



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Estudio teórico de la adición electrofílica de halogenuros de  
hidrógeno a propeno: regla de Markownikoff**

*Autor: Paloma Rey Lara*

*Tutor/es: Víctor M. Rayón Rico*



# ÍNDICE

1.	RESUMEN-ABSTRACT .....	5
2.	INTRODUCCIÓN .....	7
3.	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO .....	12
3.1	Objetivos .....	12
3.2	Plan de trabajo .....	12
4.	METODOLOGÍA.....	13
4.1	Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo .....	13
4.2	Aproximación de Born-Oppenheimer .....	14
4.3	Superficie de energía potencial.....	14
4.4	Métodos para la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica .....	17
4.4.1	Mecánica molecular: .....	18
4.4.2	Mecánica cuántica:.....	18
4.5	Teoría del funcional de la densidad (DFT).....	19
4.6	Funciones base .....	21
4.7	Tratamiento teórico del disolvente.....	23
5.	RESULTADOS.....	25
5.1	Geometría.....	25
5.2	Perfil de Reacción en fase gas .....	27
5.3	Perfil de reacción en fase condensada.....	36
5.4	Reacción en ácido acético .....	40
5.5	Comparación de los tres tipos de reacciones.....	42
6.	CONCLUSIONES .....	43
7.	BIBLIOGRAFÍA .....	45
8.	LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS.....	46
8.1	Tablas.....	46
8.2	Figuras .....	47



## 1. RESUMEN-ABSTRACT

La adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos no simétricos se rige por la regla de Markownikoff. Esta regla establece que el producto mayoritario de la adición al doble enlace es aquel en el que el átomo de hidrógeno se une al carbono con más hidrógenos y el halógeno al carbono que menos hidrógenos tiene. La regla de Markownikoff se justifica habitualmente por la mayor estabilidad de los carbocationes secundarios frente a los primarios. En este Trabajo de Fin de Grado se va a realizar un estudio computacional de las reacciones de adición de HX (X=F, Cl, Br, I) a propeno. Los cálculos teóricos se han realizado aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) tanto en fase gas como en disolución. Proponemos un procedimiento que utiliza información experimental para corregir las energías relativas de los intermedios de reacción. Adicionalmente, nuestro estudio permite interpretar las tendencias observadas en la estabilidad de los productos de reacción en función del halógeno. Para todas las reacciones nuestro estudio teórico predice correctamente el producto mayoritario de acuerdo con la regla de Markownikoff.

The addition of hydrogen halides to non-symmetric alkenes is governed by the Markownikoff rule. This rule establishes that the addition to the double bond yields the product in which the hydrogen atom attaches to the carbon with more hydrogens whereas the halogen to the carbon that has less hydrogens. Markownikoff's rule is usually justified by the greater stability of secondary carbocations compared to primary ones. In this project, the addition reactions of HX (X = F, Cl, Br, I) to propene will be studied by means of computational models. Theoretical calculations have been carried out by applying the Density Functional Theory (DFT) both in the gas phase and in solution. We propose a procedure that uses experimental information to correct for the relative energies of the reaction intermediates. Additionally, our study allows to shed light on the trends observed in the stability of the reaction products. For all the studied reactions our theoretical work correctly predicts the main product according to Markownikoff's rule.



## 2. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de adición electrofílica representan una de las reacciones básicas en la Química Orgánica (McMurry, 2012), (Vollhardt, 2008), (Hart, 2007) y (Carey, 2014). Una reacción clásica es la adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos (hidrohalogenación). Cuando la adición se realiza a un alqueno no simétrico (los dos átomos de carbono del doble enlace tienen diferentes sustituyentes) entonces hay dos posibles productos en función de a qué carbono se adicione el halógeno. El producto mayoritario viene determinado por la conocida como Regla de Markownikoff, propuesta por Vladimir Vasílievich Markownikoff, químico ruso que fue profesor en la universidad de Kazán.



**Figura 1.** Vladímir Vasílievich Markownikoff (Autor: William A. Tilden; dominio público)

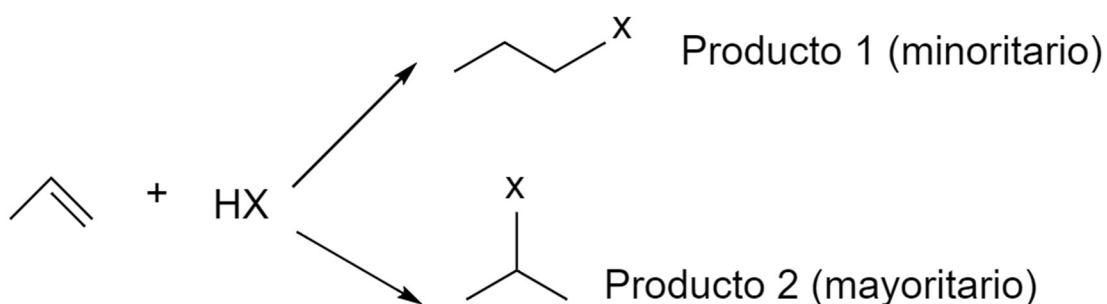
Markownikoff recibió en 1867 el grado de doctor en Química por su trabajo *“El efecto recíproco de los átomos en los compuestos químicos”*, donde se estudiaba el mecanismo de la sustitución del hidrógeno por bromo en los ácidos butírico e isobutírico. Poco después, en 1870, formuló la que posteriormente se conocería como la regla de Markownikoff de adiciones electrofílicas.

Sus estudios de la química orgánica no se quedaron en esa regla sino que años después demostró la existencia de anillos de carbono con un número de átomos diferente a seis; en 1879 descubrió un anillo de 4 átomos de carbono y en 1889 el de 7 átomos de carbono.

La regla de Markownikoff se estableció originalmente en los siguientes términos: “En la adición de haluros de hidrógeno a hidrocarburos insaturados asimétricos el átomo de halógeno se une al carbono que tiene un menor número de átomos de hidrógeno” (Tierney, 1988) y (IUPAC, 2019). Actualmente, la regla se ha extendido a otros tipos de reacciones de adición y suele expresarse del siguiente modo: “En las adiciones heterolíticas de una molécula polar a un alqueno o alquino el átomo (o parte) más electronegativa de la molécula polar (nucleófilo) se une al átomo de carbono que contiene el menor número de átomos de hidrógeno”.

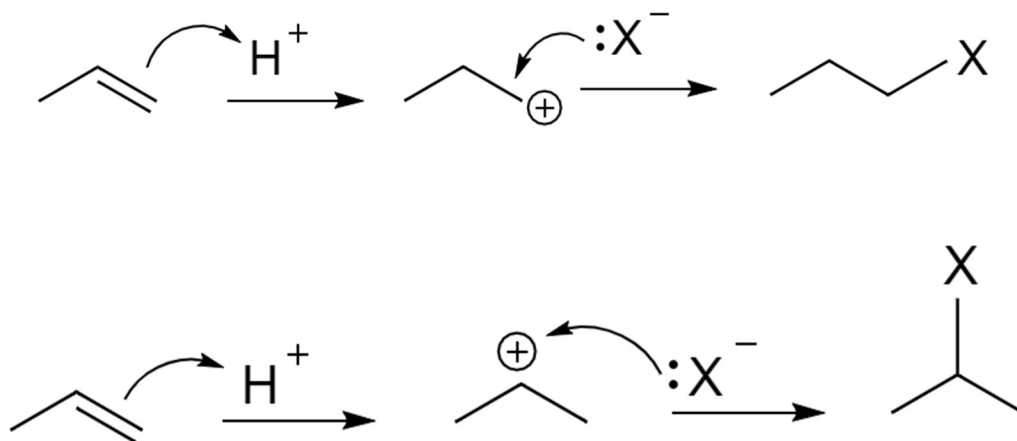
La regla de Markownikoff explica la formación del producto mayoritario en una adición electrofílica de un halogenuro de hidrógeno (HX) a un alqueno o alquino no simétrico. En este

tipo de reacciones se pueden formar dos productos, dependiendo de en qué carbono se introduzca el halógeno:



Cuando un alqueno no es simétrico no tiene los mismos sustituyentes en sus dos carbonos  $sp^2$ . La regla de Markownikoff establece en este caso que la adición del protón se produce en el carbono  $sp^2$  que más hidrógenos tiene como sustituyentes ya que se genera el carbocatión más estable, que será un carbocatión secundario o terciario en función del alqueno sobre el que se produzca.

El mecanismo de reacción es el siguiente: Los halogenuros de hidrógeno (HX) actúan como donadores de protones ( $H^+$ ), son electrófilos. La reacción se inicia cuando el hidrógeno del ácido es atacado por los electrones  $\pi$  del doble enlace formando así un nuevo enlace C-H y dejando una carga positiva sobre el otro átomo de carbono y un orbital vacío. En el caso concreto de los alquenos asimétricos se pueden generar dos carbocationes diferentes. El siguiente esquema muestra el mecanismo de reacción para la adición de un halogenuro de hidrógeno al propeno:



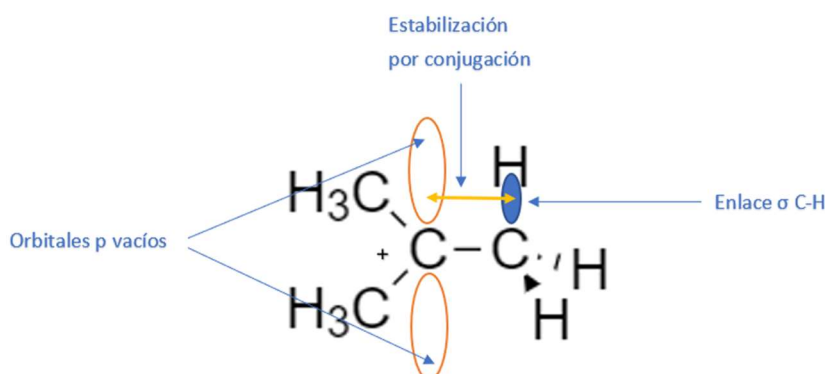


Como se puede observar, en el halogenuro de hidrógeno HX se produce una ruptura heterolítica, en la que uno de los dos átomos se queda con los dos electrones del enlace y se forman dos especies cargadas. Como la molécula de partida es neutra, se forman un anión (halogenuro) y un catión (protón).

El doble enlace cede un par de electrones al protón, formándose un carbocatión, mientras que el halogenuro se une al hidrocarburo por la zona que tiene carga positiva formándose así el producto final de la reacción. Dependiendo de donde esté la carga positiva del hidrocarburo, es decir, dependiendo de qué carbocatión se haya generado en el primer paso, se pueden formar dos productos diferentes.

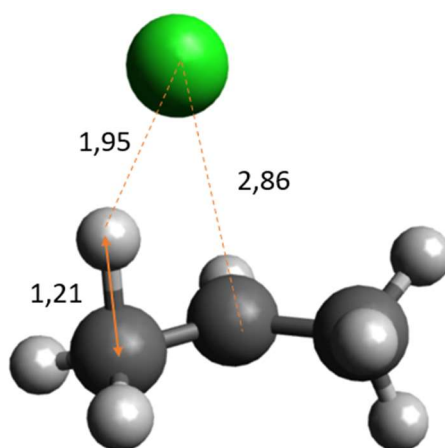
Los intermedios de la reacción son carbocationes, especies deficientes en electrones. La estabilidad de un carbocatión depende fundamentalmente de dos factores. Por un lado, depende de los efectos inductivos que pueda ejercer la presencia de un átomo o grupo de átomos enlazados al átomo de carbono que tiene la carga positiva. Si estos sustituyentes son atractores de electrones entonces su efecto es desestabilizar el carbocatión mientras que si los sustituyentes son donadores de electrones entonces confiere una mayor estabilidad al carbocatión.

El otro factor que estabiliza los intermedios es la hiperconjugación, es decir, la estabilización de orbital  $p$  vacío causada por la cesión de densidad electrónica por los enlaces  $\sigma$  C-H orientados en paralelo. Cuantos más grupos alquilo haya en el carbocatión, hay mayor posibilidad de hiperconjugación y es más estable el carbocatión, como se puede observar en el esquema siguiente:



El mecanismo de la reacción que se acaba de describir se basa en la formación de carbocationes como intermedios de reacción y es el que habitualmente se presenta en los libros de texto (McMurry, 2012), (Vollhardt, 2008), (Hart, 2007) y (Carey, 2014). Sin embargo, es evidente que con este mecanismo no se puede explicar todas las posibles adiciones de halogenuros de hidrógeno a alquenos. Los alquenos más ligeros son gases en condiciones estándar como también lo son los halogenuros de hidrógeno. En fase gas la separación de cargas, es decir, la ruptura heterolítica del halogenuro, tiene que estar muy desfavorecida energéticamente. En fase gas debe haber necesariamente un mecanismo alternativo al de la formación de carbocationes. En este nuevo mecanismo la reacción no ocurre en dos etapas ni se forma un carbocatión como intermedio (más el correspondiente halogenuro) sino que la reacción ocurre en una única etapa mediante la formación de un estado de transición.

Como ejemplo, la siguiente figura (**Figura 2**) muestra el estado de transición para la adición del cloruro de hidrógeno al propeno obtenido al nivel de teoría HF/6-31G\*:



**Figura 2.** Estado de transición para la adición de HCl a propeno (HF/6-31G\*)

Se puede comprobar que la adición se produce en un único paso: el hidrógeno se está adicionando al carbono con el mayor número de hidrógenos mientras que, al mismo tiempo, el cloro se enlaza al otro átomo de carbono.

Independientemente del mecanismo (tanto si transcurre a través de un carbocatión como si procede a través del estado de transición de adición concertada) el producto de reacción sigue estando determinado por la regla de Markownikoff.

Este tipo de reacciones ha sido muy estudiada y siempre se ha sabido que la adición de HCl y HI ha seguido esta regla, pero la adición de HBr no ha estado siempre clara. Algunos

investigadores concluían que el producto más favorecido estaba de acuerdo con la regla de Markownikoff, otros que era el producto contrario a la regla y otros que daban una mezcla de ambos. No fue hasta 1933 cuando M. S. Kharasch y F.R. Mayo (Universidad de Chicago), descubrieron que el hecho de que la adición de HBr siguiera la regla de Markownikoff o no, dependía de la presencia o ausencia de peróxidos como impurezas. En presencia del peróxido, la reacción sigue la regla anti-Markownikoff. En estos casos, el sustituyente se une al carbono menos sustituido, en lugar de al más sustituido, como se puede observar en el siguiente esquema:



Esto ocurre porque el mecanismo que sigue estas reacciones es radicalario. El peróxido tiende a formar el radical del bromo y este se adiciona al carbono más hidrogenado, ya que la estabilidad de los radicales intermedios es precisamente la contraria a la de los carbocationes.

Esta excepción de la regla solo ocurre con HBr. El HF tiene un enlace demasiado fuerte como para formar el radical flúor. Con el HCl el enlace también es muy fuerte y, aunque se puede romper, la reacción ocurre demasiado lenta. Con HI sucede lo contrario, el enlace es tan débil que no se genera suficiente calor como para hacer avanzar la reacción.

Finalmente, me gustaría indicar que los dos posibles productos que se obtienen en las reacciones de adición electrofílica a alquenos asimétricos son isómeros estructurales, es decir, regioisómeros. Cuando una reacción genera en mayor proporción un isómero estructural que el otro se dice entonces que es una reacción regioselectiva.

En este trabajo se va a realizar un estudio computacional de las reacciones de adición de HX (X=F, Cl, Br, I) a propeno. Vamos a considerar únicamente el mecanismo que transcurre a través de los carbocationes como intermedios de reacción puesto que es el mecanismo normalmente discutido en los libros de texto. Nuestro objetivo es comprobar cómo los procedimientos de la Química Teórica pueden proporcionar información útil para el estudio de este tipo de reacciones. Los objetivos concretos del trabajo se enumeran en el siguiente apartado.

## **3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**

### **3.1 Objetivos**

El objetivo principal y general del presente Trabajo de Fin de Grado será comprobar cómo los procedimientos y métodos de la Química Computacional pueden aplicarse al estudio de reacciones de adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos. En particular, nos hemos planteado los siguientes objetivos concretos:

1. Comprobar la validez de la metodología teórica elegida y proponer correcciones adecuadas en caso de que sea necesario.
2. Análisis de las estabildades relativas de los intermedios y los productos de reacción en fase gas.
3. Dilucidar el producto mayoritario de reacción en fase gas.
4. Estudio de las reacciones en fase condensada (agua y ácido acético).
5. Comparación de los resultados en fase gas con los resultados en disolución.

### **3.2 Plan de trabajo**

A continuación, van a exponerse los pasos realizados para la realización del presente Trabajo de Fin de Grado:

1. Búsqueda de antecedentes bibliográficos.
2. Elección de un nivel de cálculo adecuado (método y conjunto de base).
3. Estudio de las Superficies de Energía Potencial de las reacciones para localizar reactivos, productos e intermedios.
4. Análisis de las geometrías optimizadas y sus correspondientes frecuencias de vibración.
5. Análisis comparativo de las energías de intermedios y productos de reacción.
6. Comprobar la validez del nivel de cálculo elegido.
7. Estudio de las reacciones en disolución.
8. Análisis comparativo de la reactividad en fase gas y en fase condensada.
9. Elaboración de la presente memoria.

## 4. METODOLOGÍA

La Química Computacional es una rama de la Química que usa los ordenadores para estudiar problemas químicos aplicando diferentes modelos. Se basa en la Química Teórica, la Física Cuántica, la Física Clásica y la Mecánica Estadística. A partir de las simulaciones podemos estudiar cuantitativamente los sistemas químicos sin necesidad de la experimentación. Para ello se desarrollan diferentes modelos y teorías que intentan describir el comportamiento de los sistemas químicos.

Toda la información usada en este apartado ha sido obtenida de los siguientes libros: (Atkins P, 2008), (Cramer, 2004) y (Bertrán, 2000).

### 4.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

La resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo nos proporciona como resultado el valor propio del operador asociado, que en este caso el valor propio del hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) es la energía.

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

Este Hamiltoniano, le podemos separar en una parte electrónica y otra nuclear.

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_N \quad (2)$$

Cada parte tiene una expresión diferente.

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i \hat{\nabla}_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \hat{\nabla}_A^2 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \quad (4)$$

Por lo que juntando todas las expresiones, podemos expresar el hamiltoniano como:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{elec} + \hat{H}_N \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \hat{\nabla}_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \hat{\nabla}_A^2 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \end{aligned} \quad (5)$$

La ecuación de Schrödinger no tiene una solución exacta, ya que depende (en general) de las coordenadas atómicas y las nucleares de más de dos partículas, por lo que hay que recurrir a una serie de aproximaciones para su resolución.

## 4.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer asume que los núcleos ocupan posiciones fijas debido a la diferencia de masa entre el núcleo y los electrones y así se puede separar el término de la energía cinética de los núcleos. La repulsión nuclear se tiene como una constante, por lo que se puede trabajar y resolver la parte electrónica y luego sumarle  $V_{NN}$ . Se simplifica el hamiltoniano electrónico a la siguiente expresión:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \hat{\nabla}_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

Podemos escribir ahora la ecuación de Schrödinger como:

$$\hat{H}_e(r, R) \Psi_e(r, R) = E_e(R) \Psi_e(r, R) \quad (7)$$

Donde  $\hat{H}_e$  es el hamiltoniano electrónico,  $E_e$  es la energía electrónica y  $\Psi_e$  la función de onda electrónica y sus parámetros son las coordenadas de los núcleos.

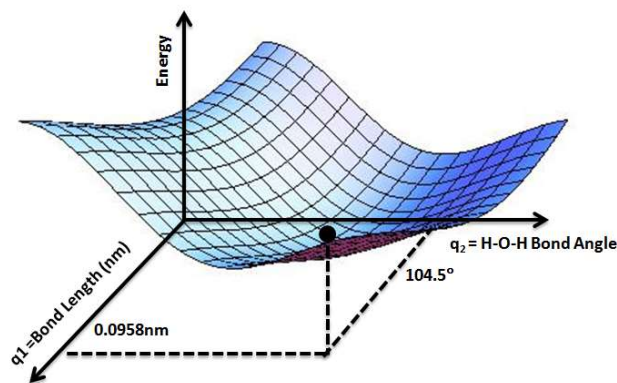
## 4.3 Superficie de energía potencial

El concepto de Superficie de Energía Potencial (SEP) se deduce de la aproximación de Born-Oppenheimer. Se define SEP como la suma de las energías electrónicas más el término de repulsión internuclear. Este concepto tiene su origen, como digo, de la aproximación de Born-Oppenheimer donde se separa el movimiento de electrones del de los núcleos debido a la diferencia de masa, lo que permite resolver la ecuación electrónica de Schrödinger para una configuración nuclear fija.

Una molécula de  $N$  átomos, tiene  $3N$  coordenadas nucleares, de las cuales 3 pertenecen a la traslación y 3 a la rotación (2 si es lineal). La energía de esta molécula va a ser función de  $3N-6$  variables ( $3N-5$  si es lineal), ya que la rotación y la traslación no afectan a la distancia internuclear.

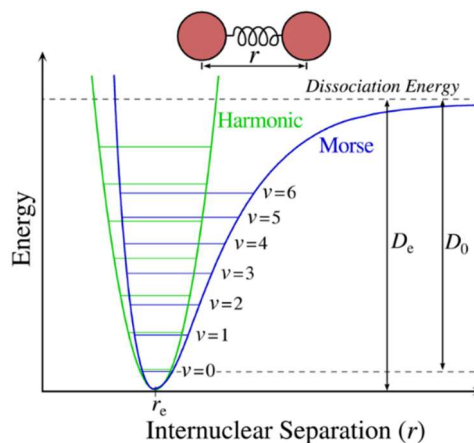
El concepto de superficie de energía potencial, en verdad, es una hipersuperficie, ya que para representar  $n$  variables se necesitan  $n+1$  dimensiones en el espacio (las  $n$  variables más la propia función que las relaciona).

Si la energía dependiera solo de dos variables ( $x, y$ ) se podría representar en una gráfica tridimensional, del que se obtendrían una superficie (**Figura 3**). Pero en la mayor parte de los casos, la energía depende de muchas más variables por lo que raramente se va a poder representar.



**Figura 3.** Ejemplo de una gráfica tridimensional de una superficie de energía potencial (Autor: AimNature; CC BY-SA 3.0)

La molécula más sencilla que se puede estudiar es la molécula diatómica compuesta por dos átomos unidos por un único enlace. Al ser un sistema lineal, de 2 átomos, solo tienen un grado de libertad, y su energía potencial se puede representar como una simple curva de potencial.



**Figura 4.** Curva de energía potencial para un sistema diatómico sencillo (Autor: Somoza; CC BY-SA 3.0)

La energía potencial se representa en función de la distancia internuclear, que es el único grado de libertad del sistema. Como se observa en la **Figura 4**, aparece un mínimo en la curva,

un mínimo de energía ( $r_e$ ), que corresponde a la situación de equilibrio mecánico. A medida que aumenta la distancia internuclear los átomos se van separando hasta que están totalmente disociados. La distancia entre el mínimo y los átomos disociados es lo que se llama energía de enlace o, más correctamente, energía de disociación ( $D_e$ ).

Podemos analizar también un sistema de 3 átomos no lineal, donde habrá 3 grados de libertad. Para poder hacer la representación de la superficie hay que fijar uno de los 3 grados de libertad para solo tener como variables dos coordenadas internas, que serán las distancias internucleares.

A medida que aumentamos el tamaño del sistema estos cálculos serán más difíciles porque cada vez tenemos mayor número de variables. Por consiguiente, para estudiar la SEP del sistema se suele emplear una aproximación que consiste en considerar todas las variables del sistema pero estudiando únicamente los puntos máximos y mínimos, llamados puntos críticos o estacionarios. La característica principal de estos puntos es que cumple la siguiente ecuación:

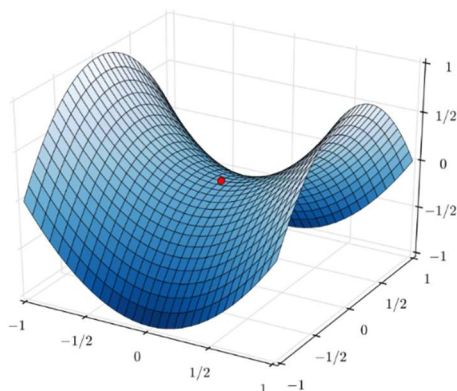
$$\frac{\partial E}{\partial q} = 0 \quad (8)$$

Podemos encontrar diferentes puntos estacionarios:

- Mínimos: puntos críticos de la SEP cuyas segundas derivadas siempre son positivas, se obtienen valores propios positivos. Se asocian a estructuras de equilibrio, como son los reactivos, productos e intermedios.
- Puntos de silla de primer orden: puntos análogos a los mínimos en los que todas sus segundas derivadas son positivas excepto una que es negativa, esta corresponderá al máximo. Se asocian a los estados de transición, que es la que corresponde al máximo a lo largo de la coordenada de reacción.

En la siguiente figura (**Figura 5**), se puede ver un ejemplo de la representación de una SEP, donde el punto rojo indica el punto silla.





**Figura 5.** Ejemplo de una gráfica de una superficie de energía potencial, donde el punto marcado en rojo señala un punto silla (Autor: Nicoguardo; CC BY 4.0)

El SEP tiene un gran interés químico, ya que a partir de él podemos estudiar diferentes aspectos de nuestro sistema como, por ejemplo:

- Estudio de conformeros: corresponden con los mínimos de la SEP. Basta con realizar una optimización de su geometría.
- Cálculo de frecuencias de vibración: se pueden calcular para los distintos mínimos. Primero hay que determinar dónde está el mínimo y después calcular las derivadas segundas de la energía con respecto a las coordenadas internas de la molécula, de lo cual se obtiene una matriz de constantes de fuerza. A partir de esto se puede calcular cada frecuencia de vibración asociadas a cada una de las coordenadas normales.
- Espectro de infrarrojo (IR): a partir de los cálculos de las frecuencias de vibración podemos realizar un espectro de infrarrojo.
- Cálculo de propiedades termodinámicas: a partir de las frecuencias armónicas de vibración y los valores de las constantes de rotación se pueden aplicar las ecuaciones de la termodinámica estadística para calcular propiedades del sistema como la energía libre de Gibbs, entalpía, etc.

#### **4.4 Métodos para la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica**

Para sistemas de más de dos partículas no es posible resolver la ecuación de Schrödinger de forma exacta por lo que hay que emplear métodos aproximados que pueden clasificarse de la siguiente manera:

#### 4.4.1 Mecánica molecular:

Métodos basados en campos de fuerza que no considera explícitamente los electrones. Aplica las leyes de la física clásica al movimiento molecular. Es la opción más sencilla para el cálculo de las superficies de energía potencial y su coste computacional es menor al de la mecánica cuántica. Es menos exacto y fiable que los cuánticos debido a las aproximaciones que hace.

#### 4.4.2 Mecánica cuántica:

Se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger, es decir, se trata de un tratamiento puramente cuántico. Existen tres tipos de métodos principalmente:

##### 4.4.2.1 Métodos ab initio:

No usan información experimental de ningún tipo salvo el valor de las constantes fundamentales (constante de Planck, de Boltzmann, velocidad de la luz, etc.). Existen diferentes metodologías basadas en diferentes modelos teóricos: teoría de perturbaciones, el principio variacional, el desarrollo *cluster*, etc. Habitualmente, para resolver la ecuación de Schrödinger se considera la función de onda como un producto de funciones monoeléctricas, donde cada una depende solo de las coordenadas de un electrón. Se plantea un hamiltoniano efectivo y las integrales se resuelven utilizando solo los valores de las constantes universales, sin usar la información experimental. Habitualmente, los métodos ab initio se clasifican en dos tipos: métodos que no incluyen correlación electrónica (Hartree-Fock) y métodos que sí consideran la correlación electrónica:

- Método Hartree-Fock (HF) o método del campo autoconsistente (SCF):

Este método permite la obtención de la energía mínima de un sistema descrito por una función de onda. Esta función de onda se construye a través de un determinante de Slater, con las funciones monoeléctricas de spin-orbital. No incluye la correlación electrónica así que sólo proporciona resultados cualitativos. Sin embargo, su mayor utilidad es servir como punto de partida para los métodos que sí incorporan los efectos de la correlación electrónica.

- Métodos Post-Hartree-Fock o métodos correlacionados:

El problema intrínseco al método Hartree-Fock proviene de no considerar la interacción interelectrónica instantánea, es decir, la correlación electrónica. Los métodos correlacionados intentan solventar este problema incorporando la

correlación electrónica explícitamente. Los métodos post-HF más usados son el método de perturbaciones de Møller–Plesset (MP), el método de interacción de configuraciones (CI), el método multiconfiguracional (MCSCF) y el método de Agregados Acoplados o Coupled Cluster (CC).

#### 4.4.2.2 Métodos semiempírico:

Parten de los métodos basados en la función de onda, pero simplificando el tratamiento matemático, como por ejemplo despreciando algunos términos del Hamiltoniano o simplificando algunas integrales, despreciándola u obteniendo los datos a partir de información experimental. La diferencia de este método con el *ab initio*, es que se basan en información experimental y/o datos obtenidos previamente usando el método *ab initio*.

Los resultados obtenidos para este método son menos exactos que los de *ab initio*.

Existen diferentes métodos, algunos de los más usados son AM1 y PM3 que se diferencian en las aproximaciones que se hacen a la hora de resolver la ecuación de Schrödinger.

#### 4.4.2.3 Métodos basados en la teoría del funcional de densidad (DFT)

Se basa en un principio totalmente diferente para resolver la ecuación de Schrödinger: en vez de usar como herramienta fundamental la función de onda (que aparece explícitamente en la ecuación de Schrödinger) los métodos DFT usan la densidad electrónica de carga. En este trabajo se han utilizado métodos basados en la teoría del funcional de la densidad, que describiré en el siguiente apartado.

## **4.5 Teoría del funcional de la densidad (DFT)**

La teoría del funcional de la densidad o DFT (sus siglas en inglés) es un proceso alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en el cual la energía electrónica se minimiza con respecto a la densidad electrónica. Es un método muy usado a la hora de hacer cálculos en la química cuántica.

El origen de esta teoría fue desarrollada a final de 1920 por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi, pero fue Walter Kohn en 1960, quien desarrolló el método que conocemos actualmente, por el cual recibió el Nobel de Química en 1998.

Esta teoría se basa en dos teoremas demostrados por Hohenberg y Kohn, que demuestran que:

- La densidad determina todas y cada una de las propiedades de un sistema de  $N$  electrones. Más técnicamente, las propiedades de un sistema son funcionales de la densidad (un funcional es una función de funciones, es decir, un mecanismo para asignar a cada función un número). En particular, la energía de un sistema de  $N$  electrones se puede calcular a través de este funcional de densidad.
- La densidad que proporciona la energía del estado fundamental es la densidad del estado fundamental. Cualquier otra densidad proporciona una energía más alta.

El desarrollo de esta teoría tuvo que esperar al desarrollo de funcionales suficientemente exactos en la década de los 90. Hoy en día, el verdadero funcional de densidad es aún desconocido.

Actualmente, existen numerosos funcionales (aproximaciones), basadas en el número y tipo de componente que tienen.

- Aproximación de la densidad local (LDA): se considera que en cada punto de una molécula el funcional solo depende de la densidad de ese punto en concreto.
- Aproximación de gradiente generalizado (GGA): se considera que en cada punto el funcional va a depender de la densidad electrónica y sus gradientes. La resolución por este método da valores más exactos que el LDA, cuando se calculan las energías fundamentales o las geometrías de una molécula.
- Funcionales híbridos: a parte de la información de la densidad y su gradiente se le añade la parte de la contribución de intercambio Hartree-Fock.
- Meta-GGA: en vez de incorporar el intercambio Hartree-Fock, añade información de la laplaciana de la densidad.
- Meta-GGA híbridos: este caso incorpora tanto parte del intercambio Hartree-fock como la laplaciana de la densidad.
- Existen desarrollos más recientes que incluyen otras contribuciones más complejas.

Para la realización de este estudio hemos escogido el funcional MN15L, un funcional de tipo GGA desarrollado recientemente (2016) (Yu,2016).

## 4.6 Funciones base

Los métodos descritos anteriormente permiten la resolución (de forma aproximada) de la ecuación de Schrödinger. Frecuentemente, estos métodos se combinan con una aproximación adicional consistente en desarrollar la función de onda del sistema como una combinación lineal de funciones de base conocidas centradas en los núcleos. Este conjunto de funciones se conoce como el *conjunto de base* (basis set).

Por ejemplo, el modelo de combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) tiene como funciones base los orbitales atómicos. Cuando se usan métodos que se basan en la densidad electrónica o en la función de onda, como los descritos anteriormente, las funciones base son funciones matemáticas que no tiene por qué estar relacionadas necesariamente con los orbitales atómicos.

La expresión que desarrolla los orbitales moleculares ( $\phi$ ) como combinación lineal de funciones de base se puede escribir:

$$\phi = \sum_i c_i \chi_i \quad (9)$$

donde  $C_i$  es el coeficiente de expansión orbital molecular y  $\chi_i$  la función de base que está centrada en los átomos.

Se puede definir los orbitales atómicos como:

$$\chi = N Y(\theta, \gamma) R(r) \quad (10)$$

Donde  $N$  es la constante de normalización,  $Y(\theta, \gamma)$  es la parte angular y  $R(r)$  la parte radial. Dependiendo como sea la parte radial, podemos encontrar dos tipos de funciones base:

- Funciones tipo STO (Slater): describen mejor el comportamiento atómico a largas y cortas distancias del núcleo. Su principal desventaja es que las integrales bielectrónicas son difíciles de calcular, por lo que su uso es limitado solo a pequeñas moléculas y métodos semiempíricos.

$$\phi_{nlm_l}^{STO} = N_\zeta r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^{m_l} \quad (11)$$

- Funciones GTO (gaussianas): el cálculo de las integrales es más sencillo porque puede hacerse de forma analítica. La descripción de un orbital con una sola gaussiana es muy pobre puesto que las funciones Gaussian no describen el comportamiento cerca del núcleo correctamente. Habitualmente, lo que se hace es usar una combinación lineal de varias funciones gaussianas (llamadas *primitivas*). Esta combinación lineal es lo que se conoce como una *contracción* de funciones primitivas.

En última instancia, los orbitales moleculares se representan como una combinación lineal de funciones gaussianas con distintos exponentes. Cuantas más funciones haya mejor será la descripción, pero también será mayor el coste computacional.

$$\phi_{nlm_l}^{GTO} = N_\alpha r^{n-1} e^{-ar^2} Y_l^{m_l} \quad (12)$$

La diferencia entre ambas funciones, de Slater y gaussianas, está solo en la parte exponencial, cuando el radio es pequeño, ambas funciones tienen valores diferentes, pero cuando el radio es lo suficientemente grande, ambas dan el mismo resultado.

Una vez se elige el tipo de función hay que seleccionar también el número de funciones que necesitamos para describir los orbitales, lo que nos da el tamaño de la base:

- Base mínima: se emplea una sola contracción.
- Base doble-zeta: se usan dos contracciones.
- Base triple-zeta y sucesivas: tres o más contracciones.

Por ejemplo, el conjunto de base que nosotros vamos a usar a lo largo de este estudio se denomina 6-31G\*. En este conjunto de base los orbitales internos se describen con una única contracción de seis funciones gaussianas (de ahí el "6") y cada orbital de valencia se describe con dos contracciones, la primera de tres funciones primitivas y la otra la formará una única gaussiana (de ahí el "31").

Aparte de indicar el tamaño de la base con el código "6-31G" (la "G" proviene de Gaussiana), podemos ver que el nombre de la base incluye también el símbolo "\*". Este símbolo indica la adición de una serie de funciones de *polarización* en átomos más pesados que el H. Para los átomos del segundo período estas funciones de polarización son orbitales *d*. Es evidente que no están ocupados para estos átomos pero ayudan a describir la deformación de la densidad

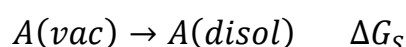
electrónica atómica (de ahí el nombre de “polarización”). Un segundo asterisco indicaría la presencia de funciones de polarización también en los átomos de hidrógeno.

Otro conjunto de funciones que también se pueden añadir al conjunto de base son las funciones difusas. En el conjunto de base 6-31G\* se indican con un “+”, es decir, 6-31+G\*. Son funciones con el mismo número cuántico angular que los orbitales de valencia pero con exponentes más pequeños. Esto consigue que los orbitales se extiendan a regiones espaciales que se encuentran más lejos. Esto puede ser importante si la molécula presenta una densidad electrónica de carga difusa, es el caso de los aniones, por ejemplo.

## 4.7 Tratamiento teórico del disolvente

Hasta el momento, hemos considerado los procesos en vacío, esto es, en ausencia de cualquier tipo de entorno. En fase condensada, sin embargo, los efectos que el disolvente pueda ejercer sobre las diferentes especies que intervienen en la reacción (reactivos, intermedios, estados de transición, productos) ha de tenerse en cuenta. La interacción soluto-disolvente puede modelizarse de diferentes maneras, en este estudio hemos optado por uno de los modelos más sencillos computacionalmente, el modelo de solvatación implícito (implicit solvation model o continuum solvation model): el modelo C-PCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) (Cossi, 2003).

El concepto clave que determina la interacción soluto-disolvente es la energía de solvatación ( $\Delta G_s^0$ ) definida como el cambio en la energía libre de Gibbs asociada al proceso en el que una molécula pasa de estar en vacío a la correspondiente fase condensada (IUPAC, 2019):



Es decir:

$$\Delta G_s(A) = G_{disol}(A) - G_{vac}(A) \quad (13)$$

Ahora, el cálculo de energías libres de Gibbs en disolución se lleva a cabo añadiendo las energías libres de solvatación que acabamos de describir a las energías libres de reacción calculadas en vacío:

$$\Delta G_{disol}(A) = \Delta G_{vac}(A) + \Delta G_s(A) \quad (14)$$

El procedimiento es entonces sencillo: para cada especie involucrada en la reacción se realiza un cálculo de energía con disolvente, se compara el valor obtenido con la energía en vacío para obtener la energía libre de solvatación, y estas energías de solvatación se combinan de la misma manera que se combinaron las energías libres para el cálculo de  $\Delta G_{vac}$ .

Aunque los modelos implícitos de continuo son computacionalmente fáciles de usar, la metodología teórica es bastante compleja por lo que no se describirá aquí en detalle. Muy básicamente, los modelos de solvatación implícitos se basan en la idea de sustituir las moléculas de disolvente por un medio continuo, con una constante dieléctrica determinada, que simula el comportamiento del propio disolvente. En el caso concreto del modelo C-PCM la energía de solvatación se calcula como la suma de tres términos:

$$\Delta G_S(A) = \Delta G_{es}(A) + \Delta G_{dr}(A) + \Delta G_{cav}(A) \quad (15)$$

que representan las interacciones electrostáticas, las interacciones de dispersión-repulsión y la energía de cavitación, respectivamente. Para este trabajo, en concreto, se ha utilizado una versión del modelo C-PCM que construye la cavidad usando el modelo topológico de átomos unificados (United Atom Topological Model) con radios optimizados a nivel PBE1PBE/6-31G(d).

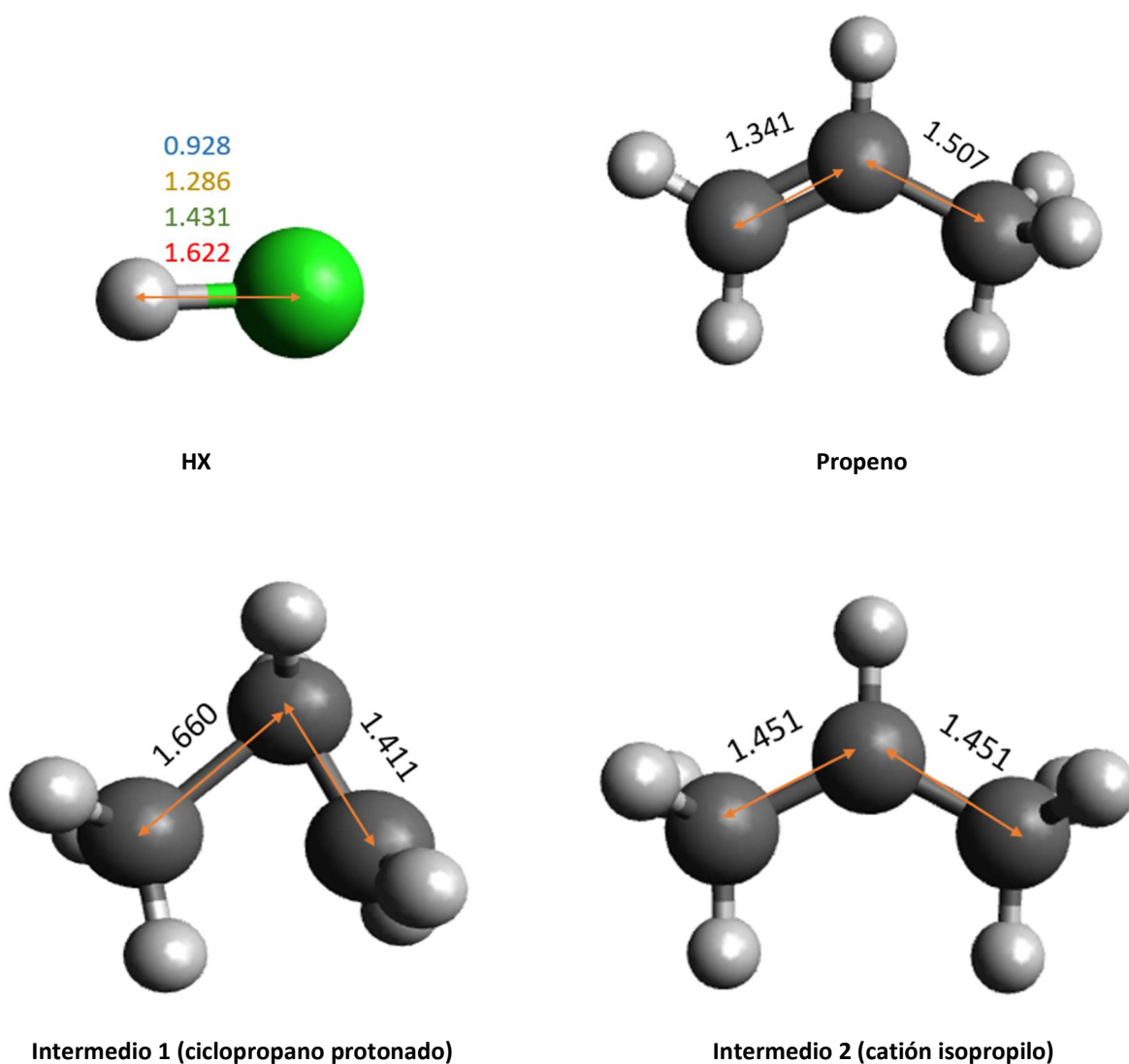
Para este estudio se seleccionaron dos disolventes, el agua y el ácido acético, como se discutirá más adelante en la sección de resultados.

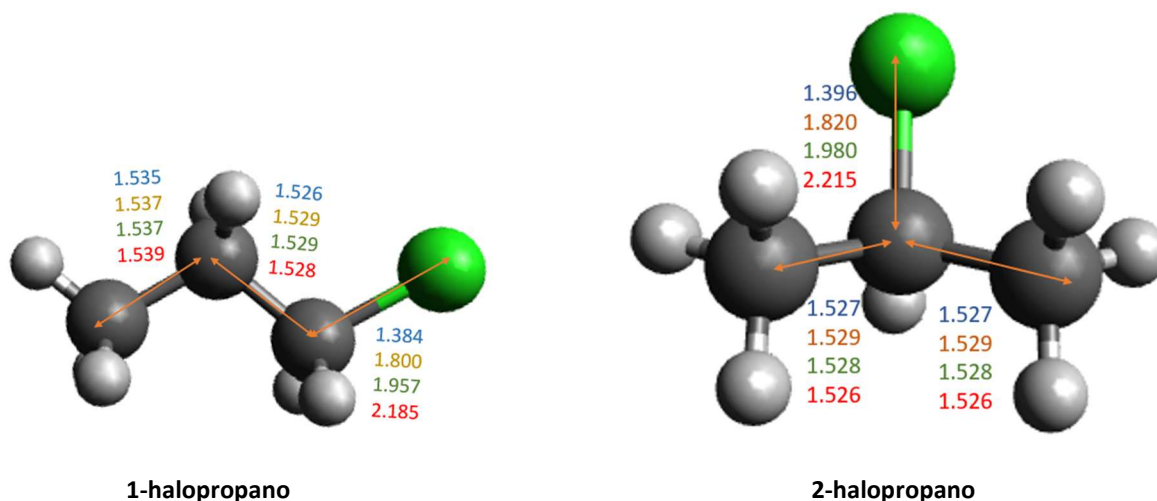


## 5. RESULTADOS

### 5.1 Geometría

La siguiente figura (**Figura 6**) muestra la geometría de equilibrio en fase gas de las diferentes especies involucradas en la reacción entre halogenuros de hidrógeno (flúor, cloro, bromo y yodo) y propeno. El nivel de teoría, como he comentado anteriormente, es MN15L/6-31G\*. Los diferentes números indican las distancias de enlace en Ångstrom (Å). Dependiendo del halógeno X, las distancias cambian y les he asignado diferentes colores: el color azul corresponde al flúor, el marrón al cloro, verde al bromo y rojo al yodo. Las estructuras mostradas son el halogenuro de hidrógeno, HX, el propeno, los dos posibles carbocationes y los productos de reacción, 1-halopropano y 2-halopropano.





**Figura 6.** Geometrías de equilibrio de las especies involucradas en la reacción entre HX (X=F, Cl, Br, I) y propeno. Nivel de teoría MN15L/6-31G\*

Las geometrías obtenidas a nivel MN15L/6-31G\* están en buen acuerdo con los resultados experimentales.

Las distancias de equilibrio experimentales de los halogenuros de hidrógeno son las siguientes: 0.917 Å (F), 1.275 Å (Cl), 1.414 Å (Br) y 1.609 Å (I) (CCCBDB, 2020) que comparan favorablemente con las mostradas en la figura: 0.928 Å (F), 1.286 Å (Cl), 1.431 (Br) y 1.622 (I). Las predicciones teóricas están ligeramente sobrestimadas pero el error medio en las distancias es razonable, 0.013 Å (el error es algo menor para F y Cl, 0.011 Å, y ligeramente mayor para Br y I, 0.017 y 0.013 Å, respectivamente).

Las distancias de enlace C-C experimentales en el propeno son 1.353 Å (C=C) y 1.488 Å (C-C). Los errores absolutos son, por tanto, también reducidos, -0.012 Å y 0.019 Å, respectivamente, del mismo orden que los observados para los halogenuros de hidrógeno.

Respecto de los halopropanos, sólo he encontrado distancias de enlace experimentales para el cloropropano y el bromopropano (CCCBDB, 2020), (Durig, 2001). Para el cloropropano los resultados experimentales son: 1.525 Å (C-C), 1.796 Å (C-Cl; 1-halopropano) y 1.522 Å (C-C), 1.798 Å (C-Cl, 2-cloropropano). Las predicciones teóricas también están en buen acuerdo en este caso: 1.533 Å (promedio) y 1.800 Å (1-halopropano) y 1.529 Å y 1.820 Å (2-halopropano). Para el bromopropano hay datos únicamente del 1-bromopropano: 1.534 Å (C-C) y 1.970 Å

(C-Br) que comparan muy bien con las predicciones teóricas: 1.533 Å y 1.957 Å, respectivamente.

Para los carbocationes no he encontrado datos geométricos experimentales pero nuestros resultados están en buen acuerdo con estudios teóricos previos (Chiavarino, 2001). Para el intermedio 1 (ciclopropano protonado) las distancias de enlace C-C obtenidas a nivel CCSD(T)/cc-pVTZ son 1.408 Å y 1.716 Å que comparan muy bien con los valores MN15L/6-31G\*, 1.411 Å y 1.660 Å. Para el intermedio 2 (catión isopropilo) la distancia de enlace C-C es 1.453 Å a nivel CCSD(T)/cc-pVTZ, el valor MN15L/6-31G\* es 1.451 Å.

Se ha realizado cálculos teóricos de esta reacción para tres casos diferentes, en fase gas y con dos disolventes polares próticos.

## 5.2 Perfil de Reacción en fase gas

En la siguiente tabla (**Tabla 1**), se recogen los valores de las energías electrónicas y energías de Gibbs relativas obtenidos para la reacción en fase gas.

**Tabla 1.** Energías relativas (Energías electrónicas y energías de Gibbs) con respecto de los reactivos HX + propeno (X=F, Cl, Br, I) para las reacciones en fase gas. Unidades: kcal/mol

		Intermedio 1	Intermedio 2	1-halopropano	2-halopropano
HF	$\Delta E$	234.9	225.5	-26.1	-31.2
	$\Delta G$	237.8	225.8	-12.6	-17.9
HCl	$\Delta E$	157.0	147.6	-24.9	-28.1
	$\Delta G$	161.9	149.9	-10.3	-13.5
HBr	$\Delta E$	156.9	147.4	-25.9	-29.4
	$\Delta G$	162.4	150.3	-11.1	-14.6
HI	$\Delta E$	128.2	118.7	-25.2	-27.7
	$\Delta G$	134.3	122.3	-10.2	-12.7

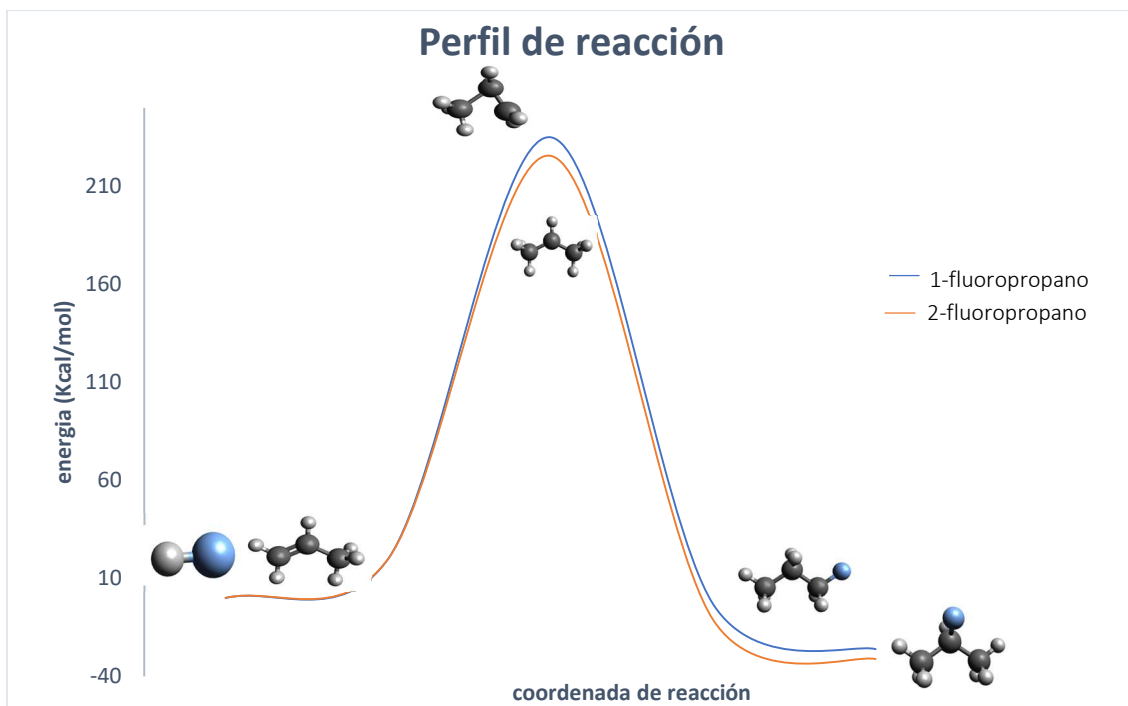
Los intermedios catiónicos tienen una elevada energía respecto de los reactivos HX + propeno por lo que su formación no es favorable. Esto es debido a que las separaciones de carga son

muy desfavorables en fase gas debido a la fuerte atracción electrostática entre los mismos. En disolución, con disolventes polares, esta energía relativa se reducirá notablemente. Es evidente, vistos los resultados de la **Tabla 1**, que la reacción en fase gas es inviable a través del mecanismo de formación de carbocationes. Sin embargo, la reacción entre halogenuros de hidrógeno y propeno tiene lugar en fase gas con energías de activación de entre 25-50 kcal/mol (Saethre, 1997). La reacción de adición en fase gas debe transcurrir, por lo tanto, a través de un mecanismo diferente que no involucre la formación de intermedios catiónicos. Como se comentó anteriormente, ese mecanismo transcurre a través de un estado de transición en el que el hidrógeno y el halógeno se transfieren de forma simultánea a los carbonos.

Los resultados recogidos en la **Tabla 1** muestran que a medida que bajamos en la tabla periódica disminuye la energía relativa de los intermedios siendo los valores para el cloro y el bromo muy parecidos entre sí. Para el mismo halogenuro, también se observa que en todos los casos el intermedio 1 es más desfavorable energéticamente, su energía y energía de Gibbs es mayor que para el intermedio 2. La interpretación clásica es que el intermedio 1 es un carbocatión primario mientras que el intermedio 2 es secundario, estabilizado por efectos inductivos e hiperconjugación como se comentó en la introducción.

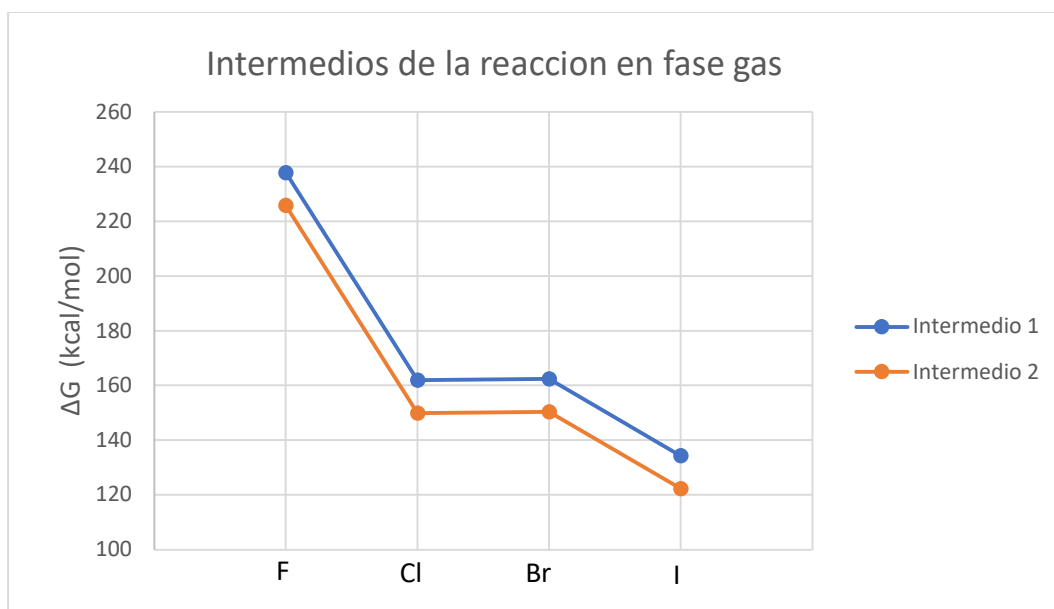
Cuando observamos los resultados de los productos, estos concuerdan con los de los intermedios, ya que el 2-halopropano es más favorable y estable que el 1-halopropano, al igual que pasaba con los intermedios. Por tanto, la reacción más favorable, cinética y termodinámicamente, es la de formación del 2-halopropano, de acuerdo con la regla de Markownikoff (“el átomo de halógeno se une al carbono que tiene un menor número de átomos de hidrógeno”).

En la siguiente figura (**Figura 7**) se muestra el perfil de reacción para la formación de los dos posibles productos de reacción. He usado para esta figura los datos obtenidos para el flúor pero este perfil de reacción es cualitativamente el mismo para todos los halogenuros.



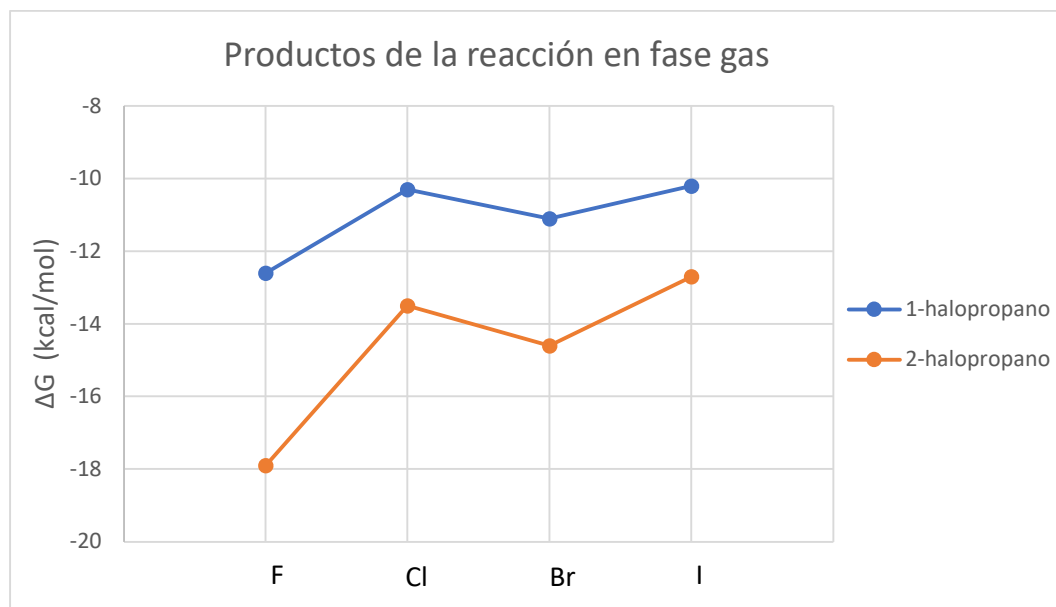
**Figura 6.** Perfil de la reacción de adición de propeno + HF

La **Figura 8** muestra las energías relativas de los dos intermedios de reacción para los cuatro halógenos. Se puede observar una tendencia de disminución de la energía de los intermedios desde el F hasta el I, siendo las energías de Cl y Br prácticamente iguales en ambos casos.



**Figura 7.** Comparación de la energía de Gibbs (kcal/mol) de los intermedios de ambas reacciones en fase gas

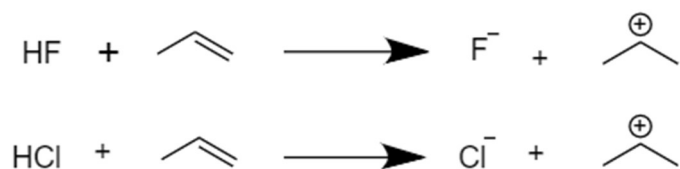
En la **Figura 9** recojo las energías relativas de los productos observándose una tendencia similar a la de los carbocationes. En este caso, sin embargo, los dos productos del Br son ligeramente más estables que los del Cl:



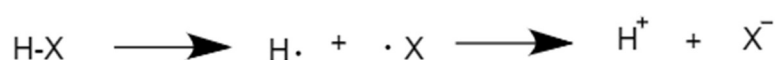
**Figura 8.** Comparación de las energías de Gibbs(kcal/mol) de los productos de ambas reacciones en fase gas

La estabilidad relativa de los intermedios se mostró en la **Figura 8**. Como se comentó anteriormente, la estabilidad de los intermedios decrece al bajar en el grupo siendo las de los intermedios de Cl y Br muy parecida. Vamos ahora a intentar comparar estas estabilidades con valores experimentales. En realidad, la formación de los carbocationes en fase gas no es viable experimentalmente así que debemos buscar un camino alternativo que nos permita comparar nuestros resultados teóricos con los experimentales.

La estabilidad relativa de los intermedios viene determinada por la energía de disociación heterolítica de los halogenuros de hidrógeno. En el siguiente esquema, se puede observar que si comparamos las reacciones para dos halógenos diferentes el carbocatión es el mismo y solo se diferencian de la formación del halogenuro, es decir, en la ruptura heterolítica del enlace H-X.



Los datos de las energías de disociación heterolíticas en fase gas no se pueden medir de manera experimental pero si se pueden calcular a través de datos experimentales de la siguiente manera. Cuando hacemos una disociación heterolítica, podemos considerar el siguiente proceso:



Es decir, podemos llegar a los productos de una ruptura heterolítica pasando primero por una reacción homolítica. Cuando tenemos los productos de la homolítica, la energía de arrancar un electrón al hidrógeno es la energía de ionización de este, y dar un electrón al halógeno, la energía que supone es la energía de afinidad electrónica. Por lo que podemos calcular la energía de disociación heterolítica a partir de la siguiente expresión, ecuación (15):

$$D_0(\text{heterolitico}) = D_0(\text{homolitico}) + IE(H) + \Delta E(X) \quad (15)$$

La siguiente tabla (**Tabla 2**) muestra las energías de disociación heterolíticas de los halogenuros de hidrógeno tomadas del NIST (CCCBDB, 2020) y comparadas con las obtenidas en este estudio a nivel MN15L/6-31G\*.

**Tabla 2.** Comparación de la energía de disociación(kcal/mol) de valores experimentales (NIST) y del cálculo teórico de base MN15L/6-31G\*

	NIST	MN15L/6-31G*
<b>HF</b>	370.55	407.55
<b>HCl</b>	332.46	331.24
<b>HBr</b>	322.61	331.57
<b>HI</b>	313.44	303.39

Los resultados recogidos en la **Tabla 2** muestran diferencias entre el valor calculado y el experimental para el flúor (37 kcal/mol) y, en menor medida, para el bromo y yodo (unas 10 kcal/mol). Pero la conclusión más relevante de la comparación entre resultados teóricos y experimentales es la tendencia relativa de los cuatro halógenos: experimentalmente se observa que la energía de disociación disminuye notablemente al pasar de F a Cl (cerca de 40 kcal/mol) y después continúa disminuyendo más suavemente de Cl a Br y de Br a I (unas 10 kcal/mol en cada caso). Los resultados MN15L/6-31G\* predicen efectivamente una brusca reducción al pasar de F a Cl y una disminución más pequeña al pasar de Br a I pero, incorrectamente, predicen que la energía de disociación heterolítica de HCl y HBr es muy parecida, mientras que experimentalmente se observa que la del HBr es, como acabo de comentar, unas 10 kcal/mol menor. Como indiqué anteriormente, las estabilidades relativas de los intermedios de reacción se relacionan con las energías de disociación heterolíticas de los halogenuros de hidrógeno. Por tanto, podemos ver que el nivel de teoría elegido para este estudio realiza una predicción incorrecta: las estabilidades relativas de los intermedios catiónicos del Cl y Br no pueden ser parecidas, debe haber entre ellas una diferencia de unas 10 kcal/mol.

Para intentar corregir este problema, podemos plantear dos posibles soluciones. La primera es cambiar el conjunto de base incluyendo funciones difusas. Las funciones difusas son relevantes cuando el sistema que intentamos describir se caracteriza por poseer una distribución electrónica extendida. Este es el caso de los aniones y de algunos pares de electrones particularmente difusos, por ejemplo PH<sub>3</sub> comparado con NH<sub>3</sub>. Por tanto, una primera solución es aumentar la base con funciones difusas.

La siguiente tabla (**Tabla 3**) muestra la energía de disociación heterolítica experimental junto con las predicciones teóricas obtenidas con las bases 6-31G\*, 6-31+G\* y aug-cc-pVTZ (la base aug-cc-pVTZ es una base que incluye un conjunto de funciones difusas mucho más amplio que la 6-31+G\*, la utilizamos aquí para estimar el límite de saturación de funciones difusas).



**Tabla 3.** Comparación de las energías de disociación y su diferencia de los halogenuros de hidrógeno entre el valor experimental (NIST) y distintas bases para el cálculo teórico (6-31G\*, 6-31+G\*, aug-cc-pVTZ)

	Experimental		6-31G*		6-31+G*		aug-cc-pVTZ	
	D <sub>0</sub>	Dif.	D <sub>0</sub>	Dif	D <sub>0</sub>	Dif	D <sub>0</sub>	Dif
<b>HF</b>	370.55		407.55		363.02		368.93	
<b>HCl</b>	332.46	-38.09	331.24	-76.31	320.47	-42.55	328.67	-40.25
<b>HBr</b>	322.61	-9.86	331.57	0.33	314.83	-5.64	320.27	-8.40
<b>HI</b>	313.44	-9.17	303.39	-28.18	303.39	-11.45	311.85	-8.42

Los resultados experimentales recogidos en la **Tabla 3** muestran, efectivamente, que la energía de disociación disminuye bruscamente al pasar de F a Cl (38 kcal/mol) y luego, de forma más moderada, al pasar de Cl a Br (9.9 kcal/mol) y de Br a I (9.2 kcal/mol). Los resultados obtenidos con la base 6-31G\* muestran una disminución al pasar de F a Cl y al pasar de Br a I, pero predicen las energías del HCl y HBr prácticamente iguales, lo que es incorrecto. Al introducir funciones difusas con la base 6-31+G\* obtenemos el resultado correcto, al menos de forma semicuantitativa: al pasar de F a Cl la reducción es de 42.6 kcal/mol (38.1 kcal/mol experimentalmente), al pasar de Cl a Br 5.6 kcal/mol (experimental 9.9 kcal/mol) y al pasar de Br a I 11.5 kcal/mol (experimental 9.2 kcal/mol). Vemos una tendencia ya correcta, aunque hay diferencias numéricas. Los cálculos realizados con la base aug-cc-pVTZ, que incluye un conjunto de funciones difusas mucho más amplio, están en mucho mejor acuerdo con el experimento: 40.3 kcal/mol, 8.4 kcal/mol y 8.4 kcal/mol.

La conclusión es, por tanto, que la incorporación de funciones difusas en el conjunto de base es imprescindible para obtener energías de los intermedios de reacción que estén de acuerdo con los resultados experimentales.

Sin embargo, la adición de funciones difusas incrementa notablemente el coste computacional. Para un sistema pequeño como el que estamos estudiando ese coste es asumible pero para un sistema mayor ese incremento puede no serlo. Además, el problema de las funciones difusas sólo afecta a los intermedios de reacción que es donde aparecen de forma explícita los aniones. Para el resto de la reacción, es decir, para la termoquímica, que involucra a reactivos y productos únicamente, la incorporación de funciones difusas no parece que vaya a ser relevante dado que no hay aniones involucrados.

Por tanto, vamos a proponer en este estudio una segunda solución al problema de la predicción incorrecta de las energías relativas de los carbocationes. La solución que proponemos es corregir, directamente, las energías de los intermedios de reacción con las afinidades electrónica y las energías de ionización experimentales. Es decir, tomamos las energías de disociación homolíticas MN15L/6-31G\* de los halogenuros de hidrógeno (que, al no involucrar aniones, se predicen correctamente) y calculamos las energías de disociación heterolíticas sumando las afinidades electrónicas (del halógeno) y la energía de ionización (del hidrógeno) experimentales. Estrictamente hablando, la energía de ionización del hidrógeno se predice correctamente a nivel MN15L/6-31G\* (el problema realmente está en la afinidad electrónica de los halógenos). De esta forma, obtenemos energías de disociación en mejor acuerdo con el experimento: HF,  $D_0^*=359.6$  kcal/mol (370.6 kcal/mol experimental); HCl,  $D_0^*=330.4$  kcal/mol (332.5 kcal/mol experimental); HBr,  $D_0^*=324.4$  kcal/mol (322.6 kcal/mol experimental) y HI,  $D_0^*=318.6$  kcal/mol (313.4 kcal/mol experimental). Las diferencias al pasar de un halógeno a otro son 29.2, 5.9 y 5.8 kcal/mol, en semicuantitativo acuerdo con los resultados experimentales, 38.1, 9.9 y 9.2 kcal/mol.

Una vez calculadas las nuevas energías de disociación heterolíticas, las energías de los intermedios se calculan de la siguiente manera:

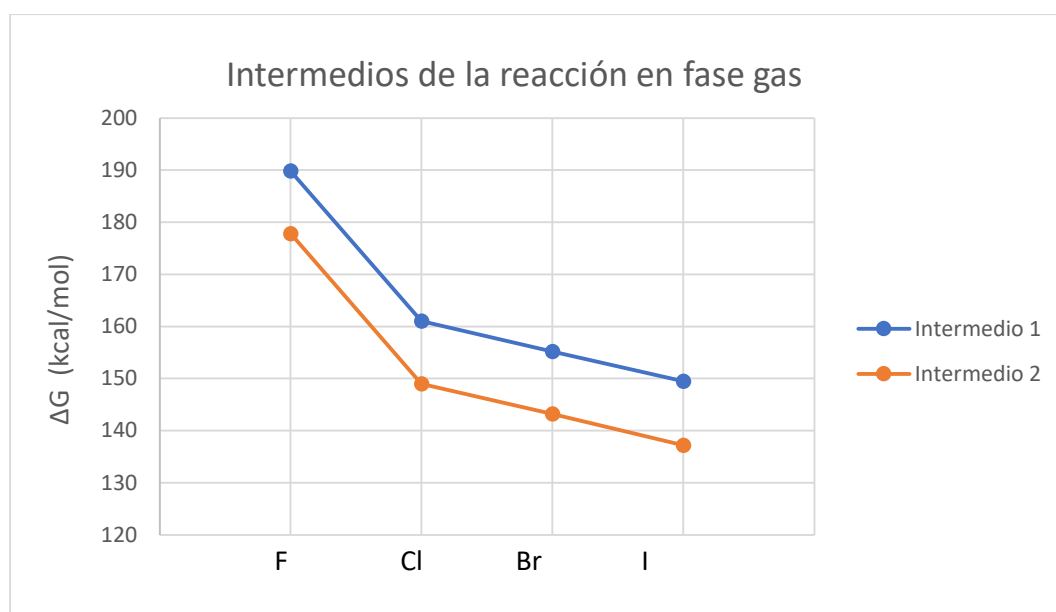
$$D_0(\text{intermedio}) = D_0(\text{MN15L/6} - 31G^*) - D_0(\text{HX hetero, MN15L/6} - 31G^*) + D_0^*(\text{HX hetero}) \quad (16)$$

Es decir, a la energía del intermedio le “quitamos” la energía de disociación heterolítica MN15L/6-31G\*, que sabemos que no es correcta, y la sustituimos por la energía de disociación corregida,  $D_0^*$ . Las energías libres de Gibbs se calculan de forma análoga, sumando las contribuciones térmicas correspondientes a la entalpía del intermedio,  $D_0$ .

Las nuevas energías de los intermedios de reacciones se muestran en la **Tabla 4** y están representadas en la **Figura 10**.

**Tabla 4.** Comparación de la energía de Gibbs entre los datos sin corregir y los datos corregidos

	$\Delta G(\text{kcal/mol})$ sin corregir		$\Delta G(\text{kcal/mol})$ con corrección	
	Intermedio 1	Intermedio 2	Intermedio 1	Intermedio 2
<b>HF</b>	237.8	225.8	189.8	177.8
<b>HCl</b>	161.9	149.9	161.0	149.0
<b>HBr</b>	162.4	150.3	155.2	143.2
<b>HI</b>	134.3	122.3	149.5	137.2



**Figura 9.** Comparación de la energía de Gibbs (kcal/mol) de los intermedios de ambas reacciones en fase gas

Ahora podemos ver una clara tendencia de disminución de las energías a medida que descendemos por el grupo en la tabla periódica, siendo el intermedio del flúor el de menor energía y estabilidad y el del yodo el de mayor energía y estabilidad. Ahora, además, las energías del cloro y del bromo son diferentes.

En resumen, los resultados en fase gas muestran que las energías de los intermedios son demasiado altas como para hacer esta reacción viable (a través de este mecanismo al menos). Las energías relativas de los intermedios (los carbocationes) se predicen correctamente a través del procedimiento descrito anteriormente y sin necesidad de incorporar funciones difusas en el modelo teórico, lo que incrementaría notablemente el coste computacional. Las energías de los intermedios disminuyen progresivamente desde el F al I.

Por otra parte, las energías de Gibbs relativas de los productos de reacción (los halopropanos) siguen la misma tendencia que los intermedios disminuyendo del F al I, es decir, la formación del fluoropropano es la más favorecida termodinámicamente y la del yodopropano la menos favorecida. Esta observación está de acuerdo con la tendencia en las energías de enlace C-X que disminuyen del F al I. Nuestros cálculos predicen que la exergonicidad del cloropropano y del bromopropano es similar, quizá ligeramente mayor para el bromopropano, lo que rompe la tendencia de energías de Gibbs de reacción decrecientes al ir del F al I. No hemos encontrado resultados experimentales de energías para estas reacciones pero las estabilidades relativas de los productos pueden estimarse a partir de las entalpías de formación. La energía (entalpía en este caso) de reacción relativa para el 2-cloropropano y el 2-bromopropano obtenida a partir de las correspondientes entalpías de formación es de 2.5 kcal/mol favorable al segundo [datos tomados de (CCCBDB, 2020)]. Es decir, parece que, en efecto, la exergonicidad del bromopropano es ligeramente mayor que la del cloropropano, tal como predicen los cálculos teóricos. Desgraciadamente, no hemos podido encontrar entalpías de formación del fluoropropano y del yodopropano para comparar con nuestros resultados computacionales.

### 5.3 Perfil de reacción en fase condensada

A continuación vamos a comentar los resultados obtenidos para la misma reacción pero en fase condensada.

La siguiente tabla (**Tabla 5**) recoge las energías de Gibbs obtenidas para la reacción en disolución acuosa.

**Tabla 5.** Valores teóricos de la energía libre de Gibbs (kcal/mol) cuando el disolvente es agua

<b><math>\Delta G</math> disolución (kcal/mol)</b>	<b>Intermedio 1</b>	<b>Intermedio 2</b>	<b>1-halopropano</b>	<b>2-halopropano</b>
<b>HF</b>	38.8	28.1	-11.4	-16.9
<b>HCl</b>	30.0	19.2	-12.5	-15.7
<b>HBr</b>	35.0	24.3	-14.6	-17.9
<b>HI</b>	26.0	15.2	-11.8	-14.2

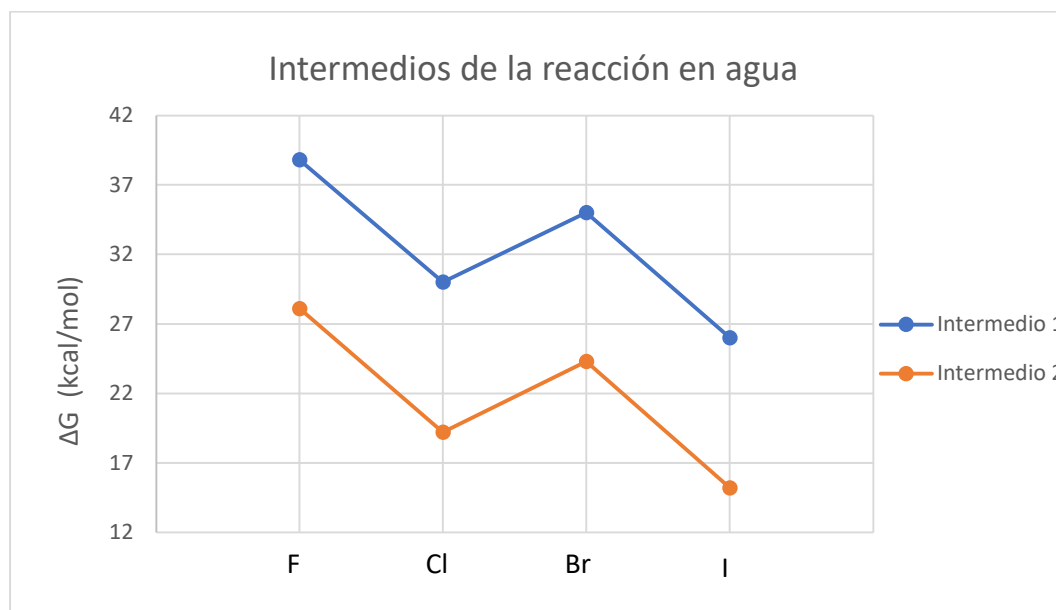
Las energías de los intermedios en la **Tabla 5** han sido corregidas con los valores experimentales de las afinidades electrónicas y de la energía de ionización del hidrógeno, como se discutió anteriormente.

Lo primero que se observa es que la energía de Gibbs para los intermedios es menor que en fase gas, estando más favorecida ahora la formación de intermedios, ya que el agua es un disolvente polar lo que solvata los iones haciéndolos más estables. La reducción respecto a la fase gas es notable, como cabe esperar de un disolvente polar. Por ejemplo, para el intermedio 2 la reducción es 149.7 kcal/mol (F), 129.7 kcal/mol (Cl), 118.9 kcal/mol (Br) y 122.2 kcal/mol (I). Esta reducción tiene dos contribuciones principales: la solvatación del carbocatión y la del halogenuro. La energía de Gibbs de solvatación del ciclopropano protonado (intermedio 1) es -65.5 kcal/mol, la del catión isopropilo (intermedio 2) -64.2 kcal/mol. Las energías libres de solvatación de los halogenuros son (valores experimentales entre paréntesis): F<sup>-</sup>, -85.5 (-103.1) kcal/mol; Cl<sup>-</sup>, -62.6 (-72.7) kcal/mol; Br<sup>-</sup>, -50.6 (-66.7) kcal/mol; I<sup>-</sup>, -55.8 kcal/mol.

La energía en disolución del intermedio 2 es en todos los casos inferior a la del intermedio 1 de acuerdo con la regla de Markownikoff. Para este intermedio las energías libres respecto de los reactivos son (**Tabla 5**): 28.1 kcal/mol (F), 19.2 kcal/mol (Cl), 24.3 kcal/mol (Br) y 15.2 (I). Estas energías de activación sugieren una cinética razonablemente rápida para estas reacciones en fase acuosa.

En la siguiente figura (**Figura 11**) se representan de forma gráfica las energías de los intermedios discutidas en la **Tabla 5**. Se puede observar que, al igual que ocurría de fase gas,

el intermedio 2 sigue siendo el más favorecido. Por otro lado, la disminución de estabilidad a medida que bajamos en el grupo de la tabla periódica se cumple para todos los halógenos excepto en el bromo, siendo la energía de sus intermedios mayor que los intermedios del cloro en ambas reacciones. La menor estabilidad del intermedio del bromo es debido a su relativamente menor energía libre de solvatación: 62.6 kcal/mol para el  $\text{Cl}^-$ , 55.8 kcal/mol para  $\text{I}^-$  pero 50.6 kcal/mol para  $\text{Br}^-$ .



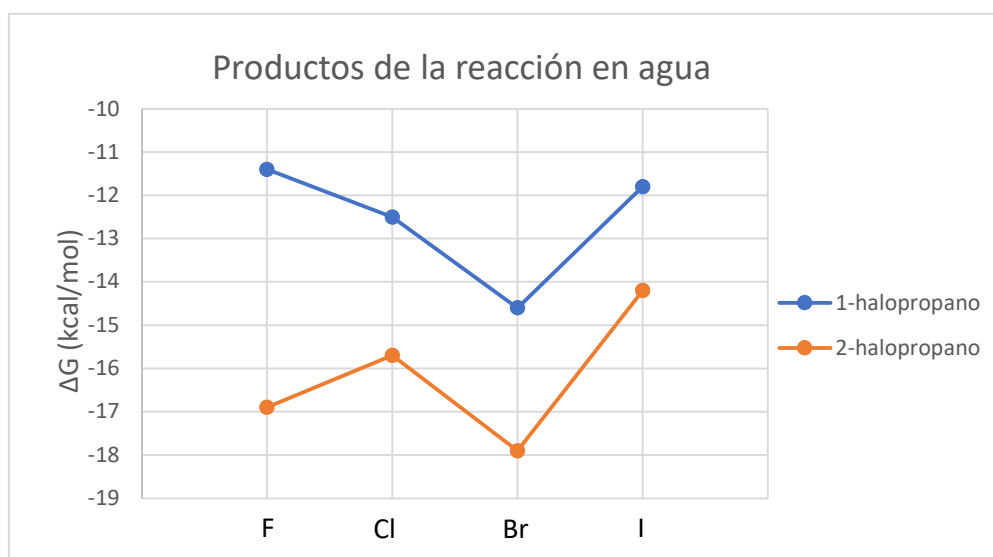
**Figura 10.** Comparación de la energía de Gibbs(kcal/mol) para los intermedios de ambas reacciones cuando el disolvente es agua

A la hora de estudiar los productos de la reacción en agua, los resultados recogidos en la **Tabla 5** muestran que las energías libres de reacción son inferiores a las obtenidas en fase gas excepto para el flúor para el que son ligeramente superiores. Así, para la formación del producto más estable, el 2-halopropano, tenemos (gas/agua): -17.9/-16.9 kcal/mol (F), -13.5/-15.7 kcal/mol (Cl), -14.6/-17.9 kcal/mol (Br), -12.7/-14.2 kcal/mol (I). Es decir, la reacción es más exergónica en disolución acuosa para todos los halógenos excepto el flúor. Las diferencias entre la fase gas y la disolución acuosa no son grandes porque las energías de Gibbs de solvatación de las especies neutras son pequeñas.

El motivo por el que la  $\Delta G$  de reacción para el flúor es mayor en fase condensada que en fase gas es la siguiente: las energías de solvatación de los haluros de hidrógeno y de los 2-halopropanos son muy pequeñas ( $\leq 1$  kcal/mol) mientras que la energía libre de solvatación

del propeno es +3.0 kcal/mol. El propeno, por tanto, está desestabilizado en disolución acuosa. Éste es el motivo por el que los productos de reacción están estabilizados en agua frente a la fase gas. En el caso del flúor, sin embargo, la energía de solvatación del haluro es negativa, -3.0 kcal/mol, lo que cancela la desestabilización del propeno en fase acuosa. La energía de solvatación del 2-fluoropropano es también positiva lo que contribuye a desestabilizar aún más los productos. En todo caso, como he comentado anteriormente, las diferencias entre la fase gas y la disolución son pequeñas.

La **Figura 12** recoge gráficamente esta discusión. De nuevo, vemos claramente aquí que la formación de los 2-halopropanos está favorecida sobre la de los 1-halopropanos de acuerdo con la regla de Markownikoff.



**Figura 11.** Comparación de la energía de Gibbs(kcal/mol) de los productos de ambas reacciones cuando el disolvente es agua

Quizá sea pertinente un último comentario: las energías de Gibbs de solvatación en disolución acuosa son prácticamente iguales para el 1-halopropano y el 2-halopropano: 1.1/1.0 kcal/mol (F), 0.8/0.8 kcal/mol (Cl), 0.7/0.8 kcal/mol (Br), 0.6/0.7 kcal/mol (I). Esto quiere decir que la mayor estabilidad del 2-halopropano frente al 1-halopropano en agua es debida a efectos electrónicos y no a efectos del disolvente. Lo mismo ocurre con los carbocationes que actúan como intermedios cuyas energías libres de solvatación son -65.5 kcal/mol para el intermedio 1 (ciclopropano protonado) y -64.2 kcal/mol para el intermedio 2 (cati3n isopropilo). Tambi3n en este caso, la mayor estabilidad del carbocati3n secundario es debida a efectos electr3nicos

(hiperconjugación e inducción) y no a efectos del disolvente (que, de hecho, favorecen ligeramente el carbocatión primario). Los libros de texto asumen que la diferente estabilidad de los carbocationes es de origen electrónico, en efecto, pero sólo mediante cálculos teóricos que separen las contribuciones electrónicas de las del disolvente es posible cuantificar estos efectos.

## 5.4 Reacción en ácido acético

Se va a estudiar la reacción en otro tipo de disolvente diferente al agua, en este caso se hace en ácido acético. El ácido acético es un disolvente polar prótico, al igual que el agua.

La siguiente tabla (**Tabla 6**) recorre todos los datos teóricos obtenidos para los diferentes haluros de hidrógeno.

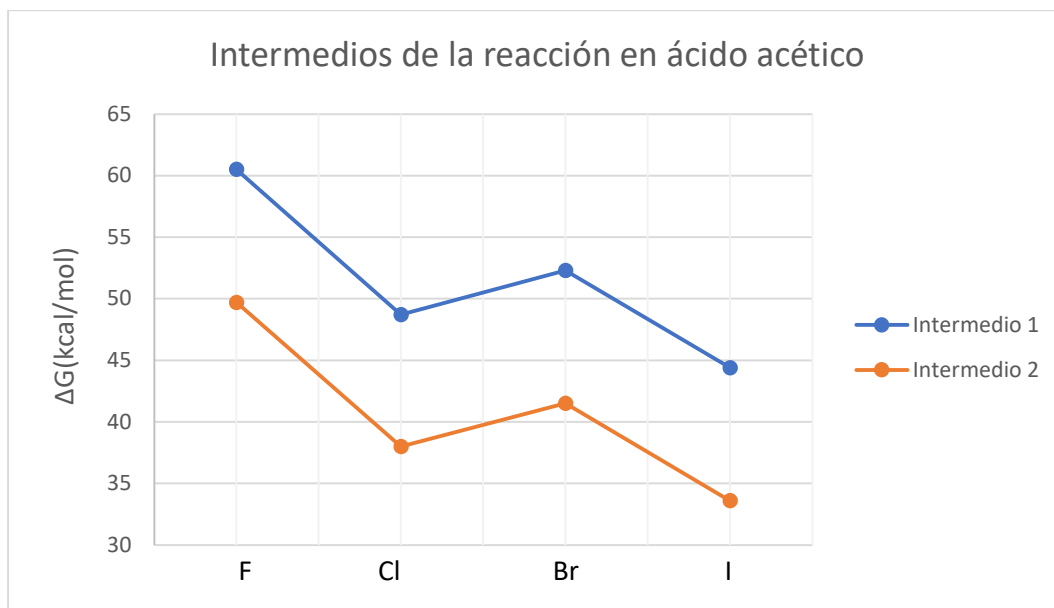
**Tabla 6.** Valores teóricos de la energía libre de Gibbs (kcal/mol) cuando el disolvente es ácido acético

<b><math>\Delta G</math> disolución (kcal/mol)</b>	<b>Intermedio 1</b>	<b>Intermedio 2</b>	<b>1-halopropano</b>	<b>2-halopropano</b>
<b>HF</b>	60.5	49.7	-12.0	-17.4
<b>HCl</b>	48.7	38.0	-12.3	-15.4
<b>HBr</b>	52.3	41.5	-14.1	-17.3
<b>HI</b>	44.4	33.6	-12.1	-14.5

Se puede observar en todos los casos que la formación del intermedio 2 es más favorable que la del intermedio 1, de nuevo debido a que son los efectos electrónicos los que determinan la estabilidad relativa, no el disolvente.

Podemos representar energías de Gibbs en disolución de los intermedios, como se recoge en la siguiente figura (**Figura 13**).

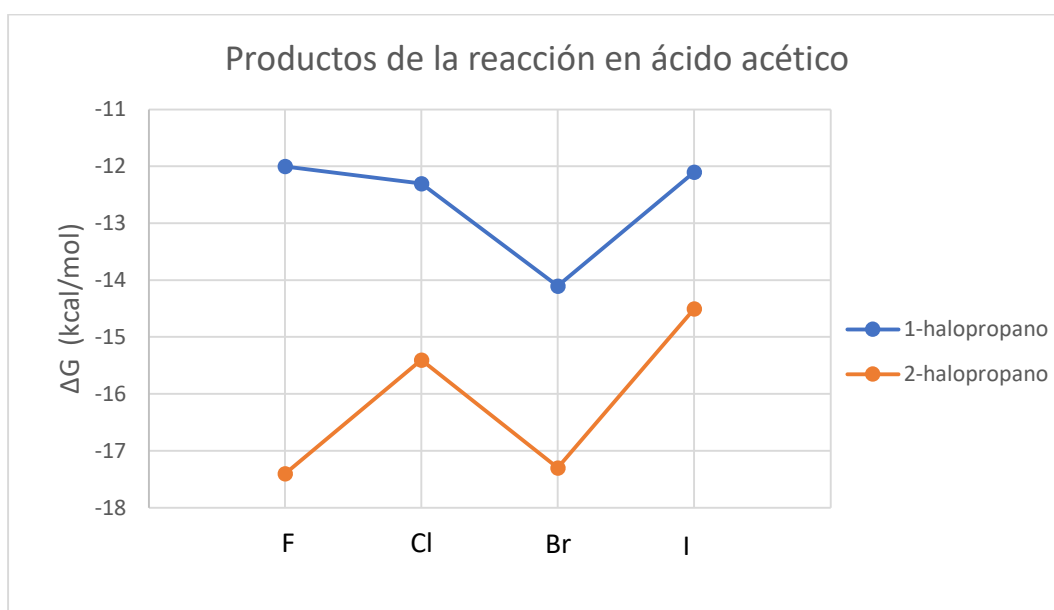




**Figura 12.** Comparación de la energía de Gibbs(kcal/mol) de los intermedios de ambas reacciones cuando el disolvente es ácido acético

Se observa que, a medida que bajamos en la tabla periódica, la facilidad de formar los intermedios de ambas reacciones es mayor, al igual que ocurriría en fase gas y disolución acuosa, ya que el valor de su energía de Gibbs es menor.

Al igual que hemos comparado los datos de los intermedios, se puede comparar los de los productos como se recoge en la siguiente figura (**Figura 14**).



**Figura 13.** Comparación de la energía de Gibbs(kcal/mol) de los productos de ambas reacciones cuando el disolvente es ácido acético

El resultado es similar al obtenido para el agua; lo más reseñable es que, de nuevo, la formación del 2-halopropano está más favorecida.

## 5.5 Comparación de los tres tipos de reacciones

Vamos ahora a resumir las observaciones realizadas en los tres medios de reacción: fase gas, agua y ácido acético.

En primer lugar, y como es evidente, las reacciones en disolución son más favorables cinéticamente que las reacciones en fase gas. Como comenté anteriormente, en fase gas la formación de los intermedios depende de la ruptura del enlace H-X de forma heterolítica para dar lugar a dos iones que no están estabilizados por el entorno. Esta situación es energéticamente muy desfavorable.

En fase condensada, con disolventes polares, las cargas de los iones generados son apantalladas por las moléculas del disolvente por lo que los intermedios de reacción (el carbocatión y el haluro) se estabilizan notablemente. Cuanto más polar es el disolvente mayor es la estabilización. Así la energía libre de solvatación del intermedio 2 (catión isopropilo) es -64.2 kcal/mol en agua pero -56.4 kcal/mol en acético. Esto implica una mayor velocidad de reacción en agua puesto que las energías libres de los intermedios de reacción son menores.

Respecto de la termoquímica de la reacción, es decir, las energías de los productos, las diferencias entre los tres medios son más pequeñas porque las energías libres de disolución de moléculas neutras son bajas. Así, por ejemplo, las energías libres de reacción para la formación del 2-cloropropano son: -13.5 kcal/mol en fase gas, -15.7 kcal/mol en agua y -15.4 kcal/mol en acético. En todos los casos salvo para el flúor, la formación de los productos está más favorecida en fase condensada debido a la poca estabilidad del propeno en disolventes polares.

## 6. CONCLUSIONES

Tras la realización del presente Trabajo de Fin de Grado podemos extraer las siguientes conclusiones:

1. El nivel de cálculo elegido, MN15L/6-31G\*, es un nivel adecuado para el estudio de este tipo de reacciones de adición. Como se discute en el texto, describir correctamente la estabilidad relativa de los intermedios de reacción representa una complejidad particular por la presencia explícita de aniones. En este estudio proponemos usar valores experimentales de las afinidades electrónicas de los halógenos y el potencial de ionización del hidrógeno para corregir las energías de los intermedios. Esta propuesta permite obtener buenas energías sin incrementar el coste computacional que puede limitar el estudio de reacciones con sustratos más grandes que el propeno.
2. Las energías de los intermedios de reacción decrecen al bajar en el grupo:  $F > Cl \geq Br > I$ . Como era de esperar, las energías de activación son altas en fase gas, entre 120 y 240 kcal/mol. Para todos los halógenos, el carbocatión secundario es unas 10 kcal/mol más estable que el carbocatión primario.
3. La estabilidad de los productos de reacción también decrece al bajar en el grupo:  $F > Cl \geq Br > I$ . La exergonicidad de la reacción se encuentra entre los 10 y los 18 kcal/mol. Para todos los halógenos, el producto más favorecido termodinámicamente es el 2-halopropano.
4. En fase gas, por tanto, el producto más favorecido tanto cinética como termodinámicamente es el 2-halopropano de acuerdo con la regla de Markownikoff.
5. En fase condensada, la energía de los intermedios de reacción disminuye notablemente debido a la estabilización de cargas. La energía de activación en agua se encuentra entre las 15 y las 40 kcal/mol. La tendencia es básicamente la misma que en fase gas aunque ahora la energía de activación de la reacción con HBr es ligeramente superior a la de HCl. De nuevo, la formación del carbocatión secundario está favorecida. En ácido acético las energías de activación son más altas, entre 34 y 60 kcal/mol.
6. Debido a la poca energía libre de solvatación de las especies neutras, la exergonicidad de las reacciones no se modifican en fase condensada. Por tanto, también en fase

condensada el producto más favorecido es en todos los casos el 2-halopropano de acuerdo con la regla de Markownikoff.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Atkins P., de Paula J. 2008, Química Física. Ed. Panamericana

Bertrán J., Branchandell V., Moreno M., Sodupe, M. 2000, Química Cuántica: Fundamentos y Aplicaciones Computacionales. Síntesis

Carey, F. A.; Giuliano, R. M. 2014, Química Orgánica, McGraw-Hill

CCCBDB, 2020, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 21, August 2020, Editor: Russell D. Johnson III <http://cccbdb.nist.gov/>

Chiavarino, B.; Crestoni, M. E.; Fokin, A. A.; Fornarini, S. 2001, *Chem. Eur. J.* 7, 2916

Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. 2003, *J. Comp. Chem.* 24, 669

Cramer, C.J., 2004, Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, John Wiley & Sons

Durig, J. R.; Zhu, X.; Shen, S. 2001, *J. Mol. Struct.* 570, 1

Hart, H.; Hart, D.; Craine, L. E. 2007, Química Orgánica, McGraw-Hill

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

McMurry, J. 2012, Química Orgánica, Cengage Learning

Saethre, L. J.; Thomas, T. D.; Svensson, S J. 1997, *Chem. Soc. Perkin Trans.* 2, 749

Tierney, J. 1988, *J. Chem. Educ.* 65, 1053

Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. 2008, Química Orgánica, Ediciones Omega

Yu, H. S.; He, X.; Truhlar, D. G. 2016, *J. Chem. Theory Comput.* 12, 1280

## 8. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS

### 8.1 Tablas

TABLA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1	Energías relativas (Energías electrónicas y energías de Gibbs) con respecto de los reactivos HX + propeno (X=F, Cl, Br, I) para las reacciones en fase gas. Unidades: kcal/mol	27
2	Comparación de la energía de disociación(kcal/mol) de valores experimentales (NIST) y del cálculo teórico de base MN15L/6-31G*	31
3	Comparación de las energías de disociación y su diferencia de los halogenuros de hidrógeno entre el valor experimental (NIST) y distintas bases para el cálculo teórico (6-31G*, 6-31+G*, aug-cc-pVTZ)	33
4	Comparación de la energía de Gibbs entre los datos sin corregir y los datos corregidos	35
5	Valores teóricos de la energía libre de Gibbs (kcal/mol) cuando el disolvente es agua	37
6	Valores teóricos de la energía libre de Gibbs (kcal/mol) cuando el disolvente es ácido acético	40

## 8.2 Figuras

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1	Vladimir Vasílievich Markownikoff (Autor: William A. Tilden; dominio público)	7
2	Estado de transición para la adición de HCl a propeno (HF/6-31G*)	10
3	Ejemplo de una gráfica tridimensional de una superficie de energía potencial (Autor: AimNature; CC BY-SA 3.0)	15
4	Curva de energía potencial para un sistema diatómico sencillo (Autor: Somoza; CC BY-SA 3.0)	15
5	Ejemplo de una gráfica de una superficie de energía potencial, donde el punto marcado en rojo señala un punto silla (Autor: Nicoguardo; CC BY 4.0)	17
6	Geometrías de equilibrio de las especies involucradas en la reacción entre HX (X=F, Cl, Br, I) y propeno. Nivel de teoría MN15L/6-31G*	25-26
7	Perfil de la reacción de adición de propeno + HF	29
8	Comparación de la energía de Gibbs (kcal/mol) de los intermedios para ambas reacciones en fase gas	29

9	Comparación de las energías de Gibbs(kcal/mol) de los productos para ambas reacciones en fase gas	30
10	Comparación de la energía de Gibbs (kcal/mol) de los intermedios para ambas reacciones en fase gas	35
11	Comparación de la energía de Gibbs(kcal/mol) de los intermedios para ambas reacciones cuando el disolvente es agua	38
12	Comparación de la energía de Gibbs(kcal/mol) de los productos para ambas reacciones cuando el disolvente es agua	39
13	Comparación de la energía de Gibbs(kcal/mol) de los intermedios de ambas reacciones cuando el disolvente es ácido acético	41
14	Comparación de la energía de Gibbs(kcal/mol) de los productos de ambas reacciones cuando el disolvente es ácido acético	41