

**PLANTEAMIENTO DE UNA GUÍA METODOLÓGICA, USANDO SIMULACIÓN
MOLECULAR, PARA DETERMINAR PROPIEDADES TERMOQUIMICAS DE
SUSTANCIAS ALTAMENTE REACTIVAS UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA
QUÍMICA (EJEMPLO, CETENAS)**

**AIDA MARELYN AVENDAÑO GALLO
MARCO ANTONIO RODRIGUEZ DIAZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA**

2007

**PLANTEAMIENTO DE UNA GUÍA METODOLÓGICA, USANDO SIMULACIÓN
MOLECULAR, PARA DETERMINAR PROPIEDADES TERMOQUIMICAS DE
SUSTANCIAS ALTAMENTE REACTIVAS UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA
QUÍMICA (EJEMPLO, CETENAS)**

**AIDA MARELYN AVENDAÑO GALLO
MARCO ANTONIO RODRIGUEZ DIAZ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al Título de
Ingeniero Químico**

DIRECTOR: RAMIRO MARTINEZ REY Ph. D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA**

2007

Dedicatoria

Agradezco a mi mamá por su gran apoyo, a mi mejor amigo por su esfuerzo, y colaboración, a mi familia y amigos por su amor, y a nuestro director que siempre nos exigió para dar lo mejor.

Marelyn

Gracias a mis padres por no dejar de exigirme, y apoyarme en lo que quería ser, a Iván por el enorme sentido gráfico y común que le da a mis proyectos, a mis amigos por todo lo que pude aprender de ellos, a mis tíos por el amor, y a nuestro director por el interés y la ayuda que nos presto.

Marco

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. CONCEPTOS TEORICOS	2
1.1. <i>Efectos de las Bases</i>	4
1.2. <i>Métodos precisos de Energía</i>	4
1.2.1. <i>Métodos del Conjunto de Bases Completas (Complete Basis Set CBS)</i>	5
2. OBTENCION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS	6
2.1 <i>Estimación de Propiedades Termodinámicas (PT) utilizando Termodinámica Estadística</i>	7
2.2. <i>Reglas de aditividad</i>	9
2.2.1. <i>Aditividad de propiedades moleculares</i>	9
2.2.2. <i>Aditividad de propiedades de enlace</i>	10
2.2.3. <i>Aditividad de propiedades de Grupo</i>	10
3. GUÍA METODOLÓGICA	12
3.1. Metodología 1. Obtención de propiedades termoquímicas de sustancias orgánicas por Modelamiento Molecular (MoM)	15
3.1.1. <i>Diagramación estructura química</i>	15
3.1.2. <i>Obtención de las Superficies de Energía Potencial (PES)</i>	15
3.1.3 <i>Optimización Puntos de Mínima Energía</i>	15
3.1.4. <i>Rutina CBS-Q</i>	16
3.1.5. <i>Cálculo de Propiedades Termodinámicas (Entalpía de formación).</i>	16
3.1.5.1. <i>Reacción de atomización</i>	16
3.2. Metodología 2. Obtención de propiedades termoquímicas de sustancias orgánicas por Grupos de Aditividad de Benson.	19

3.2.1. Planteamiento del set de moléculas	19
3.2.2. Obtención de Superficies de Energía Potencial (PES)	20
3.2.3. Rutina CBS-Q	20
3.2.4. Cálculo de Entalpías de Formación	20
3.2.5. Regresión Lineal Multivariable	21
4. RESULTADOS Y ANALISIS	23
4.1. Metodología 1. Obtención de las propiedades termodinámicas para la cetena y etilcetena	23
4.1.1. Cálculos de Mecánica Cuántica	23
4.1.2. Entalpías de Formación.	24
4.2. Metodología 2. Obtención de grupos de aditividad de Benson.	25
4.2.1. Geometrías	25
4.2.2. Entalpías de Formación	28
4.2.3. Cálculo de Grupos de Aditividad	29
5. CONCLUSIONES	32
6. BIBLIOGRAFIA	33

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Diagrama metodología 1. Obtención de las propiedades termodinámicas para una molécula	13
Figura 2. Diagrama de bloques metodología 2. Obtención de grupos de Benson para un conjunto de moléculas.	14
Figura 3. a) Estructura molecular de la cetena. b) Estructura molecular de la etilcetena.	24
Figura 4. Figura 4. (a) Energía conformacional del movimiento torsional obtenido de la molécula (1).	26
Figura 5. (a) Proyecciones de Newman, para las conformaciones más estables en el conjunto de moléculas 1. (b) Proyecciones de Newman para las conformaciones del conjunto de moléculas 2. (c) Proyecciones de Newman para las conformaciones más estables del conjunto de moléculas 3. X= Metilo, etilo e isopropilo.	26
Figura 6. Proyecciones de Newman, para las conformaciones más estables en el conjunto de moléculas	27

RESUMEN

TITULO: PLANTEAMIENTO DE UNA GUIA METODOLOGICA, USANDO SIMULACIÓN MOLECULAR, PARA DETERMINAR PROPIEDADES DE SUSTANCIAS ALTAMENTE REACTIVAS, UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA QUIMICA (EJEMPLO, CETENAS).*

Autores:

AIDA MARELYN AVENDAÑO GALLO
MARCO ANTONIO RODRÍGUEZ DÍAZ**

Palabras Claves: Simulación molecular, propiedades termoquímicas, Métodos *Ab initio* Rutina CBS-Q, Termodinámica estadística, Grupos de aditividad de Benson.

CONTENIDO

El objetivo principal de este estudio, es hacer uso de la simulación molecular, para obtener propiedades termoquímicas de sustancias a las cuales no es posible realizarle una medición experimental confiable.

Haciendo uso de la termodinámica estadística y la simulación molecular, se lograron plantear dos metodologías, la primera de ellas se diseñó para la obtención de propiedades termoquímicas para moléculas orgánicas, usando cálculos *Ab initio*; específicamente la rutina CBS-Q, junto con reacciones de atomización; dando excelentes resultados al compararlos con los reportados en la literatura. La segunda de las metodologías planteadas se concentra en la obtención de ocho nuevos grupos de contribución de Benson, usando la metodología uno en conjunto con procedimientos estadísticos; sin embargo comparando los valores obtenidos mediante simulación, y los obtenidos mediante las reglas de aditividad de grupo se observan desviaciones altas, permitiendo así plantear nuevos proyectos que incorporen nuevos elementos a la investigación, para poder crear una herramienta útil en Ingeniería química para obtener propiedades termoquímicas de forma rápida, precisa y muy sencilla.

* Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: Ramiro Martínez Rey Ph. D.

ABSTRACT

TITLE: POSING OF A METHODOLOGICAL GUIDE, USING MOLECULAR SIMULATION TO OBTAIN TERMOCHEMICAL PROPERTIES FOR HIGHLY REACTIVE SUBSTANCES USED IN CHEMICAL INDUSTRY (EXAMPLE, KETENES).*

AUTHORS: AIDA MARELYN AVENDAÑO GALLO, MARCO ANTONIO RODRÍGUEZ DÍAZ**

KEYWORDS: Molecular simulation, thermochemical properties, *Ab Initio* methods, CBS-Q Routine, statistical thermodynamics, Benson additivity groups.

ABSTRACT

The principal objective in this work is use the molecular simulation in order to obtain thermochemical properties of substances which is almost impossible have an accurate experimental value.

Using statistical thermodynamics and molecular simulation we can propose two methodologies, the first one is designed for the obtaining of thermochemical properties for organic molecules using *ab initio* methods, specifically CBS-Q routine, along with atomization reactions, giving great results when they were compared with the reported values found early in the literature. The second methodology is focused in obtaining of eight new Benson contribution groups, using the first methodology along with statistical methods; nevertheless comparing the results obtained with additivity rules against the simulated ones, is easy to appreciate a difference between the two values, which propose new works on this area, this time incorporating new elements that permit to develop a new and useful tool in chemical engineering to obtain thermochemical properties on an easy, practical, and accurate way.

* Grade Project

**Fisicochemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School. Director: Ramiro Martinez Rey Ph. D.

INTRODUCCION

Recientemente se ha presenciado un aumento en el número de personas que utilizan los ordenadores para el estudio de procesos químicos; este incremento ha facilitado el desarrollo de paquetes computacionales que ayudan al ingeniero químico a relacionarse de un modo más profundo y seguro, con el proceso y los componentes del mismo.

En este nuevo campo se han presentado grandes avances en catálisis, fenómenos de transporte, cinética aplicada, predicción de propiedades físicas en sistemas de interés industrial, entre otros no menos importantes. En base a lo anterior dirigimos el trabajo hacia sustancias altamente reactivas, tales como las cetenas; compuestos básicos en síntesis orgánica, que deben su alta reactividad a los orbitales localizados HOMO y LUMO, que yacen en dos planos perpendiculares al grupo $>CCO$.

Hay un claro déficit de información termoquímica para las cetenas, que impide un mejor entendimiento de su reactividad. Dada esta falta de información, y el creciente interés por el Modelamiento Molecular (MoM), se plantea esta guía que permite obtener las propiedades termoquímicas usando los grupos de aditividad de Benson, cumpliendo las demandas de precisión para el cálculo de la energía.

En el presente trabajo derivamos los valores de contribución de grupos de aditividad de Benson para la familia molecular de cetenas, usando cálculos de alto nivel de química cuántica en un grupo previamente seleccionado de moléculas.

1. CONCEPTOS TEORICOS

El Modelamiento Molecular (MoM) simula las estructuras químicas y reacciones numéricamente, basado totalmente o en parte en las leyes fundamentales de la física. Del MoM se deriva una nueva rama de la investigación en ingeniería, denominada ingeniería computacional, en la cual ayudados de la mecánica cuántica, se proponen varios métodos que buscan soluciones para los diferentes sistemas moleculares, permitiendo estimar sus propiedades de forma precisa; y en muchos casos, los resultados obtenidos bajo estos métodos, han sido corroborados con resultados experimentales.

Algunos de los métodos usados en MoM, modelan no sólo moléculas estables, sino también: estados de transición, intermediarios inestables, moléculas de corto tiempo de vida, y moléculas altamente reactivas. Para estas últimas existe una gran incertidumbre en los valores experimentales reportados; el MoM, se convierte entonces en una herramienta vital para la estimación de estas propiedades, prefiriéndose el MoM, antes que examinar las reacciones o compuestos, a nivel laboratorio. Más aún, los resultados obtenidos con MoM han sido propuestos por algunos autores como los mejores valores disponibles hasta el momento.

Dentro de estos métodos, se encuentran los *Ab Initio*; estos utilizan la aproximación de Born – Oppenheimer, la cual separa el movimiento nuclear del electrónico, dejando al núcleo en estado estacionario. La repulsión núcleo – electrones se añade al final del cálculo. Esta simplificación, se refleja en la reducción de términos del Hamiltoniano. Entre los métodos *Ab Initio* más conocidos y usados, se encuentra el Hartree Fock (HF). Este contiene dos aproximaciones; la principal se conoce como aproximación de campo central, la cual obtiene el efecto promedio de la repulsión electrón – electrón, y calcula así la energía variacional; luego se convierte la

ecuación de Schrödinger multielectrón en un sistema de múltiples ecuaciones de un electrón; cada una de estas se resuelve con una función de onda de un electrón llamada orbital. La segunda aproximación se debe al hecho que la función de onda para un electrón, debe ser una ecuación matemática conocida. Las funciones más usadas son usualmente combinaciones lineales de orbitales tipo gaussianos, denotados por GTO (Gaussian Type Orbital) de la forma e^{-ar^2} .

El cálculo realizado por HF comienza por una suposición para los coeficientes de todos los orbitales usando un método semiempírico, luego se utiliza el resultado para obtener la energía y un set de orbitales nuevo, se continúa iterando hasta que el set de orbitales y el valor de la energía convergen. Este procedimiento es conocido como el Self-Consistent Field (SCF).

Existen errores sistemáticos en HF, debido a que el método hace que los electrones permanezcan apareados durante el cálculo (RHF Restricted Hartree Fock). Esto se refleja en: Energías de activación muy altas, enlaces muy cortos, frecuencias vibracionales muy altas, momentos dipolares y cargas atómicas muy grandes. El método Hartree-Fock tiene en cuenta una interacción electrón-electrón promedio, pero no la interacción explícita, y supone la probabilidad de encontrar un electrón alrededor del átomo, teniendo en cuenta la distancia de este y el núcleo, pero no tiene en cuenta la distancia electrón-electrón, como consecuencia de la aproximación de campo central. Existen métodos que corrigen estos efectos, algunos de ellos son: Teoría perturbacional de Möller-Plesset – MPn (n indica el orden de perturbación), Multiconfigurational Self Consistent Field – MCSCF, Configuration Interaction – CI. Estas correcciones le agregan precisión al método, pero solo se usan para trabajos donde esta sea una exigencia, dado que aumentan demasiado el tiempo de calculo.

1.1. Efectos de las Bases

Una base es una descripción matemática de los orbitales dentro de un sistema, se encuentran divididas de acuerdo a su tamaño y complejidad, siendo la base STO-3G, la más pequeña suministrada por el paquete computacional^[16]; la cual, contiene el mínimo número de funciones de base que cada átomo necesita, es decir, solo representa los orbitales que tiene el átomo. Las bases tipo “Split Valence” (valencia dividida), incrementan el número de funciones de bases por átomo, bases como la 3-21G, y la 6-31G, tienen dos tamaños de funciones de base para cada orbital.

Las bases polarizadas permiten a los orbitales cambiar de forma y tamaño mediante la adición de un momento angular más grande del que necesita el estado basal, un ejemplo de esto es la adición de orbitales tipo d al Carbono y tipo p al Hidrógeno; 6-31G(d), ó 6-31G(*). Para sistemas en donde los átomos de valencia se encuentran relativamente lejos del núcleo, se utilizan las bases difusas, en las cuales los orbitales ocupan una región más grande en el espacio. Un ejemplo de su representación es: 6-31+G(d), el símbolo “+” nos indica la función difusa para átomos pesados; 6-31++G(d), añade difusas a los átomos pesados y a los Hidrógenos

1.2. Métodos precisos de Energía

Para resultados precisos de energía y termoquímica es necesario usar un método complejo, con una base muy grande, lo cual implica tiempos de cálculo muy grandes y mayores costos computacionales; en vez de esto se usan modelos tales como G2, CBS-4, y CBS-Q, los cuales son métodos compuestos que consisten de un número definido de cálculos cuyos resultados se combinan de una manera específica. Este tipo de métodos fueron desarrollados para lograr una precisión de ± 2 kcal/mol con respecto a resultados experimentales.

1.2.1. Métodos del Conjunto de Bases Completas (Complete Basis Set CBS)

Estos métodos fueron desarrollados por George Petersson y colaboradores. El nombre refleja la falla fundamental de los cálculos termoquímicos *Ab initio*: la truncación de cálculos por bases. Para corregir este error, la energía se calcula como mediante una rutina, donde se aplican los siguientes principios y observaciones:

- Las contribuciones sucesivas a la energía total, generalmente decrecen con el orden de teoría perturbacional, mientras el tiempo de cálculo se incrementa rápidamente.
- La contribución MP2 debe ser aproximada a tres cifras, y contribuciones de orden más alto, deben ser aproximadas a dos.
- Los modelos CBS usan la convergencia asintótica de las expansiones del par natural de orbitales, para extrapolar la energía a diferente temperatura.

Los modelos CBS, optimizan la geometría a un nivel de teoría MP2, y siempre incluyen un cálculo HF con un conjunto de bases muy grande para calcular la energía de punto cero (“Zero Point Energy”); seguido a este realizan un cálculo MP2, con un conjunto de bases medio el cual tiene como fin calcular la energía interna base y es desde este resultado que se lleva a cabo la extrapolación CBS para otras temperaturas; además adicionan una o más correcciones para efectos de correlación, que tienen en cuenta las contribuciones energéticas de alto orden, llevadas a cabo a un alto nivel de teoría MP4(SDQ), y QCISD(T), para el caso del modelo CBS-Q, en estos se usan conjuntos de bases medios o pequeños (6-31+G(d,p), o 6-31+G), respectivamente. Este tipo de modelos tiene también en cuenta las correcciones para contaminación de spin electrónico que son adicionadas al final del cálculo.

2. OBTENCION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Para poder conocer más a fondo un proceso en ingeniería, es necesario relacionarse con la forma en que este se lleva a cabo, es decir conocer las propiedades de las sustancias que hacen parte de él, pudiendo así conocer rendimientos, especificaciones de equipo y de seguridad. Dentro de estas propiedades se encuentran las termodinámicas; sin embargo, no para todos los compuestos hay información acerca de las propiedades termodinámicas. Es necesario obtener estas propiedades por distintos métodos, ya sea por predicción, o por experimentos. Para el caso de moléculas inestables, de corto tiempo de vida o muy reactivas este último método no es el más indicado debido a que produce resultados poco confiables, o sencillamente no puede llevarse a cabo, dadas las características ya expuestas del compuesto.

Debido a esta limitación es necesario aplicar métodos de predicción tales como: termodinámica estadística, métodos empíricos (correlación de datos), o por métodos de aditividad de grupo o de enlace.

Utilizando las técnicas de termodinámica estadística, se pueden calcular con muy buena precisión datos de entropía estándar (S°) y capacidad calorífica (C_p°) de moléculas si se conoce su estructura geométrica y frecuencias vibracionales. Este no es el caso para los calores de formación, los cuales hasta hace poco debían ser medidos experimentalmente. Sin embargo para las moléculas más comunes, existen bases de datos experimentales bien documentadas, con los que se puede estimar los calores de formación. También, para varias de las especies más complejas, cuya información estructural es pobre, existen reglas empíricas para estimar las frecuencias vibracionales, permitiendo así el cálculo de S° y C_p° con buena

precisión; sin embargo, estos cálculos no son rápidos, ni triviales, comparados con las “Reglas de Aditividad” de Benson, método para estimación de datos termodinámicos de muy buenos resultados.

2.1 Estimación de Propiedades Termodinámicas (PT) utilizando Termodinámica Estadística

La definición termodinámica de un sistema macroscópico solo proporciona una descripción parcial e incompleta desde un punto de vista molecular. Según la mecánica cuántica, la descripción más completa posible de un sistema consiste en especificar su función de onda^[8]. Cuando se mide una propiedad macroscópica X (por ejemplo, presión, volumen, etc) el valor obtenido es consecuencia del movimiento caótico y las colisiones de un gran número de moléculas; la magnitud de la propiedad X fluctuará si se observa en un periodo breve de tiempo (por ejemplo, 10^{-8} s); sin embargo, el tiempo para una medición macroscópica suele ser mucho mayor, por lo que las fluctuaciones no se observan. Así, las propiedades macroscópicas son promedios temporales sobre un gran número de posibles estados cuánticos. Para calcular estos promedios temporales en función de las propiedades moleculares, se han propuesto dos postulados básicos. Para dar una formulación exacta de estos, es útil definir un colectivo, el cual es un gran número de sistemas imaginarios. Cada sistema dentro del colectivo, tiene las mismas propiedades macroscópicas que describen el estado termodinámico de interés, pero pueden estar en distintos estados cuánticos^[8].

El primer postulado enuncia: “El promedio temporal de una propiedad dinámica de un sistema real es igual al promedio de esta propiedad en el colectivo”. Para calcular el promedio de un colectivo, es necesario conocer las probabilidades de los diferentes estados cuánticos de los sistemas del colectivo. El segundo postulado hace referencia a estas probabilidades: “Todos los estados cuánticos accesibles y distinguibles de un sistema cerrado, de energía constante (colectivo microcanónico)

[8], son igualmente probables”. Estos dos postulados se expresan mediante las siguientes ecuaciones:

$$X = \sum_i p_i X_i \quad (1) \quad \text{y} \quad p_1 = p_2 = p_3 = \dots = p_i \quad (2)$$

Donde X es la propiedad macroscópica dinámica, medida en el sistema real y X_i es el valor de esta propiedad en el sistema del colectivo que se encuentra en el estado cuántico i . La probabilidad p_i es la probabilidad del estado cuántico i de los sistemas del colectivo, normalizados de tal forma que $\sum_i p_i = 1$. La notación \sum_i indica que el sumatorio se extiende a todos los posibles estados cuánticos.

Utilizando el primer postulado de la termodinámica estadística, se puede calcular cualquier propiedad dinámica de un sistema cerrado e isotérmico. Las propiedades se convierten en funciones de la Función de Partición (Q), la cual depende de la energía del sistema (E_i) del colectivo que se encuentra en el estado cuántico i .

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i(V,N)}$$

El término (V,N) , indica el colectivo canónico. El coeficiente β , es una propiedad intensiva como lo es la temperatura. Sin embargo, las dimensiones de β son las inversas de la energía, diferentes de las de la temperatura termodinámica, por eso se utiliza la siguiente proporcionalidad: $T=1/(k\beta)$, donde k es la constante de Boltzmann. La mayor contribución para Q y las propiedades termodinámicas (PT) corresponden a los menores niveles energéticos. El conjunto completo de energías (vibracional, traslacional, rotacional y de excitación electrónica) no se encuentran disponibles. Para simplificar el problema, se supone que cada uno de los movimientos de la molécula están desacoplados y cuando se presentan en estados excitados se asume son los mismos que en el estado basal.

Esta aproximación hace que Q del sistema sea el producto de las funciones de partición de los correspondientes movimientos: $Q= Q_{tras} Q_{rot} Q_{vib} Q_{elé}$. De este modo, se

obtiene una estimación de las PT en función de cada uno de los movimientos moleculares. Las funciones de partición para cada uno de los movimientos moleculares son descritas en muchos textos de mecánica estadística y química computacional [4]; algunas de ellas se presentan a continuación.

	Traslacional	Vibracional	Rotacional	
			No lineal	Lineal
C_{p_i}	$\frac{5}{2}R$	$R \sum_i \alpha_i^2 \frac{e^{-\alpha_i}}{(1-e^{-\alpha_i})^2}$	$\frac{3}{2}R$	R
ΔH_i	$\frac{5}{2}RT$	$RT \sum_i \alpha_i^2 \frac{e^{-\alpha_i}}{(1-e^{-\alpha_i})^2}$	$\frac{3}{2}RT$	RT

Tabla 1. Contribución a cada movimiento a las propiedades termodinámicas

Dnde $\alpha_i = \frac{h\nu_i}{kT}$, ν_i son las frecuencias vibracionales, h la constante de Planck, k la constante de Boltzman, y T la temperatura.

2.2. Reglas de aditividad

Cuando se desea calcular de forma rápida y precisa las propiedades termodinámicas de moléculas, tales como S° , C_p° , o ΔH_f° , se pueden utilizar las reglas de aditividad.

Estas reglas están divididas en tres:

- Aditividad de propiedades moleculares
- Aditividad de propiedades de enlace
- Aditividad de propiedades de grupo

2.2.1. Aditividad de propiedades moleculares

Las propiedades de moléculas muy grandes, pueden ser consideradas como contribución aditiva de los átomos individuales. En un esquema de aditividad de

átomos, se asigna un valor parcial para la propiedad en cuestión a cada átomo en la molécula. La propiedad molecular, es entonces, la suma de todas las contribuciones^[7].

2.2.2. Aditividad de propiedades de enlace

En la literatura se pueden encontrar tablas que reportan contribuciones de enlace, para C_p° , S° , y ΔH_f° de gases ideales a 25 °C, permitiendo el cálculo de estas propiedades para algunos compuestos. Para poder utilizar estas tablas es necesario conocer la simbología usada en ellas, esta se encuentra bien especificada; por ejemplo C_d representa un átomo de Carbono vinílico, donde el grupo vinílico es considerado como una unidad tetravalente.

La regla de aditividad de enlaces, reproduce valores de C_p° y S° , con una desviación de ± 1 cal/ mol. Los valores de ΔH_f° , son generalmente estimados con ± 2 kcal/mol, pero en ambos casos esta regla es pobre para compuestos altamente ramificados, y compuestos que tengan dentro de su estructura grupos muy electronegativos, tales como el NO_2 , y el F.

2.2.3. Aditividad de propiedades de Grupos de Benson

La propiedad termoquímica de una molécula se obtiene utilizando las contribuciones debidas a grupos. Un grupo está definido como un átomo polivalente (número de ligandos ≥ 2) dentro de una molécula teniendo en cuenta todos los demás ligandos. En la nomenclatura se identifica primero, el átomo polivalente, y seguido de este se colocan los ligandos. Así $C/H_3/C$ representa un átomo de carbono conectado a 3 hidrógenos y a otro carbono. Este grupo es conocido como el grupo primario metil. Moléculas tales como HOH, CH_3Cl y CH_4 , solo tienen en su estructura un átomo polivalente, por tanto tienen un grupo irreducible, y no es tratada como un grupo aditivo. Las moléculas que pueden ser tratadas como grupo deben contener dos o

más átomos polivalentes. Un ejemplo de descomposición de una molécula en sus grupos, puede ser el siguiente:

CH₃-CH₃: contiene 2 grupos idénticos, cada uno con un átomo de carbono unido a otro igual, y tres hidrógenos. [C/C/(H)₃]. En la literatura ^[7] se encuentran valores de contribución de grupos para Cp⁰, S⁰, y ΔH_f⁰. en los siguientes ejemplos se ilustra la aplicación de aditividad de grupo.

$$\begin{aligned} \text{Cp}^0(\text{i-butano}) &= 3[\text{C/C/H}_3] + [\text{C/C}_3/\text{H}] \\ &= 18,57 + 4,54 \\ &= 23,1 \text{ gibbs/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(\text{t-butil metil éter}) &= 3[\text{C/C/(H)}_3] + [\text{C/(C)}_3/\text{O}] + [\text{O/(C)}_2] + [\text{C/O/(H)}_3] \\ &= -30,2 - 6,6 - 23,0 - 10,1 \\ &= -69,9 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Los valores estimados de Cp⁰ y S⁰ de las contribuciones de grupo de la literatura ^[7] están desviados alrededor de ± 0,3 kcal/mol de los valores experimentales, mientras que el ΔH_f⁰ estimado, está entre ± 0,5 kcal/mol para especies altamente sustituidas, y su mayor valor de desviación puede ser ± 3 kcal/mol. Para los valores de Cp⁰ y S⁰, el mayor valor de desviación, es ± 1,5 kcal/mol

3. GUÍA METODOLÓGICA

En este capítulo se ilustraran dos metodologías diferentes para obtener las propiedades termoquímicas de un compuesto basados en cálculos *Ab initio*. Estos se llevan a cabo con el programa Gaussian 03W, utilizando como editor gráfico el programa Gaussview 3.0.

En la primera parte se muestra la metodología uno la cual esta diseñada para obtener las propiedades de un compuesto utilizando los resultados de las simulaciones (figura 1). En la segunda parte de este capítulo se muestra la metodología dos. Esta tiene como finalidad obtener grupos de aditividad de Benson. La metodología dos consiste en: primero, usar en forma repetitiva la metodología uno para el conjunto de moléculas de interés. Segundo, descomponer cada molécula en los grupos de aditividad de Benson, identificar los grupos existentes para reemplazarlos en la ecuación de la propiedad por contribuciones de grupos, obteniendo así una matriz, cuyas variables serán los valores de contribución de los grupos desconocidos. Tercero, a la matriz obtenida en el paso inmediatamente anterior, se le realiza una regresión lineal multivariable, con el fin de obtener los valores de los grupos. Finalmente los grupos de aditividad de Benson obtenidos, se pueden extrapolar para utilizarlos en moléculas no pertenecientes al conjunto original (figura 2).

A continuación se muestran los correspondientes diagramas de flujo para cada una de las metodologías antes mencionadas

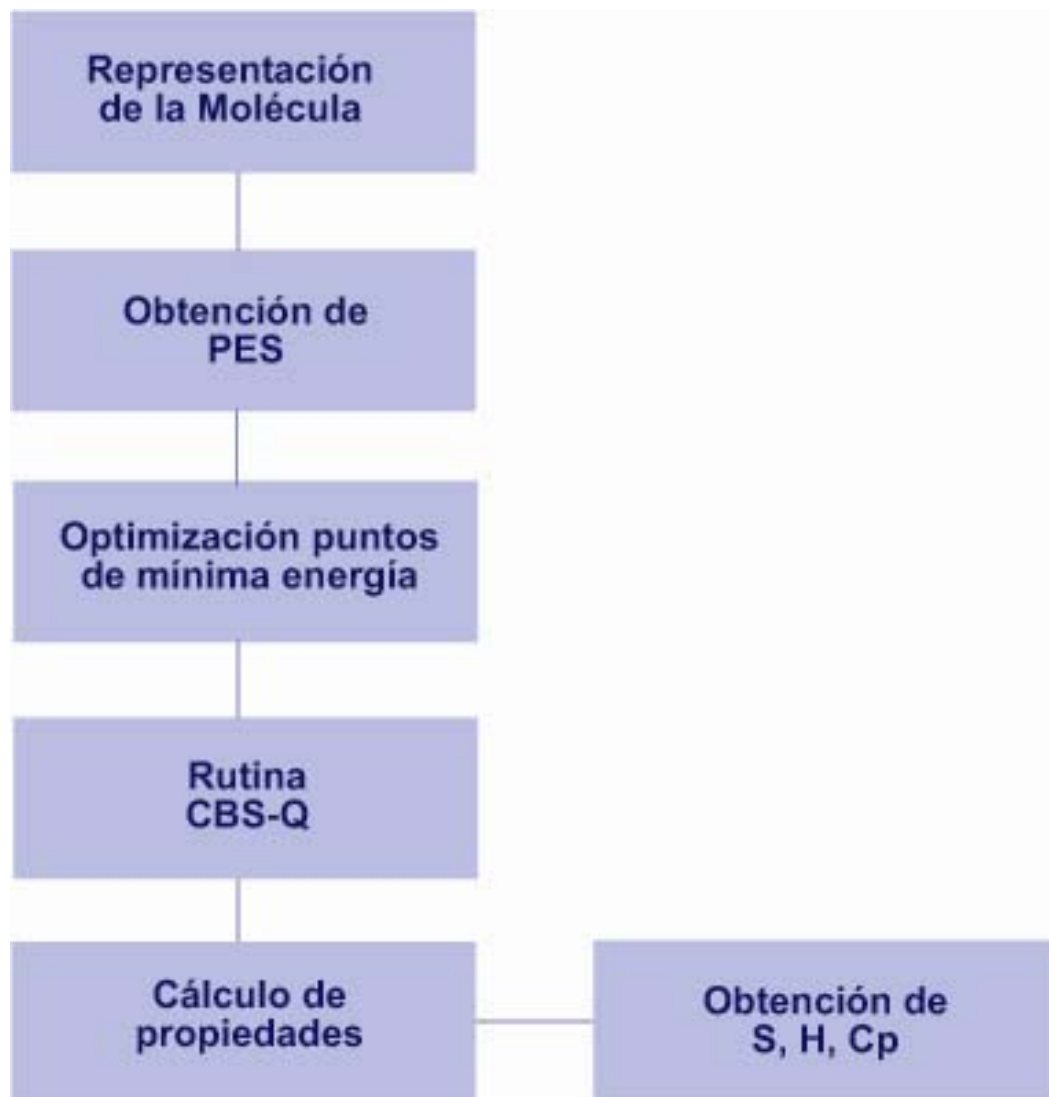


Figura 1. Diagrama, Metodología 1. Obtención de propiedades termodinámicas, para una molécula.

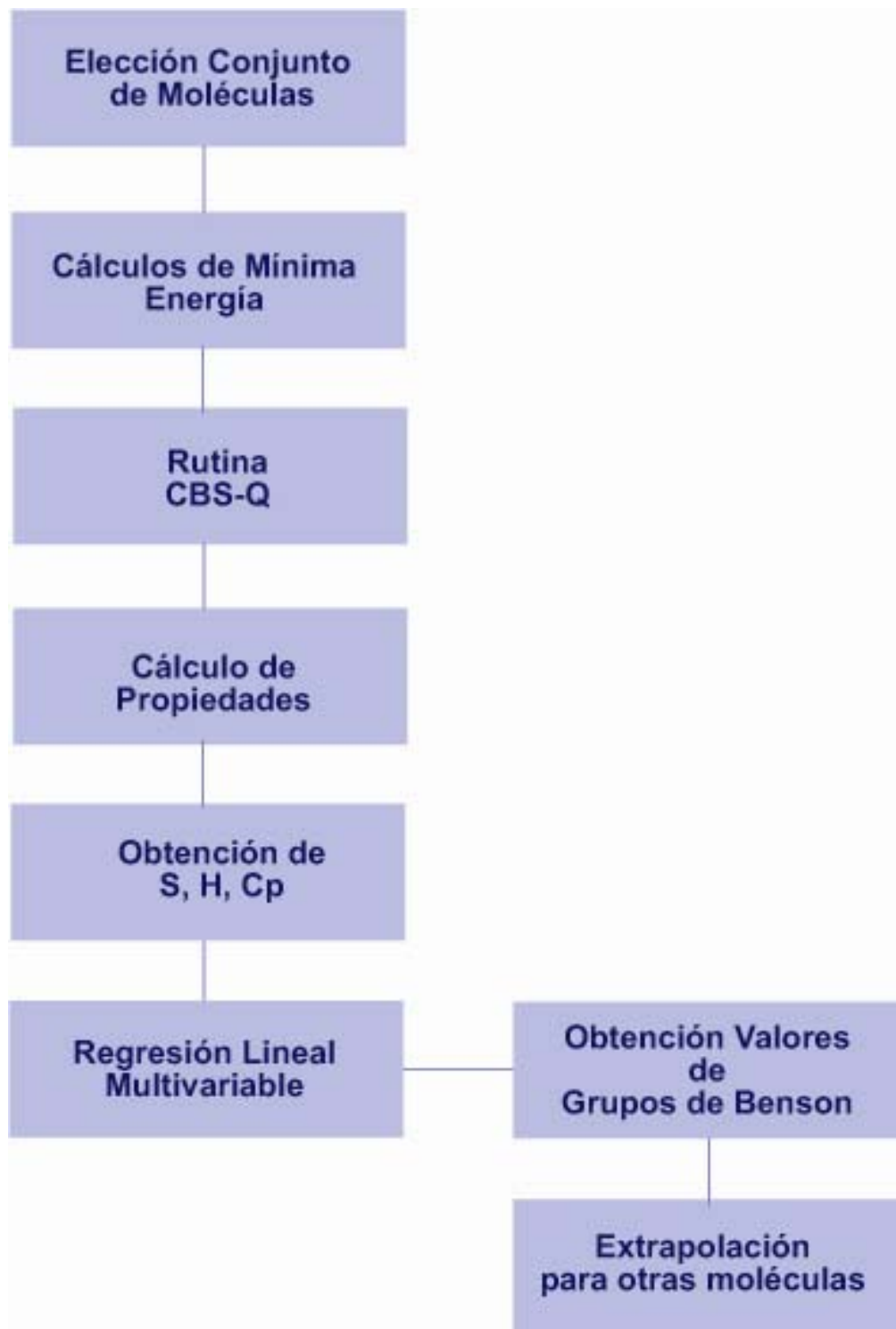


Figura 2. Diagrama, Metodología 2. Obtención de grupos de Benson para un conjunto de moléculas.

3.1. Metodología 1. Obtención de propiedades termoquímicas de sustancias orgánicas por Modelamiento Molecular (MoM)

3.1.1. Diagramación estructura química

En esta etapa del cálculo se utiliza la interfaz gráfica Gaussview; este programa permite dibujar la molécula, e internamente sitúa los átomos que la componen en coordenadas cartesianas, y genera la matriz Z, la cual es la matriz de coordenadas internas propias de cada molécula. Las generalidades de este programa, se encuentran mejor ilustradas en el tutorial que acompaña este libro.

3.1.2. Obtención de las Superficies de Energía Potencial (PES)

La geometría de equilibrio de una molécula, corresponde a la disposición atómica que minimiza la energía electrónica de la molécula. Los cambios de la energía respecto a la longitud y ángulo de enlace, son sustancialmente menores que aquellos que tienen que ver con las rotaciones de los enlaces σ C-C, por esto se deben obtener estas superficies, rotando los enlaces sencillos de 0° a 360° ; luego de realizar estos cálculos, se procede a identificar las posiciones más estables; es decir las posiciones en que la energía de la posición en la PES sea mínima (confórmero), para optimizar las demás variables con respecto a este punto.

3.1.3 Optimización Puntos de Mínima Energía

El paso siguiente es optimizar los puntos mínimos obtenidos en la superficie de energía potencial. Pueden existir tres tipos de mínimos: mínimo local, mínimo global, y puntos de silla. Muchas de las moléculas poseen simetría en sus PES. Estos puntos simétricos se deben localizar y optimizar con respecto a uno. Sí se optimizan dos o más puntos simétricos, se obtendrán los mismos resultados, perdiendo tiempo en las simulaciones. En este cálculo se hallan los demás parámetros óptimos que no se consideraron en la obtención de las superficies de energía potencial, tales como longitud y ángulos de enlace.

3.1.4. Rutina CBS-Q

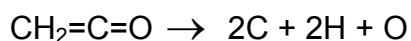
Luego de haber escogido el confórmero de más baja energía para la molécula, se deben obtener las frecuencias, y calcular las energías para este confórmero. Para cumplir las exigencias de precisión de cálculo de energía requeridas para las propiedades termodinámicas se utiliza una rutina de cálculos compuesta. En este proyecto se utilizó la rutina CBS-Q, explicada en la sección 1.2.1. El archivo de salida de esta rutina se explica con detalle en el anexo 1, y la forma en que se organiza el archivo de entrada para la rutina, se encuentra en el tutorial que acompaña este libro.

3.1.5. Cálculo de Propiedades Termodinámicas (Entalpía de formación).

Las entalpías de Formación dependen de la convención termodinámica para los estados de referencia de los elementos. Por esto es necesario plantear una reacción de formación como base de cálculo para la molécula de interés. En la literatura se reportan cuatro formas con las cuales es posible calcular la entalpía de formación:

3.1.5.1. Reacción de atomización

El cálculo de la entalpía de formación de una molécula a 298 K, puede ser dividido en dos pasos: El calculo de la entalpía de formación a 0 K basado en atomización ($\Delta H_{f,0}^0$). El segundo paso es calcular la corrección de la entalpía de formación de las especies a 298.15 K. Para ilustrar este método se plantea la reacción de atomización de la cetena común, mostrada a continuación:



Podemos calcular el calor de atomización a 0 K (ΔH_a^0) de la anterior reacción a partir de las energías de cada una de las sustancias. Es decir:

$$\Delta H_a^0 \rightarrow 2E_0(\text{C}) + 2E_0(\text{H}) + E_0(\text{O}) - E_0(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}) \quad (1)$$

En este proyecto las energías (E_0) se calculan utilizando la rutina CBS-Q, entonces la ecuación (1) se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Delta H_a^0 \rightarrow 2CBSQ_0(C) + 2CBSQ_0(H) + CBSQ_0(O) - CBSQ_0(C_2H_2O) \quad (2)$$

Este calor de atomización (ΔH_a^0) también puede calcularse con los calores de formación de cada sustancia; para los elementos el calor de formación es experimental.

$$\Delta H_a^0 \rightarrow 2\Delta H_{f0}^{exp}(C) + 2\Delta H_{f0}^{exp}(H) + H_{f0}^{exp}(O) - \Delta H_{f0}^{at}(C_2H_2O) \quad (3)$$

Igualando la ecuación 2 y la ecuación 3, podemos la entalpía de formación de la cetena a 0 K:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f0}^{at}(C_2H_2O) \rightarrow & 2\Delta H_{f0}^{exp}(C) + 2\Delta H_{f0}^{exp}(H) + H_{f0}^{exp}(O) - 2CBSQ_0(C) \\ & - 2CBSQ_0(H) - CBSQ_0(O) + CBSQ_0(C_2H_2O) \end{aligned} \quad (4)$$

Para obtener la entalpía de formación de la cetena a 298 K, debemos agregar el cambio de la entalpía (experimental para los átomos y teórico para el compuesto) entre 298 y 0 K. Se debe tener en cuenta el hecho que el calor de formación de los elementos en su estado estándar es cero por definición.

$$\begin{aligned} H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(g)} \quad 2C_{2(g)} \rightarrow 2C_{(g)} \quad \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow O_{(g)} \\ \Delta H_{f298}^{at}(C_2H_2O) \rightarrow \Delta H_{f0}^{at}(C_2H_2O) + \Delta\Delta H_{298}(C_2H_2O) - \Delta H_{298,exp}(C) \\ - \Delta H_{298,exp}(H) - \frac{1}{2}\Delta H_{298,exp}(O) \end{aligned} \quad (5)$$

Remplazando la ecuación (4) en la ecuación (5) tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f298}^{at}(C_2H_2O) \rightarrow & 2\Delta H_{f0}^{exp}(C) + 2\Delta H_{f0}^{exp}(H) + H_{f0}^{exp}(O) - 2CBSQ_0(C) - 2CBSQ_0(H) \\ & - CBSQ_0(O) + CBSQ_0(C_2H_2O) + \Delta\Delta H_{298}(C_2H_2O) - \Delta H_{298,exp}(C) \\ & - \Delta H_{298,exp}(H) - \frac{1}{2}\Delta H_{298,exp}(O) \end{aligned} \quad (6)$$

Podemos generalizar este resultado para una molécula (M) cualquiera de la siguiente forma:

$$\Delta H_{f,298}^{\text{at}}(M) \rightarrow \sum \Delta H_{f,0}^{\text{exp}}(X_i) - \sum \nu_i \text{CBSQ}_0(X_i) + \text{CBSQ}_0(M) + \Delta \Delta H_{298}(M) - \sum \Delta H_{298,\text{exp}}(\text{elemento}_i) \quad (7)$$

Donde $\sum \Delta H_{f,0}^{\text{exp}}(X_i)$, representa sumatoria de la entalpía de formación experimental de cada átomo que forma la molécula (tabla 2)

Método	C	H	O
Experimental 0 K (kcal/mol)	169.98	51.63	58.99
CBS-Q (0 K) (Hartrees)	-37.785144	-0.499818	-74.987059

Tabla 2. Entalpía de atomización experimental [12]. Resultados del método CBS-Q para los átomos a 0 K.

$\sum \nu_i \text{CBSQ}_0(X_i)$, es la sumatoria de la energía 0 K calculada con la rutina CBS-Q, de cada átomo que forma la molécula. $\text{CBSQ}_0(M)$, la energía de la molécula a 0 K obtenida con la rutina CBS-Q. $\sum \Delta H_{298,\text{exp}}(\text{elemento}_i)$, cambio de entalpía experimental para los elementos atómicos (tabla 3).

Compuesto	C kcal/mol	H ₂ kcal/mol	O ₂ kcal/mol
$\Delta H_{\text{exp}}^{\circ}$	0.25095	2.02390	2.07457

Tabla3. Cambio de entalpía experimental para los elemento atómicos entre 0 y 298K. Energía en kcal/mol [12]

$\Delta \Delta H_{298}(M)$ Sumatoria de las contribuciones del movimiento traslacional, vibracional y rotacional de la molécula. Estas contribuciones se calculan utilizando las ecuaciones derivadas de la termodinámica estadística utilizando la función de partición respectiva (tabla1).

Otras formas de obtener los calores de formación encontradas en la literatura son:

- Reacciones isodésmicas^[4]
- Reacciones de formación^[4]
- Reacciones Isogíricas^[4]

3.2. Metodología 2. Obtención de propiedades termoquímicas de sustancias orgánicas por Grupos de Aditividad de Benson.

En la siguiente sección se discutirá la forma de obtener las propiedades termodinámicas mediante los grupos de aditividad de Benson. Existen dos casos primero cuando todos los valores de los grupos de contribución en los cuales se descompone la molécula, ya existen, en cuyo caso el problema está resuelto, dado que simplemente se aplica el principio de aditividad. Segundo, cuando no existe uno o más de los valores de grupo; en este caso se debe seguir la siguiente metodología:

3.2.1. Planteamiento del conjunto de moléculas

En esta etapa, se plantea un conjunto de moléculas, que contienen el o los grupos desconocidos. Este conjunto de moléculas, debe reunir las siguientes características

- El número de moléculas debe ser mayor que el número de grupos a obtener.
- Las moléculas elegidas deben contener al menos un grupo de Benson desconocido.
- No pueden ser moléculas muy grandes, debido a las limitaciones de la rutina de cálculo usada (CBS-Q).

En este proyecto se seleccionó como objeto de estudio un conjunto de moléculas de la familia de las cetenas. Este conjunto fue dividido en tres subgrupos; el primer subconjunto, no posee triples enlaces, posee un enlace doble además del enlace característico del grupo ceteno. Se realizaron sustituciones de grupos metílicos, etílicos e isopropilílicos tanto en el hidrógeno unido al enlace ceténico, como en cada enlace de los heteroátomos disponibles en el doble enlace adicional. Las moléculas escogidas para este primer subconjunto, se muestran en el anexo 2 y son 1, 3, 5, 8, ,9 10, 13 y 14. El segundo subconjunto presenta en su estructura un triple enlace unido al >CCO; en el enlace simple disponible de esta estructura se realizaron sustituciones metílicas y etílicas. Las moléculas pertenecientes a este segundo subconjunto son: 2, 6, 7, 11, 12, 15, 16 y 17. En el Tercer grupo se hizo una combinación de enlaces dobles y triples reemplazando cada uno de los

heteroátomos unidos al grupo >CCO. Este subconjunto se encuentra en el anexo 2 y son los números 4 y 18.

Los anteriores subconjuntos se escogieron por que uno de los objetivos de este proyecto es obtener los valores de contribución de grupo, en los cuales el grupo ceténico (>CCO) se encuentre unido a carbonos con enlaces dobles (Cd/CCO/H, CCO/Cd/H, CCO/Cd/C, Cd/CCO/C), enlaces triples (Ct/CCO, CCO/Ct/H, CCO/Ct/C) y la combinación de los dos (CCO/Cd/Ct).

3.2.2. Obtención de Superficies de Energía Potencial (PES)

Como en la metodología anterior, se deben obtener para cada una de las moléculas las superficies de energía potencial, correspondiente al ángulo diedro para cada enlace sencillo σ C-C. Seguido a esto, se debe observar la conformación más estable para el grupo de moléculas con características semejantes, para poder asegurarse de la posición de más baja energía de la familia molecular tratada.

3.2.3. Rutina CBS-Q

Se debe correr este cálculo para cada una de las moléculas presentes en el grupo escogido después de haberlas optimizado. Estos resultados energéticos son los que se utilizarán en el cálculo para los calores de formación.

3.2.4. Cálculo de Entalpías de Formación

Para obtener la entalpía de formación, se podría utilizar cualquiera de las cuatro formas (sección 3.1.5) anteriormente explicadas, teniendo en cuenta la disponibilidad de los datos, en nuestro caso, se utilizó la reacción de atomización. adicionalmente se deben hacer correcciones de aditividad de enlace (Bond Additivity Correction BAC) y de contaminación de spín electrónico (SO).

Los pasos descritos anteriormente (3.2.2, 3.2.3, 3.2.4) se deben aplicar para cada molécula perteneciente al conjunto elegido

3.2.5. Regresión Lineal Multivariable

Para obtener los valores de grupo faltantes, se emplea este procedimiento estadístico que consiste en:

Si \mathbf{h} denota el vector de entalpías estándar de formación $(h(\Delta H_f^{298}, \dots, \Delta H_f^{298}))$ y \mathbf{g} el vector de valores de grupo $(g(g_1, \dots, g_8))$, su dependencia expresada en términos de grupos de aditividad se formula como sigue:

$$\mathbf{h} = \mathbf{Xg} \quad (8)$$

Donde \mathbf{X} es la matriz de existencia donde el elemento X_{ij} de esta matriz denota la ocurrencia del j-ésimo grupo en la i-ésima especie.

Se deben tener más ecuaciones que grupos a calcular para evitar su dependencia lineal; esto se hace para evitar la singularidad de $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ para la solución de \mathbf{g} . La matriz incógnita \mathbf{g} en forma matricial se calcula de la siguiente manera:

$$\mathbf{g} = (\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}(\mathbf{X}^T\mathbf{h}) \quad (9)$$

En nuestro caso la matriz de existencia, esta representada por el esquema de los grupos de aditividad de Benson mostrada en la tabla 4. Las filas de esta matriz representan las diferentes moléculas que estamos simulando, y las columnas representan los grupos de Benson a obtener señaladas en la sección 3.2.1. El valor de 1 representa la existencia del grupo en una molécula en particular, y el valor de cero significa que ese grupo no está presente en la molécula tratada

SET	{Cd/CCO/H}	{CCO/Cd/H}	{CCO/Ct/H}	{Ct/CCO}	{CCO/Cd/C}	{CCO/Cd/Ct}	{CCO/Ct/C}	{Cd/CCO/C}
1	1	1	0	0	0	0	0	0
2	0	0	1	1	0	0	0	0
3	1	0	0	0	1	0	0	0
4	1	0	0	1	0	1	0	0
5	1	0	0	0	1	0	0	0
6	0	0	0	1	0	0	1	0
7	0	0	0	1	0	0	1	0
8	0	1	0	0	0	0	0	1
9	1	1	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	1	0	0	1
11	0	0	0	1	0	0	1	0
12	0	0	1	1	0	0	0	0
13	1	1	0	0	0	0	0	0
14	1	1	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	1	0	0	1	0
16	0	0	0	1	0	0	1	0
17	0	0	1	1	0	0	0	0
18	0	0	0	1	0	1	0	1

Tabla 4. Esquema de grupos de aditividad para los grupos de cetenas escogidas antes de la deducción de grupos de Benson.

4. RESULTADOS Y ANALISIS

De acuerdo con lo establecido anteriormente en cada una de las metodologías, se obtuvieron las propiedades termodinámicas para la cetena parental (CH_2CCO) y para la etilcetena, siguiendo los pasos de la metodología uno; además, se obtuvieron ocho nuevos grupos de Benson, para la familia ceténica, conforme a la metodología dos, y a lo expuesto en la sección 3.2.1. Los resultados obtenidos en cada caso, se muestran a continuación.

4.1. Metodología 1. Obtención de las propiedades termodinámicas para la cetena y la etilcetena

4.1.1. Cálculos de Mecánica Cuántica

Los cálculos *Ab initio* fueron llevados a cabo con el programa Gaussian 03W Revisión-C.02. La geometría de equilibrio fue completamente optimizada al nivel de teoría HF/6-31G(d), donde se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros de optimización para cada molécula: longitud de enlace, ángulo de enlace y ángulo diedro. Para el caso de la cetena al no haber enlaces sencillos C-C, no se puede obtener una superficie de energía potencial, con respecto a este último parámetro. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura ^[8]. Para el caso de la etilcetena, se obtuvieron dos superficies de energía potencial, identificando en cada una los mínimos. Es importante resaltar, que primero se debe escoger un diedro, obtener su PES, optimizar los ángulos y longitudes de enlace, y con respecto a esta primera posición optimizada se obtiene la PES del segundo diedro y así sucesivamente. Los parámetros de la geometría optimizadas se encuentran descritas en el anexo 4.

Después de obtener las PES, se procedió a ejecutar la rutina CBS-Q, extrayendo de esta los resultados de las energías y las frecuencias, en el caso de las energías se encuentran reportadas en la tabla 4. y las frecuencias se encuentran en el anexo 4 debido a su extensión. Las energías y frecuencias obtenidas para estos dos compuestos, están de acuerdo con los resultados en la literatura ^[4, 13]. Estas energías y frecuencias se utilizan para poder realizar el cálculo de la entalpía de formación cómo se indico en la sección 3.1.5.

4.1.2. Entalpías de Formación.

El cálculo de la entalpía de formación de la cetena y la etilcetena se realizó por medio de una reacción de atomización. A continuación se muestran los resultados para el cálculo de la entalpía de formación de los dos compuestos y se comparan con datos reportados en la literatura.



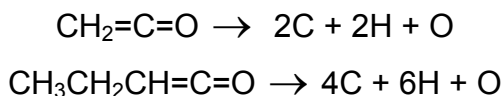
Fig. 3. a) Estructura molecular de la cetena. b) Estructura molecular de la etilcetena

Los resultados Energéticos a 0 K aplicando la rutina CBS-Q para la cetena y Etilcetena son los siguientes:

Cetena	CBS-Q (0 K)	-152,375237 Ha
EtilCetena	CBS-Q (0 K)	-230,824521 Ha

Tabla 5. Resultados CBS-Q para la Cetena, y etilcetena Energías en Hartrees

Para calcular la entalpía de formación de la cetena y etilcetena se utilizó las siguientes reacciones de atomización y la ecuación (7) de la sección 3.1.5.1



Usando la ecuación (7), sección 3.1.5.1, se obtienen los siguientes resultados:

	ΔH_f^{298}
Cetena	-10,7
Etil Cetena	-20.7

Tabla 6. Calores de formación en kcal/mol , para la Cetena, y etilcetena.

El resultado para la entalpía de formación se debe corregir teniendo en cuenta las interacciones espín-orbital (**SO** -0,79000 kcal/mol) y la aditividad de enlace (**BAC** 0,56180 kcal/mol), para mejorar la estimación y aproximarse a los resultados reportados en la literatura. Los valores corregidos para la Cetena y Etilcetena son: -11,1 kcal/mol y -20,9 kcal/mol respectivamente.

El valor experimental reportado en la literatura de la entalpía de formación para la cetena es de -11,40 kcal/mol.^[9] y el simulado es de -11,34 kcal/mol^[9]. Para la etilcetena, el valor simulado es de -20,67 kcal/mol^[9]. La diferencia que se presenta entre estos datos y el resultado obtenido por el método descrito se puede corregir haciendo un mejoramiento de la estimación teórica, es decir considerando explícitamente las contribuciones debidas a las rotaciones internas, las pseudo-rotaciones internas y la mezcla de isómeros, las cuales no entran en el contexto del modelo RRHO usado en este proyecto. Estos cálculos adicionales conducen a una mejora en las propiedades termodinámicas, debido a una refinación del modelo molecular^[4].

4.2. Metodología 2. Obtención de grupos de aditividad de Benson

4.2.1. Geometrías

Tal como se dijo en la sección 3.2.1 el primer subconjunto de cetenas, no posee triples enlaces, posee un enlace doble además del enlace del grupo ceteno. El segundo subconjunto presenta en su estructura un triple enlace unido al >CCO. En

el Tercer subconjunto se realizó una combinación de enlaces dobles y triples reemplazando cada uno de los heteroátomos unidos al grupo >CCO.

Para cada uno de los grupos anteriormente mencionados, se obtuvieron las superficies de energía potencial, correspondientes a los diedros propios de cada molécula para caracterizar el movimiento torsional. Estos diedros se rotaron de 0° a 360° con incrementos de 20° ó 30°. Algunas de las graficas obtenidas se encuentran en la gráfica 5; las demás gráficas de las superficies están consignadas en el anexo 4.

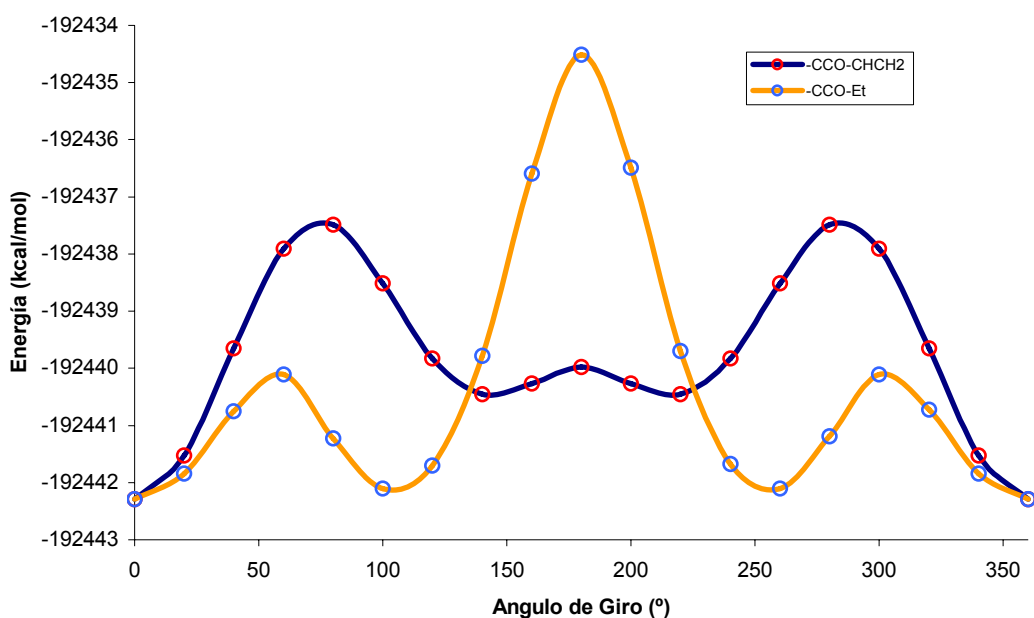


Figura 4. (a) Energía conformacional del movimiento torsional obtenido de la molécula (1).

En la Figura 4 se observan dos curvas pertenecientes a los dos diedros de la molécula 3. La curva naranja, representa la rotación del diedro etílico, mientras que la curva azul representa la rotación del diedro del carbono vinílico. La posición de menor energía se repite a 0° y 360° en cada una de ellas. En la curva naranja, se observan, dos mínimos globales, y un máximo global ubicado a 180°. En las

posiciones de menor energía (0° y 360°) se observa un eclipse del diedro con respecto al grupo CCO y en el máximo global (180°), se observa un eclipse del diedro con el grupo vinílico, haciendo de esta la posición más inestable de esta molécula.

Haciendo un análisis de todas las superficies obtenidas, se puede decir que las moléculas con la posición de más baja energía pertenecientes al primer grupo, tienen predilección por una posición en la cual los carbonos unidos al doble enlace eclipsan, al grupo CCO tal como se muestra en la grafica 5(a), La posición gauche de estas moléculas, tiende a ser la mas energética.

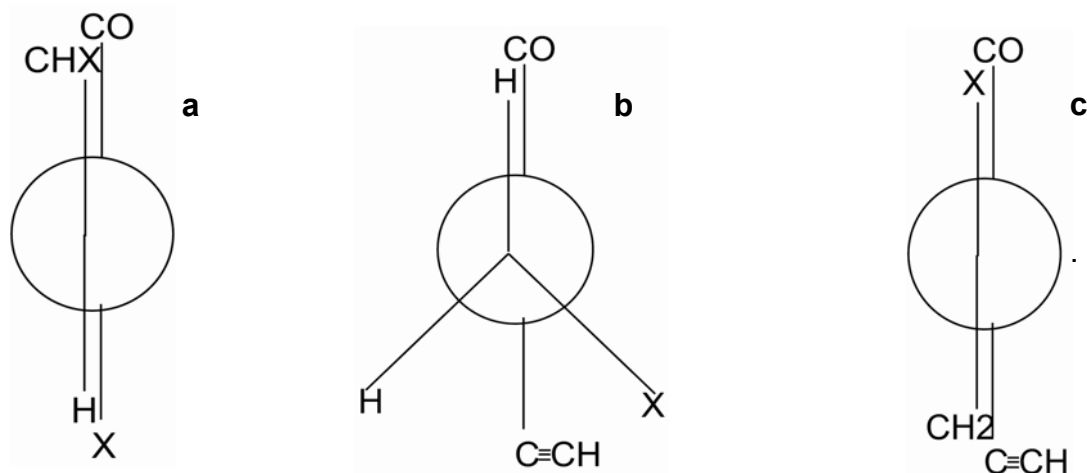


Figura 5. (a) Proyecciones de Newman, para las conformaciones más estables en el conjunto de moléculas 1. (b) Proyecciones de Newman para las conformaciones del conjunto de moléculas 2. (c) Proyecciones de Newman para las conformaciones más estables del conjunto de moléculas 3. X= Metilo, etilo e isopropilo.

Para las moléculas del segundo subconjunto, se encontró que el grupo $>CCO$ junto con el triple enlace, se encuentran en la misma posición en todas las estructuras optimizadas, dado que no existe rotor impedido en el enlace σ C-C presente (fig. 5(b)) y con respecto al $>CCO$ se encuentran los grupos que fueron sustituidos (Metilo, Etilo, Isopropilo) siendo la posición gauche la más estable para este subconjunto molecular. Para las moléculas del tercer grupo se observa el mismo

comportamiento del triple enlace con respecto al $>CCO$,. Sin embargo, la posición más estable de este grupo es aquella en que el grupo $>CCO$ se encuentra eclipsado por las sustituciones metálicas, etílicas y propílicas, y a su vez el carbono vinílico eclipsa el triple enlace presente en estas (fig. 5(c)).

Después de haber obtenido las posiciones más estables para el grupo de moléculas, se procedió a ejecutar la rutina CBS-Q observándose que los tiempos de simulación aumentaban según la complejidad de la molécula llegando a tiempos de 14 ó 16 horas para las moléculas con enlaces triples y de 20 y 24 horas para las moléculas que contiene en su estructura dobles y triples enlaces. El equipo en el cual estas simulaciones se llevaron a cabo, tiene la siguiente configuración: procesador Intel Dual-Core 3.4MHz y 3.4MHz para cada uno de los núcleos, 1Gb de Ram, 0.5Tb en Disco Duro.

4.2.2. Entalpías de Formación

Los resultados del cálculo de la entalpía de formación de los grupos escogidos, se encuentran consignados en la tabla 8. Los valores mostrados en esta, incluyen la corrección para el método CBS-Q la cual tiene en cuenta las interacciones Spin-Orbital (SO) y la aditividad de enlace (BAC, el cual se fundamenta en correcciones a las reacciones isodésmicas). Las entalpías reportadas no poseen las correcciones térmicas debido al tratamiento de modos torsionales como vibraciones armónicas, en vez de rotores impedidos.

La literatura reporta que los calores de formación calculados usando el método CBS-Q, se encuentran aproximadamente 1,5 kcal/mol desviados del valor experimental, solamente para el caso de la cetena. Aún no se ha podido esclarecer cual de los valores, ya sea el calculado o el experimental posee el mayor error sistemático. Los resultados en la tabla 8 provienen como ya se dijo anteriormente de reacciones de atomización aunque no se tiene mucha información experimental, se calcularon estos

valores para la cetena, encontrándose desviaciones del valor experimental de 0,07 kcal/mol.

4.2.3. Cálculo de Grupos de Aditividad

Los valores obtenidos por el método de MLVR (llevado a cabo en el programa Polymath 5) para los grupos de aditividad de Benson propuestos se muestran en la tabla 7. Los resultados obtenidos para los grupos {Cd/CCO/H} y {CCO/Cd/H} son de igual valor pero de signo opuesto; mientras que los grupos {Cd/CCO/C} y {CCO/Cd/C} tienen valores diferentes. Analizando estos resultados y el esquema para los grupos de aditividad, se observa que la ecuación obtenida para la molécula 1 (tabla 4 sección.....) restringe los valores de grupo {Cd/CCO/H} y {CCO/Cd/H} para que se aproximen al resultado entálpico obtenido en la simulación; mientras que las ecuaciones que tienen presentes los grupos {Cd/CCO/C} y {CCO/Cd/C} provienen de moléculas distintas con posiciones estables diferentes, lo que da una mejor correlación en el valor.

En la tabla 8 se encuentran los resultados obtenidos para el cálculo del calor de formación, sin corregir, corregido y el obtenido usando las reglas de aditividad propuestas por Benson. Al aplicar las reglas de aditividad de Benson se observa una gran desviación de los valores de grupo para moléculas que en su estructura poseen enlaces triples. Esto se debe a que en este estudio no se tuvieron en cuenta las interacciones energéticas de los enlaces dobles y triples en las posiciones eclipsadas. Varios autores incluyen dentro del esquema de aditividad correcciones para enlaces sencillos (NN0, NN1, NN2); pero no se encontró referencia alguna sobre los eclipses mencionados. Para realizar este tipo de correcciones se necesita un estudio más profundo de la geometría de la posición más estable.

Grupo	Valor de Grupo
{Cd/CCO/H}	-61,225162
{CCO/Cd/H}	61,225162
{CCO/Ct/H}	71,661596
{Ct/CCO}	-60,565961
{CCO/Cd/C}	43,86037
{CCO/Cd/Ct}	106,625661
{CCO/Ct/C}	102,45324
{Cd/CCO/C}	-24

Tabla 7. Valores de grupo para entalpías de formación (cal/mol)

Molécula	ΔH_f^{298}	ΔH_f^{298}	ΔH_f^{298}
	No Corregido	Corregido	Aditividad
1	6,49362	6,26542	6,25
2	48,8374906	48,60929	38,025635
3	-9,00602659	-9,23423	-14,670792
4	63,1859421	62,95774	18,024538
5	-2,07716629	-2,30537	-20,744792
6	30,1671157	29,93892	49,277279
7	41,4794658	41,25127	58,737279
8	-3,60842857	-3,83663	33,492024
9	-3,11517006	-3,34337	1,69
10	-13,2244214	-13,45262	33,847232
11	34,4921836	34,26398	65,251279
12	38,7078992	38,47970	28,365635
13	-13,5577379	-13,78594	-9,82
14	-9,54977773	-9,77798	-6,25
15	24,0864826	23,85828	44,547279
16	26,38099	26,15279	44,471279
17	21,5184808	21,29028	16,765635
18	53,933211	53,70501	45,256562
H ₂ CCO	-10,7		-11,0

Tabla 8. ΔH_f^{298} - Calores de formación a 298 K en kcal/mol, sin aplicar las correcciones de enlace (BAC) e interacciones Spin-Orbital (SO). ΔH_f^{298} C. - Calores de formación a 298 K en cal/mol aplicando correcciones de enlace e interacción Spin-Orbital.

5. CONCLUSIONES

- El método descrito en la metodología uno genera buenos resultados para la entalpía de formación. En caso dado que se requiera mayor precisión, se recomienda agregar al procedimiento un mejoramiento de la estimación teórica, considerando las rotaciones internas, las cuales salen del contexto del esquema RRHO utilizado en este estudio.
- Los grupos de Benson fueron estimados, para el cálculo de la entalpía de formación de cetenas que contenían en su estructura dobles y triples enlaces. Los valores de contribuciones de grupo fueron derivados, usando las energías de un conjunto de 18 cetenas calculadas por métodos de mecánica estadística en conjunto con rutinas *Ab initio*.
- El protocolo presentado en la metodología dos provee un método viable para estimar propiedades termodinámicas donde los datos experimentales son escasos, y para estimación aproximada de moléculas más grandes, donde los cálculos de mecánica cuántica son poco prácticos.
- Las posiciones estables preferidas por las cetenas que presentaban dobles enlaces, fueron eclipsadas, mientras que las cetenas que contenían en su estructura un triple enlace, mostraban preferencia hacia una posición *Gauche*.
- Se observó que los tiempos de cálculo aumentaban según la complejidad de la molécula, haciendo necesario tener un equipo muy sofisticado para efectuar cálculos de moléculas muy grandes o con estructura muy complicada.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] YOUNG, David C. Computacional Chemistry. John Wiley & Sons Inc. New York, 2001, Pags 7-46, 78-100
- [2] BEREZIN, F.A., y SHUBIN, M.A. The Schrödinger Equation. Kluwer Academic Publishers 1991, Pags 1-46
- [3] FORESMAN, J.B., y FRISCH, Æ. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Second Edition. Gaussian Inc. Pags 39 – 158
- [4] MORALES, M.G., Introducción al Modelamiento Molecular en Ingeniería Química. Bucaramanga 2005. Publicaciones UIS. Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Universidad industrial de Santander . Pags 18-27,37.
- [5] LEVINE, I. N. Química Cuántica. Pearson Prentice Hall. 5ª Edición. Madrid 2001. Caps 15 y 16
- [6] HEHRE, W. J. y SHUSTERMAN A. J. The Molecular Modelling Workbook for Organic Chemistry. Wavefunction Inc. 1998. caps 2, 5 y 6.
- [7] BENSON, S. W. The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill, 1960. Pags 20-26

[8] PRAUSNITZ, J. M. LICHTENTALER, R. N. GOMEZ DE AZEVEDO E. Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases, Tercera Edición. Pearson Prentice-Hall, Madrid, 2000. Pags 611-617

[9] SUMATHI, R. y GREEN, W. Journal of Physical Chemistry, 2002, 106, 7937.

[10] IRIKURA, K. K. y FRURIP, D. Computational Thermochemistry: Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics. ACS Symposium Series 677. J., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1998.

[11] OCHTERSKI, J. Vibrational Analysis in Gaussian, Gaussian.com, Octubre 29, 1999

[12] OCHTERSKI, J. Thermochemistry in Gaussian, Gaussian.com, Junio 2, 2000

[13] NICOLAIDES, A. RAUK, A. GLUKHOVTSEV, M. y RADOM L. Journal of Physical Chemistry, 1996,100, 17460.

[14] MARSI, I. VISKOLCZ, B. y SERES, L. Journal of Physical Chemistry, 200, 104, 4497

[15] LAY, T. KRASNAPEROV, L. BOZELLI, J. y BOZELLI, V. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100, 8240.

[16] Gaussian 03, Revision C.02,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J.

Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[17] <http://chemistry.umeche.maine.edu/Modeling/nrg.html>

[18] <http://srdata.nist.gov/cccbdb/goodlist.asp>

ANEXO 1

Archivos de salida CBS-Q

Los archivos de salida de Gaussian, poseen la extensión *.out, están divididos en varias partes, la primera de ellas, es la citación de Gaussian, y la descripción del trabajo a realizar:

```
Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2004, Gaussian, Inc.
All Rights Reserved.
```

```
This is the Gaussian(R) 03 program. It is based on the
the Gaussian(R) 98 system (copyright 1998, Gaussian, Inc.),
the Gaussian(R) 94 system (copyright 1995, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 90(TM) system (copyright 1990, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 86(TM) system (copyright 1986, Carnegie Mellon
University), and the Gaussian 82(TM) system (copyright 1983,
Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally registered
trademark of Gaussian, Inc.
```

```
*****
Gaussian 03: IA32W-G03RevC.02 12-Jun-2004
             04-Oct-2006
*****
%chk=3r grupo-cbs-q.chk
%mem=6MW
%nproc=1
Will use up to 1 processors via shared memory.
-----
# cbs-q
-----
```

Seguida a esta sección, siguen los diferentes trabajos que componen la rutina CBS-Q; la parte más importante en este tipo de trabajos, es el cálculo de las frecuencias, estas se encuentran en este mismo archivo, y comienzan con:

```
Link1: Proceeding to internal job step number 2.
-----
#N Geom=AllCheck Guess=Read SCRF=Check HF/6-31G(d') Freq
-----
```

Los resultados de este archivo corresponden a las frecuencias y a la termoquímica del compuesto, esto se puede observar en:

 - Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
 Zero-point correction= 0.132240 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.139793
 Thermal correction to Enthalpy= 0.140737
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.100243
 Sum of electronic and zero-point Energies= -306.543431
 Sum of electronic and thermal Energies= -306.535878
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -306.534934
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -306.575428

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	87.721	25.882	85.226
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	39.598
Rotational	0.889	2.981	27.908

Y al final de este archivo, se encuentran las energías calculadas por el método CBS-Q ya con los factores de corrección incluidos:

Complete Basis Set (CBS) Extrapolation:

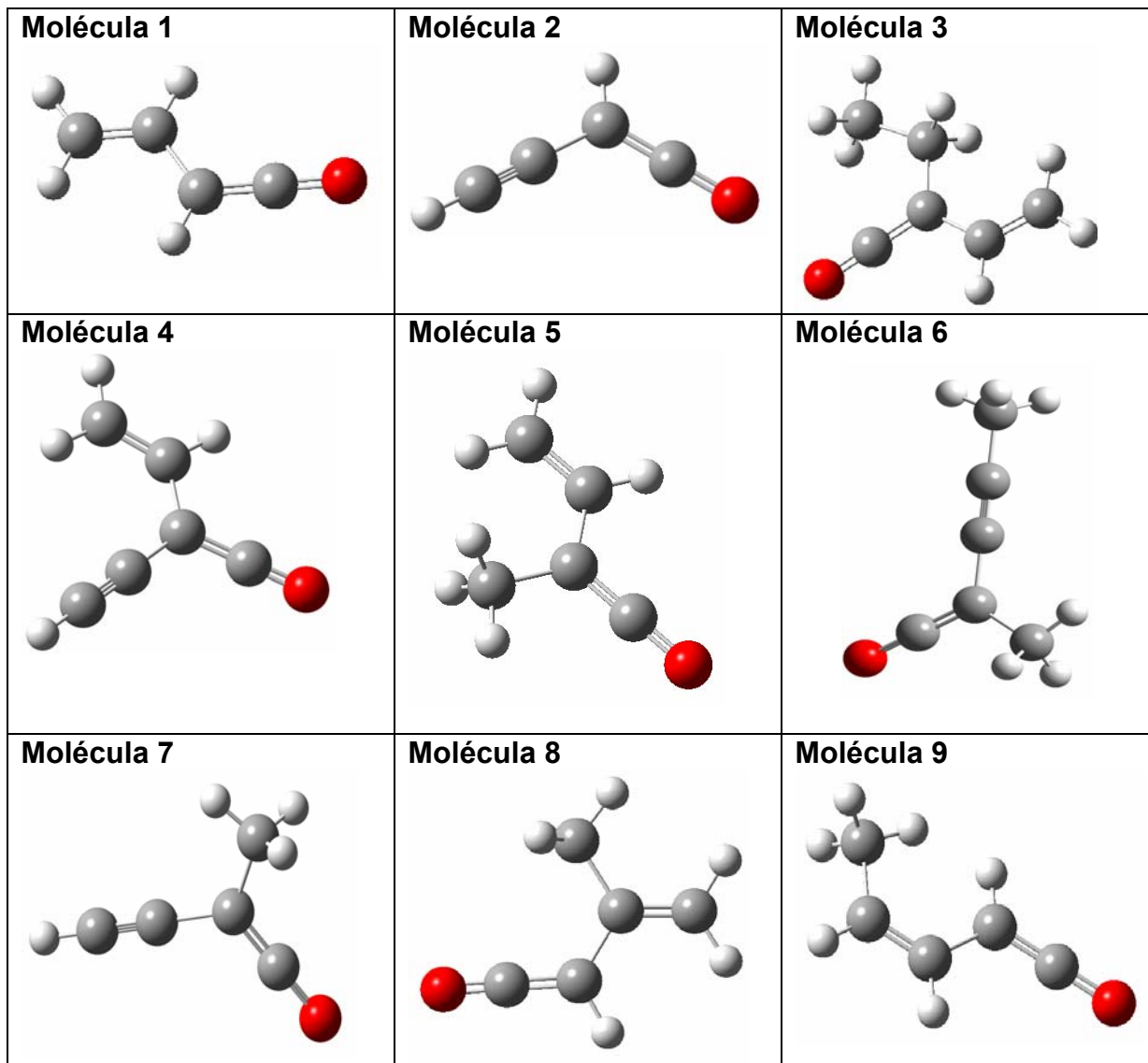
M. R. Nyden and G. A. Petersson, JCP 75, 1843 (1981)
 G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, JCP 94, 6081 (1991)
 G. A. Petersson, T. Tensfeldt, and J. A. Montgomery, JCP 94, 6091 (1991)
 J. A. Montgomery, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, JCP 101, 5900 (1994)

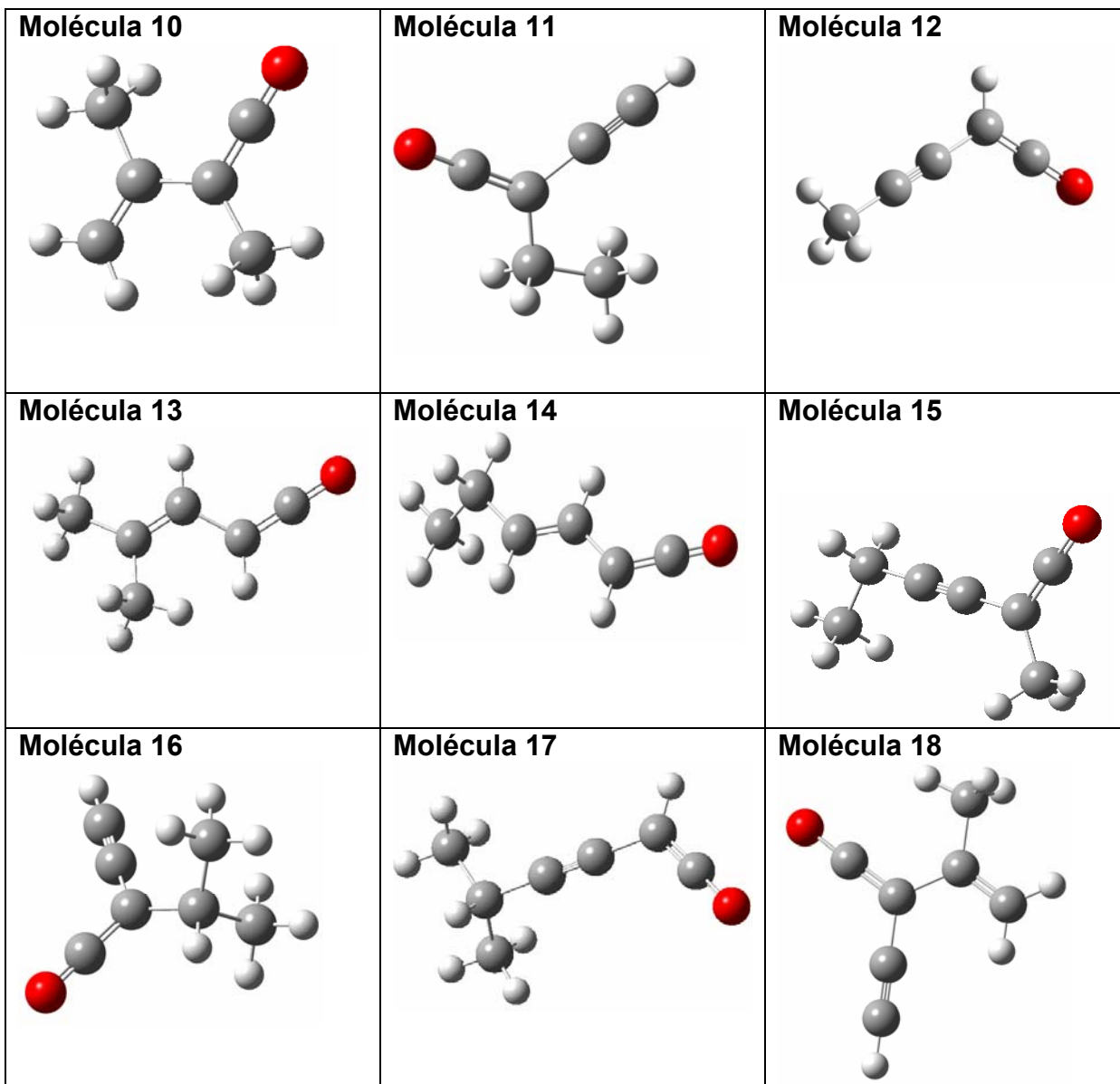
Temperature= 298.150000 Pressure= 1.000000
 E(ZPE)= 0.121455 E(Thermal)= 0.129428
 E(SCF)= -306.776810 DE(MP2)= -1.195949
 DE(CBS)= -0.120169 DE(MP34)= -0.054262
 DE(QCI)= -0.040257 DE(Int)= 0.040208
 DE(Empirical)= -0.052205
 CBS-Q (0 K)= -308.077988 CBS-Q Energy= -308.070014
 CBS-Q Enthalpy= -308.069070 CBS-Q Free Energy= -308.110404

Con estos resultados provenientes del archive de salida del trabajo CBS-Q es posible realizar los cálculos descritos en esta guía.

ANEXO 2

Set de moléculas usado para la obtención de grupos de Benson:

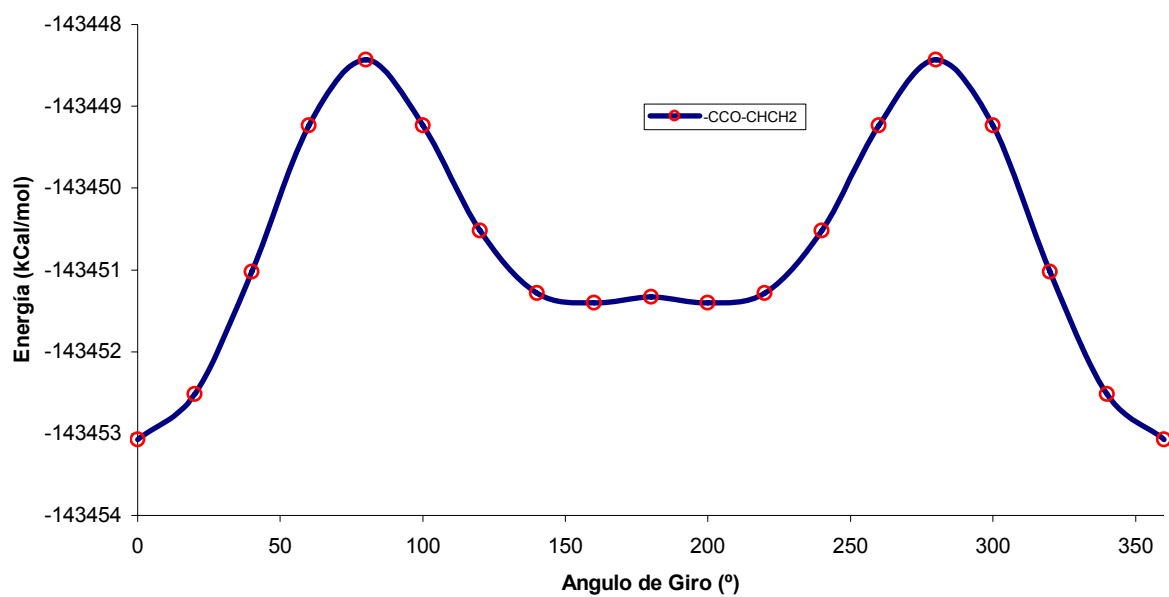




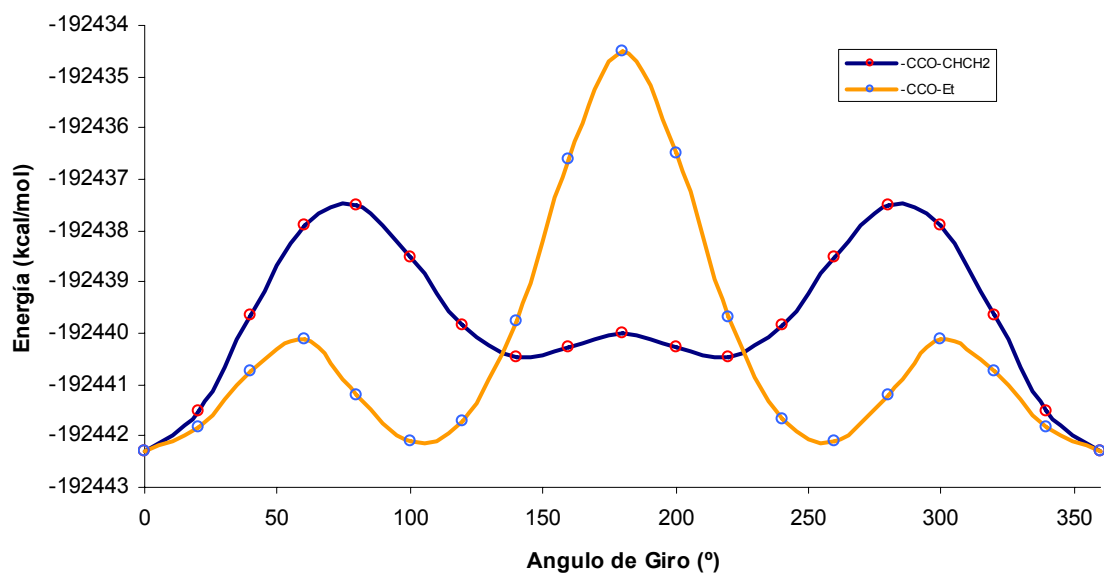
ANEXO 3

Gráficas Superficies de Energía Potencial

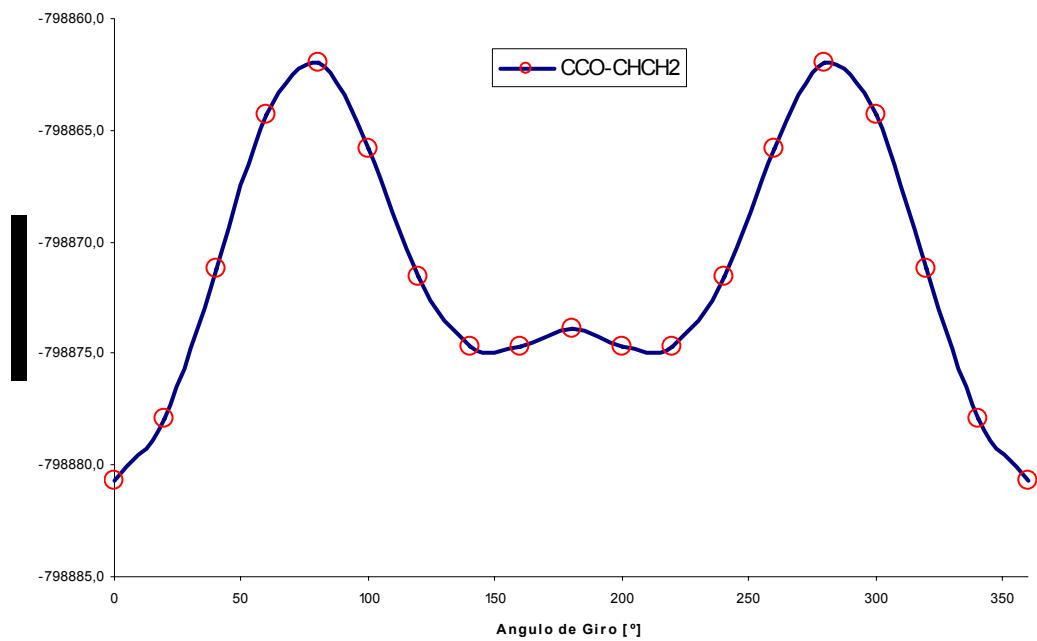
Molécula 1



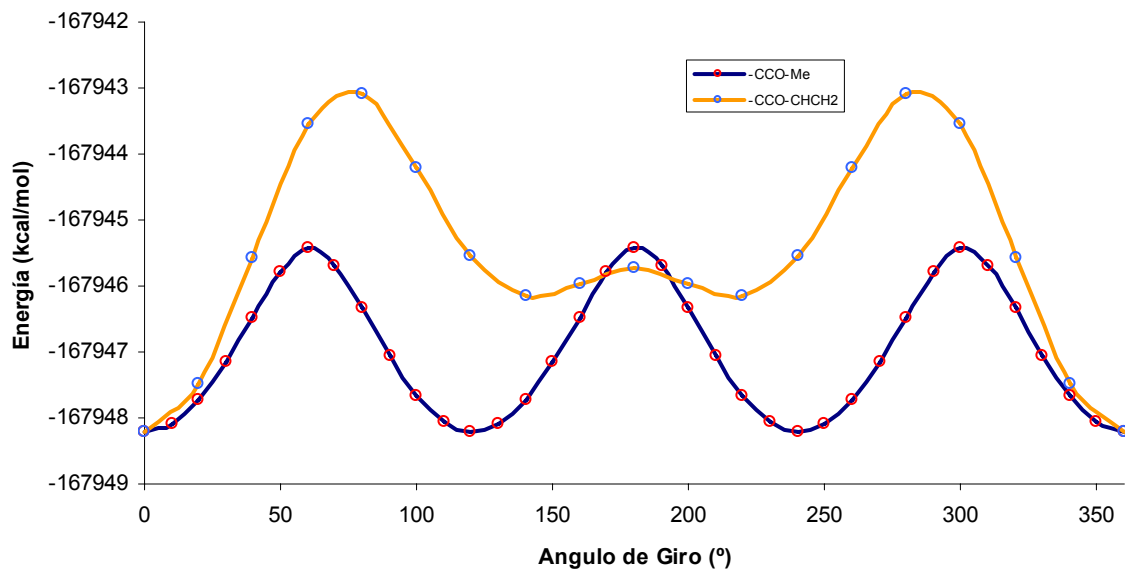
Molécula 3



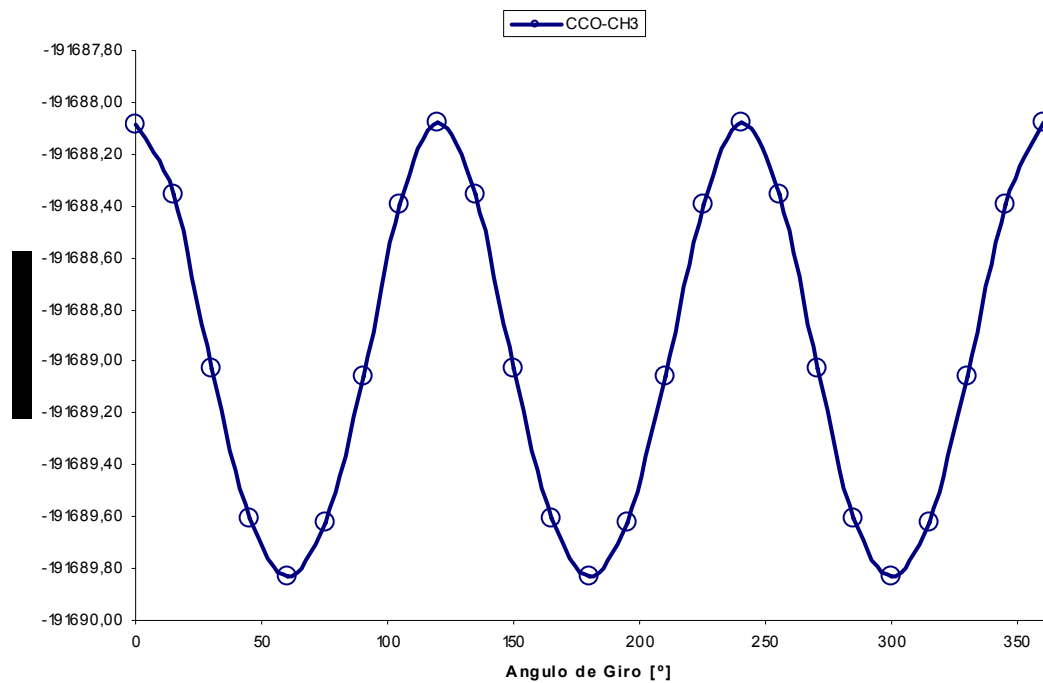
Molécula 4



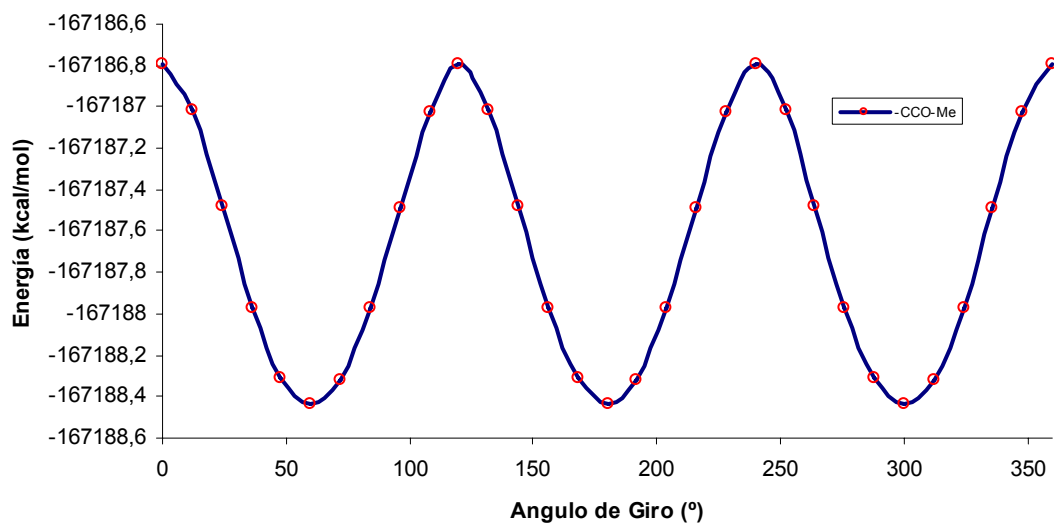
Molécula 5



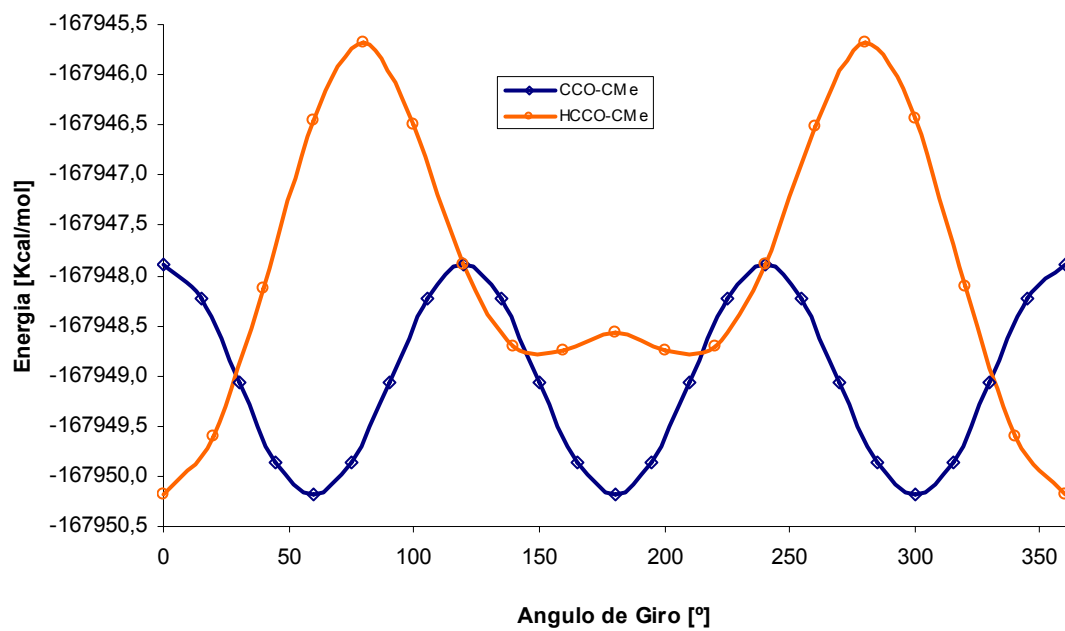
Molécula 6



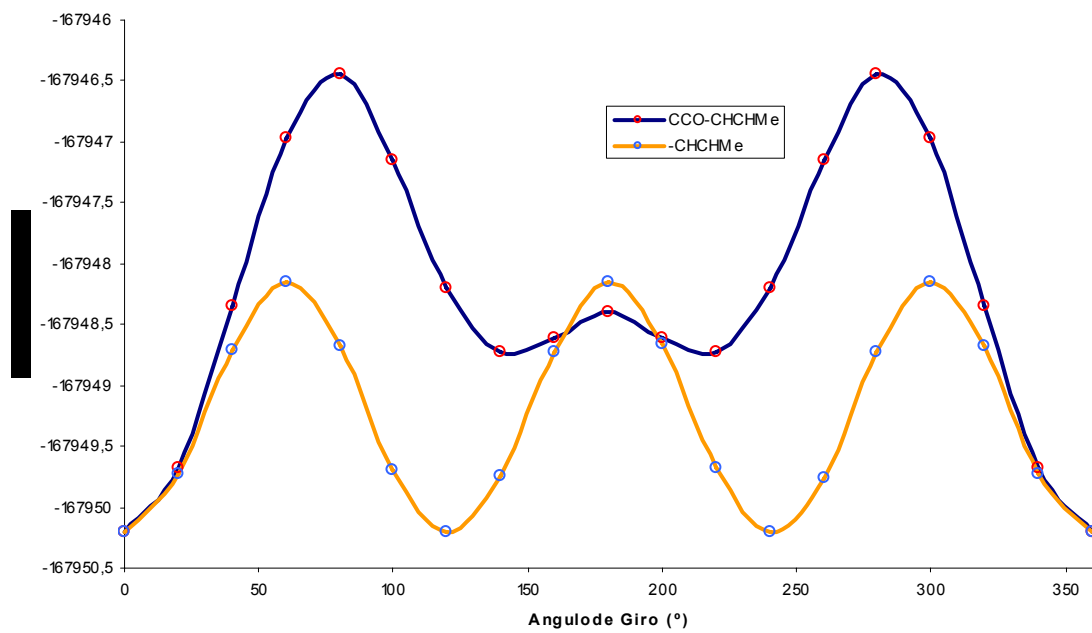
Molécula 7



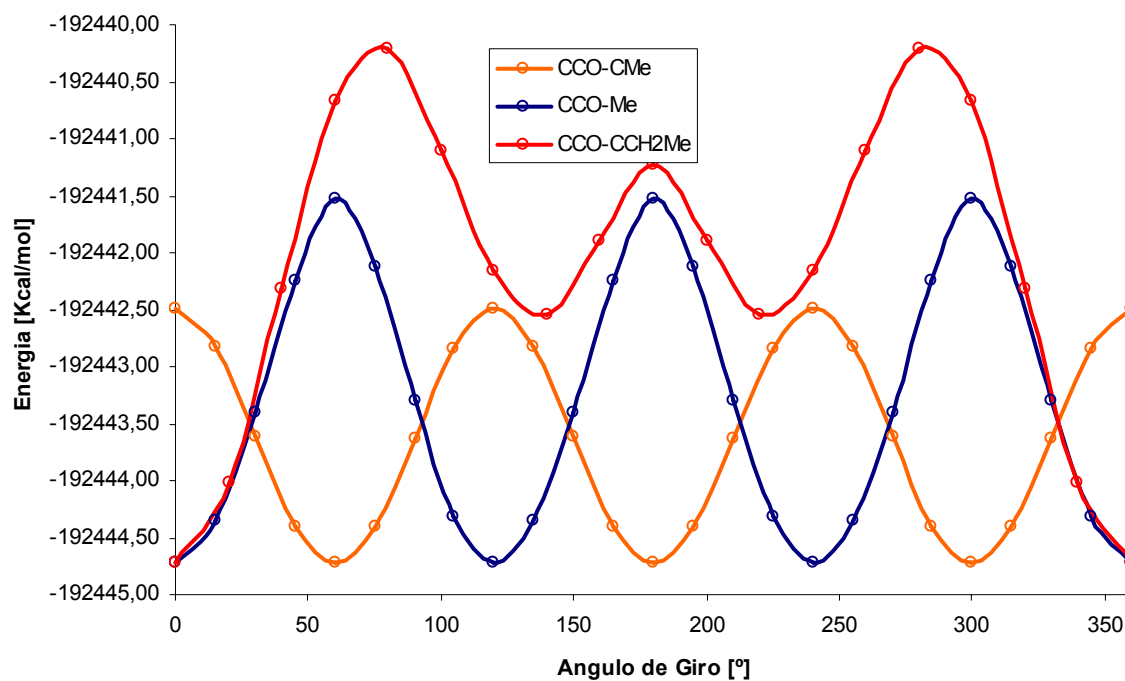
Molécula 8



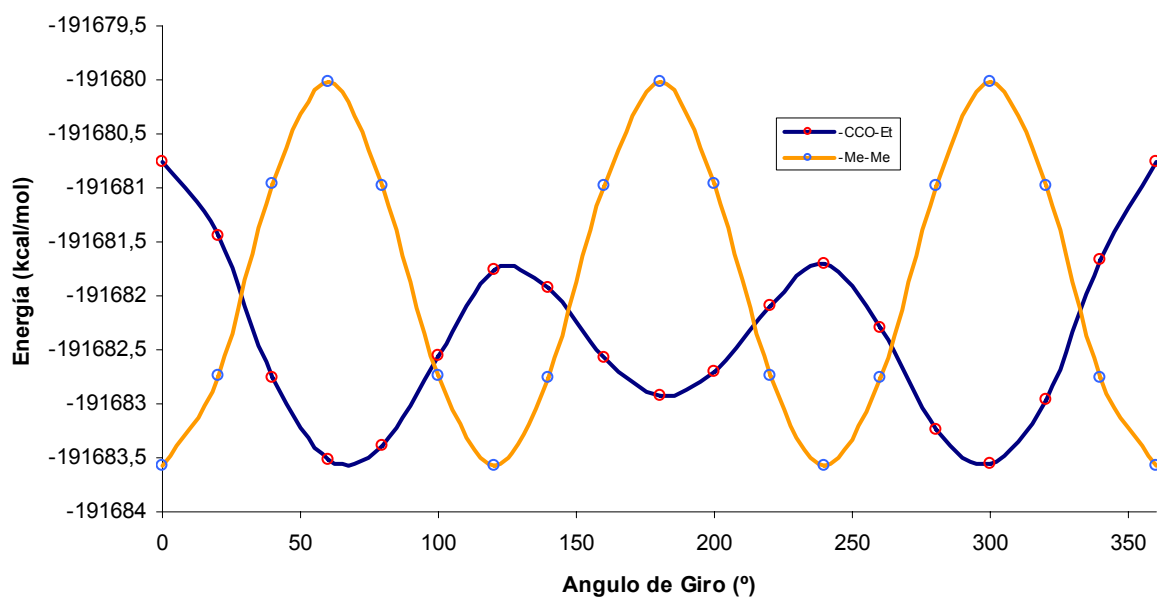
Molécula 9



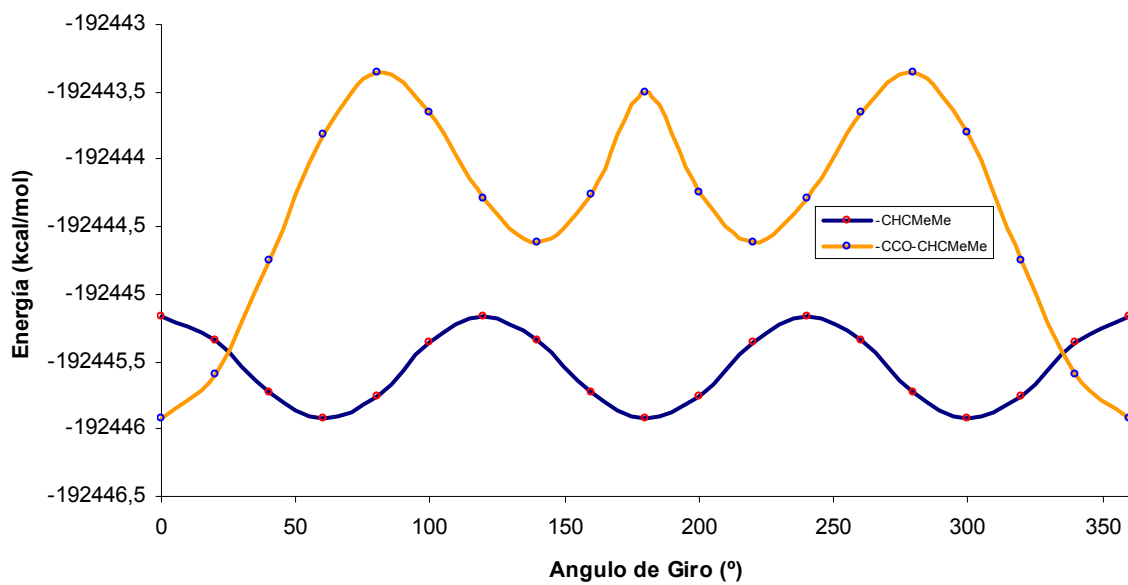
Molécula 10



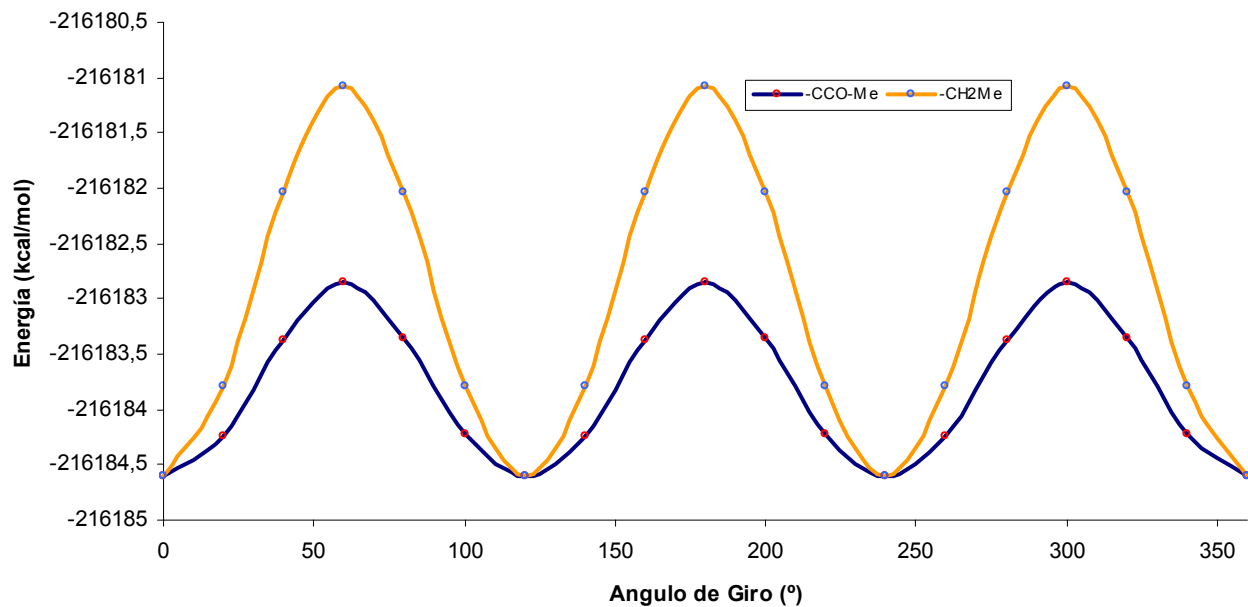
Molécula 11



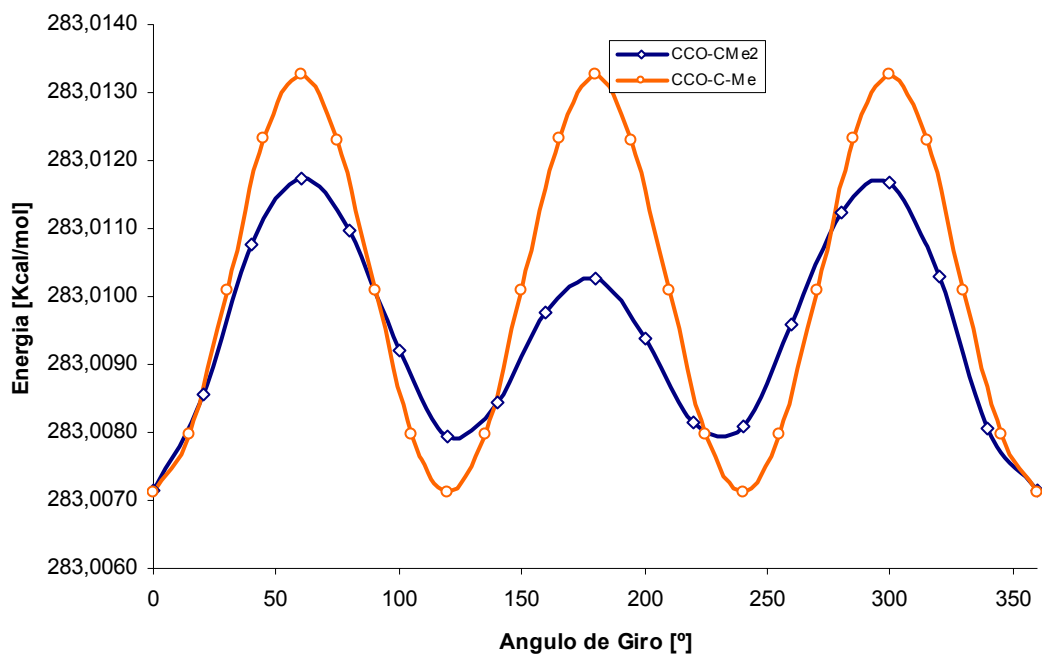
Molécula 13



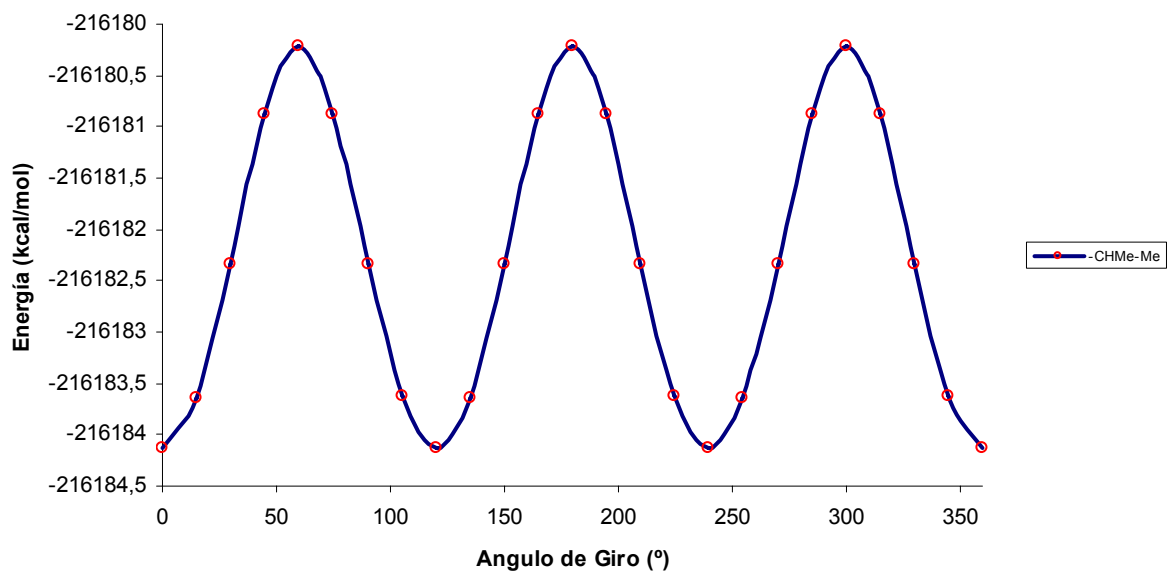
Molécula 15



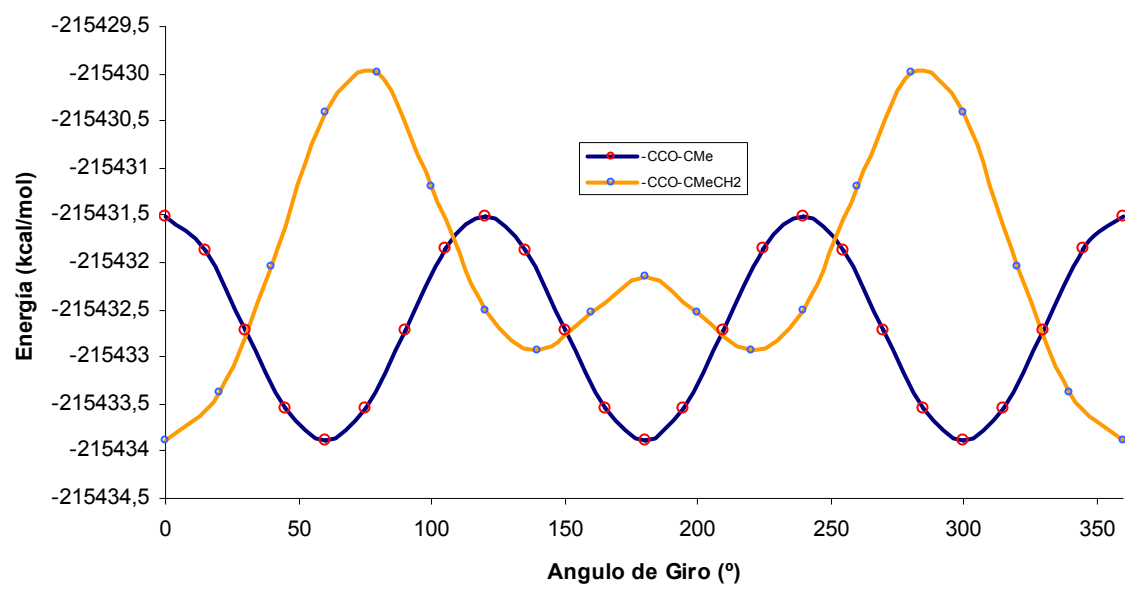
Molécula 16



Molécula 17



Molécula 18



Vibrational	21.717	3.565	1.494
Vibration 1	0.848	1.268	0.679
Vibration 2	0.963	1.023	0.443
	Q	Log10(Q)	Ln(Q)
Total Bot	0.136136D-04	-4.866028	-11.204444
Total V=0	0.644531D+11	10.809244	24.889203
Vib (Bot)	0.255619D-15	-15.592407	-35.902845
Vib (Bot) 1	0.336586D+00	-0.472904	-1.088902
Vib (Bot) 2	0.246115D+00	-0.608863	-1.401958
Vib (V=0)	0.121022D+01	0.082864	0.190802
Vib (V=0) 1	0.110274D+01	0.042471	0.097794
Vib (V=0) 2	0.105729D+01	0.024194	0.055709
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.107027D+08	7.029493	16.186006
Rotational	0.497607D+04	3.696886	8.512395

b) Etilcetena

Low frequencies --- 77.9647 198.8769 289.5415

 - Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
 Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000
 Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00783
 Atom 3 has atomic number 6 and mass 12.00000
 Atom 4 has atomic number 1 and mass 1.00783
 Atom 5 has atomic number 1 and mass 1.00783
 Atom 6 has atomic number 6 and mass 12.00000
 Atom 7 has atomic number 1 and mass 1.00783
 Atom 8 has atomic number 1 and mass 1.00783
 Atom 9 has atomic number 1 and mass 1.00783
 Atom 10 has atomic number 6 and mass 12.00000
 Atom 11 has atomic number 8 and mass 15.99491
 Molecular mass: 70.04186 amu.
 Principal axes and moments of inertia in atomic units:

	1	2	3
EIGENVALUES --	93.82365	768.17640	778.62140
X	0.99991	0.01306	0.00135
Y	-0.01270	0.98788	-0.15467
Z	-0.00336	0.15464	0.98796

This molecule is an asymmetric top.
 Rotational symmetry number 1.
 Rotational temperatures (Kelvin) 0.92316 0.11275 0.11124
 Rotational constants (GHZ): 19.23546 2.34938 2.31787
 Zero-point vibrational energy 252006.1 (Joules/Mol)
 60.23090 (Kcal/Mol)
 Warning -- explicit consideration of 5 degrees of freedom as
 vibrations may cause significant error
 Vibrational temperatures: 112.17 286.14 416.59 523.74 859.16

(Kelvin)	950.62	992.29	1198.72	1367.24	1557.51
	1696.53	1741.72	1804.56	2008.13	2113.29
	2228.27	2265.91	2334.41	2345.30	2360.48
	3405.26	4583.29	4596.80	4646.29	4683.02
	4699.98	4841.24			

Zero-point correction= 0.095984
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.101562
Thermal correction to Enthalpy= 0.102506
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.067092
Sum of electronic and zero-point Energies= -229.698729
Sum of electronic and thermal Energies= -229.693151
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -229.692207
Sum of electronic and thermal Free Energies= -229.727621

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	63.731	18.172	74.535
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	38.657
Rotational	0.889	2.981	25.532
Vibrational	61.954	12.211	10.347
Vibration 1	0.599	1.964	3.941
Vibration 2	0.637	1.841	2.143
Vibration 3	0.686	1.693	1.477
Vibration 4	0.738	1.546	1.105
Vibration 5	0.955	1.038	0.455
	Q	Log10(Q)	Ln(Q)
Total Bot	0.138007D-30	-30.860099	-71.058004
Total V=0	0.194720D+14	13.289409	30.599996
Vib (Bot)	0.706338D-43	-43.150987	-99.358820
Vib (Bot) 1	0.264232D+01	0.421985	0.971657
Vib (Bot) 2	0.100304D+01	0.001317	0.003032
Vib (Bot) 3	0.660635D+00	-0.180039	-0.414554
Vib (Bot) 4	0.502167D+00	-0.299152	-0.688823
Vib (Bot) 5	0.250791D+00	-0.600688	-1.383135
Vib (V=0)	0.996602D+01	0.998522	2.299181
Vib (V=0) 1	0.318921D+01	0.503683	1.159773
Vib (V=0) 2	0.162075D+01	0.209716	0.482889
Vib (V=0) 3	0.132852D+01	0.123367	0.284062
Vib (V=0) 4	0.120864D+01	0.082297	0.189496
Vib (V=0) 5	0.105937D+01	0.025048	0.057676
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.230405D+08	7.362492	16.952764
Rotational	0.848001D+05	4.928396	11.348052