2.24Å	d O...H-C 2.33Å	d H...F 2.21Å	d O...H-C 2.38Å
\widehat{OHF} 133.26°	$\widehat{HOH'}$ 90.17°	\widehat{OHF} 137.58°	$\widehat{HOH'}$ 86.28°
\widehat{OHFC} 4.13°	$\widehat{HOH'C}$ 7.63°	\widehat{OHFC} -0.45°	$\widehat{HOH'C}$ -7.04°

Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 13-DFB- β con valor de -506.02 Hartree y energía de Gibbs
 1. Energía relativa expresada también en función de la más estable 13-DFB- α con valor de -505.95 Hartree. 2. Energía relativa y
 Energía de Gibbs relativa expresadas en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1}=0.011\text{kJ/mol}$) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar
 μ esta expresado en D ($1\text{D}=3.3356\text{E-}30\text{ Cm}$).

Tabla 16. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 3-Difluorobenceno···agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	13-DFB- β_2	13-DFB- α
Energía relativa	249.87	295.79
E.Gibbs relativa	240.15	0.00
A	2089.84	1664.41
B	912.43	1199.94
C	636.97	1098.02
μ_A	-4.41	0.00
μ_B	-1.45	-0.72
μ_C	0.00	3.27
μ_{Total}	4.65	3.34

	
$d\ O\cdots H4\ 2.55\text{\AA}$	$d\ O\cdots H5\ 2.61\text{\AA}$
$\widehat{OHC}\ 122.18^\circ$	$\widehat{HOH'}\ 121.24^\circ$
$\widehat{HOHC}\ -112.72^\circ$	$\widehat{HOH'C}\ -108.44^\circ$
	$d\ H\cdots C\ 2.98\text{\AA}$
	$\widehat{OHC}\ 132.68^\circ$
	$\widehat{HOHC}\ 32.86^\circ$

Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 13-DFB- β con valor de -506.02 Hartree y energía de Gibbs 1. Energía relativa expresada también en función de la más estable 13-DFB- α con valor de -505.95 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativa expresadas en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1}=0.011\text{kJ/mol}$) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D ($1\text{D}=3.3356\text{E-30}\text{Cm}$).

Aducto 14-Difluorobenceno- H_2O

En el complejo 14-Difluorobenceno···agua (14-DFB···agua) se obtuvieron 2 conformeros diferentes etiquetados como 14-DFB- β y 14-DFB- α según el orden de energía (ver tabla 17).

En el conformero 14-DFB- β , la molécula de agua se sitúa en el plano del 14-DFB cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H···O-H y O-H···F-C. En este complejo el esqueleto es plano y solamente el átomo de hidrógeno no enlazado está fuera del plano. Las distancias de enlace r_β (C-H···O-H) = 2.37\AA y r_β (O-H···F-C) = 2.21\AA revelan, por comparación con las distancias de enlace estándar (ver tabla 2), que se tratan de enlaces de hidrógeno débiles. La distancia de referencia O-H···F-C encontrada para dicho caso es de 2.15\AA ,¹⁸ por lo que es del orden de nuestro resultado.

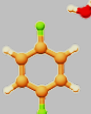
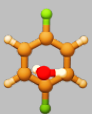
En el confórmero 14-DFB- α , la molécula de agua se sitúa en el centro del plano del anillo realizando una interacción O-H $\cdots\pi$ con una distancia r (O-H \cdots C) = 2.66Å, lo cual resulta estar conforme con los datos tomados como referencia (ver tabla 1). En este caso es el hidrógeno de la molécula de agua el que se encuentra apuntando hacia el plano del 14-DFB. La distancia del átomo de hidrógeno al centro de masas de 14-DFBz es de 2.46 Å¹⁸.

Otros estudios anteriores demuestran que para la interacción 14-DFB \cdots agua sólo se obtienen dos confórmeros diferentes, en uno se predice una interacción de enlace de hidrógeno y en el otro una interacción O-H $\cdots\pi$ confirmando lo que hemos encontrado en este estudio.^{18,19}

Por otra parte el confórmero que resulta más estable es el confórmero β y el más poblado en una hipotética situación de equilibrio es el confórmero α , dado que su energía de Gibbs es más baja.

Tabla 17. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo 1, 4-Difluorobenceno \cdots agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	14-DFB- β	14-DFB- α
Energía relativa	0.00	395.23
E.Gibbs relativa	317.4	0.00
A	3259.10	1898.14
B	817.37	1131.33
C	653.94	948.78
μ_A	1.33	0.01
μ_B	1.28	-2.42
μ_C	0.87	-0.79
μ_{Total}	2.04	2.54

	
d H \cdots F 2.21 Å	d O \cdots H-C 2.37 Å
\widehat{OHF} 137.52°	$\widehat{HOH'}$ 86.38°
\widehat{OHFC} 1.12°	$\widehat{HOH'C}$ 6.97°
	d H \cdots C 2.66 Å
	\widehat{OHC} 164.65°
	\widehat{HOHC} -151.15°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable 14-DFB- β con valor de -506.02 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable 14-DFB- α con valor de -505.95 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativas expresadas en cm⁻¹ (1cm⁻¹=0.011kJ/mol). 3. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 4. Momento dipolar μ esta expresado en D (1D=3.3356E-30 Cm).

Aducto Fluorobenceno-H₂O

El complejo Fluorobenceno \cdots agua (FB \cdots agua) da lugar a 3 confórmeros diferentes etiquetados como FB- β , FB- α y FB- β_1 según el orden de energía (ver tabla 18).

En el conformero FB- β , la molécula de agua se sitúa en el plano del FB cerrando un ciclo con éste mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H \cdots O-H y O-H \cdots F-C. En este complejo el esqueleto es plano y solamente el átomo de hidrógeno no enlazado está fuera del plano. Las distancias de enlace $r_{\beta}(\text{C-H}\cdots\text{O-H}) = 2.41\text{\AA}$ y $r_{\beta}(\text{O-H}\cdots\text{F-C}) = 2.16\text{\AA}$ revelan, por comparación con las distancias de enlace estándar (ver tabla 2), que son enlaces de hidrógeno débiles además la distancia de referencia exacta encontrada para la interacción O-H \cdots F-C de 2.11\AA ¹⁸ por lo que es del orden de nuestro resultado.

En el conformero FB- α , la molécula de agua se sitúa en el centro del plano del anillo realizando una interacción O-H \cdots π con una distancia $r(\text{O-H}\cdots\text{C}) = 2.65\text{\AA}$, lo cual resulta estar conforme con los datos tomados como referencia (ver tabla 1). En este caso es el hidrógeno de la molécula de agua el que se encuentra apuntando hacia el plano del FB. La distancia encontrada para al centro de masas $r(\text{H}\cdots\phi_{\text{cm}}) = 2.61\text{\AA}$.¹⁸

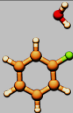

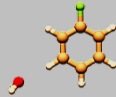
Por último, en el conformero FB- β_1 , se establece un enlace de hidrógeno C-H \cdots O-H bifurcado. La distancia de enlace $r(\text{H-O}\cdots\text{H-C}) = 2.34\text{\AA}$ lo que indica que es un enlace de hidrógeno débil (ver tabla 2)

Estudios acerca de la interacción fluorobenceno \cdots agua determinan dos posibles interacciones, que se asemejan a las encontradas para nuestro caso, a las que anteriormente hemos etiquetado como FB- α y FB- β . En nuestro caso hemos ampliado el estudio al encontrar un posible conformero a mayores, etiquetado como FB- β_1 . Dichos estudios también han determinado que hay un movimiento de rotación interna del agua alrededor de su eje C₂.^{18,19}

Por otra parte el conformero que resulta más estable es el conformero β y el más poblado en una hipotética situación de equilibrio es el conformero α , dado que su energía de Gibbs es más baja.

Tabla 18. Energía relativa y energía relativa de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo Fluorobenceno...agua (MP2/6-311++G (d,p)).

	FBz-β	FBz-α	FBz-β₁
Energía Relativa	0.00	50.41	480.43
E.Gibbs relativa	577.66	0.00	252.17
A	3896.83	2095.03	3169.25
B	1179.58	1635.47	946.80
C	906.54	1363.06	731.45
μ_A	-0.81	0.55	4.02
μ_B	-0.50	2.18	1.63
μ_C	0.87	0.00	0.01
μ_{Total}	1.29	2.25	4.34

			
d H...F 2.16 Å	d O...H-C 2.41 Å	d H...C4 2.65 Å	d O...H 2.34 Å
\widehat{OHF} 142.69°	\widehat{HOC} 127.7°	$\widehat{HC4}$ 151.33°	\widehat{OHC} 176.60°
\widehat{OHC} -2.38°	\widehat{HOH} -5.49°	$\widehat{HOC4}$ 66.68°	\widehat{HOC} -95.47°

1. Energía relativa expresada en función de la conformación más estable FB-β con valor de -406.94 Hartree y energía de Gibbs relativa expresada también en función de la más estable FB-α con valor -406.87 Hartree. 2. Energía relativa y Energía de Gibbs relativa expresadas en cm⁻¹ (1cm⁻¹=0.011kJ/mol) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz. 3. Momento dipolar μ esta expresado en D (1D=3.3356E-30 Cm).


Aducto Benceno-Agua

El complejo benceno...agua es otro sistema de referencia al igual que lo era el hexafluorobenceno...agua. Estudios acerca del complejo benceno...agua han concluido que la molécula de agua se sitúa de forma perpendicular al plano del benceno e interacciona mediante una interacción débil de tipo O-H...π. El espectro de rotación es consistente además con la rotación libre de la molécula de agua alrededor del eje C₆ de la molécula de agua²⁰⁻³⁴

Si bien este sistema está ampliamente estudiado, por coherencia, hemos repetido los cálculos a nivel MP2/6-311++G(d,p) que están de acuerdo con los estudios experimentales, ya que se ha obtenido un complejo en el cuál la molécula de agua se sitúa perpendicular al plano del anillo con uno de los hidrógenos de la molécula de agua interaccionando con el plano del anillo. La distancia O-H...π es de 2.60Å. La distancia del oxígeno al centro de masas del benceno determinada por espectroscopía de microondas es de 2.70 Å.²³

Tabla 19. Energía y energía de Gibbs, constantes de rotación y momento dipolar del complejo benceno...agua por el método MP2/6-311++G (d,p).

	Bz-α
Energía	-307.87
A	2818.69
B	2022.43
C	2018.77
μ_A	-2.23
μ_B	-1.04
μ_C	0.00
μ_{Total}	2.46




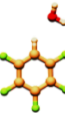
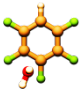

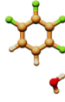










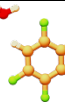
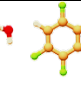



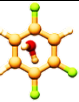






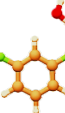

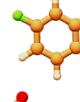
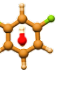


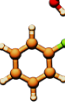



d H...C 2.60 Å
 \overline{OHC} 170.71°
 \overline{HOHC} -179.93°

1. Energía expresada en Hartree (1Hartree = 2625.5 kJ/mol) 2. Constantes de rotación A, B y C en MHz 3. Momento dipolar μ expresado en D (1D=3.3356E-30 Cm).

Discusión

En este trabajo, se llevaron a cabo cálculos a nivel MP2/6-311++G(d,p) para caracterizar la naturaleza de la unión de la molécula de agua con una serie de fluorobenzenos, $F_nC_6H_{6-n}$ (n=0, 1, 2...,6). Los conformeros obtenidos para los diferentes aductos ordenados por orden de energía se resumen en la siguiente Tabla 17.

Tabla 17. Conformeros encontrados para los diferentes $F_nC_6H_{6-n}$ ($n=0, 1, 2, \dots, 6$) con agua ordenados en filas por orden de energía.

C_6F_6									
C_6F_5H									
1234- TeFB									
1235- TeFB									
1245- TeFB									
123-TFB									
124-TFB									
135-TFB									
12-DFB									
13-DFB									
14-DFB									
FB									
C_6H_6									

Los complejos C_6H_6 y C_6F_6 con simetría D_{6h} sólo presentan una conformación estable con la molécula de agua, mientras que el número de complejos es mayor para fluorobencenos con menor simetría. Por ejemplo, el complejo 124-TFB presenta 6 conformeros debido a que éste sólo tiene simetría C_s .

Se han encontrado diferentes interacciones de la molécula de agua con los derivados fluorados. Entre ellas tenemos interacciones de enlace de hidrógeno $O-H \cdots F-C$ y $H-O \cdots H-C$. En todos los casos encontrados donde intervienen este tipo de interacciones se trata de enlaces de hidrógeno débiles. También podemos encontrar interacciones de tipo $H-O \cdots \pi$ y $O-H \cdots \pi$ donde el hidrógeno o el oxígeno presentan una interacción perpendicular con el centro del anillo o con los átomos de flúor del anillo.

Estos conformeros se pueden clasificar teniendo en cuenta la posición de la molécula de agua con respecto al n-fluorobenceno. Así existen dos posibilidades, que el agua se sitúe lateralmente, en el plano del anillo o que se sitúe perpendicularmente al anillo. En el primer caso, tenemos interacciones de enlace de hidrógeno $C-H \cdots O-H$ y $O-H \cdots F-C$. En todos los casos, el conformero de energía más bajo, resulta ser aquel, en el que la molécula de agua se sitúa en el plano de los diferentes fluorobencenos cerrando un ciclo con éstos mediante la formación de enlaces de hidrógeno $C-F \cdots H-O$ y $C-H \cdots O-H$ (ver Figura 1.a). También hay interacciones de enlace de hidrógeno $C-H \cdots O-H$ bifurcado (ver Figura 1.b).

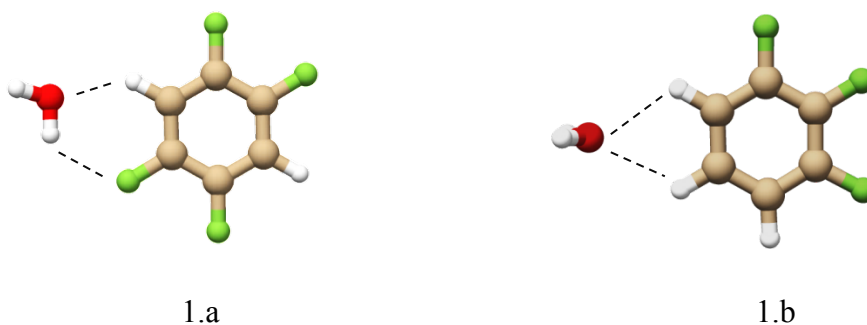






















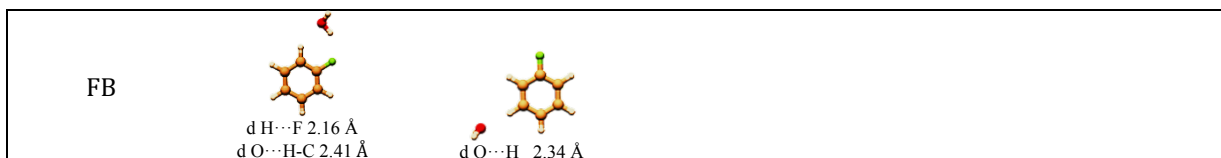
Figura 1. (a) Interacción en el plano de enlace de hidrógeno $C-F \cdots H-O$ y $C-H \cdots O-H$ para el aducto 1245-TeFB \cdots agua. (b) Interacción en el plano de enlace de hidrógeno $C-H \cdots O-H$ bifurcado para el Aducto 123-TFB \cdots agua.

Las distancias de enlace de hidrógeno para este tipo de interacciones varían en función de la disposición de los átomos de flúor, como se puede observar en la Tabla 18, las distancias de enlace de hidrógeno $H-O \cdots H-C$, en la mayoría de los casos se mantienen

a medida que vamos añadiendo átomos de flúor mientras que las distancias de enlace de hidrógeno O-H...F-C presentan valores que cubren un intervalo más amplio.

Tabla 18. Interacciones de enlace de hidrógeno para los diferentes $F_nC_6H_{6-n}$ ($n=0, 1, 2, \dots, 6$) con agua.

C_6F_5H	 d H...F 2.50 Å d O...H-C 2.20 Å				
1234-TeFB	 d H...F 2.34 Å d O...H-C 2.31 Å	 d H...F1 2.64 Å d H...F1 3.21 Å			
1235-TeFB	 d H...F 2.40 Å d O...H-C 2.31 Å				
1245-TeFB	 d H...F 2.39 Å d O...H-C 2.65 Å				
123-TFB	 d H...F 2.12 Å d O...H-C 2.38 Å	 d H...F1 2.43 Å d H...F2 2.93 Å	 d O...H5 2.61 Å d O...H4 2.52 Å		
124-TFB	 d H...F 2.30 Å d O...H-C 2.29 Å	 d H...F 2.28 Å d O...H-C 2.33 Å	 d H...F 2.28 Å d O...H-C 2.30 Å	 d H...F 2.26 Å d O...H-C 2.34	 d H...F1 2.33 Å d H...F2 2.83 Å
135-TFB	 d H...F 2.31 Å d O...H-C 2.30 Å				
12-DFB	 d H...F 2.24 Å d O...H-C 2.37 Å	 d O...H4 2.60 Å			
13-DFB	 d H...F 2.24 Å d O...H-C 2.33 Å	 d H...F 2.21 Å d O...H-C 2.38 Å	 d O...H4 2.55 Å d O...H5 2.61 Å		
14-DFB	 d H...F 2.21 Å d O...H-C 2.37 Å				



En el segundo caso, la interacción $\text{O-H}\cdots\pi$ se produce tanto en el $\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{H}_2\text{O}$ como en todos los aductos con 1, 2 o 3 átomos de flúor (ver Figura 2.a). En estos casos la molécula de agua se sitúa perpendicular al centro del anillo con 1 o 2 átomos de hidrógeno apuntando al centro del anillo.

La interacción $\text{H-O}\cdots\pi$ con el oxígeno de la molécula de agua apuntando perpendicularmente al centro del anillo, se produce únicamente en el caso del C_6F_6 y es debido a la deficiencia electrónica en el sistema π debido a los 6 átomos electronegativos de flúor (ver Figura 2.b). En el resto de los casos, la molécula de agua se sitúa perpendicularmente al n-fluorobenceno justo entre dos átomos de flúor con el oxígeno del agua apuntando al enlace C-C y donde pueden existir interacciones de tipo $n-\pi^*$. Esta interacción se ha observado para moléculas como por ejemplo 12- DFB y complejos con 4 y 5 átomos de flúor (ver Figura 2.c).

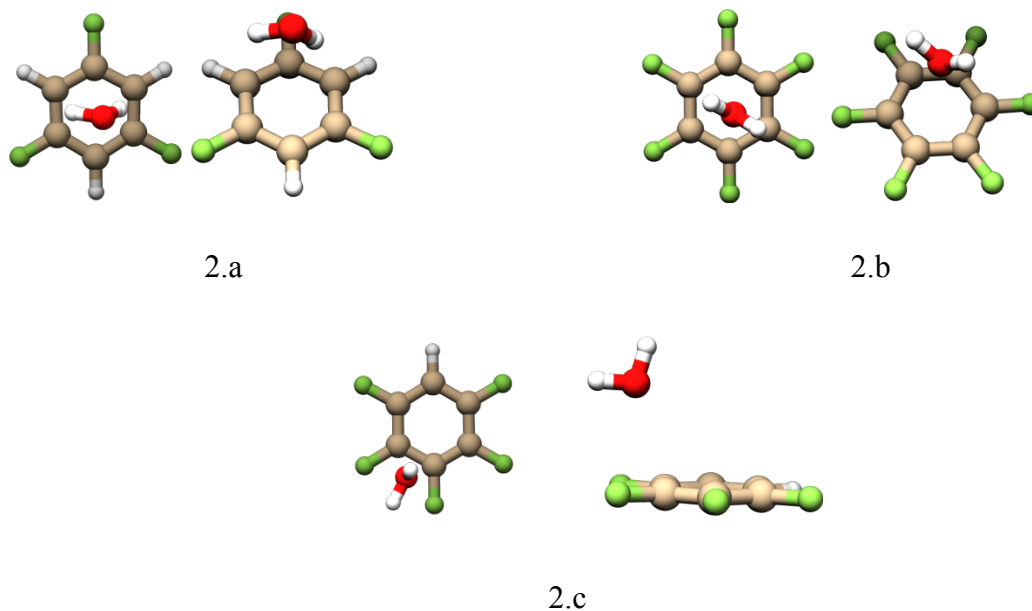


Figura 2. (a) Interacción en perpendicular $\text{O-H}\cdots\pi$ para el aducto $135\text{-TFB}\cdots\text{agua}$. (b) Interacción en perpendicular $\text{H-O}\cdots\pi$ para el aducto $\text{C}_6\text{F}_6\cdots\text{agua}$. (c) Interacción en perpendicular $\text{H-O}\cdots\pi$ para el aducto $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}\cdots\text{agua}$.

Adicionalmente se han observado interacciones O-H...F-C con la molécula de agua fuera del plano para los complejos 123-TFB, 124-TFB, 1234-TeFB (ver Figura 3).

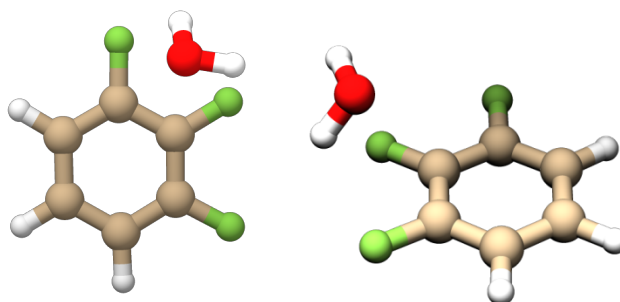


Figura 3. Interacción en perpendicular O-H...F-C para el aducto 123-TFB...agua.

Como puede observarse en la Tabla 17, donde los conformeros están ordenados en cada fila por orden de energía creciente, los conformeros menos estables son aquellos en los que la molécula de agua se sitúa perpendicularmente al plano del anillo.

Referencias

- [1] Auran Elagannan, Desijaru R. Gautam, Klein A. Roger, Sadlej Joanna, Scheiner Steve, Alkorta Ibon, Clary C. David, Crabtree H. Robert, Dannenberg J. Joseph, Hobza Pavel, Kjaergaard G. Henrik, Legon C. Anthony, Mennucci Benedetta and Nesbitt J. David; *Pure Appl. Chem.*, Vol. 83, No. 8, pp. 1637–1641, 2011.
- [2] Desijaru R. Gautam, Shing Ho P, Kloo Lars, Legon C. Anthony, Marquardt Roberto, Mentrangolo Pierangelo, Politzer Peter, Resnati Giuseppe and Rissanen Kari; *Pure Appl. Chem.*, Vol. 85, No. 8, pp. 1711–1713, 2013.
- [3] Steiner Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 48-76.
- [4] Becke A. D; *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648-52.
- [5] Frisch M. J, Pople J. A, and Binkley J. S; *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 3265-69.
- [6] [12] Møller C, Plesset M. S, *Phys. Rev.* 1934, **46**, 618.

- [7] Clark T, Chandrasekhar J, Spitznagel G.W and Schleyer P.V.R; *J.Comp.Chem.* 1983, **4**, 294-301.
- [8] Gaussian 03, Revision B.04, Frisch M. J, Trucks G. W, Schlegel H. B, Scuseria G. E, Robb M. A, Cheeseman J. R, Montgomery J. A, Vreven T, Kudin K. N, Burant J. C, Millam J. M, Iyengar S. S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G. A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J. E, Hratchian H. P, Cross J. B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann E, Yazyev O, Austin A. J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J. W, Ayala P. Y, Morokuma K, Voth G. A, Salvador P, Dannenberg J. J, Zakrzewski V. G, Dapprich S, Daniels A. D, Strain M. C, Farkas O, Malick D. K, Rabuck A. D, Raghavachari K, Foresman J. B, Ortiz J. V, Cui Q, Baboul A. G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B. B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R. L, Fox D. J, Keith T, Al-Laham M. A, Peng C. Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P. M. W, Johnson B, Chen W, Wong W, Gonzalez C, and Pople J. A, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [9] Amicangelo C. Jay, Irwin G. Daniel, Lee J. Cynthia, Romano C. Natalie and Saxton L. Nancy; *J. Phys. Chem. A* 2013, **117**, 1336–1350.
- [10] Allesch M, Schewegner E, Gam G; *Journal of physical Chemistry B*, October 24, 2006.
- [11] Raimondi Mario, Calderoni Gabriele, FAmulari Antonio, Raimondi Laura and Cozzi Franco; *J. Phys. Chem. A* 2003, **107**, 772-774.
- [12] a) Gallivan, J, Dougherty P, D. A. *Org. Lett.* 1999, **1**, 103. b) Danten, Y, Tassaing, T, Besnard M. J; *Phys. Chem. A* 1999, **103**, 3530.
- [13] Cheng B. M, Grover J. R and Walters E. A; *Chemical Physics Letters* 1995, 232, 364.
- [14] Feller D; *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 7558.
- [15] Augspurger J, Dykstra C.E and Zwier T.S; *J. Phys. Chem.* 2002, 96, 7252
- [16] a) Jain A, Ramanathan V, Sankararamakrishnan R; *Protein Sci.* 2009, **18**, 595–605; b) Mooibroek T. J and Gamez P, *CrystEngComm* 2012, **14**, 1027 –1030.
- [17] Schröder Bernd, Freire G. Mara, Varanda R. Fatima, Marrucho M. Isabel, Santos M.N.B.F Luis; *Chemosphere* 201, **184**, 415–422.

- [18] Tarakeswar P, Kim S. Kwang and Brutschy B; J. Chem. Phys. 2001,114, 1295.
- [19] Brendel Kai, Mäder Heinrich, Xu Yunjie and Jäger Wolfgang; Journal of Molecular Spectroscopy 2011, **268**, 47–52.
- [20] Zhao Yan, Tishchenko Oksana and Truhlar G. Donald; J. Chem. Phys. B. 2005, 19046-19051.
- [21]Gierszal P. Kamil, Davis G. Joel, Hands D. Michael, Wilcox S. David, Slipchenko V. Lyudmila and Ben-Amotz Dor; J. Phys. Chem. Lett. 2011, **2**, 2930–2933.
- [22] Prasad B. Ram, Mangala Sunder Krishnan and Arunan E; Journal of Molecular Spectroscopy 2005, **232**, 308–314.
- [23] Gutowsky H. S, Emilsson T and Auran E; J. Chem. Phys., Vol. 99, No. 7, 1 October 1993.
- [24] Emilsson T, Gutowsky H. S, de Oliveira G and Dystra C. E; The Journal of Chemical Physics 2000,**112**, 1287.
- [25] Graziano Giuseppe and Lee Byungkook; J. Phys. Chem. B 2001, **105**, 10367-10372.
- [26] Li Shen, Cooper R. Valentino, Thonhauser T, Puzder Aaron and Langreth C. David; J. Phys. Chem. A 2008, **112**, 9031–9036.
- [27] Sinnokrot Omar Mutasem, Valeev F, Edward and Sherrill C. David; J. AM. CHEM. SOC. 9 VOL. 124, NO. 36, 2002 10893.
- [28] Sorenson J. M, Gregory J.M and Clary D. C; J. Chem. Phys. 1997,106, 849
- [29] Fredericks S.Y, Jordan K. D and Zwier T. S; J. Phys. Chem. 1996, 100, 7810.
- [30] Upadhyay D. M and Mishra P. C; J. Mol. Structure (Theochem) 2002, 584, 113.
- [31] Suzuki, S.; Green, P. G.; Bumgarner, R. E.; Dasgupta, S.; Goddard, W. A., III; Blake, G. A. Science 1992, **257**, 942.
- [32] Suzuki, S, Green P. G, Bumgarner, R. E, Dasgupta S, Goddard W. A; Blake, G. A. Science 1992, **257**, 942.
- [33] Bródas J. L, Street G. B; J.Chem.Phys. 1989, 90, 7291.
- [34] Zhao Y.; Tishchenko O, Truhlar D. G; J. Phys. Chem. B 2005, 109, 19046.

Conclusiones

Conclusiones

En el trabajo se ha estudiado teóricamente la interacción de las moléculas de agua con diferentes derivados fluorados $F_nC_6H_{6-n}$ ($n=0, 1, 2, \dots, 6$) del benceno. Se ha empleado el nivel de cálculo MP2/6-311++G(dp).

Se ha corroborado que, los complejos $C_6H_6 \cdots \text{agua}$ y $C_6F_6 \cdots \text{agua}$ presentan una única conformación estable, donde la molécula de agua se sitúa perpendicularmente al plano del anillo. Para el primer caso, se trata de una interacción de tipo $O-H \cdots \pi$ y para el segundo caso de tipo $H-O \cdots \pi$.

Para el resto de los derivados fluorados, se han encontrado dos tipos de conformeros: en uno de ellos. El agua está situada en el plano del anillo y presenta interacciones de enlace de hidrógeno $C-F \cdots H-O$ y $H-O \cdots H-C$. En el otro tipo, se sitúa perpendicularmente al anillo presentando enlaces $O-H \cdots \pi$ y $H-O \cdots \pi$ con el centro del anillo, enlaces $H-O \cdots \pi$, localizados en enlaces $FC-CF$, o interacciones $O-H \cdots F-C$ con los átomos de flúor del anillo.

En todos los casos, el conformero de energía más estable, resulta ser aquel, en el que la molécula de agua se sitúa en el plano de los diferentes fluorobencenos cerrando un ciclo con éstos mediante la formación de enlaces de hidrógeno $C-F \cdots H$ y $C-H \cdots O$.

Los conformeros menos estables son, por el contrario, aquellos en los que la molécula de agua se sitúa de forma perpendicular al anillo y en el centro, presentando enlaces $O-H \cdots \pi$.