

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

X
524

198

122

Flora Laffitte

“ESTUDIO TEÓRICO DE SISTEMAS EN DISOLUCIÓN: MODELOS CONTINUO, SEMICONTINUO Y MÉTODOS ESTADÍSTICOS”

Dpto. Química Física
Facultad de Química

29-11-91

17-12-91

17 de diciembre de 1991

[Handwritten signature]



Memoria presentada por el Licenciado Rafael Rodríguez Pappalardo para optar al Grado de Doctor en Química.

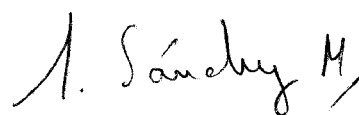
[Handwritten signature]

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

Vº Bº El Director de la Tesis

A handwritten signature in black ink, reading "A. Sánchez M.", with a stylized flourish at the end.

Fdo. Enrique Sánchez Marcos,
Profesor Titular de Universidad.

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

José Hidalgo Toledo, Director del Departamento de Química
Física de la Universidad de Sevilla

CERTIFICA :

Que la Tesis Doctoral titulada "Estudio Teórico de Sistemas en Disolución:
Modelo Continuo, Semicontinuo y Métodos Estadísticos", presentada por
D.Rafael Rodríguez Pappalardo para la obtención del grado de Doctor en Ciencias
Químicas, se ha realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la
dirección del profesor Dr. Enrique Sánchez Marcos.

Sevilla, 26 de Noviembre de 1991



1. Introducción

El desarrollo del conocimiento de las disoluciones refleja en alguna extensión el desarrollo de la Química en sí misma. Gran parte de los procesos químicos de interés industrial tienen lugar en disolución, así como buena parte de los procesos bioquímicos fundamentales en el desarrollo de la vida. Aún reconociendo que en la mayor parte de los casos las propiedades físicas y químicas de los sistemas tienen su base en la composición íntima de las especies disueltas, ya desde la época alquímica surgió la conciencia de que el disolvente afectaba a las propiedades y reacciones de las especies disueltas en él, en ocasiones introduciendo cambios pequeños, pero en otras originando cambios dramáticos. De ahí, la búsqueda en el renacimiento por parte de los alquimistas del *menstruum universale* o *alkahest*, es decir, el disolvente universal.¹ La sistematización de la información experimental de los efectos del disolvente permitió a los químicos introducir en los siglos posteriores, reglas de comportamiento del disolvente basadas exclusivamente en el empirismo. Estas constituyeron y, en muchos casos, siguen constituyendo una guía útil para la consecución de síntesis de productos y propiedades del sistema de interés. Así, la regla química de *similia similibus solvuntur*. No obstante, cuantificación de la Química en Disolución y las bases de una comprensión más íntima del papel del disolvente no aparecen hasta finales del siglo XIX, directamente unidos al desarrollo de la Química Física. De hecho, el inicial cuerpo de doctrina de los pioneros de la Química Física estaba constituido, en buena parte, por campos directamente ligados a la Teoría de las Disoluciones.²

El desarrollo de las teorías químico-cuánticas, así como las teorías electrodinámicas de medios condensados han suministrado una base teórica para el avance en el estudio de las disoluciones y los procesos en disolución a lo largo de este siglo.³ Así, reconociendo a un líquido como una fase condensada en la que las fuerzas intermoleculares compiten con el movimiento molecular térmico que tiende a aumentar el desorden, la energía de interacción entre las moléculas es la llave de las propiedades de los líquidos. Los desarrollos precedentes han permitido en las últimas dos décadas, en particular, establecer diferentes modelos, que sustentándose en descripciones más o menos detalladas de los componentes moleculares de una disolución y de las interacciones que tienen lugar entre ellas, posibilitan una adecuada aproximación teórica de los fenómenos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en disolución.^{4,5,6,7}

Un buen conjunto de trabajos de revisión recientes sobre los fenómenos asociados a la solvatación^{8,9,10,11,12} no ha hecho más que confirmar la conciencia cada vez más clara entre los químicos de que herramientas, más o menos sofisticadas, que permitan incluir los efectos del medio, son ya accesibles para la descripción de los sistemas de su interés en medio condensado.

La teoría de los efectos del disolvente ha progresado a través de dos caminos diferentes, aunque convergentes. En uno de ellos, el énfasis se coloca en los aspectos mecano-cuánticos que representan al soluto (o

sistema de interés) mientras que el medio que lo rodea se modeliza con aproximaciones más o menos sofisticadas. De esta forma, se centran los objetivos en una más detallada descripción de la estructura del soluto que del disolvente. Por ello, puede hablarse de una teoría de *molécula real en un disolvente modelo*.¹³ En la otra aproximación, la representación del soluto y el medio que lo rodea se hace con ayuda de técnicas mecano-estadísticas clásicas,¹⁴ como los procedimientos de Monte Carlo (MC) o Dinámica Molecular (MD), en este caso la química cuántica, si se emplea, sirve para generar información sobre potenciales intermoleculares, distribuciones de carga u otra información molecular relevante. Así, de esta teoría puede decirse que es la representación de *molécula modelo en un verdadero disolvente*.^{12, 13}

Dentro del primer grupo de aproximaciones los modelos de cavidad⁸⁻¹⁰ han atraído una gran atención por parte de los químicos cuánticos como herramienta simple para incluir los efectos del disolvente en los cálculos en vacío. Las formas de las cavidades han sido variadas, yendo desde aquellas constituidas por la superposición de esferas de van der Waals centradas en los distintos átomos,^{15,16,17,18,19,20} hasta cavidades de coordenadas constantes, esféricas^{21,22,23,24,25} o elipsoidales,^{26,27,28} pasando por superficies isopotencial²⁹ o isodensidad.³⁰ Los modelos continuos permiten tener en cuenta las interacciones de largo alcance, pero debido a la discontinuidad definida por la pared de la cavidad, estos modelos no son capaces de describir interacciones de corto alcance, tales como efectos de

saturación dieléctrica, enlaces de hidrógeno, transferencia de carga y otros tipos de interacciones específicas. Por ello, con objeto de introducir efectos de inhomogeneidad en la modelización del disolvente se han desarrollado modelos con dos continuos dieléctricos concéntricos^{31,32,33,34} y continuos anisótropos.³⁵ También para tratar de mejorar la descripción de la solvatación partiendo de un modelo de cavidad se han establecido modelos semicontinuos, también llamados mixtos discreto-continuo.^{24,31,36,37,38,39} En estos se incorpora dentro de la cavidad una capa de solvatación que contiene un número pequeño (en comparación al conjunto del disolvente) de moléculas del disolvente, las cuales se tratan explícitamente con el soluto, fuera de la cavidad el disolvente se sigue representando por un continuo dieléctrico polarizable.

El uso de cavidades cuya forma sea de coordenadas constantes tiene la ventaja de permitir soluciones analíticas de las ecuaciones electrostáticas, lo que conduce a una gran eficiencia de los cálculos químico-cuánticos, ya que se pueden establecer formas analíticas para el término de la matriz de Fock que describe las interacciones soluto-disolvente. En la actualidad los cálculos incluyendo los efectos del disolvente por el modelo continuo se han realizado, mayoritariamente, a geometría fija. Una consecuencia de disponer de expresiones analíticas para las ecuaciones SCF es la posibilidad de desarrollar también en forma analítica las derivadas de la energía de interacción soluto-disolvente respecto a las coordenadas nucleares, con lo que pueden elaborarse procesos de optimización eficientes

de la geometría molecular del soluto. Cálculos incluyendo optimización de geometría en cavidad han comenzado a aparecer durante la realización de este trabajo. Karelson y col.⁴⁰ en un trabajo pionero presentó la optimización de la molécula de agua dentro de una cavidad esférica con volumen constante, utilizando el término dipolar de interacción soluto-disolvente. Karlström³⁹ con una técnica similar investigó estructuras $H_3O^+(H_2O)_n$. Recientemente, Wiberg y col.,⁴¹ sobre la misma base de aproximación, han estudiado una serie de equilibrios conformacionales y configuracionales y barreras de rotación. Finalmente, Tomasi y col.⁴² basándose en su método de cavidad de coordenadas no constantes¹⁶ han examinado diferentes procesos de optimización de la geometría molecular, empleando métodos numéricos para la búsqueda de los mínimos.

Un primer objetivo de esta Tesis ha sido el desarrollo de un método general de optimización de la geometría del soluto, o en general del sistema molecular, incluido dentro de una cavidad de coordenadas constantes. Para ello se han realizado las siguientes tareas:

- a) Establecer una formulación eficiente a nivel ab initio del cálculo de los términos de interacción soluto-disolvente, de tal forma que la expansión multipolar pueda calcularse hasta un término de la serie donde se alcance la convergencia.
- b) Establecer las expresiones analíticas de las derivadas de la forma y tamaño de la cavidad esférica o elipsoidal en función

de las coordenadas nucleares.

c) Desarrollar las derivadas analíticas de los términos de interacción soluto-disolvente con respecto a las coordenadas nucleares en forma recursiva, así que su generalización para derivadas de orden superior fueran lo más simple posibles.

d) Implementar estos desarrollos en un programa de propósito general ab initio, suficientemente conocido, como para permitir un fácil uso de la técnica al mayor número de potenciales usuarios. Así, todos los desarrollos precedentes se han incluido en el programa GAUSSIAN-90.

En el Capítulo 2 de esta Tesis se detallan las bases del método de cavidad utilizado, los nuevos desarrollos metodológicos, así como su implementación en GAUSSIAN-90.

Los Capítulos 3 y 4 están destinados a aplicar la nueva técnica. En el primero de ellos, se examina la relajación nuclear y electrónica inducida por el disolvente en un conjunto de moléculas sencillas, con el fin de ilustrar la forma en que se perturban los sistemas al pasar de fase gaseosa a disolución. A continuación, se lleva a cabo un estudio de los efectos del disolvente sobre el equilibrio isomérico y las barreras de interconversión de etilenos *push-pull*. En el Capítulo 4, se aplica un modelo semicontinuo de solvatación para examinar la hidratación de una serie de cationes metálicos.

La base de partida es la consideración del ión hidratado en disolución, por lo que dentro de la cavidad se define un soluto formado no sólo por el catión metálico, sino también por un número limitado de moléculas de agua.

El último Capítulo de esta Tesis está dedicado también al análisis estructural de las disoluciones, pero en este caso adoptando el segundo enfoque señalado al comienzo de esta Introducción, es decir, el empleo de las técnicas mecano-estadísticas, en particular el método de Monte Carlo. Con ello podemos acceder a una información estructural complementaria a la desarrollada en los Capítulos precedentes: la organización de moléculas de disolvente entorno al soluto.^{9,10,14} Es ampliamente reconocido que la definición del potencial de interacción entre las moléculas constituyentes de la disolución es una pieza clave en la simulación numérica.^{43,44,45} Aunque el establecimiento de este potencial puede realizarse partiendo de información empírica, nosotros estamos más de acuerdo con la visión de Clementi que afirma:⁴⁶ *“A different viewpoint has been ... the use of ab initio quantum mechanical (data rather than experimental data) ... yielding a set of analytical potentials of increasing reliability. Clearly, here we have the practical limitations of the available quantum mechanical tools which are presently often not as reliable or practical as the laboratory tools. However, if we truly believe that computational sciences are, or will become, equal partners with experimental and theoretical sciences, then the use of quantum mechanically derived potentials is the obvious path”*. En este sentido, la obtención de potenciales de

interacción ab initio para cationes metálicos en agua partiendo del concepto de ión hidratado se examina en el Capítulo 5. El objetivo ha sido examinar la viabilidad de esta aproximación, como forma alternativa a la corrección de varios cuerpos, así como al problema de cruzamiento de las superficies de energía potencial correspondientes a diferentes estados electrónicos del sistema ión de alta carga-agua. Para ello se ha llevado a cabo una simulación de Monte Carlo de una disolución de Zn^{2+} en agua.

Referencias

1. M.J. Mas en "*Historia de la Ciencia, Edad Moderna, I*". Vol 2. F.Cid (ed.), Planeta, Barcelona (1979), p.14-42
2. E. Casassas en "*Historia de la Ciencia, Edad Moderna, II*". Vol 3, F.Cid (ed.), Planeta, Barcelona (1980), p.285-299
3. H.M. Leicester, "*Panorama histórico de la Química*". Alhambra, Madrid (1967)
4. E.S. Amis, F.H. Hinton, "Solvent effects on chemical phenomena", Academic New York (1973).
5. N. Tanaka, H. Ohtaki, R. Tamamushi (eds.) "Ions and molecules in solution", Elsevier, Amsterdam (1983).
6. R.R. Dogonadze, E. Kalman, A.A. Koruyshv, J. Ulstrup (eds.) "The chemical physics of solvation. Part B: Spectroscopy of solvation y Part C: Solvation Phenomena in specific physical, chemical and biological systems". Elsevier, Amsterdam (1986).
7. C. Reichardt, "Solvents and solvent effects in organic chemistry". 2nd ed, VCH, Weinheim (1990).
8. R. Daudel, A. Pullman, L. Salem, A. Veillard (eds.) "Quantum theory of chemical reactions". Vol II, Reidel, Dordrecht (1981).
9. a)O. Tapia en "Molecular interactions". H. Ratajczak, W.J. Orville-Thomas (eds.) Vol 3, Wiley, Chichester (1982) págs. 47-117.
b)O.Tapia en "Theoretical models of chemical bonding". Part 4., Maksic (ed.), Springer, Berlin (1990).
10. Y. Marcus, "Ion Solvation", Wiley, Chichester (1985).
11. R.R. Dogonadze, E. Kalman, A.A. Koruyshv, J. Ulstrup (eds.) "The chemical physics of solvation". Part A: theory of solvation. Elsevier, Amsterdam (1985).
12. J.T. Hynes en "The theory of reactions in solution". Vol 4, M. Baer (ed.) CRC, Boca Ratón FL, pág. 171.
13. J.L. Rivail en "New theoretical concepts for understanding organic reactions". J. Bertrán, I.G. Csizmadia (eds.) Kluwer, Dordrecht (1989), págs. 219-231.

14. D.W.Heermann, "Computer simulation methods", Springer-Verlag, Berlin (1990).
15. G. Klopman, *Chem.Phys.Lett.*, **1**, 200 (1967).
16. a) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem.Phys.*, **55**, 117 (1981).
b) S. Miertus, J. Tomasi, *Chem.Phys.*, **65**, 239 (1982).
c) J.L. Pascual-Ahuir, E. Silla, J. Tomasi, R. Bonaccorsi, *J.Comput.Chem.*, **8**, 778 (1987).
17. a) O. Tapia, O. Goscinski, *Mol.Phys.*, **29**, 1653 (1975).
b) R. Constanciel, O. Tapia, *Theor.Chim.Acta*, **48**, 75 (1978).
18. M.J. Huron, P. Claverie, *J.Phys.Chem.*, **76**, 2123 (1972); **78**, 1853 (1974).
19. R. Constanciel, *Theor.Chim.Acta*, **69**, 505 (1986).
20. D.C. Jain, A.M. Sapse, D. Comburn, *J.Phys.Chem.*, **92**, 6847 (1988).
21. J. Hylton-Mc Creery, R.E. Christoffersen, G.G. Hall, *J.Am.Chem.Soc.*, **98**, 7191 (1976).
22. J.L. Rivail, D. Rinaldi, *Chem.Phys.*, **18**, 233 (1976).
23. a) G. Karlström, *J.Phys.Chem.*, **92**, 1315 (1988).
b) K.V. Mikkelsen, H. Agren, H.J. Aa Jensen, T. Helgaber, *J.Chem.Phys.*, **89**, 3086 (1988).
24. K.V. Mikkelsen, E. Dalgaard, P. Swanstrom, *J.Phys.Chem.*, **91**, 3081 (1987).
25. M.M. Karelson, T. Tamm, A.R. Katritzky, S.J. Cato, M.C. Zerner, *Tetrahedron Comp.Method.*, **2**, 295 (1989).
26. S.W. Harrison, N.J. Nolte, D. Beveridge, *J.Phys.Chem.*, **80**, 2580 (1976).
27. C.E.Felder, *J.Chem.Phys.*, **75**, 4679 (1981).
28. a) J.L. Rivail, B. Terryn, *J.Chim.Phys.*, **79**, 1 (1982).
b) D. Rinaldi, *Comput.Chem.*, **6**, 155 (1982).
c) D. Rinaldi, M.F. Ruiz-López, J.L. Rivail, *J.Chem.Phys.*, **78**, 834 (1983).
29. J.L. Rivail, B. Terryn, D. Rinaldi, M.F. Ruiz-López, *J.Mol.Struct. (Theochem)*, **120**, 387 (1985).

30. R.R. Pappalardo, E. Sánchez Marcos, M.F. Ruiz-López, D. Rinaldi, J.L. Rivail, *J.Phys.Org.Chem.*, **4**, 141 (1991).
31. D.L. Beveridge, G.W. Schnuelle, *J.Phys.Chem.*, **79**, 2562 (1975); **79**, 2566 (1975).
32. a) M.H. Abraham, J. Liszi, *J.Chem.Phys.*, **70**, 2491 (1970).
b) M.H. Abraham, J. Liszi, *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1*, 1604 (1978).
33. R. Contreras, A. Aizman, *Int.J. Quantum Chem.*, **27**, 293 (1985).
34. J.S. Gómez-Jeria, D. Morales-Iago, *J.Phys.Chem.*, **94**, 3790 (1990).
35. H. Hoshi, M. Sakurai, Y. Inone, R. Chujō, *J.Chem.Phys.*, **87**, 1107 (1987).
36. P. Claverie, J.P. Daudey, J. Langlet, B. Pullman, D. Piazzola, M.J. Huron, *J.Phys.Chem.*, **82**, 405 (1978).
37. a) E. Sánchez Marcos, B. Terryn, J.L. Rivail, *J.Phys.Chem.*, **89**, 4695 (1985).
b) R.R. Pappalardo, E. Sánchez Marcos, *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1719 (1991).
38. D.C. Jain, G. Gale, A.M. Sapse, *J.Comput.Chem.*, **10**, 1031 (1989).
39. G. Karlström, *J.Phys.Chem.*, **92**, 1318 (1988).
40. M. Karelson, A. Katritzky, M.C. Zerner, *Int.J. Quantum Chem. Quantum Chem.Symp.*, **20**, 521 (1986).
41. M.W. Wong, M.J. Frisch, K.B. Wiberg, *J.Am.Chem.Soc.*, **113**, 4776 (1991).
42. a) G. Alagona, C. Ghio, J. Igual, J. Tomasi, *J.Mol.Struct. (Theochem)*, **204**, 253 (1990).
b) R. Bonaccorsi, R. Cammi, J. Tomasi, *J.Comput.Chem.*, **12**, 301 (1991).
43. D.L.Beveridge, M. Mezei, S. Swaminathan, S.W. Harrison, en "Computer Modelling of Matter", P. Lykos (ed.) ACC Symposium Serie 86, Washington (1978).
44. E. Clementi, G. Corongin, M. Aida, U. Niesar, G. Kneller, en "MOTTECC (MODern TEchniques in Computational Chemistry)". E. Clementi (ed.), Escom, Leiden (1990) Cap. 17.
45. J.M. Lluch, A. Oliva, J. Bertrán en "Química teórica" S. Fraga (ed.) C.S.I.C., Madrid (1991).

46. E.Clementi en "MOTTECC (MODern TEchniques in Computational Chemistry)". E. Clementi (ed.), Escom, Leiden (1990) p. 15.

2.Desarrollo de un modelo de cavidad para describir un sistema en disolución.

2.1 Introducción.

La mayoría de los cálculos químico-cuánticos se llevan a cabo para moléculas aisladas y, estrictamente, los resultados podrían compararse de forma directa sólo con datos experimentales obtenidos en fase gas y bajas presiones. En sistemas densos, sólidos, líquidos y disoluciones, están presentes interacciones intermoleculares significativas que pueden originar cambios substanciales en las estructuras geométrica y electrónica en comparación con las formas aisladas.

Las interacciones entre una molécula de soluto y una de disolvente se pueden dividir en interacciones fuertes con energías comparables o mayores que kT para la disolución, e interacciones transitorias donde las energías son menores de kT . Las interacciones fuertes implican la formación de complejos con relaciones geométricas bien definidas entre la molécula de soluto y una o más moléculas de disolvente. La formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares es un buen ejemplo de este tipo de solvatación específica o microscópica. Casos más complejos son los relativos a la formación de complejos de transferencia de carga, pares iónicos o agregados de polielectrolitos. Las relaciones intermoleculares se conocen, generalmente, bien en estos sistemas y la geometría de los complejos puede ser optimizada y la energía calculada usando métodos químico-cuánticos convencionales en una *supermolécula* formada por el soluto y las moléculas de disolvente.

Otro tipo de interacción es debida a la polarización orientacional y eléctrica del disolvente en el campo eléctrico del soluto (interacciones no específicas o solvatación macroscópica). La orientación relativa controla la intensidad de la interacción, pero para energías menores de kT las relaciones geométricas son transitorias. El tratamiento estadístico de tales interacciones puede llevarse a cabo mediante métodos de Monte Carlo o de Dinámica Molecular que nos permiten tanto la determinación de propiedades termodinámicas como estructurales. Estos métodos son de indudable valor pero, a pesar de los adelantos en las técnicas de cálculo, continúan requiriendo un gran esfuerzo computacional. Es por ello deseable el empleo de métodos menos costosos que permitan una descripción adecuada de la solvatación macroscópica, lo que Rivail ha venido en denominar un verdadero soluto introducido en un disolvente modelo.¹

Una aproximación utilizada habitualmente es la de considerar únicamente las interacciones electrostáticas entre el soluto y el disolvente, simulando éste mediante un dieléctrico continuo. Los fundamentos de este tratamiento se remontan a la década de los 30 cuando Kirkwood² propuso evaluar las interacciones electrostáticas soluto-disolvente representando al soluto por una distribución de cargas en el vacío, separada del continuo por una superficie esférica que define la cavidad molecular. Este modelo ha sido extendido a cálculos químico-cuánticos por diversos autores^{3,4,5} y se ha probado su utilidad en la predicción del efecto del disolvente.

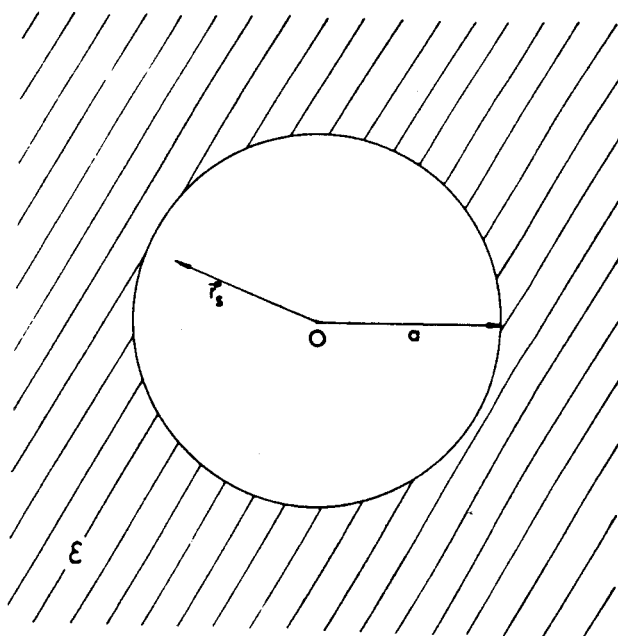
En este trabajo se ha llevado a cabo la implementación del modelo desarrollado por Rivail y colaboradores⁶ dentro del esquema de los cálculos *ab initio*. Anteriormente se había llevado a cabo una implementación parcial *ab initio* del modelo⁷ apropiada para sistemas pequeños pero ineficiente para el tratamiento de sistemas de gran talla como los que podemos calcular con la actual potencia de cálculo. Además hemos extendido dicho modelo desarrollando la posibilidad de optimizar geometrías teniendo en cuenta el efecto del disolvente no sólo en cavidad esférica como hasta el momento sino también en cavidad elipsoidal lo que amplía considerablemente el tipo de sistemas que pueden ser estudiados. Así mismo, dadas las características analíticas del método de optimización, que serán explicadas más adelante, es igualmente aplicable, y con la misma facilidad, a la determinación de estructuras de transición, cosa que no ocurre en otros esquemas de cálculo en los que las optimizaciones se llevan a cabo de forma numérica.⁸

2.2 Fundamentos electrostáticos del modelo.

Imaginemos una cavidad esférica de radio a situada en el seno de un medio continuo de constante dieléctrica ϵ en cuyo interior se encuentra una carga q_1 en un punto r_1 . Después de la relajación del sistema el potencial en un punto cualquiera r interior a la cavidad viene dado por:⁴

$$V(\mathbf{r}) = \frac{q_1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} + \frac{q_1}{a} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(\ell+1)(1-\epsilon)}{\epsilon(\ell+1)+\ell} \left(\frac{r r_1}{a^2} \right)^{\ell} P_{\ell}(\cos\theta_1) = \frac{q_1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} + v(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

donde θ_1 es el ángulo formado por los vectores \mathbf{r} y \mathbf{r}_1 y $P_{\ell}(\cos\theta_1)$ son los polinomios de Legendre para el ángulo θ_1 . En esta ecuación se supone que la constante dieléctrica en el interior de la cavidad es igual a la del vacío.



Este potencial puede extenderse al caso de n cargas q_1, q_2, \dots, q_n en cuyo caso el potencial en un punto \mathbf{r} se escribe como suma de un término proveniente de la distribución de cargas más un término debido a la polarización del dieléctrico, que se escribe:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_s q_s \sum_{\ell} \frac{(\ell+1)(1-\epsilon)}{\epsilon(\ell+1)+\ell} \frac{1}{a} \left(\frac{r r_s}{a^2} \right)^{\ell} P_{\ell}(\cos\theta_s) \quad (2.2)$$

En el caso de una molécula las cargas q_s se deben reemplazar por las cargas de los núcleos y electrones. La variación de energía libre del

sistema (la disolución) cuando una molécula de soluto se sitúa en una cavidad vacía predefinida es simplemente la mitad de la energía de interacción de la molécula con un continuo polarizable.^{9,10} Se puede demostrar fácilmente⁴ que para una cavidad esférica el potencial (2.2) conduce a la expresión siguiente para la variación de energía libre:

$$\Delta A = -\frac{1}{2} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} R_{\ell}^m M_{\ell}^m \quad (2.3)$$

Aquí R_{ℓ}^m es el campo de reacción definido por:

$$R_{\ell}^m = f_{\ell} M_{\ell}^m \quad (2.4)$$

siendo f_{ℓ} el factor de campo de reacción:

$$f_{\ell} = \frac{(\ell+1)(\epsilon-1)}{\epsilon(\ell+1)+\ell} \frac{1}{a^{2\ell+1}} \quad (2.5)$$

y M_{ℓ}^m representa una componente del momento multipolar esférico cuya definición viene dada por:

$$M_{\ell}^m = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} S_{\ell}^m(\mathbf{R}_{\alpha}) - \sum_i S_{\ell}^m(\mathbf{r}_i) \quad (2.6)$$

en la que los S_{ℓ}^m son polinomios esféricos relacionados con los armónicos esféricos habituales por la expresión:

$$S_\ell^m(\mathbf{r}_i) = \left(\frac{4\pi}{2\ell+1} \right)^{1/2} r^\ell Y_\ell^m(\theta_i, \phi_i) \quad (2.7)$$

Aunque existen muchas moléculas cuya apariencia puede considerarse esférica, en la mayoría de los casos es deseable una mayor flexibilidad como la que proporciona el elipsoide siempre dentro de superficies a coordenadas constantes. En el caso de una cavidad elipsoidal se puede escribir una ecuación similar para la energía libre utilizando los momentos multipolares elipsoidales definidos por Rivail y Terryn.⁵

$$\Delta A = -\frac{1}{2} \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=0}^{2M} R_L^M Q_L^M \quad (2.8)$$

donde las componentes del campo de reacción están definidas por:

$$R_L^M = f_L^M Q_L^M \quad (2.9)$$

ahora los factores f_L^M están definidos como:

$$f_L^M = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \Gamma_{LM} \quad (2.10)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío y los Γ_{LM} se expresan en función de las funciones de Lamé de primera y segunda especie y de sus primeras derivadas.

Aunque existen expresiones analíticas de los momentos elipsoidales, para $L \leq 3$, la forma más cómoda de trabajar con los momentos

elipsoidales, Q_L^M , es expresándolos en término de momentos multipolares esféricos, M_ℓ^m que pueden calcularse a partir de los armónicos esféricos habituales.¹¹ El desarrollo se hace entre momentos de paridad igual y de orden $\ell \leq L$.

Si escribimos:

$$Q_L^M = \sum_{\ell, m} A_{L, \ell}^{M, m} M_\ell^m \quad (2.11)$$

el campo de reacción R_L^M se puede expresar como:

$$R_L^M = f_L^M \sum_{\ell, m} A_{L, \ell}^{M, m} M_\ell^m \quad (2.12)$$

y la variación de energía libre del sistema se transforma en:

$$\Delta A = -\frac{1}{2} \sum_{L, M} \sum_{\ell, m} f_L^M A_{L, \ell}^{M, m} M_\ell^m Q_L^M \quad (2.13)$$

o bien:

$$\Delta A = -\frac{1}{2} \sum_{L, M} \sum_{\ell, m} \sum_{\ell', m'} f_L^M A_{L, \ell}^{M, m} A_{L, \ell'}^{M, m'} M_\ell^m M_{\ell'}^{m'} \quad (2.14)$$

o también:

$$\Delta A = -\frac{1}{2} \sum_{\ell, m} R_{\ell}^m M_{\ell}^m \quad (2.15)$$

con:

$$R_{\ell}^m = \sum_{L, M} \sum_{\ell', m'} f_L^M A_{L, \ell}^{M, m} A_{L, \ell'}^{M, m'} M_{\ell'}^{m'} = f_{L \ell'}^{M m'} M_{\ell'}^{m'} \quad (2.16)$$

Por tanto, el término del hamiltoniano correspondiente a la interacción soluto-disolvente en el caso de una cavidad elipsoidal presenta una forma completamente similar al caso de una cavidad esférica. La única diferencia radica en la forma de calcular el campo de reacción que es más laboriosa en este caso.

2.3 Las ecuaciones SCF y el disolvente.

Las propiedades de equilibrio del soluto interaccionando con el disolvente se alcanzan cuando ΔA es mínimo. Si se toma la hipótesis que la modificación de la estructura electrónica del soluto es debida a los efectos de polarización solamente, la función de onda de la molécula solvatada puede obtenerse por un cálculo variacional donde se minimiza la energía dada por la suma de la energía molecular y la energía de interacción.

El operador de Fock debe modificarse según la expresión:

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^0 + \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} R_{\ell}^m \langle \mu | M_{\ell}^m | \nu \rangle \quad (2.17)$$

donde $F_{\mu\nu}^0$ es el elemento de matriz para la molécula aislada y M_{ℓ}^m es una

componente del operador de momento multipolar. En esta expresión, como $\langle R_\ell^m \rangle$ es función de M_ℓ^m y los momentos multipolares dependen, a su vez, de la matriz densidad, el sistema es no lineal. Para linearizarlo se utilizan durante el cálculo SCF los momentos multipolares obtenidos en la iteración precedente. Las ecuaciones de Roothaan-Hall conservan la forma habitual:

$$FC_i = e_i SC_i \quad (2.18)$$

En las ecuaciones anteriores hemos estado escribiendo sumas infinitas. En la práctica es necesario limitar el desarrollo a un determinado valor de ℓ , de modo que, en principio, pueden surgir problemas de convergencia. De todos modos, en la mayor parte de casos la convergencia se consigue rápidamente con $\ell \leq 6$.

La energía obtenida tras estos cálculos puede dividirse en dos partes:

- 1) La energía de la molécula de soluto, la cual es necesariamente más grande que la de la molécula cuando no interacciona con el disolvente, siendo la diferencia la energía necesaria para polarizar el soluto.
- 2) Una contribución a la energía libre de solvatación. Esta contribución incluye las energías electrostática y de inducción ya que la permitividad dieléctrica incluye la

polarización inducida.

Aún faltarían dos contribuciones a la energía libre de solvatación, la componente de dispersión que puede incluirse en el esquema SCF^{12,13} o evaluarse separadamente.¹⁴ De todos modos es sólo ligeramente dependiente de la estructura del soluto. La otra contribución se conoce como término de cavitación y representa la energía empleada en crear una cavidad en el disolvente puro antes de situar el soluto en él. Esta cantidad puede estimarse también separadamente^{15,16} aunque ninguno de los esquemas propuestos hasta la fecha resulta completamente satisfactorio.

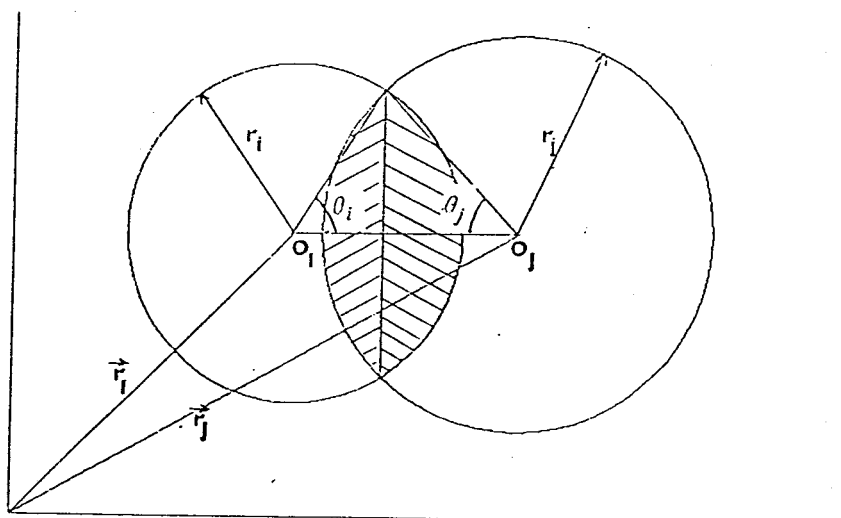
2.4 Definición de la cavidad.

Una vez presentadas las bases electrostáticas del modelo de cavidad nos planteamos ahora el problema de la elección de la misma. En el caso de una esfera se trata de elegir un volumen y unas coordenadas para el centro al cual se va a referir la expansión multipolar. En el caso de un elipsoide hay que definir, además, la longitud de los semiejes y su orientación.

Para el volumen de la cavidad hemos seguido el criterio de Onsager,¹⁷ es decir, tomamos como tal el obtenido a partir de la densidad en estado líquido a 25°C. A fin de automatizar la determinación del volumen y hacerla independiente de la disponibilidad de datos experimentales proponemos estimar el volumen a partir del volumen calculado por la adición de los volúmenes de las esferas centradas en los núcleos y con radios iguales

a los de Van der Waals multiplicados por 1.105. El volumen de la cavidad se obtiene, entonces, aplicando la relación: $V_{\text{molec.}} = 1.480V_{\text{vdw}} + 2.821$. Esta relación se ha obtenido a partir de un análisis de regresión multiparamétrico en el que se correlacionaron datos experimentales de un conjunto amplio de moléculas orgánicas.

Para el cálculo del volumen de un conjunto de esferas se han propuesto multitud de métodos tanto analíticos^{18,19} como numéricos^{20,21,22} nosotros hemos seguido el método propuesto por Bondi²³ para dos esferas.



El volumen de dos esferas I y J de radios r_i y r_j separadas por una distancia d puede definirse como:

$$V_{IJ} = V_I + V_J - V_{IJ} \quad (2.19)$$

en donde V_I y V_J representan el volumen de cada esfera y V_{IJ} el volumen de la intersección. El plano de intersección de las dos esferas divide esta intersección en dos porciones cuyo volumen puede calcularse a partir de relaciones geométricas simples. Si V_{IS} es el volumen de la porción de esfera I que pertenece a V_{IJ} , se tiene que:

$$V_{IS} = \frac{\pi}{3} r_i^3 (2 - 3\cos\theta_i + \cos^3\theta_i) \quad (2.20)$$

con $\cos\theta_i = \frac{r_i^2 - r_j^2 + d^2}{2dr_i}$. Una expresión similar puede escribirse para V_{JS} con

solo intercambiar J por I. De esta forma:

$$V_{IJ} = V_{IS} + V_{JS} \quad (2.21)$$

Este resultado se extiende fácilmente al caso de moléculas poliatómicas en las cuales el cálculo anterior se realiza solamente para pares de átomos enlazados.

La elección de la relación entre ejes y su orientación puede hacerse por diferentes criterios. En trabajos anteriores se ha utilizado el tensor del momento cuadrupolar o el tensor de polarizabilidad.^{6,7} En estos casos la relación de los ejes puede establecerse fácilmente a partir del volumen molecular y los valores propios del tensor considerado asumiendo

una relación lineal entre estos y los semiejes:

$$\begin{aligned} a &= \lambda r_1 \\ b &= \lambda r_2 \\ c &= \lambda r_3 \\ V_{\text{molec}} &= \frac{4}{3}\pi abc = \frac{4}{3}\lambda^3 r_1 r_2 r_3 \\ \lambda &= \sqrt[3]{\frac{3V_{\text{molec}}}{4\pi r_1 r_2 r_3}} \end{aligned} \quad (2.22)$$

En contra del uso de estos elipsoides encontramos una tendencia a hacerlos excesivamente excéntricos en el caso del momento cuadrupolar y excesivamente esféricos en el caso de la polarizabilidad. Además, al depender ambos de la función de onda la obtención de expresiones analíticas de las derivadas necesarias en la optimización de geometría no es una tarea trivial. Esto llevaría a plantear su uso sólo en métodos de optimización numéricos con la consiguiente pérdida de eficiencia.

Otra forma de definir elipsoides utilizada anteriormente es mediante la construcción de isosuperficies de potencial o densidad electrónica y un posterior ajuste en el sentido de mínimos cuadrados siguiendo un criterio de proximidad geométrica entre los puntos del elipsoide y las superficies.^{24,25,26} De nuevo aquí se nos presenta el problema a la hora de establecer las derivadas ya que en el proceso de ajuste se pierde la relación directa entre las coordenadas atómicas y los parámetros que definen el elipsoide. En este trabajo nos hemos decidido por utilizar una magnitud tensorial calculable fácilmente y que depende sólo de las coordenadas

atómicas, se trata del tensor de inercia. En definitiva lo que determinamos es lo que se conoce en mecánica clásica como elipsoide de inercia.²⁷

El centro del elipsoide se toma como el centro de masas. La coordenada α de un par de esferas supuesto que están rellenas de un medio de densidad 1 está definido por:

$$g_{IJ}^{\alpha} = \frac{V_I r_i^{\alpha} + V_J r_j^{\alpha} - V_{IJ} g_{IJ}^{\alpha}}{V_{IJ}} \quad (2.23)$$

De nuevo g_{IJ}^{α} se calcula sumando las dos porciones de esfera que se interseccionan. En un sistema de referencia local en el cual el origen se escoge como el centro, O_i , de la esfera I y el eje z a lo largo de la dirección $O_i O_j$, la coordenada z del centro de masas de la porción de esfera I interior a la esfera J se puede calcular como:

$$V_{IS} g_I' = \frac{\pi r_i^4}{3} (1 - 2\cos\theta_i + \cos^4\theta_i) \quad (2.24)$$

En el mismo sistema de referencia la coordenada z del centro de masas de la porción de esfera J es:

$$V_{IS} g_J' = d V_{JS} + \frac{\pi r_j^4}{3} (1 - 2\cos\theta_j + \cos^4\theta_j) \quad (2.25)$$

y la intersección:

$$V_{IJ} g'_{IJ} = V_{IS} g'_I + V_{IS} g'_J \quad (2.26)$$

En el sistema de la molécula el vector $\overline{O_I O_J}$ tiene tres componentes r_{IJ}^α , $\text{si } r_I^\alpha$ es una componente del radio vector del centro de la esfera I:

$$g'_{IJ} = r_I^\alpha + g'_{IJ} \frac{r_{IJ}^\alpha}{d} \quad (2.27)$$

En el caso de una molécula poliatómica la Ec. (2.23) se generaliza fácilmente como:

$$g^\alpha = \frac{\sum_I V_I r_I^\alpha - \sum_{(IJ)} V_{IJ} g'_{IJ}}{V} \quad (2.28)$$

donde $\sum_{(IJ)}$ representa la suma sobre los pares de átomos enlazados IJ y V es

el volumen.

Para completar la definición de la cavidad no nos queda más que definir su orientación. En el sistema de referencia anterior definido por los centros de las esferas, el tensor de los momentos de segundo orden usado para definir el tensor de inercia tiene dos componentes, B^I y B^J . Los segundos momentos de la porción de la esfera I en común con la esfera J se escribe como:

$$B_I^I = \frac{\pi r_i^5}{15} (2 - 5\cos^3\theta_i + 3\cos^5\theta_i) \quad (2.29)$$

y

$$B_I^\perp = \frac{\pi r_i^5}{60} (8 - 15\cos\theta_i + 10\cos^3\theta_i - 3\cos^5\theta_i) \quad (2.30)$$

y en el mismo sistema de referencia los segundos momentos de la intersección se expresan como:

$$B_{IJ}^I = B_I^I + B_J^I - 2g'_{IJ}(g'_I + g'_J) + g'^2_{IJ}V_{IS} + (g'_{IJ} - d)^2V_{JS} \quad (2.31)$$

y

$$B_{IJ}^\perp = B_I^\perp + B_J^\perp \quad (2.32)$$

Para obtener las correspondientes cantidades en el sistema de referencia general lo único que hay que hacer es rotar los ejes y trasladar el origen. Las rotaciones se realizan mediante las matrices convencionales de giro definidas por los cosenos directores de dirección \vec{r}_{ij} que conducen a las componentes tensoriales $B_{IJ}^{\alpha\beta}$. Después de la traslación de origen se obtiene:

$$B_{IJ}^{\alpha\beta} = B_{IJ}^{\alpha\beta} + V_{IJ}g_{IJ}^\alpha g_{IJ}^\beta \quad (2.33)$$

Los segundos momentos para una molécula poliatómica con origen en el centro de masas vienen dados por la ecuación general:

$$B^{\alpha\beta} = \sum_I \frac{4\pi}{3} r_i^3 (r_i^\alpha r_i^\beta + \delta_{ij} \frac{r_i^2}{5}) - \sum_{(IJ)} B_{IJ}^{\alpha\beta} - V g^\alpha g^\beta \quad (2.34)$$

en la cual δ_{ij} es el símbolo de Kronecker.

2.5 Evaluación de las integrales $\langle \mu | M_\ell^m | \nu \rangle$:

La evaluación de los momentos multipolares y sus derivadas aparecen en muchos cálculos mecano-cuánticos,²⁸ entre otros en el cálculo de polarizabilidades.²⁹ A pesar de eso en la mayoría de los programas disponibles actualmente la evaluación de los multipolos es llevada a cabo en coordenadas cartesianas y hasta órdenes relativamente bajos (típicamente cuadrupolo u octupolo). Obviamente, es posible extender estos cálculos a órdenes más elevados pero los algoritmos utilizados no permiten una fácil generalización a órdenes arbitrarios. Con demasiada frecuencia el criterio de la eficiencia toma precedencia en detrimento de la generalidad. Por todo ello, nosotros hemos decidido realizar la evaluación de los momentos multipolares en coordenadas esféricas las cuales permiten una generalización más fácil.

Nuestro algoritmo se basa tanto en las relaciones de recurrencia entre los polinomios de Legendre³⁰ como en la forma simple que toman las integrales cartesianas en una base de funciones gaussianas en coordenadas cartesianas. En definitiva las integrales $\langle \mu | M_\ell^m | \nu \rangle$ pueden expresarse en función de integrales de la forma:

$$I = \langle X_A | Y_\ell^m(\vec{r}_c) | X_B \rangle \quad (2.35)$$

Estas son pues las integrales que nos es necesario evaluar, así como sus derivadas respecto a las coordenadas cartesianas para los cálculos de optimización de geometría.

La evaluación de estas integrales tricéntricas se puede simplificar apreciablemente usando funciones de tipo gaussiano ya que en ese caso el teorema del producto³¹ permite expresar el producto de dos gaussianas centradas en los puntos A y B, respectivamente, como una sola función gaussiana centrada en un punto P definido como sigue:

$$e^{-\alpha r_A^2} e^{-\beta r_B^2} = K e^{-\gamma r_P^2} \quad (2.36)$$

donde

$$\begin{aligned} K &= e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(A-B)^2} & \gamma &= \alpha+\beta \\ \vec{r}_P &= \vec{r}-\mathbf{P} & \mathbf{P} &= \frac{\alpha\mathbf{A}+\beta\mathbf{B}}{\alpha+\beta} \end{aligned} \quad (2.37)$$

La forma general de una función de tipo gaussiano expresada en coordenadas cartesianas es:

$$G = x^\ell y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.38)$$

En este caso el producto de dos gaussianas centradas en A y B puede escribirse como:

$$G_A G_B = (x_A^{\ell_A} y_A^{m_A} z_A^{n_A})(x_B^{\ell_B} y_B^{m_B} z_B^{n_B}) e^{-\alpha r_A^2} e^{-\beta r_B^2} \quad (2.39)$$

Usando el teorema del producto introducimos un nuevo origen P usando la relación:

$$x_A = x - A_x = (x - P_x) + (P_x - A_x) = x_P + PA_x \quad (2.40)$$

El producto anterior toma la forma de un producto de tres funciones centradas en P dependiendo de las coordenadas x, y y z respectivamente:

$$G_A G_B = G_P^x G_P^y G_P^z \quad (2.41)$$

con

$$G_P^x = (x_P + PA_x)^{\ell_A} (x_P + PB_x)^{\ell_B} e^{-\gamma x^2} \quad (2.42)$$

En un primer momento, llevamos a cabo la reducción de la integrales bicéntricas resultantes de aplicar el teorema del producto a integrales monocéntricas trasladando las funciones esféricas al punto P introduciendo las funciones esféricas modificadas:

$$\mathfrak{Y}_\ell^m(\vec{r}) = \left(\frac{2\ell+1}{4\pi} (\ell-m)! (\ell+m)! \right)^{-1/2} Y_\ell^m(\vec{r}) \quad (2.43)$$

en el caso de que

$$\vec{r} = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 \quad (2.44)$$

se cumple que

$$\mathfrak{S}_\ell^m(\vec{r}) = \sum_{\lambda_1, \mu_1} \sum_{\lambda_2, \mu_2} \mathfrak{S}_{\lambda_1}^{\mu_1}(\vec{r}_1) \mathfrak{S}_{\lambda_2}^{\mu_2}(\vec{r}_2) \quad (2.45)$$

donde λ_i y μ_i están determinados por

$$\begin{aligned} 0 < \lambda_i < \ell \\ -\lambda_i < \mu_i < \lambda_i \quad (i=1,2) \\ \lambda_1 + \lambda_2 &= \ell \\ \mu_1 + \mu_2 &= m \end{aligned} \quad (2.46)$$

Con el fin de hacer de la separación de variables x , y y z expresamos la función Y_ℓ^m en coordenadas cartesianas como:

$$Y_\ell^m(\vec{r}) = \sum_{\substack{i \leq \ell \\ j \leq i}} a_{\ell m}^{ij} x^{\ell-i} y^{j-i} z^j \quad (2.47)$$

Los coeficientes $a_{\ell m}^{ij}$ pueden calcularse fácilmente a partir de relaciones de recurrencia entre las funciones esféricas^{32,33} dando lugar a la siguiente expresión general para la integral I:

$$I = \sum_{\substack{i \leq \ell \\ j \leq i}} a_{\ell m}^{ij} \int G_P^x x_P^{\ell-i} dx_P \int G_P^y y_P^{j-i} dy_P \int G_P^z z_P^j dz_P \quad (2.48)$$

cada una de estas integrales puede expresarse de forma general como:

$$F_k(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma t^2} t^k dt = 2 \int_0^{+\infty} e^{-\gamma t^2} t^k dt = \gamma^{-\frac{k+1}{2}} \Gamma\left(\frac{k+1}{2}\right) \quad (2.49)$$

y por simetría las únicas integrales que no son cero son aquellas en que $\ell \leq \ell_a + \ell_b$. Esta formulación conduce a una evaluación muy eficiente para

bases sp ya que involucra cálculos de los momentos de órdenes 0 a 2 independientemente del orden de las funciones esféricas. Por el contrario, el método no es adecuado cuando la base tiene funciones d o f debido al gran numero de traslaciones de funciones esféricas que se deben realizarse. Además el cálculo de las derivadas se complica enormemente.

Es por ello que diseñamos una segunda técnica de integración basada en el método de Gauss usando polinomios de Hermite. En la cuadratura de Gauss³⁴ la integral a calcular se aproxima por un sumatorio de la forma:

$$\int_a^b w(x) F(x) dx \approx \sum_{j=1}^n W_j F(x_j) \quad (2.50)$$

donde $w(x)$ es una función de peso, W_j son los pesos y x_j las abscisas. En la cuadratura de Gauss-Hermite la función del peso es de la forma e^{-x^2} las abscisas son las raíces de los polinomios de Hermite

$$H_n(x) = n! \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \frac{(-1)^k (2x)^{n-2k}}{k!(n-2k)!} \quad (2.51)$$

y los pesos vienen dados por:

$$W_j = \frac{2^{n-1} n! \sqrt{\pi}}{n^2 [H_{n-1}(x_j)]^2} \quad (2.52)$$

tanto las abscisas como los pesos se encuentran tabulados³⁵ por lo que su

obtención no plantea ningún problema. Este método permite obtener el valor exacto de la integral como sigue:

$$\int x_A^{\ell_a} x_C^{\ell-i} x_B^{\ell_b} e^{-\gamma x_p^2} dx_p = \sum_k W_k x_{kA}^{\ell_a} x_{kC}^{l-i} x_{kB}^{\ell_b} e^{-\gamma x_{kp}^2} \quad (2.53)$$

Este método es muy fácil de explotar ya que la variable de integración es x_p y todo lo que se requiere es la expresión de x_A , x_B y x_C como función de x_p sin que intervenga ninguna traslación de funciones esféricas como en el método anterior. Además el cálculo de las derivadas es inmediato ya que implica únicamente elevar en un grado las integrales a calcular, ya que la derivada de x^m es mx^{m+1} .

2.6 Optimización de la geometría en cavidad.

A continuación expondremos los principios de la obtención de los gradientes de energía en el caso de una molécula solvatada que son necesarios para realizar optimizaciones de la geometría. En el formalismo SCRF el procedimiento variacional minimiza la cantidad:

$$\Delta A = E_0 - \frac{1}{2} \sum_{\ell,m} R_\ell^m M_\ell^m \quad (2.54)$$

Cuando se trata de optimizar la geometría tenemos que definir las derivadas de esa cantidad respecto a las coordenadas atómicas. Denotaremos por $\delta_k B$ a la derivada parcial de cualquier cantidad B respecto a la coordenada atómica q_k , C_j a un vector propio del operador de Fock modificado en la base de

orbitales atómicos, C_j^+ su vector traspuesto y n_j su número de ocupación. Además H^c será el hamiltoniano de core y G el operador de interacción electrón-electrón. Con esta nomenclatura el operador de Fock se escribe como:

$$F = H^c + \sum_j n_j C_j^+ (G + R_\ell^m M_\ell^m) C_j \quad (2.55)$$

La variación de energía libre viene dada por:

$$\begin{aligned} \Delta A = \sum n_i C_i^+ & \left[H^c + \frac{1}{2} \left(\sum n_j C_j^+ G C_j + R_\ell^m M_\ell^m \right) \right] C_i \\ & - \sum_{(AB)} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_A R_\ell^m Z_A M_\ell^m(R_A) \end{aligned} \quad (2.56)$$

donde $\sum_{(AB)}$ representa la suma sobre los pares de núcleos AB, R_{AB} es la distancia entre esos núcleos, R_A el radio vector del núcleo A y Z_A su carga en unidades atómicas.

La derivadas parciales de ΔA pueden escribirse:

$$\begin{aligned} \partial_k \Delta A = \sum_i n_i C_i^+ & \left[\partial_k H^c + \frac{1}{2} \sum_j n_j C_j^+ \partial_k G C_j + \sum_{\ell, m} R_\ell^m \partial_k M_\ell^m \right] C_i \\ & + 2 \sum_i n_i \partial_k C_i^+ \left[H^c + \sum_j n_j C_j^+ \left(G + \sum_{\ell, m} R_\ell^m M_\ell^m \right) C_j \right] C_i \\ & - \sum_{(A,B)} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^2} \partial_k R_{AB} - R_\ell^m \sum_A Z_A \partial_k M_\ell^m(R_A) - \frac{1}{2} M_\ell^m \partial_k f_{\ell\ell'}^{mm'} M_{\ell'}^{m'} \end{aligned} \quad (2.57)$$

En esta ecuación hemos hecho uso de la Ec. (2.16) que relaciona R_ℓ^m con M_ℓ^m .

Teniendo en cuenta que la expresión entre corchetes que multiplica a $\partial_k C_i^+$

es la parte derecha de la Ec. (2.55), utilizando la Ec. (2.18) y haciendo uso de la condición de normalización:

$$C_i^* S C_i = 1 \quad (2.58)$$

que se deriva como:

$$2\partial_k C_i^* S C_i + C_i^* \partial_k S C_i = 0 \quad (2.59)$$

la Ec. (2.57) se reduce a:

$$\begin{aligned} \partial_k \Delta A = & \sum_i n_i C_i^* \left[\partial_k H^c + \frac{1}{2} \sum_j n_j C_j^* \partial_k G C_j + \sum_{\ell, m} R_\ell^m \partial_k M_\ell^m - e_i \partial_k S \right] C_i \\ & - \sum_{(A, B)} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^2} \partial_k R_{AB} - \sum_{\ell, m} R_\ell^m \sum_A Z_A \partial_k M_\ell^m(R_A) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell, m \\ \ell', m'}} M_\ell^m \partial_k f_{\ell \ell'}^{mm'} M_{\ell'}^m \end{aligned} \quad (2.60)$$

Un punto interesante de esta ecuación es el hecho de que las derivadas primeras de la energía libre no dependen de las derivadas de los vectores propios o dicho de otro modo, no dependen de la matriz densidad. Las derivadas de H^c y G se calculan en casi cualquier programa moderno de química cuántica. La derivadas de R_{AB} y de la contribuciones nucleares de los momentos multipolares, $M_\ell^m(R_A)$, no presentan ninguna dificultad, el único problema surge en la derivación de los factores del campo de reacción, $f_{\ell \ell'}^{mm'}$.

El factor del campo de reacción depende de la geometría de la molécula a través de la definición de la cavidad,

$$f_{\ell\ell'}^{mm'} = f(a, e) \quad (2.61)$$

con a_i los ejes y e_{ij} la orientación de los mismos. La derivada puede expresarse como:

$$\frac{\partial f}{\partial q} = \frac{\partial f}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial q} + \frac{\partial f}{\partial e} \frac{\partial e}{\partial q} \quad (2.62)$$

En un primer momento la determinación de las derivadas del factor del campo de reacción respecto a los ejes, a_i , pensamos hacerla de forma numérica para evitarnos el empleo de las derivadas de las funciones de Lamé que hacen intervenir integrales elípticas. Sin embargo este camino tuvimos que abandonarlo ya que la derivación presentaba problemas de inestabilidad numérica. Por otra parte la derivación analítica comprobamos que no resultaba en absoluto onerosa comparada con otras partes del programa.

En las derivadas del factor de campo respecto a las tres coordenadas que definen la orientación intervienen las derivadas de las matrices de rotación, $D_{mm'}^{\ell}$, de las funciones esféricas. Esta rotación se realiza mediante la aplicación de tres rotaciones de Euler sucesivas.

Por último las derivadas tanto de los ejes como de sus orientaciones respecto de las coordenadas pueden obtenerse a partir de la ecuación de valor propio:

$$Q\vec{e}_i = a_i\vec{e}_i \quad (2.63)$$

donde Q representa al tensor de inercia. Realizando algunas manipulaciones algebraicas se llega a:

$$\begin{aligned} \partial a_i &= \vec{e}_i^+ \partial Q \vec{e}_i \\ \partial \vec{e}_i &= \vec{e}_j \frac{\vec{e}_j^+ \partial Q \vec{e}_i}{a_i - a_j} \end{aligned} \quad (2.64)$$

2.7 Puesta en práctica.

Una vez establecidas las bases teóricas del modelo de cavidad pasaremos a comentar los aspectos prácticos de su puesta a punto como programa de cálculo. Según lo expuesto hasta ahora, para realizar el estudio de moléculas solvatadas los programas “normales” deben modificarse de manera que:

- 1) Se calculen las integrales $\langle \mu | M_\ell^m | \nu \rangle$ y sus derivadas respecto a las coordenadas nucleares.
- 2) Se calculen los factores del campo de reacción y sus derivadas respecto a las coordenadas nucleares.
- 3) Se modifique el operador de Fock de acuerdo con la Ec. (2.17).
- 4) Se añada la contribución del campo de reacción a los

gradientes cuando se realice una optimización de geometría mediante un método de gradiente.

La implementación ha sido llevada a cabo utilizando Gaussian 90 como programa de partida. Este programa no es realmente un solo módulo ejecutable sino que más bien es un conjunto de ellos, denominados *links* cada uno dedicado a una tarea específica dentro del cálculo mecano-cuántico global. La ejecución ordenada de los distintos *links* se encuentra gobernada por un *link* "principal", 10. Estos *links* se agrupan en *overlays* según los bloques en que se puede separar la realización de un cálculo. Así, un cálculo típico de determinación de la energía SCF de una estructura comienza en el *overlay* 1 que se encarga de determinar el tipo de cálculo a realizar en función de unas determinadas palabras claves que se encuentran en el fichero de datos. A continuación en el *overlay* 2 se lee la estructura geométrica y se determinan la simetría y la orientación más favorable. Seguidamente se pasa al *overlay* 3 en el que se calculan las integrales mono- y bielectrónicas una vez establecida la base de orbitales que se empleará. Se pasa después al *overlay* 4 en el que se calculan unos orbitales de "prueba" con los que se iniciará el proceso SCF. Por fin, se pasa al *overlay* 5 en donde se lleva a cabo el proceso SCF propiamente dicho. Una vez finalizado este puede pasarse al *overlay* 6 en donde se realizan análisis de la función de onda como poblaciones de Mulliken, mapas de isodensidad, potencial, etc. Cada uno de estos *overlays* puede estar constituido por uno o más *links*. Así, en el caso del *overlay* 3 (cálculo de integrales), hay un *link* en el que se establece la base (I301), otros

en el que se calculan las integrales monoelectrónicas (l302, l303), otro en el que se calculan las integrales bielectrónicas con orbitales sp (l311) y otro en el que se calculan las integrales bielectrónicas con orbitales df, y algunos más que no mencionaremos. La ventaja que ofrece este tipo de organización está en la gran independencia que existe entre una parte y otra del programa, permitiendo esto una mayor flexibilidad a la hora de introducir nuevas variables, *commons* sin tener que preocuparse en como afectará a otras partes del programa ya que lo que un *link* “conoce” de otro se transmite, principalmente, a través de un único fichero, conocido como RWF (de Read-Write File).

La implementación del método de cavidad ha consistido en la elaboración de 3 nuevos *links* y en la modificación de otros tantos. Vamos a explicar someramente los mismos siguiendo el orden lógico de ejecución.

El primer *link* modificado ha sido el l1. En este se establece la secuencia de *links*, conocida como “ruta”, que van a intervenir en cada cálculo a partir de determinadas palabras claves. Nosotros a la palabra clave *solvent* que ya existía le hemos añadido la opción *cavity*. Con lo cual para indicar un cálculo con cavidad lo único que hay que añadir en la línea de palabras claves es: *solvent=cavity*. El siguiente *link* que hemos modificado es el l301 en el que se establece la base de orbitales y en el que a las opciones de *solvent* ya existentes hemos añadido la nuestra. El siguiente *link* ya es original, lo hemos denominado l347, y lleva a cabo dos tareas: la primera es

establecer los parámetros necesarios para el cálculo en cavidad y la segunda el cálculo de las integrales de multipolo y sus derivadas. Los parámetros del modelo de cavidad se leen del fichero de datos en una línea de palabras claves similar a la que establece la “ruta” y que se sitúa al final de las especificaciones normales de Gaussian. Las palabras claves que se pueden usar son:

- lpmx: determina el orden máximo a que se extiende el desarrollo multipolar. El valor más alto que puede tomar en esta versión es 6.
- epso: es la constante dieléctrica del medio continuo.
- epsc: constante dieléctrica en el interior de la cavidad.
- epsi: constante dieléctrica a frecuencia infinita. No se usa en esta versión ya que sólo aparece en las expresiones necesarias para estimar la energía de dispersión.
- vcav: volumen de la cavidad en Å³.
- sphere: para indicar cavidad esférica.
- ellip: cavidad elipsoidal. A su vez, esta palabra clave admite tres opciones mutuamente excluyentes entre sí.

- polar: la determinación de la forma de la cavidad se hace según la polarizabilidad eléctrica.
- vdw: la cavidad se determina a partir de las esferas de Van der Waals, como se explicó anteriormente. Esta es la única opción válida si se quiere hacer optimización de geometría.
- read: en este caso es necesario introducir todos los parámetros que definen la cavidad. Estos consisten en cinco líneas situadas después de la de palabras claves, cuyo contenido es:
 - 1.- x_0, y_0, z_0 (centro de la cavidad en Å)
 - 2.- a, b, c (semiejes en Å)
 - 3, 4 y 5.- cosenos directores de los semiejes sobre los ejes coordenados.

Algunas de estas palabras claves son incompatibles entre sí, por ejemplo, no se puede especificar sphere y ellip a la vez, así como si se

utiliza $\text{ellip}=\text{vdw}$ no es necesario poner vcav .

La ejecución de este *link* se lleva a cabo en el *overlay* 3 después del cálculo de las otras integrales monoeléctricas y antes de las bielectrónicas permitiendo así verificar la coherencia de los parámetros de la cavidad antes de emprender el, normalmente, costoso cálculo de integrales bielectrónicas.

El segundo *link* de nueva creación se ha denominado l447 y se encarga de calcular el factor del campo de reacción y sus derivadas respecto a los parámetros de la cavidad. Este *link* se ejecuta a continuación del l401 en donde se determina el conjunto de orbitales de prueba y antes del *link* de SCF.

El *link* l502 es el único *link* de SCF en el que se ha implementado el modelo de cavidad. De todas formas la extensión a otros *links* no presenta ningún problema ya que la modificación consiste simplemente en la adición del término de disolvente al operador de Fock monoeléctrico y la correspondiente modificación de la energía electrónica. No se ha llevado a cabo en otros simplemente porque no hemos encontrado ningún sistema en que haya requerido el empleo de los mismos.

Por último en el caso de que se realice una optimización de geometría según un método de gradiente se empleará el *link* l747 en el *overlay* 7 para calcular la contribución al gradiente de la parte de disolvente

según la información generada en los *links* anteriores.

Referencias

1. J.L. Rivail en "New theoretical concepts for understanding organic reactions", J. Bertrán, I.G. Csizmadia (eds.), Kluwer, Dordrecht (1989), págs. 219-231.
2. J.G. Kirkwood, *J.Chem.Phys.*, **2**, 351 (1934).
3. S.W. Harrison; H.J. Nolte y D. Beveridge, *J.Phys.Chem.*, **80**, 2580 (1976).
4. J.L. Rivail y D. Rinaldi, *Chem.Phys.*, **18**, 233 (1976).
5. J.L. Rivail y B. Terryn, *J.Chim.Phys.*, **79**, 2 (1982).
6. D. Rinaldi, M.F. Ruiz-López y J.L. Rivail, *J.Chem.Phys.*, **78**, 834 (1983).
7. M.F. Ruiz-López, Tesis Doctoral, Nancy, 1985.
8. R. Bonaccorsi, R. Cammi y J. Tomasi, *J.Comp.Chem.*, **12**, 301 (1991).
9. J. Barriol, *C.R.Acd.Sci. Paris*, **278 C**, 637 (1974).
10. P. Claverie en "Quantum Theory of Chemical Reactions", vol. III, R. Daudel et col. ed., 1988 (Reidel, Dordrecht) pág. 151.
11. D. Rinaldi, *Comp. & Chem.*, **6**, 155 (1982).
12. D. Rinaldi, B.J. Costa Cabral y J.L. Rivail, *Chem.Phys.Letter*, **156**, 125 (1986).
13. M.A. Aguilar y F.J. Olivares del Valle, *Chem.Phys.*, **138**, 327 (1989).
14. F. Floris y J. Tomasi, *J.Comp.Chem.*, **10**, 616 (1989).
15. T. Haliciloglu y O. Sinanoglu, *Ann. N.Y. Acad.Sci.*, **158**, 308 (1969).
16. R. Pierotti, *Chem.Rev.*, **76**, 717 (1976).
17. L. Onsager, *J.Am.Chem.Soc.*, **58**, 1486 (1936).
18. a) M.L. Connolly, *J.Appl.Cryst.*, **16**, 548 (1983).
b) M.L. Connolly, *Science*, **221**, 709 (1983).
c) M.L. Connolly, *J.Am.Chem.Soc.*, **107**, 1118 (1985).
19. K.D. Gibson y H.A. Scheraga, *J.Phys.Chem.*, **91**, 4121 (1987).
20. B. Terryn y J. Barriol, *J.Chim.Phys.*, **78**, 207 (1981).
21. A. Gavezzotti, *J.Am.Chem.Soc.*, **105**, 5220 (1983).
22. a) J.L. Pascual-Ahuir y E. Silla, Quantum Chemistry-Basic aspects, Actual Trends. R. Carbó (Ed.) en "Studies in Physical and Theoretical Chemistry", **62**, 597 (1989).

- b) J.L. Pascual-Ahuir y E. Silla, *J.Comp.Chem.*, **11**, 1047 (1990).
- c) E. Silla, I. Tuñón y J.L. Pascual-Ahuir, submitido para publicación.
23. A. Bondi, *J.Phys.Chem.*, **58**, 929 (1964).
24. J.L. Rivail, B. Terryn, D. Rinaldi y M.F. Ruiz-López, *J.Mol.Struct. (THEOCHEM)*, **120**, 387 (1985).
25. N. Rguini, D. Rinaldi y J.L. Rivail, *J.Mol.Struct. (THEOCHEM)*, **166**, 319 (1988).
26. R.R. Pappalardo, E. Sánchez Marcos, M.F. Ruiz-López, D. Rinaldi y J.L. Rivail, *J.Phys.Org.Chem.*, **4**, 141 (1991).
27. H. Goldstein, "Mecánica Clásica", Ed. Reverté, Barcelona 2ª Ed. 1987, cap. 5.
28. M. Dupuis, A. Farazdel, S.P. Karna y S.A. Maluendes en "MOTTECC 90", E. Clementi (Ed.), Escom, Leiden, 1990.
29. J.L. Rivail y A. Cartier, *Mol.Phys.*, **36**, 1085 (1978).
30. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky y W.T. Vetterling, "Numerical Recipes", Cambridge University Press, Cambridge, 1986, pág. 182.
31. R. Daudel, G. Leroy, D. Peeters y M. Sana, "Quantum Chemistry", John Wiley & Sons, Chichester, 1983, cap. 5.
32. E.O. Steinborg, y K. Ruedenberg, *Adv.Quant.Chem.*, **7**, 1 (1973).
33. C.J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill, New York, 1962, pág. 93.
34. K.J. Johnson, "Numerical Methods in Chemistry", Marcel Dekker, Inc. New York, 1980, cap. 6.
35. M. Abramowitz y J. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions", Dover Publications, Inc, New York, 1972, pág. 924.

3. Relajación electrónica y nuclear del soluto por efecto de su interacción con un continuo dieléctrico

3.1 Introducción.

Para comenzar las aplicaciones de la metodología desarrollada en el Capítulo 2, vamos a analizar en primer lugar los cambios inducidos por las interacciones de largo alcance soluto-disolvente en algunas moléculas sencillas: amoníaco y 1,2-dihaloetilenos. Posteriormente, aplicaremos el modelo de solvatación al estudio del equilibrio isomérico de los etilenos *push-pull* y sus barreras de interconversión en disolución.

3.2 Amoníaco.

A nivel HF utilizando la base 6-311G** se ha optimizado la geometría del amoníaco en vacío y en cavidades inmersas en un continuo. Se han empleado tres constantes dieléctricas representativas de medios de muy diferente polaridad, $\epsilon = 10.0, 23.9$ y 182.4 .

Tabla 3.1. Parámetros geométricos optimizados de NH_3 a distintas constantes dieléctricas (HF/6-311G**).

ϵ	NH (Å)	α (°)
1.0	1.0010	111.5
10.0	1.0028	112.2
23.9	1.0030	112.3
182.4	1.0032	112.3

En la Tabla 3.1 se recogen los parámetros geométricos optimizados. Como puede observarse los cambios en la distancia son muy pequeños, siendo la tendencia aumentar con la polaridad del disolvente; así mismo, los ángulos α formados por los enlaces CH y el eje C_{3v} de la molécula también se hacen mayores con el aumento de la constante dieléctrica. Como se aprecia en la Figura 3.1 estas pequeñas modificaciones geométricas originan un aumento del momento dipolar de la molécula. Si la distribución de carga permaneciera constante, las componentes dipolares asociadas a los enlaces NH aumentan, ya que se incrementa la separación de carga; en el aspecto angular, el paraguas se pliega más, con lo que la composición de los distintos momentos asociados a los enlaces NH es más efectiva, al ser algo más paralelos éstos.

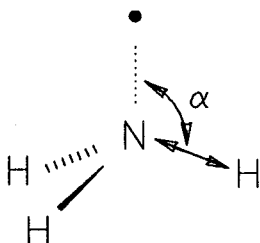


Figura 3.1. Representación esquemática de las deformaciones inducidas por el disolvente sobre el amoníaco.

En la Tabla 3.2 se incluyen los momentos dipolares, las cargas netas y las contribuciones de los distintos momentos del desarrollo multipolar a la energía total. En esta Tabla, junto a los datos correspondientes a las estructuras optimizadas en cavidad, se han incluido los resultados obtenidos cuando la geometría molecular no se optimiza, empleándose aquella

correspondiente a vacío.

Tabla 3.2. Momento dipolar, cargas netas y contribuciones multipolares de la interacción soluto-disolvente a la energía total del NH_3 (HF/6-311G**).

	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=10.0$		$\epsilon=23.9$		$\epsilon=182.4$	
		g.vac. ^(a)	g.opt. ^(b)	g.vac.	g.opt.	g.vac.	g.opt.
μ (D)	1.73	1.96	2.01	1.99	2.04	2.00	2.06
q_N	-0.564	-0.632	-0.628	-0.640	-0.635	-0.645	-0.640
q_H	0.188	0.211	0.209	0.213	0.211	0.215	0.213
$\langle R_\ell M_\ell \rangle$							
$\ell=1$		-2.60	-2.71	-2.94	-3.09	-3.18	-3.34
$\ell=2$		-1.44	-1.39	-1.61	-1.55	-1.73	-1.66
$\ell=3$		-0.22	-0.21	-0.25	-0.24	-0.26	-0.26
$\ell=4$		-0.12	-0.11	-0.13	-0.13	-0.14	-0.14
$\ell=5$		-0.01	-0.01	-0.01	-0.06	-0.01	-0.01
$\ell=6$		0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00

^{a)}Cálculos en cavidad utilizando la geometría molecular del soluto en vacío.

^{b)}Cálculos en cavidad con la geometría optimizada.

A partir de un cálculo mecano-cuántico de una molécula aislada, se puede extraer de la función de onda la distribución de carga de ésta y mediante un modelo de continuo tal como el presentado aquí, calcular la energía de interacción electrostática soluto-disolvente. Esta contribución a la energía de interacción soluto-disolvente es un término de primer orden que depende de la distribución de carga molecular del soluto, y como tal puede incluirse dentro del hamiltoniano molecular. Si ahora se resuelven las ecuaciones SCF, a la geometría optimizada en vacío, para un hamiltoniano molecular que incluya este término de interacción se producirá una

polarización de la función de onda debida a la relajación electrónica inducida por el disolvente. Por el principio variacional, los cambios electrónicos serán tales que se aumenten las interacciones estabilizantes entre el soluto y el continuo dieléctrico, hecho que conduce a un aumento de los multipolos más importantes. Así puede verse en la Tabla 3.2, como en las columnas correspondientes a *geometría de vacío*, para las distintas ϵ , las cargas netas sobre el nitrógeno y los hidrógenos aumentan, originando una mayor separación de carga, y con ello un aumento en el momento dipolar, que para estas moléculas es el término más importante de la expansión multipolar, como puede comprobarse examinando las correspondientes contribuciones de los ℓ -polos a la energía total. Un paso más allá, es el llevar a cabo la optimización de la geometría molecular. Los cambios geométricos respecto al vacío corresponderán a la relajación nuclear inducida por el disolvente. Como hemos visto, estos cambios vienen pilotados por un favorecimiento de la interacción con el continuo dieléctrico, que hará disminuir la energía (más negativa). Obviamente, el favorecimiento de estos cambios está limitado por la consistencia interna del edificio molecular, que se manifiesta a través de las constantes de fuerza asociadas a sus coordenadas internas. Puesto que en general la energía de interacción soluto-disolvente es del orden de unas pocas kcal/mol, es previsible que los cambios geométricos sean pequeños, y que a similares efectos, se modificarán más las coordenadas internas que tengan constantes de fuerza más pequeñas. Así, en el amoníaco se observa como el ángulo se modifica más que la distancia NH. La relajación nuclear inducida por la interacción con el dieléctrico no puede, sin embargo, separarse de la

relajación electrónica, ya que al pasar de la geometría de vacío a la optimizada en cavidad, la nube electrónica sufre también una cierta modificación como consecuencia del movimiento nuclear. Así, vemos que el momento dipolar inducido es mayor para la geometría optimizada, pero ello es consecuencia de la distorsión geométrica del amoníaco señalada previamente, que a su vez ha compensado la menor polarización de la carga. De hecho, el nitrógeno y los hidrógenos tienen menores cargas negativa y positiva, respectivamente, en la estructura optimizada que en la geometría de vacío en cavidad. Esto indica que si al soluto no se le permite la relajación nuclear bajo la perturbación del continuo dieléctrico, la relajación electrónica estará sobreestimada.

Tabla 3.3. Descomposición de la energía libre de solvatación (kcal/mol).

	$\epsilon=10.0$		$\epsilon=23.9$		$\epsilon=182.4$	
	g.vac. ^(a)	g.opt. ^(b)	g.vac.	g.opt.	g.vac.	g.opt.
ΔF_{sol}	-3.99	-4.01	-4.45	-4.48	-4.76	-4.79
$\Delta F_{\text{sol}}^{\text{elec}}$	-3.63	-3.63	-4.01	-4.01	-4.26	-4.26
$\Delta F_{\text{sol}}^{\text{pol}}$	-0.36	-0.38	-0.44	-0.47	-0.50	-0.53

a) y b) Ver nota Tabla 3.2.

Finalmente, para dar una idea cuantitativa de la contribución de la energía libre de interacción de largo alcance a la energía libre de solvatación, en la Tabla 3.3 se recogen los valores de ΔF_{sol} , obtenidos cuando se utiliza la geometría de vacío y cuando se optimiza dentro de la cavidad.

Esta energía se ha descompuesto en dos términos. El electrostático, $\Delta F_{\text{sol}}^{\text{elec}}$,

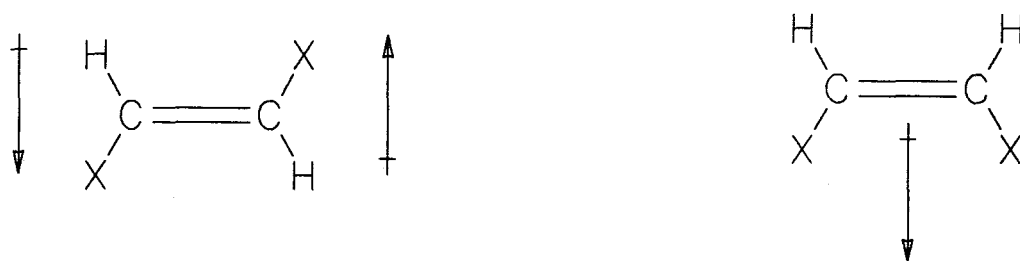
que como se ha señalado precedentemente corresponde a la interacción entre la distribución de carga molecular no perturbada y el continuo dieléctrico. A efectos prácticos esta contribución se obtiene del primer ciclo SCF del cálculo con el hamiltoniano incluyendo la interacción electrostática soluto-disolvente, cuando se toma como matriz densidad inicial la convergida del cálculo SCF en vacío. El segundo término, lo llamaremos de polarización, y se obtiene como diferencia entre la energía molecular del cálculo en cavidad y en vacío, y da cuenta del cambio en la energía de interacción como consecuencia de la relajación del soluto inducida por el disolvente.

Una primera comparación entre los valores de energía con o sin optimización de la geometría molecular muestra que los cambios son despreciables en el caso del amoníaco, menores a un 1%. El término electrostático es mucho más importante que el de polarización, representando, aproximadamente un 90% de la energía libre de interacción. Por definición de este término, su valor es el mismo cuando hacemos la descomposición de ΔF_{sol} tanto para el caso en que se sólo se permite la relajación electrónica (*g.vacío*) como para aquel en que se permiten tanto la relajación electrónica como la nuclear (*g.optim.*). En ambas situaciones el término de primer orden refiere a la distribución de carga del soluto aislado. En una primera instancia, podría pensarse que esta Tabla constituye un buen ejemplo de la no necesidad de introducir ningún tipo de relajación, ni electrónica ni nuclear, en la descripción de los solutos en disolución. No obstante, en este momento es preciso señalar, que este primer ejemplo escogido por razones de sencillez

estructural y de definición de su distribución de carga, con un momento dipolar dominante, es una molécula poco polarizable, y en consecuencia los resultados obtenidos no deberían mostrar unas grandes modificaciones por la inclusión de los efectos del disolvente, más allá de la interacción electrostática a primer orden debida a su dipolo. No obstante, incluso en este caso, el hecho de que la polarización suponga un 10% en la energía total, es ya un índice de lo que puede suponer esto en moléculas con energías de interacción del orden de decenas o centenas de kcal/mol. También, la modificación de propiedades moleculares distintas a la energía, en donde es bien conocido que los efectos asociados al disolvente pueden suponer modificaciones de sus valores en muchas ocasiones por debajo del 10%. En lo que respecta a la relajación nuclear, los resultados encontrados aquí, fundamentalmente sustentan que su inclusión permite una mayor consistencia en las propiedades electrónicas del soluto. De hecho, los cambios observados, en el momento dipolar y en las distribuciones de carga, respecto a la no modificación de la geometría molecular son mayores que los cambios en energía. Esto definitivamente permite afirmar, que incluso en los casos donde la contribución energética es despreciable, la optimización molecular dentro de la cavidad es deseable para obtener una función de onda que realmente corresponda a un mínimo de energía en la superficie de potencial, lo cual para la obtención de ciertas propiedades es esencial.

3.3 1,2-Dihaloetilenos.

Un paso más allá en la investigación de los efectos del disolvente sobre la geometría molecular es examinar los cambios originados en moléculas que no poseen momento dipolar, pero sí que tienen momentos de orden superior. Un ejemplo simple de ellas son los *trans*-1,2-dihaloetilenos. Por simetría esta estructura no tiene momento dipolar. Sin embargo, la distribución de carga con los halógenos localizando densidad de carga negativa y los hidrógenos con densidad de carga positiva permiten visualizar dos momentos dipolares enfrentados que dan lugar a un cuadrupolo. Por el contrario, sus correspondientes isómeros configuracionales, *cis*-1,2-dihaloetilenos presentan un momento dipolar bien definido.



Utilizando las técnicas de optimización de geometría en cavidad, donde sólo el término de interacción dipolar se tiene en cuenta,^{1,2} es obvio que ningún tipo de relajación nuclear puede obtenerse al estudiar el isómero *trans*. Aún más, siguiendo el análisis de las contribuciones electrostáticas soluto-disolvente, sería de esperar que las formas *cis* fueran las únicas favorecidas con el aumento de la polaridad del disolvente. Sin embargo, para el 1,2-dicloroetileno se ha podido determinar la estabilidad

relativa de sus isómeros *cis* y *trans* en varios disolventes,³ poniéndose de manifiesto que el efecto del disolvente es muy similar sobre ambos diastereoisómeros, aunque el isómero *cis* sea una molécula dipolar y el isómero *trans* no lo sea. En consecuencia, la posición del equilibrio *cis/trans* es muy poco dependiente del disolvente. Una explicación para este resultado, a primera vista inesperado, es que probablemente un alto porcentaje, (70%-90%) del término de interacción soluto-disolvente está originado por las fuerzas de dispersión de London, que serán muy similares para ambos isómeros, dado que la energía de dispersión puede describirse satisfactoriamente como una propiedad con contribuciones aditivas en términos de contribución átomo-átomo³ o grupo-grupo.⁴ Otro importante factor es la consideración de los momentos eléctricos de orden superior a uno: el isómero *trans* tiene un cuadrupolo, como ya hemos señalado, y el isómero *cis* tiene también momentos de orden superior a dos.

En la Tabla 3.4 se dan los parámetros geométricos para los dos isómeros del 1,2-difluoroetileno y el 1,2-dicloroetileno, en vacío y en un continuo de constante dieléctrica similar a la del agua. Así mismo, se incluyen los volúmenes de cavidad empleados, los momentos dipolares y las cargas netas sobre los distintos átomos. Los cálculos SCF se realizaron empleando la base 6-311G**.

Un primer aspecto sobre el que es interesante llamar la atención es el volumen asignado a la cavidad. Para dos isómeros geométricos

Tabla 3.4. Resultados HF/6-311G** de los 1,2-dihaloetilenos optimizados en vacío y en cavidad.

	1,2-difluoroetileno				1,2-dicloroetileno			
	<i>trans</i>		<i>cis</i>		<i>trans</i>		<i>cis</i>	
	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=78.39$	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=78.39$	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=78.39$	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=78.39$
$V_{cav}/\text{Å}^3$		90.84		90.76		126.2		126.0
$XC/\text{Å}$	1.3242	1.3291	1.3192	1.3265	1.7328	1.7388	1.7240	1.7306
$CC/\text{Å}$	1.3050	1.3053	1.3060	1.3055	1.3083	1.3080	1.3109	1.3101
$CCX/^\circ$	120.3	119.9	122.9	122.1	121.6	121.0	125.6	125.3
$HCC/^\circ$	124.9	125.6	122.5	123.2	124.2	125.1	120.4	120.7
μ/Debyes	0.00	0.00	2.76	3.24	0.00	0.00	2.36	3.00
Cargas								
q_X	-0.284	-0.300	-0.276	-0.300	-0.065	-0.091	-0.053	-0.084
q_C	0.156	0.143	0.158	0.147	-0.121	-0.129	-0.126	-0.129
q_H	0.127	0.158	0.117	0.153	0.186	0.219	0.179	0.213

de una misma molécula puede verse que éste prácticamente es el mismo. Esto conlleva a que los términos de cavitación y de dispersión contribuyendo a la energía de solvatación total serán muy similares. Por lo tanto, su no consideración en la estimación de las energías relativas en disolución entre los isómeros no introducirá un error significativo. Otro aspecto del volumen, es su comparación cuantitativa a datos experimentales. En el Capítulo 2 se indicó que el volumen de la cavidad que encierra al soluto se define como igual al volumen molecular de éste. Para que el cálculo de esta magnitud fuese automático, y con ello se pueda optimizar de forma analítica el factor de campo de reacción, una serie de radios de van der Waals efectivos se asignaron a los distintos átomos. Para el 1,2-dicloroetileno, Reisse y *col.*³ han determinado a partir de medidas de densidad los volúmenes molares parciales

en varios disolventes, concluyendo que los cambios con el disolvente y con el isómero considerado no son nunca mayores de un 6%. En concreto para el líquido puro, el *cis*-1,2-dicloroetileno tiene un volumen de 126.2 Å³, y el *trans* 129.2 Å³. La comparación a los valores estimados por nuestro método es muy satisfactoria.

Tabla 3.5. Contribuciones multipolares a la energía molecular en disolución ($\epsilon=78.39$), energía libre de interacción, ΔF_{sol} , y contribuciones electrostática y de polarización para los 1,2-dihaloetilenos.

ℓ -polo	1,2-difluoroetileno		1,2-dicloroetileno	
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
1	0.00	-3.16	0.00	-1.95
2	-2.18	-0.10	-1.19	-0.90
3	0.00	-0.13	0.00	-0.14
4	-0.33	-0.01	-1.29	-0.21
5	0.00	-0.15	0.00	-0.12
6	-0.05	-0.03	-0.50	0.08
ΔF_{sol}	-2.32	-3.07	-2.65	-2.88
$\Delta F_{\text{sol}}(\text{g.vac.})$	-2.28	-2.99	-2.60	-2.84
$\Delta F_{\text{sol}}^{\text{elec}}$	-2.11	-2.64	-2.36	-2.45
$\Delta F_{\text{sol}}^{\text{pol}}$	-0.21	-0.43	-0.29	-0.43
$\Delta F_{\text{sol}}^{\text{pol}}(\text{g.vac.})$	-0.17	-0.35	-0.24	-0.39

El momento dipolar para el isómero *cis* del 1,2-difluoroetileno es mayor que el del *cis*-1,2-dicloroetileno como corresponde a la mayor acumulación de carga entorno a los átomos de flúor que a los de cloro por razones de electronegatividad. Sin embargo el dipolo inducido por la polarización del disolvente es mayor en el caso del 1,2-dicloroetileno (0.64

Debyes) que en el del derivado fluorado (0.48 Debyes). Ello puede comprenderse fácilmente teniendo en cuenta la mayor polarizabilidad de la molécula conteniendo los átomos de cloro.

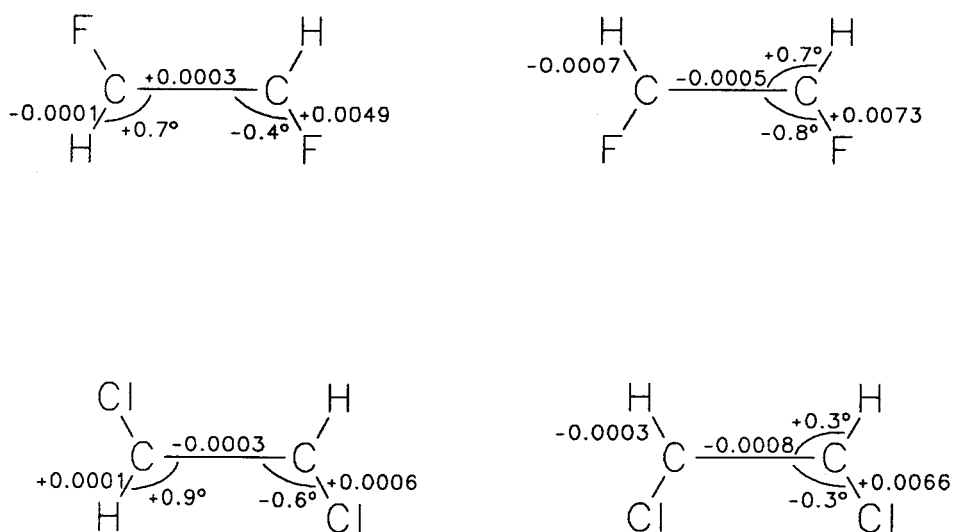


Figura 3.2. Variaciones geométricas inducidas por el disolvente. Las cifras sobre enlaces(Å) y ángulos representan incrementos respecto a la geometría de vacío.

Un primer análisis de los cambios geométricos inducidos por el disolvente indica que éstos son en general pequeños. De hecho, hay que tener en cuenta que la energía de interacción soluto-disolvente responsable

de estos cambios es de unas pocas kcal/mol (Tabla 3.5), por lo que difícilmente serían de esperar grandes modificaciones de la geometría. No obstante, es interesante examinar cuál es la dirección en la modificación de los parámetros geométricos (Figura 3.2) en función de las distribuciones de carga de la molécula. Para relacionar estos dos hechos, en la Tabla 3.5 se han incluido las contribuciones multipolares a la energía molecular para $\epsilon=78.39$. Puede apreciarse que para los dos isómeros *cis* el término dominante es el dipolar ($\ell=1$). Los cambios geométricos, al igual que se ha visto para el caso del amoníaco, son tales que se induce un aumento del momento dipolar de la molécula, es decir, aumento de las distancias CF y disminución de los ángulos CCF, con lo que se favorece el efecto cooperativo en la composición del momento dipolar total, de los momentos definidos a lo largo de los enlaces CF, al ser éstos más paralelos. Como corresponde a una interacción más fuerte del *cis*-1,2-difluoroetileno que del *cis*-1,2-dicloroetileno, los cambios geométricos son algo más acusados para el primero. El caso de los isómeros *trans* es diferente. Para el derivado fluorado, el término dominante es claramente el cuadrupolar, y así recordando que la fuerza del cuadrupolo es directamente proporcional a la distancia entre los dipolos que lo constituyen,⁵

$$Q = ql_1l_2 = |\vec{\mu}|l_2$$

observamos que junto con el aumento de la distancia CF, que favorecería un mayor valor de μ (por aumentar l_1), hay un aumento de la distancia CC (lo

cual es formalmente aumentar l_2). En el caso del derivado clorado no hay un comportamiento de cuadrupolo puro, y así las modificaciones observadas no son fácilmente explicables en términos cualitativos simples. Observando las cargas netas derivadas del análisis de población de Mulliken (Tabla 3.4), también se constata que en la polarización inducida por el disolvente tiene una notable contribución la relajación electrónica. De hecho volviendo a la expresión del dipolo o el cuadrupolo, no sólo se aumentan su fuerza al variar l_1 y l_2 , sino también por aumentar el valor de las cargas q . Así, en la Tabla 3.4 se aprecia cómo en particular las cargas de X y H aumentan notablemente al pasar de vacío a disolución.

En lo que concierne a los aspectos energéticos, en la Tabla 3.5 se muestra una comparación entre las energías de interacción soluto-disolvente obtenidas con y sin optimización de la geometría molecular dentro de la cavidad, así como su descomposición en términos electrostáticos y de polarización. Para el caso del 1,2-dicloroetileno se observa que la diferencia entre ambos isómeros es de 0.2 kcal/mol, lo que está de acuerdo con la observación experimental de la escasa influencia de la polaridad del disolvente sobre la posición del equilibrio isomérico. A partir de datos experimentales de calores de disolución a dilución infinita, Reisse y col.³ predicen una diferencia de 0.3 kcal/mol en acetonitrilo ($\epsilon=34.58$). Como queda demostrado en la Tabla 3.5, este resultado es solamente alcanzable si se considera la expansión multipolar, ya que la restricción al momento dipolar conduciría a un favorecimiento en unas 2 kcal/mol del isómero *cis*.⁶ No se

dispone de información experimental sobre la solvatación del 1,2-difluoroetileno, pero a partir de nuestros resultados puede sugerirse que la influencia de la polaridad del disolvente será algo mayor que en el caso de su análogo clorado. En todo caso, puesto que el isómero más estable en fase gas es el *cis*, y es éste a su vez el que más se estabiliza al pasar a disolución, puede esperarse que en estado líquido se producirá un ligero desplazamiento del equilibrio hacia la forma *cis* con el aumento de la polaridad del disolvente.

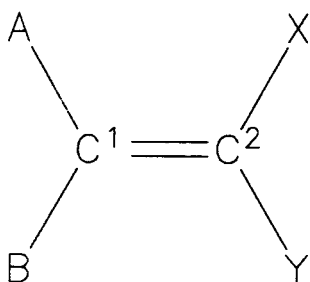
Finalmente en la Tabla 3.5 se muestra una comparación entre las energías de interacción soluto-disolvente obtenidas con y sin optimización de la geometría molecular dentro de la cavidad. Puede verse que los cambios son mínimos, menores a 0.1 kcal/mol. Teniendo en cuenta la definición del término electrostático, ΔF_{sol}^{elec} , antes mencionada, su contribución es la misma en ambos tipos de cálculo, con lo que las pequeñas diferencias se deben al cambio en el término de polarización, ΔF_{sol}^{pol} por la inclusión de la relajación nuclear, que a efectos prácticos es muy pequeña en estos casos.

3.4 Etilenos *Push-Pull*.

3.4.1 Introducción.

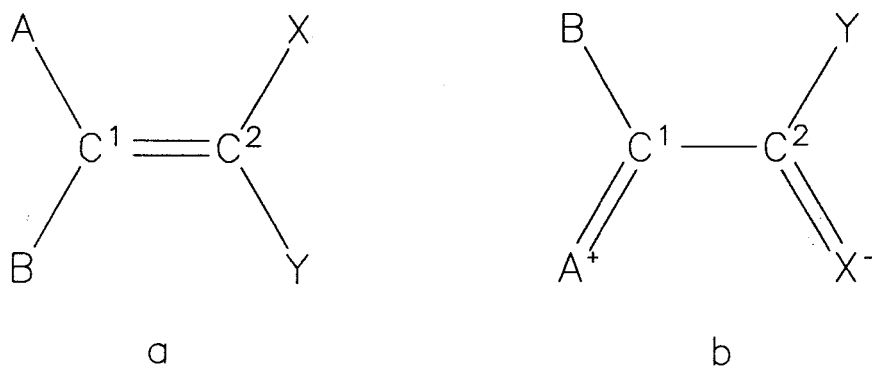
La estabilidad estérica del doble enlace C=C es una de las piezas claves de la Teoría Estructural de la Química Orgánica. Las moléculas más simples involucrando esta característica son los derivados etilénicos, que

muestran una barrera de energía libre para la isomerización *cis-trans* de 62–65 kcal/mol⁷. Sin embargo, sustituciones apropiadas sobre el doble enlace pueden reducir considerablemente la barrera de interconversión isomérica. El primer trabajo en este campo fue un estudio de la isomerización de la forma *cis* a la *trans* de una serie de etilenos 1,2-disustituídos : estilbenos⁸, estirenos β -sustituídos⁷ y derivados de los ácidos acrílico⁹ y cinámico¹⁰. La baja energía de esta barrera se adscribe frecuentemente a una interacción entre los grupos dador y aceptor a través del sistema π -electrónico intermedio, lo cual se conoce como *efecto push-pull*. Los etilenos *push-pull* o *capto-dativos* pueden representarse por la fórmula general:



donde A y/o B representan grupos dadores electrónicos y X y/o Y a grupos aceptores electrónicos. Las propiedades de tales compuestos han constituido un tema de gran interés, principalmente centrados en las bajas barreras torsionales del enlace $\text{C}^1=\text{C}^2$, que en ocasiones están por debajo del límite de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear Dinámica (DNMR), es decir, sobre 5 kcal/mol para este tipo de compuestos. Cuando los grupos sustituyentes tienen estructuras adecuadas, aparecen apreciables barreras para la rotación entorno a los enlaces simples formados por los carbonos del

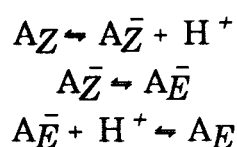
doble enlace y los grupos aceptor y dador¹¹. Estas propiedades, bajas barreras C=C y altas barreras C-A y C-X se adscriben, generalmente, a la deslocalización electrónica, ilustrada por las estructuras **a** y **b** de la Figura 3.3.



En muchos casos, las barreras se han explicado por el alto carácter de simple enlace de C¹=C² y el alto carácter de doble enlace de C-A y C-X, debido al considerable peso de estructuras polares tales como **b**.¹¹ Sin embargo, esto es un ejemplo de la forma de pensar en términos exclusivamente de reactivos, o de estadio inicial de un proceso. De hecho, estas moléculas son bastante estables en sus conformaciones planas en ausencia de factores estéricos, y en consecuencia las bajas barreras C=C deben justificarse básicamente por la capacidad de la parte X-C-Y para estabilizar una carga negativa y de la parte A-C-B para estabilizar una carga positiva en la estructura de rotación girada 90°.

Desde los primeros estudios de DNMR realizados por Kende y *col.*¹² se observó un fuerte efecto de la polaridad del disolvente sobre las barreras C=C. Estos efectos fueron también observados por otros muchos

autores y se utilizó como un argumento sólido para sustentar el carácter zwitteriónico del estado de transición^{13,14,15} (mecanismo térmico de la isomerización Z,E). En el caso de las enaminas conteniendo un grupo amino primario o secundario es también posible un mecanismo alternativo de catálisis básica, que implica la desprotonación del grupo amino¹⁶. Este mecanismo lo denominaremos aniónico:



Se ha observado que en los etilenos *push-pull* derivados de las enaminas existe una rotación impedida alrededor del enlace C¹-N que ha permitido su determinación mediante DNMR^{17,18,19,20}, observándose que esta barrera aumenta con el incremento de polaridad del disolvente.

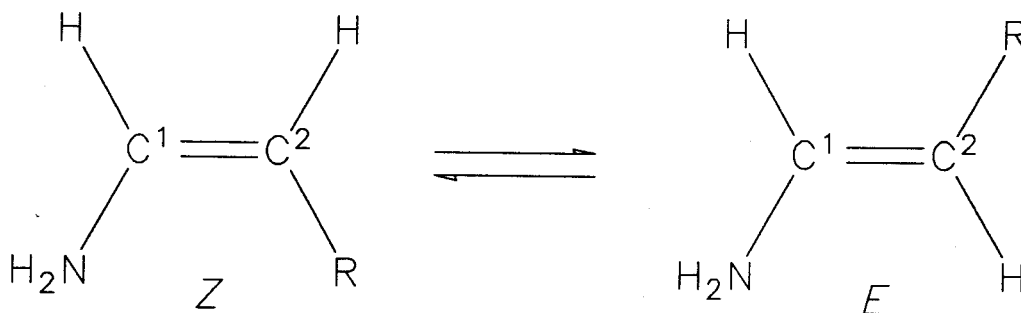
Varios estudios teóricos se han llevado a cabo, con objeto de examinar la importancia relativa de los distintos factores que determinan las propiedades del equilibrio isomérico en estos etilenos^{21,22,23,24,25,26}. Las barreras rotacionales teóricas en torno al enlace C=C se han sobreestimado sistemáticamente, siendo así que los errores absolutos eran mayores de 13 kcal/mol, lo cual para los casos estudiados suponía errores relativos del orden del 50%.^{24,26,27,28} Esta gran discrepancia se ha justificado generalmente, por la no consideración en los cálculos de las interacciones soluto-disolvente. El primer cálculo incluyendo los efectos del disolvente sobre las barreras fue realizado por Olsson y Sandström²⁹, quienes introdujeron a nivel

perturbacional los efectos del disolvente sobre las barreras de 6,6-diheterofulvenos sustituidos. Utilizaron el método semiempírico CNDO/2 para obtener la barrera intrínseca y el momento dipolar asociado a esa función de onda para calcular la energía de solvatación mediante un modelo de cavidad esférica. Los resultados teóricos mostraban una gran discrepancia con las barreras experimentales, lo cual se atribuyó a la deficiente descripción de las barreras dada por el método semiempírico empleado. No obstante, pusieron de manifiesto la notable reducción que podría experimentar la barrera de rotación en disolución. Más recientemente, nuestro grupo ha estimado las barreras rotacionales y el desplazamiento del equilibrio isomérico de una serie de nitroenaminas en disolución, utilizando el método AM1^{30,31}, y un modelo de cavidad³² basado en el tratamiento de Tomasi y *col.*³³, a nivel perturbativo. Para las barreras se obtiene un buen acuerdo con la experiencia, mientras que los equilibrios isoméricos son descritos más deficientemente, en buena parte debido a la inexactitud de la descripción del equilibrio en fase gas dada por el esquema semiempírico empleado. En el último de estos trabajos³¹ se concluía: *"The present results are encouraging in view of the problems associated with other studies on this subject and may be a good starting point for more accurate SCF and SCF-CI ab initio calculations on molecules of the same size"*. Estas conclusiones fueron una de las motivaciones para elaborar un modelo de cavidad a nivel *ab initio* eficiente, como se ha mostrado en el Capítulo 2. Hace muy pocos meses ha aparecido una contribución del grupo de Wiberg,² donde estudia los efectos del disolvente sobre diferentes equilibrios conformacionales, barreras de rotación y distribuciones de carga

de varias moléculas dipolares neutras, entre las cuales aparece un etileno *push-pull*, 2-nitroenamina, de los examinados previamente por nosotros.³⁰ Estos autores realizan los cálculos a nivel *ab initio*, utilizando la base 6-31+G*, y post-SCF (MP4 y QCISD). Para simular los efectos de la solvatación emplean el formalismo de campo de reacción, utilizando el término asociado al momento dipolar y una cavidad esférica. También realizaron optimización de las geometrías moleculares a nivel HF.

En esta parte de la Tesis pretendemos examinar las modificaciones de la estructura electrónica y nuclear inducidas por el disolvente sobre los dos isómeros planos *Z* y *E* y la estructura de transición para su interconversión mediante un mecanismo térmico. Así mismo, dada la posibilidad de un mecanismo aniónico, en el caso de enaminas primarias, examinaremos la barrera para interconversión en el caso de que ésta se lleve a cabo por medio del anión del etileno *push-pull*. Puesto que las barreras para la rotación entorno al enlace sencillo C-NH₂ tienen una energía de activación considerable, también se ha analizado la influencia del disolvente sobre éstas. Con respecto al trabajo de Wiberg *y col.*,² hay que señalar que en la expansión multipolar no nos restringiremos al momento dipolar, que utilizaremos una cavidad elipsoidal cuyo volumen es definido a priori de forma automática y no como parámetro ajustable y se adapta a los cambios geométricos durante el proceso de optimización de la geometría. Para este estudio hemos seleccionado los equilibrios de tres etilenos *push-pull* derivados de la vinilamina, donde los grupos sustituyentes R tienen un

carácter aceptor creciente ($\text{NO}_2 > \text{CHO} > \text{CN}$)



- | | | |
|---|-------------------|----------------------|
| 1 | R=NO ₂ | 2-nitroenamina |
| 2 | R=CHO | 3-aminoacroleína |
| 3 | R=CN | 3-aminoacrilonitrilo |

El compuesto **1**, la 2-nitroenamina es el prototipo de la familia de las nitroenaminas, cuyo estudio se ha visto potenciado en estos últimos años por su uso como productos intermedios de síntesis^{34,35,36}, así como por las propiedades biológicas de derivados superiores^{21,37} y por su potencial uso en forma poliénica como componente de la arquitectura de dispositivos electrónicos conmutados moleculares^{38,39}.

3.4.2 Detalles computacionales.

Todos los cálculos se realizaron por medio del paquete GAUSSIAN-90.⁴⁰ Para describir de forma adecuada tanto los aniones como las moléculas en las que se produce una notable transferencia de carga intramolecular que induce carga negativa sobre algunos átomos, se utilizó la base 6-31+G.⁴¹ El algoritmo SCRF basado en el modelo descrito en el

Capítulo 2 para tener en cuenta las interacciones electrostáticas soluto-disolvente fue utilizado para estudiar las modificaciones de las estructuras electrónica y nuclear al pasar las moléculas de vacío a un medio continuo. Las geometrías de los isómeros estables fueron optimizadas manteniendo la planaridad en los distintos isómeros *Z* y *E*. Las estructuras de transición se localizaron directamente sobre la hipersuperficie mediante el algoritmo de Schlegel⁴² y fueron verificadas mediante el cálculo de la matriz de constantes de fuerza. En el caso de los sistemas en cavidad las derivadas segundas fueron obtenidas por derivación numérica al no estar implementado el cálculo analítico para el término de solvatación. Para los cálculos en cavidad se han utilizado dos constantes dieléctricas, $\epsilon = 2$ que es representativa de un disolvente típicamente apolar, y $\epsilon = 38.8$, que corresponde a acetonitrilo como representativo de un disolvente polar orgánico.

3.4.3 Resultados.

3.4.3.1 Geometrías moleculares.

En la Figura 3.4 se presentan los isómeros *Z* de los tres etilenos *push-pull* estudiados indicando la numeración de los distintos átomos que emplearemos como referencia en todos los parámetros geométricos de las Tablas posteriores. En el caso de los aniones, el hidrógeno que se ioniza es el H³. Como puede verse en la Figura 3.4, la 3-aminoacroleína además de los isómeros configuracionales *Z* y *E*, tiene dos isómeros conformacionales por giro en torno al enlace C²-C³. En trabajos previos,^{22,43} ya se ha mostrado que

Tabla 3.6. Distancias de enlaces (Å) optimizadas en vacío (HF/6-31+G) de **1**, **2**, **3** y compuestos relacionados.

		C ¹ -C ²	C ¹ -N ¹	C ² -N ² C ² -C ³	N ¹ -O ¹ C ³ -O ¹ C ³ -N ²	N ¹ -O ²
1	<i>Z</i>	1.355	1.335	1.398	1.252	1.231
	<i>E</i>	1.344	1.346	1.409	1.241	1.232
	TS _{C=C}	1.462	1.287	1.316	1.313	1.257
	TS _{C-N}	1.328	1.414	1.438	1.233	1.227
anión de 1	<i>Z</i>	1.441	1.281	1.315	1.296	1.299
	<i>E</i>	1.432	1.288	1.316	1.313	1.257
	TS _{C=C}	1.478	1.270	1.294	1.315	1.316
2	<i>Z</i>	1.360	1.342	1.434	1.239	
	<i>E</i>	1.349	1.352	1.445	1.230	
	TS _{C=C}	1.456	1.291	1.384	1.269	
	TS _{C-N}	1.335	1.421	1.467	1.222	
anión de 2	<i>Z</i>	1.436	1.291	1.387	1.273	
	<i>E</i>	1.426	1.299	1.391	1.270	
	TS _{C=C}	1.481	1.275	1.372	1.284	
3	<i>Z</i>	1.344	1.357	1.423	1.151	
	<i>E</i>	1.343	1.359	1.422	1.151	
	TS _{C=C}	1.451	1.293	1.397	1.162	
	TS _{C-N}	1.330	1.414	1.432	1.148	
anión de 3	<i>Z</i>	1.399	1.309	1.404	1.162	
	<i>E</i>	1.409	1.307	1.399	1.166	
	TS _{C=C}	1.471	1.279	1.377	1.175	
Etileno	1.326					
Vinilamina	1.333	1.379				
Nitroetileno	1.318		1.447	1.230	1.226	
Acroleína	1.329		1.473	1.219		
Acrilonitrilo	1.328		1.434	1.148		

tanto para el isómero *Z* como para el *E*, la conformación más estable es la *s-cis* del grupo carbonilo respecto al doble enlace. Todas las estructuras del

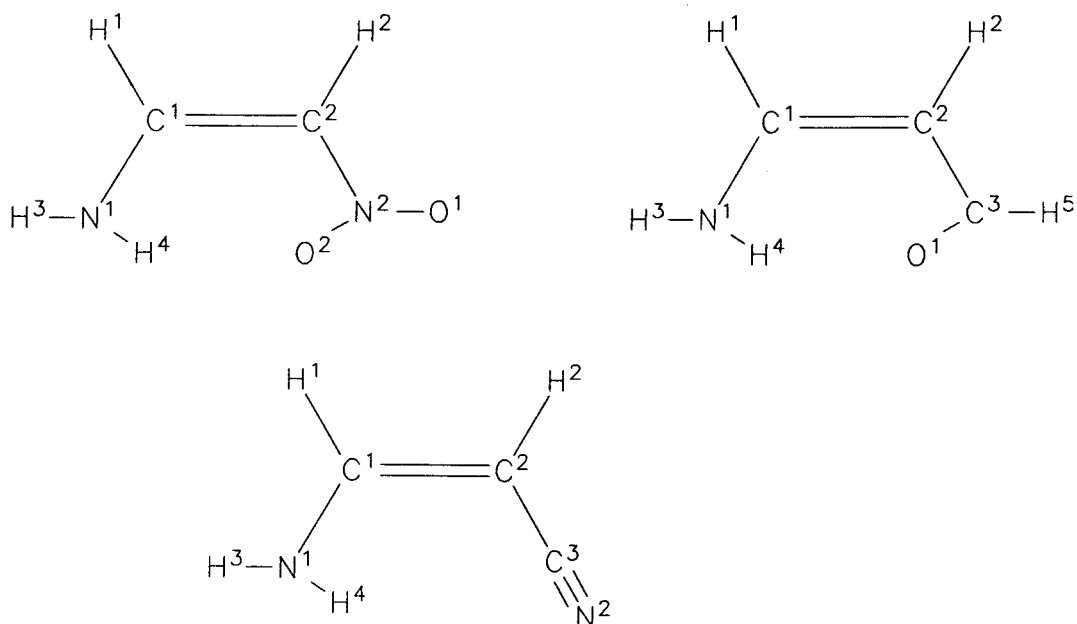


Figura 3.4. Isómeros *Z* de 1-3 con la numeración atómica seguida en el texto.

compuesto **2** consideradas en este trabajo corresponden a la orientación *s-cis*. En la Tabla 3.6 se presentan las distancias entre los átomos pesados de cada una de las estructuras estudiadas en vacío. Con fines comparativos se incluyen en esta Tabla los valores de los mismos parámetros en los etilenos simplemente sustituidos equivalentes ($\text{RC}(\text{H})=\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{H}$, NO_2 , NH_2 , CHO y CN). La deslocalización electrónica de los etilenos *push-pull* que se acostumbra a representar mediante la forma resonante **b** de la Figura 3.3, puede verse aquí justificada de forma indirecta a través del examen de las distancias de enlace en los isómeros planos. Así, las longitudes del doble enlace, C^1-C^2 son algo mayores que la correspondiente a la de etilenos simples en esta base ($\Delta \sim 0.02-0.03$), mientras que las distancias carbono-nitrógeno amínico C^1-N^1 , son más pequeñas que la correspondiente a la vinilamina ($\Delta \sim 0.02-0.04$), así como las distancias carbono-grupo aceptor,

C^2-N^2 o C^2-C^3 , son también más pequeñas que las correspondientes a sus etilenos simplemente sustituidos ($\Delta \sim 0.02-0.05$, en acroleína y cianoetileno, respectivamente). Finalmente, como consecuencia del aumento de densidad de carga electrónica en el grupo aceptor, las distancias entre los átomos del grupo, N^2-O^1 , N^2-O^2 , C^3-O^1 , C^3-N^2 , aumentan respecto a otros derivados simples ($\Delta \sim 0.01-0.02$). Otra forma de examinar la importancia del efecto concertado *push-pull* sobre la estructura molecular, es comparando las distancias correspondientes a las estructuras de transición para el giro en torno al enlace carbono-nitrógeno amínico, con la de los isómeros. El carácter dador π -electrónico del grupo amino no se manifiesta en estas estructuras de transición, así se ve como el fragmento C^1-C^2 de etileno simple sustituido por un grupo aceptor electrónico se reencuentra en las distancias C^1-C^2 del doble enlace, así como en las C^2-N^2 , C^2-C^3 y las internas del grupo aceptor. En las estructuras de los aniones, aumentan las tendencias geométricas observadas para los isómeros neutros.

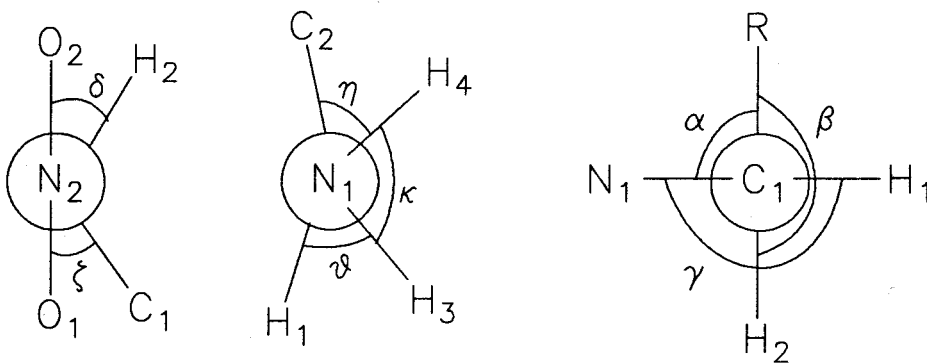
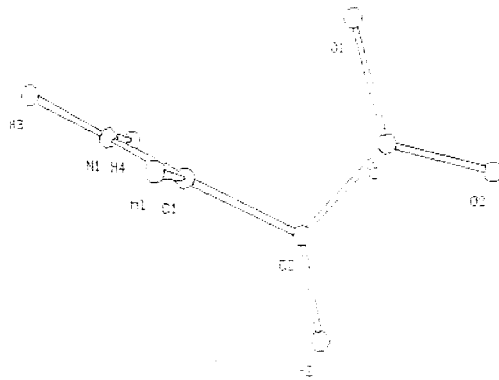
La rotura del doble enlace por la rotación alrededor del doble enlace C^1-C^2 se refleja en los valores de esta distancia en las estructuras de transición ($TS_{C=C}$). Éstos son comparables a aquellos obtenidos para las estructuras de transición para el giro de etilenos simples.⁴⁴ En este punto conviene señalar que a diferencia de lo que ocurre en el giro de estos últimos, donde el estado triplete, correspondiente a una rotura homolítica del doble enlace, está favorecida frente al estado singlete⁴⁴ (rotura heterolítica del doble enlace), en los etilenos *push-pull* la fuerte estabilización de la separación de

carga inducida por los grupos sustituyentes⁴⁵ invierte el ordenamiento previo, favoreciendo en consecuencia el estado singlete. Las distancias de los carbonos del doble enlace a sus grupos sustituyentes (O^1-N^1 , C^2-N^2 y/ ó C^2-C^3) son sustancialmente más cortas que en sus correspondientes isómeros estables. Esto es también consistente con un incremento en el efecto cooperativo *push-pull* de los dos grupos sustituidos sobre el enlace carbono-carbono. Sin embargo, en este caso, no hay una deslocalización π -electrónica a través del sistema completo, como puede verse en la Figura 3.5, para la estructura de la 2-nitroenamina. En ella se observa que esta estructura presenta dos partes mutuamente perpendiculares $H^3C^1-NH_2$ y $H^2C^2-NO_2$, donde en cada una de ellas se define un sistema π -electrónico independiente. Tomando la proyección de Newman sobre el eje C^1-C^2 pueden examinarse los ángulos diedros que definen la perpendicularidad entre ambos fragmentos moleculares, α , y el grado de piramidalización del C^2 (β) y C^1 (γ). En la Tabla 3.7 se recogen los valores de estos ángulos para 1-3, las estructuras de transición se dan para un ángulo de torsión, α , próximo a los 90° , mientras que algo de piramidalización se observa, en particular, para C^2 , que es el átomo que adquiere mayor carácter de carbanión con la rotura del doble enlace en el giro de las moléculas neutras.

En la Figura 3.6 también se ha incluido la estructura de transición para la rotación en torno al enlace carbono-nitrógeno amínico. En esta estructura la conjugación del par solitario del doble enlace desaparece, con lo que como se ha visto en el examen de las distancias en la Tabla 3.6, los

Tabla 3.7. Ángulos diedros más significativos (ver Figura 3.6) para las estructuras de transición en fase gas.

Molécula	TS giro C ¹ -C ²				TS giro C ¹ -N ¹
	α	β	γ	κ	κ
1	89.3	168.8	177.7	173.0	131.0
anión de 1	86.1	176.4	176.6		
2	92.7	170.1	178.3	174.3	129.5
anión de 2	89.5	175.7	178.1		
3	103.0	152.7	179.4	179.0	148.4
anión de 3	86.3	175.8	178.8		



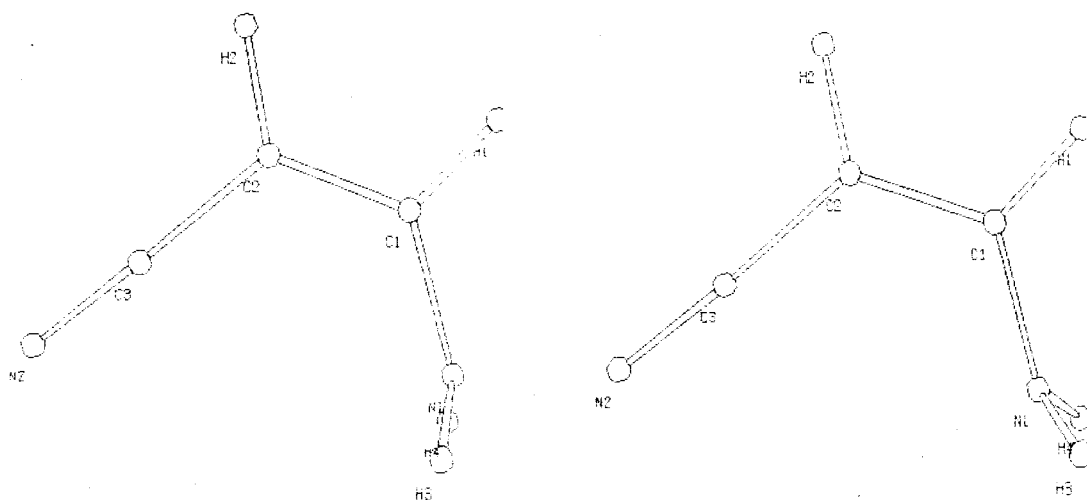
valores son similares a los de los etilenos simplemente sustituidos. En el giro del grupo amino se produce una fuerte piramidalización del nitrógeno como

se refleja en los valores del ángulo diedro κ para las distintas estructuras, recogidas en la Tabla 3.7.

Tabla 3.8. Volúmenes (\AA^3) y semiejes (\AA) de las cavidades elipsoidales correspondientes a las geometrías optimizadas para un continuo con $\epsilon=38.8$.

Sistema	V	a	b	c	
1	Z	134.1	2.1	3.4	4.5
	E	134.0	2.1	3.1	4.9
	TS _{C=C}	135.5	2.5	2.9	4.5
	TS _{C-N}	135.0	2.3	3.3	4.3
anión de 1	Z	131.6	2.1	3.4	4.4
	E	131.6	2.1	3.2	4.8
	TS _{C=C}				
2	Z	127.3	2.1	3.4	4.2
	E	127.3	2.1	3.0	4.8
	TS _{C=C}	128.1	2.5	2.8	4.3
	TS _{C-N}	128.3	2.2	3.4	4.1
anión de 2	Z	124.0	2.1	3.4	4.1
	E	124.0	2.1	3.0	4.7
	TS _{C=C}				
3	Z	124.7	2.1	3.2	4.4
	E	124.7	2.1	2.8	5.1
	TS _{C=C}	125.5	2.5	2.7	4.5
	TS _{C-N}	125.4	2.2	3.1	4.3
anión de 3	Z	121.4	2.1	3.0	4.5
	E	121.4	2.1	2.8	4.9
	TS _{C=C}				

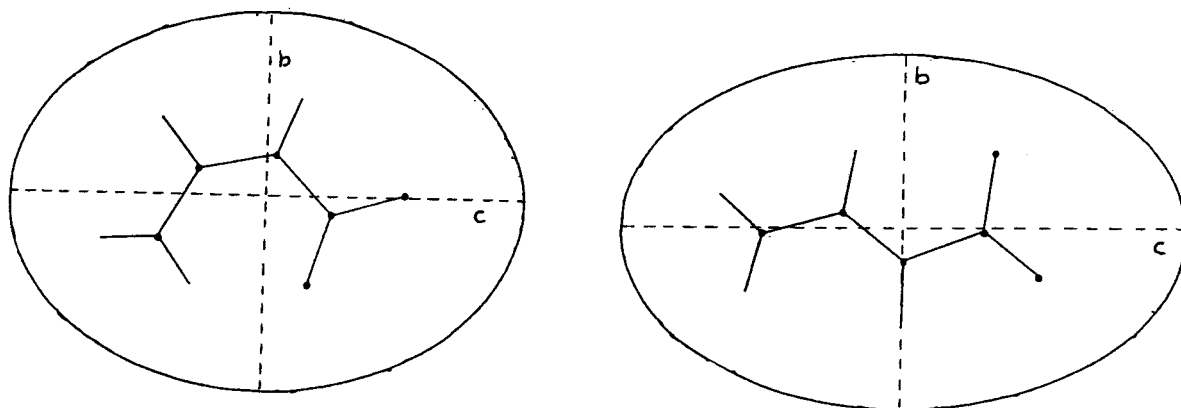
Antes de examinar los cambios geométricos inducidos por las interacciones de los sistemas estudiados con el disolvente, es conveniente hacer un comentario sobre los volúmenes y forma de las cavidades utilizadas.



En la Tabla 3.8 se muestran los volúmenes de las cavidades para las estructuras optimizadas a $\epsilon = 38.8$. Los cambios en el valor del volumen al pasar de $\epsilon = 1$ a $\epsilon = 38.8$ son muy pequeños, típicamente algunas décimas de \AA^3 .

La mayor modificación del volumen de cavidad se produce para $\text{TS}_{\text{C1}=\text{C2}}$ de **1** donde $V_{\text{cav}} = 135.0$ ($\epsilon = 1.0$) frente a 135.5 \AA^3 ($\epsilon = 38.8$). Otro hecho destacable es que los volúmenes para un sistema molecular dado permanecen prácticamente constantes tanto para los isómeros como para las estructuras de transición. En lo que concierne a los semiejes, se aprecia que el semieje menor **a**, permanece con un valor constante de 2.1 para todos los isómeros planos, independientemente de la molécula estudiada. Esto se explica sobre la base de que este eje es perpendicular al plano molecular, y en consecuencia da cuenta indirecta de la nube π -electrónica extendida en forma similar sobre todo el sistema molecular. De acuerdo con la orientación de los ejes **b** y **c**, reflejados en la Figura 3.7, los cambios de estos ejes para las diferentes estructuras parecen reflejar adecuadamente la adaptabilidad del método

desarrollado a las diferentes orientaciones relativas de los grupos.



Pasando a analizar los distintos cambios geométricos inducidos por el disolvente, a modo de resumen en la Tabla 3.9 se muestran los cambios medios, $\bar{\Delta}$ de las distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros, al pasar de vacío a continuos de constante dieléctrica 2.0 y 38.8. Estos valores se han calculado por la expresión siguiente:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [g_i(\epsilon) - g_i(\text{vacío})]^2}{N}}$$

donde g_i es un parámetro cualquiera, y N es el número total de distancias, ángulos de enlace o ángulos diedro del sistema molecular considerado. Se puede afirmar que en el medio de mayor polaridad, las distancias varían entre 0.01 y 0.025 , los ángulos de enlace entre 0.1° y 5.5°, y los ángulos diedros entre 0.5° y 9°. En este último conjunto de parámetros aparecen dos valores anormalmente altos para las estructuras de transición de los giros C¹-

Tabla 3.9. Cambios medios de la geometría molecular del soluto al pasar de fase gas a disolución.

Sistema		Distancias		Ángulos		Ángulos diedros	
		$\epsilon = 2.0$	$\epsilon = 38.8$	$\epsilon = 2.0$	$\epsilon = 38.8$	$\epsilon = 2.0$	$\epsilon = 38.8$
1	Z	0.005	0.018	0.3	0.9		
	E	0.006	0.021	0.3	1.1		
	TS _{C=C}	0.009	0.025	1.9	5.4	2.6	5.6
	TS _{C-N}	0.001	0.003	0.2	0.9	0.6	12.1
anión de 1	Z	0.005	0.015	0.3	0.9		
	E	0.007	0.021	0.4	1.2		
	TS _{C=C}	0.006	0.016	0.8	2.6	1.4	5.6
2	Z	0.003	0.008	0.2	0.6		
	E	0.004	0.012	0.2	0.6		
	TS _{C=C}	0.005	0.017	1.8	4.9	1.5	3.2
	TS _{C-N}	0.001	0.003	0.2	0.7	0.1	0.7
anión de 2	Z	0.002	0.006	0.2	0.6		
	E	0.002	0.007	0.3	0.8		
	TS _{C=C}	0.005	0.016	0.5	1.8	0.6	1.6
3	Z	0.002	0.006	0.3	0.8		
	E	0.002	0.007	0.1	0.3		
	TS _{C=C}	0.005	0.014	0.9	2.5	2.4	9.0
	TS _{C-N}	0.002	0.004	1.3	1.9	30.9	34.1
anión de 3	Z	0.002	0.004	0.2	0.6		
	E	0.001	0.003	0.7	1.9		
	TS _{C=C}	0.003		0.8		0.6	

N¹ para 1 y 3 que se comentarán más adelante. Para un compuesto dado los cambios aumentan en el sentido, TS_{C=C} > E > Z > TS_{C-N}, orden que refleja el distinto carácter polar de cada una de estas estructuras, un índice de lo cual puede cuantificarse mediante los valores de los momentos dipolares dados en la Tabla 3.10. Comparando los distintos grupos de parámetros se ve que los ángulos, en particular los diedros, se afectan más que las distancias, como

corresponde al hecho de que, en general, sus constantes de fuerza asociadas son más pequeñas y en consecuencia, sus coordenadas más fácilmente deformables por la perturbación introducida por las interacciones con el disolvente.

Tabla 3.10. Momentos dipolares (Debyes).

Sistema molecular		Fase gas	$\epsilon = 2.0$	$\epsilon = 38.8$
1	<i>Z</i>	7.32	8.30	10.48
	<i>E</i>	8.16	9.29	11.91
	TS _{C=C}	11.49	13.47	17.50
	TS _{C-N}	3.88	4.32	5.06
2	<i>Z</i>	4.06	4.58	5.58
	<i>E</i>	5.50	6.26	7.71
	TS _{C=C}	7.82	9.52	13.08
	TS _{C-N}	2.76	3.02	3.45
3	<i>Z</i>	5.73	6.46	7.77
	<i>E</i>	6.81	7.61	8.95
	TS _{C=C}	10.91	11.61	14.23
	TS _{C-N}	3.40	6.12	7.59

Un examen general de los cambios inducidos por el disolvente permitiría deducir que la Tabla 3.9 presenta unas variaciones similares, en la mayor parte de los casos, a las que pueden encontrarse al cambiar de función de base en el cálculo SCF o incluso al pasar de optimizaciones a nivel SCF a post-SCF. En otras palabras, el error cometido por la no consideración de la optimización de la geometría molecular en disolución puede quedar incluido dentro del error intrínseco del nivel de cálculo utilizado.

Tabla 3.11. Variaciones inducidas por el disolvente de los parámetros geométricos para las estructuras de 1. $\Delta(\epsilon)=g_i(\epsilon) - g_i(\text{vacío})$.

Param.	Z		E		TS _{C=C}		TS _{C-N}	
	$\Delta(\epsilon=2)$	$\Delta(\epsilon=38.8)$	$\Delta(\epsilon=2)$	$\Delta(\epsilon=38.8)$	$\Delta(\epsilon=2)$	$\Delta(\epsilon=38.8)$	$\Delta(\epsilon=2)$	$\Delta(\epsilon=38.8)$
C ¹ H ¹	0.000	-0.001	0.000	-0.002	0.000	0.002	0.000	0.000
C ¹ C ²	0.006	0.023	0.007	0.026	0.003	0.006	0.001	0.001
C ² H ²	0.000	0.000	-0.001	-0.001	0.002	0.005	0.000	0.000
C ¹ N ¹	-0.006	-0.020	-0.008	-0.027	-0.005	-0.010	-0.001	-0.003
N ¹ H ³	0.001	0.003	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	-0.001
N ¹ H ⁴	0.000	0.000	0.001	0.003	0.002	0.008	0.001	0.002
C ² N ²	-0.010	-0.037	-0.012	-0.043	-0.015	-0.034	-0.002	-0.001
N ² O ¹	0.003	0.013	0.004	0.019	0.003	0.019	0.000	-0.003
N ² O ²	0.006	0.024	0.006	0.022	0.023	0.063	0.003	0.007
C ² C ¹ H ¹	-0.1	-0.2	0.2	0.6	-0.8	-2.8	-0.4	-0.6
C ¹ C ² H ²	-0.4	-1.5	-0.5	-2.0	-2.0	-6.2	-0.2	0.0
C ² C ¹ N ¹	0.0	-0.4	-0.2	-0.8	0.2	1.0	0.2	0.8
C ¹ N ¹ H ³	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.3	-1.2	0.2	1.3
C ¹ N ¹ H ⁴	0.4	1.0	0.2	0.7	1.6	5.0	0.2	1.8
C ¹ C ² N ²	0.1	0.4	0.3	1.1	3.7	10.9	0.2	-0.6
C ² N ² O ¹	0.4	1.2	0.5	1.5	2.2	5.9	0.4	0.5
C ² N ² O ²	0.3	0.8	0.3	1.1	-1.1	-2.7	0.1	0.6
α					-1.3	-11.0	0.0	-2.4
β					4.5	8.3	0.0	-3.1
γ					-0.2	-2.5	0.0	-2.2
δ					-3.0	-6.0	0.0	25.3
ζ					-1.3	-5.3	0.0	29.7
η					-1.1	-3.1	0.7	-1.2
θ					2.0	3.0	-0.6	-7.1
κ					3.1	5.7	0.2	6.1

No obstante, la fuente de la distribución de carga del soluto y su polarizabilidad que originan el campo de reacción en el disolvente son propiedades intrínsecas del soluto, que operan de forma coherente y en un

mismo sentido, independientemente de la descripción más o menos sofisticada de la función de onda molecular utilizada. Así, en la Tabla 3.11 se muestran las variaciones de cada uno de los parámetros geométricos para los isómeros planos, *Z* y *E*, y las estructuras de transición, $TS_{C=C}$ y TS_{C-N} , del compuesto 1. Examinando las distancias, se observa cómo los cambios no están ni mucho menos repartidos de forma similar entre todas las distancias, sino que por el contrario éstos se concentran en las distancias carbono-carbono del doble enlace, las carbono-grupo sustituyente y las internas del grupo nitro. Aunque $\bar{\Delta}$ sea del orden de 0.02 sobre el conjunto de parámetros para $\epsilon = 38.8$, vemos que aparecen Δ para algunos de los parámetros de 0.03 a 0.06. Así mismo, para los ángulos mientras que el valor de $\bar{\Delta}$ es de 5.4° hay ángulos que se modifican hasta en 11° . Particularmente reseñables en las variaciones de los ángulos diedros, que tienen, en general, una tónica similar a los ángulos de enlace, son los cambios a $\epsilon = 38.8$ de los ángulos δ y ζ que a continuación analizaremos con más detalle.

Comenzando por los isómeros planos, en la Figura 3.8 se representa de forma esquemática en que consisten las principales modificaciones en distancias.

La interacción con el campo de reacción del disolvente de estas moléculas de por sí ya polarizadas, favorece una mayor polarización de la distribución electrónica hacia el fragmento C^2-NO_2 . Ello implica, un alargamiento del doble enlace C^1-C^2 , y una contracción de los enlaces carbono-nitrógeno

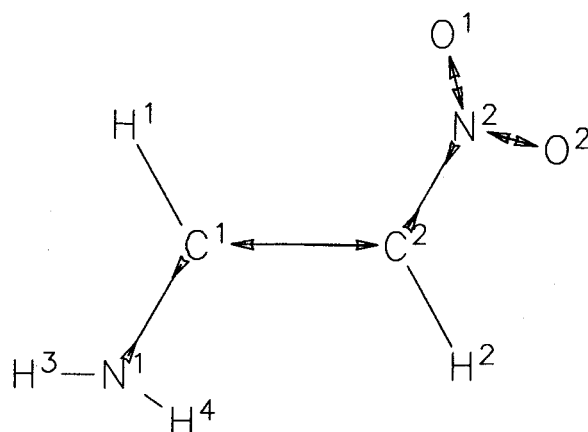
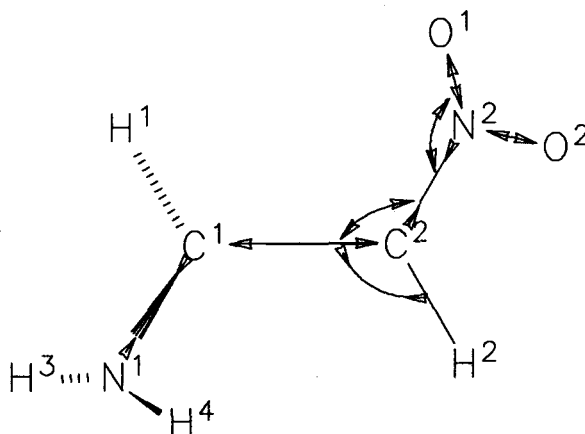


Figura 3.8

amínico y carbono-nitrógeno del grupo nitro. El excedente de carga negativa soportada por el grupo nitro, hace a su vez que las distancias nitrógeno-oxígeno también aumenten. Aún cuando los cambios son menores que los observados al pasar de los isómeros planos a la estructura de transición correspondiente al giro en torno al doble enlace, puede verse que el sentido de las deformaciones geométricas es el mismo. Así, puesto que la intensidad del efecto *push-pull* se acrecienta al pasar de los isómeros planos a la estructura de transición,¹¹ puede afirmarse que el disolvente confiere a los isómeros *Z* y *E* de **1**, un mayor carácter *push-pull*.

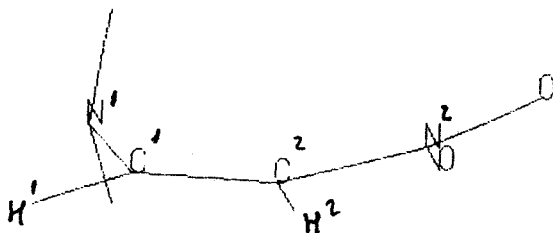
En la estructura de transición, los cambios inducidos por el disolvente en las distancias son similares a los de los isómeros planos, destacándose particularmente el fuerte incremento de la distancia N^2O^2 como consecuencia de la mayor transferencia de carga negativa hacia el grupo nitro. Esto también se pone de manifiesto en el aumento de los ángulos de enlace $C^1C^2N^2$ y $C^2N^2O^1$, mientras que $C^1C^2H^2$ se reduce, Figura 3.9.



En lo que respecta a los ángulos diedros, se observa que los cambios más acusados afectan a los ángulos de torsión respecto al doble enlace, α , que se aleja de la perpendicularidad ($\alpha(\text{vacío}) = 89.3^\circ, 88^\circ (\epsilon = 2.0), 78.3^\circ (\epsilon = 38.8)$), lo cual está de acuerdo con las variaciones observadas en los ángulos relativas al grupo nitro, ya que el aumento de densidad de carga sobre este grupo aumentará los momentos multipolares y por tanto, la interacción estabilizante en una forma tal que compense la energía de deformación asociada a la pérdida de la perpendicularidad entre los fragmentos de la molécula. En relación, con este fenómeno también está, la segunda variación más notable de ángulo diedro, es decir, la de β . Como ya se ha comentado, este ángulo mide el grado de piramidalización de C^2 , cuando estamos en vacío, la rotura del doble enlace confiere a este carbono un cierto carácter carbaniónico que se refleja en una piramidalización ($\beta = 168.8^\circ$). En disolución, el efecto de polarización de la carga negativa hacia el grupo aceptor electrónico, induce una disminución de densidad electrónica sobre este átomo de carbono (carga neta sobre $C^2 = -0.300$ (vacío), $-0.289 (\epsilon = 2.0), -0.225 (\epsilon = 38.8)$), disminuyendo su grado de piramidalización ($\beta = 173.3^\circ (\epsilon = 2.0)$ y

175.1° ($\epsilon = 38.8$)).

En lo que respecta a la estructura de transición por rotación en torno al enlace C^1-N^1 , como ya se ha mostrado en la Tabla 3.10 por sus momentos dipolares, la separación de carga disminuye y los efectos de solvatación sobre la geometría molecular son, en general, más pequeños, como reflejan los valores de $\bar{\Delta}$ en la Tabla 3.9, y Δ en la ?. No obstante, aquí aparece de forma muy localizada un cambio notable para $\epsilon = 38.8$ en los ángulos diedros δ y ζ que corresponden (Figura 3.5) a la orientación relativa del plano del grupo NO_2 con respecto al plano formado por el doble enlace y sus hidrógenos. En la Figura 3.10 se muestra esta estructura de transición, donde se aprecia un giro de unos 25° del plano del NO_2 con respecto al plano que contiene a $H^2C^2C^1H^1$. Éste puede constituir un buen ejemplo de un cambio considerable en la estructura molecular originado por la interacción con el



disolvente, hecho que como hemos apuntado previamente normalmente se asociará a modificaciones de coordenadas internas con constantes de fuerza pequeñas, como los ángulos diedros.

Tabla 3.12. Variaciones inducidas por el disolvente en algunos enlaces seleccionados.

Sistema		$\Delta(\epsilon)$	C^1C^2	C^1N^1	C^2N^2 C^2C^3	N^2O^1 C^3O^1 C^3N^2	N^2O^2	
anión de 1	<i>Z</i>	2.0	0.003	-0.001	-0.008	0.007	0.008	
		38.8	0.012	-0.003	-0.022	0.022	0.026	
	<i>E</i>	2.0	0.006	-0.004	-0.012	0.010	0.011	
		38.8	0.018	-0.011	-0.030	0.032	0.035	
	TS _{C=C}	2.0	0.001	-0.001	-0.009	0.010	0.012	
		38.8	0.004	-0.001	-0.020	0.028	0.031	
	2	<i>Z</i>	2.0	0.003	-0.003	-0.004	0.004	
			38.8	0.011	-0.010	-0.013	0.014	
<i>E</i>		2.0	0.005	-0.006	-0.006	0.006		
		38.8	0.015	-0.017	-0.019	0.019		
TS _{C=C}		2.0	0.004	-0.003	-0.009	0.010		
		38.8	0.014	-0.006	-0.027	0.041		
anión de 2		<i>Z</i>	2.0	-0.002	0.003	0.000	0.003	
			38.8	-0.005	0.009	0.000	0.009	
	<i>E</i>	2.0	0.000	0.000	-0.002	0.005		
		38.8	0.000	0.001	-0.005	0.017		
	TS _{C=C}	2.0	0.002	0.000	-0.006	0.011		
		38.8	0.007	0.002	-0.019	0.038		
	3	<i>Z</i>	2.0	0.003	-0.004	-0.002	0.001	
			38.8	0.011	-0.012	-0.006	0.004	
<i>E</i>		2.0	0.004	-0.005	-0.002	0.001		
		38.8	0.011	-0.014	-0.006	0.004		
TS _{C=C}		2.0	0.008	-0.004	-0.008	0.004		
		38.8	0.023	-0.008	-0.026	0.014		
anión de 3		<i>Z</i>	2.0	0.001	0.001	-0.003	0.001	
			38.8	0.003	0.006	-0.006	0.002	
	<i>E</i>	2.0	-0.001	0.001	-0.001	0.000		
		38.8	-0.005	0.006	0.000	0.000		
	TS _{C=C}	2.0	0.006	-0.001	-0.004	0.002		

Tabla 3.13. Variaciones inducidas por el disolvente en algunos ángulos de enlace y diedros para las estructuras de transición C=C de 1-3.

Sistema	$\Delta(\epsilon)$	$\begin{matrix} C^1C^2N^2 \\ C^1C^2C^3 \end{matrix}$	$C^1C^2H^2$	$C^2C^3O^1$	α	β	ζ
anión de 1	2.0	1.2	-0.9		-2.3	2.2	-2.3
	38.8	4.1	-3.0		-12.8	4.6	-6.8
2	2.0	4.1	-1.7	2.0	-0.3	2.8	
	38.8	10.9	-4.3	4.6	-1.3	5.2	
anión de 2	2.0	0.8	-0.3	0.0	-0.5	0.9	
	38.8	3.5	-1.1	0.0	-1.7	2.2	
3	2.0	0.5	0.6		-1.9	4.4	
	38.8	0.6	2.5		-7.3	16.7	
anión de 3	2.0	-1.0	0.7		0.1	-0.2	

En las Tablas 12 y 13 se incluyen los cambios geométricos más importantes inducidos por el disolvente sobre los demás sistemas moleculares estudiados. Con matices, concernientes a aspectos particulares de cada uno de ellos, los comportamientos son similares a los examinados en el caso del 2-nitroenamina. El único caso en que aparece un notable cambio respecto a lo discutido para el compuesto **1**, es en las estructuras de rotación del compuesto **3**. En lo que concierne a la rotación en torno al enlace C=C, hay una fuerte disminución del grado de piramidalización del C², que se refleja en un cambio del ángulo diedro β desde 152.7° en vacío a 169.4° ($\epsilon=38.8$). Esto de nuevo puede comprenderse teniendo en cuenta la polarización de la distribución electrónica inducida por el disolvente que favorece una localización de la carga negativa sobre el grupo aceptor CN, reduciendo el carácter carbaniónico de C². Hay que señalar que debido a que este grupo es

el menos aceptor de los tres considerados en este estudio, será el que en fase gaseosa menos eficientemente deslocalice la carga negativa desarrollada sobre el carbono C², y de ahí la mayor piramidalización observada para esta estructura de transición, ver β en Tabla 3.7.

El cambio más importante observado a nivel de los $\bar{\Delta}$ en la Tabla 3.9 se da para los ángulos diedros de la estructura de transición en torno al enlace C¹-N¹ del 3-aminoacrilonitrilo. En la Figura 3.11 se muestran cuales son las estructuras de transición para esta rotación en fase gaseosa (a) y en disolución con $\epsilon = 38.8$ (b). En el primer caso, la piramidalización del grupo amino es tal que los hidrógenos están en orientación *s-cis* con respecto al doble enlace. Ésta es la orientación que tiene el grupo amino en el caso de los giros para los otros dos compuestos. Estas dos estructuras corresponden a los mínimos de la inversión de una amina sustituida. A diferencia del amoníaco estos dos mínimos no son simétricos, siendo más favorables intrínsecamente en nuestras estructuras aquél que tiene los hidrógenos en *s-cis* respecto al doble enlace por dos razones:

- Para **1** y **2** el oxígeno del grupo NO₂ o CHO que está en *s-cis* interaccionaría favorablemente con los hidrógenos del amino
- Por otro lado, la orientación *s-trans* genera una repulsión interelectrónica entre el par solitario del

nitrógeno, y el grupo aceptor, esto se da tanto en **1** y **2**, como en **3**.

Ésta es la razón de la preferencia de la orientación *s-cis* en la estructura de transición C¹-N¹. De hecho para **1** y **2** *s-trans* no es una estructura de transición. No obstante, para **3** la estructura lineal del grupo CN hace que la aglomeración de carga sea más pequeña que para NO₂ y CHO, y por otro lado la interacción estabilizante en el caso de la orientación *s-cis* es también menor. En contrapartida, la estructura *s-trans* presenta un momento dipolar más grande que la *s-cis* en vacío, $\mu = 5.11$ D (*s-trans*), 3.40 D (*s-cis*). Así, para **3** las interacciones soluto-disolvente son capaces de compensar la diferencia intrínseca entre ambos estados de transición, pasando a ser el más bajo en disolución el *s-trans*. Como se ve en la Figura 4 esto supone un cambio muy grande en los correspondientes ángulos de torsión, que justifica el particularmente alto valor de $\bar{\Delta}$ observado para TS_{C-N} de **3** en disolución.

3.4.3.2 Energética de la isomerización en disolución.

En la Tabla 3.14 se recogen las energías libres de solvatación para las distintas estructuras de **1** a **3** y sus aniones. Estos valores se obtienen como diferencia entre las energías SCF del cálculo realizado en cavidad y el realizado en fase gaseosa. En los sistemas neutros se observa que

Tabla 3.14. Energía libre de interacción, ΔF_{sol} (kcal/mol) para **1-3** y sus aniones.

Molécula	Estructura	ΔF_{sol}	
		$\epsilon=2.0$	$\epsilon=38.8$
1	<i>Z</i>	-4.48	-12.27
	<i>E</i>	-5.46	-14.70
	TS _{C=C}	-13.95	-41.44
	TS _{C-N}	-3.49	-9.40
anión de 1	<i>Z</i>	-29.62	-61.55
	<i>E</i>	-30.36	-64.20
	TS _{C=C}	-32.71	-71.78
2	<i>Z</i>	-3.09	-8.41
	<i>E</i>	-4.23	-11.54
	TS _{C=C}	-11.02	-33.88
	TS _{C-N}	-2.74	-7.51
anión de 2	<i>Z</i>	-30.76	-63.88
	<i>E</i>	-30.65	-63.90
	TS _{C-N}	-32.59	-71.28
3	<i>Z</i>	-3.82	-10.20
	<i>E</i>	-4.25	-11.00
	TS _{C=C}	-11.10	-31.25
	TS _{C-N}	-3.92	-11.34
anión de 3	<i>Z</i>	-31.98	-67.04
	<i>E</i>	-29.18	-60.04
	TS _{C=C}	-33.50	

la contribución de ΔF_{sol} sigue el orden en un compuesto dado

$$\text{TS}_{\text{C=C}} \gg E > Z > \text{TS}_{\text{C-N}}$$

aumentando las diferencias relativas al pasar de $\epsilon = 2.0$ a $\epsilon = 38.8$. La única excepción a este orden la presenta el compuesto **3** en TS_{C-N} que es

ligeramente superior a Z para $\epsilon = 2.0$ y a ambos isómeros planos a $\epsilon = 38.8$, pero como ya se ha discutido en este caso, hay un notable cambio en la estructura geométrica que implica un aumento en el carácter polar de esta estructura respecto a las de **1** y **2** (ver Tabla 3.10). No obstante, una comparación de ΔF_{sol} para las estructuras de **3**, con sus respectivos momentos dipolares pone de manifiesto que la secuencia de ΔF_{sol} no sigue exactamente el orden de μ . Ello pone de manifiesto por un lado el papel de momentos multipolares de orden superior, que en general primará a las estructuras de transición frente a los isómeros planos. Así, por ejemplo, en la Tabla 3.15 se muestran las contribuciones a la energía total de los distintos momentos multipolares para **3**.

Por otra parte, conviene también resaltar el hecho de que la misma contribución del momento dipolar, no sigue tampoco exactamente el orden del módulo de éste. Así, para $\text{TS}_{\text{C1-N1}}$ la contribución de $\ell=1$ es -9.15 kcal/mol con $\mu = 7.59$ D, mientras que la de Z es -8.69 kcal/mol con $\mu = 7.77$ D. Este hecho es consecuencia de que trabajamos con cavidades elipsoidales y en ellas el factor de campo de reacción no es constante, como en el caso de una cavidad esférica para un volumen dado, aquí es una magnitud tensorial que depende de la geometría del elipsoide considerado.

Para el caso de los aniones, como es de esperar, se observan valores mucho más altos que en el caso de las moléculas neutras debido al término de Born. Teniendo en cuenta que como se ha mostrado ya en la

Tabla 3.15. Contribuciones de las componentes multipolares ($\epsilon=38.8$) a la energía total de **3**.

$\langle R_\ell M_\ell \rangle$	<i>Z</i>	<i>E</i>	TS _{C=C}	TS _{C-N}
$\ell=1$	-8.69	-9.20	-28.50	-9.15
$\ell=2$	-2.88	-3.05	-7.88	-2.86
$\Sigma \ell_i (i=3-6)$	-1.67	-1.70	-8.38	-3.19

Tabla 3.8, el cambio de volumen es muy pequeño, las diferencias esenciales son debidas a los términos superiores del desarrollo. Un hecho a destacar es que la introducción de una carga negativa que puede deslocalizarse a través de la molécula, origina alteraciones sensibles en las contribuciones de solvatación a las distintas estructuras. Así, se constata que el carácter zwitteriónico de la estructura de transición para la rotación C=C queda mucho más desfigurado, y las contribuciones a ΔF_{sol} de los momentos multipolares es mucho menor que para las moléculas neutras. Por el contrario, en los isómeros planos éstas llegan a ser similares (1) o superiores (2 y 3) a los correspondientes isómeros neutros, discriminándose menos la solvatación entre *Z* y *E* (para 1 y 2) e incluso llegando a invertirse (3) el orden anterior.

Con objeto de examinar la repercusión a nivel energético de la optimización de geometría, en la Tabla 3.16 se presenta la descomposición de ΔF_{sol} en los distintos términos electrostáticos y de polarización cuando utilizamos bien la geometría optimizada en vacío o la optimizada en cavidad. Como se ha discutido precedentemente, por definición, $\Delta F_{\text{sol}}^{\text{elec}}$ será una contribución constante a ΔF_{sol} independientemente de que se realice o no la

Tabla 3.16. Componentes electrostática y de polarización de ΔF_{sol} (kcal/mol).

Molécula	Estructura	ΔF_{sol}	ΔF^{elec}	ΔF^{pol}
1	<i>Z</i>	-9.11	-3.16	-2.14
	<i>E</i>	-11.07	-3.63	-2.31
	TS _{C=C}	-27.71	-13.73	-7.65
2	<i>Z</i>	-6.83	-1.58	-1.18
	<i>E</i>	-9.12	-2.42	-1.81
	TS _{C=C}	-23.06	-10.82	-5.97
3	<i>Z</i>	-8.07	-2.13	-1.87
	<i>E</i>	-8.88	-2.12	-1.89
	TS _{C=C}	-22.66	-11.32	-9.87

optimización de la geometría molecular dentro de la cavidad. Por el contrario, $\Delta F_{\text{sol}}^{\text{pol}}$ sí que será discriminatorio entre ambas situaciones. En primer lugar, examinando los datos correspondientes a la geometría en fase gaseosa, se pone de manifiesto que la contribución de la polarización es más significativa que en los casos anteriores de amoniaco y 1,2-dihaloetilenos, oscilando desde un 15% en el caso de menores ΔF_{sol} a un 30% en los de mayor valor de ΔF_{sol} . Por tanto, esta Tabla pone de manifiesto la necesidad de incluir variacionalmente el término electrostático de interacciones soluto-disolvente en los cálculos químico cuánticos de moléculas polares, ya que si no se pueden producir infraestimaciones de varias kcal/mol. En segundo lugar, la inclusión de la relajación nuclear supone unos cambios también muy apreciables en la contribución del término de polarización. Así, ahora el porcentaje de ésta pasa a ser de un 18% a un 33%. En valor absoluto, la no optimización de la geometría molecular supone una infraestimación de la contribución de largo

alcance que puede tener significación química, ya que pueden llegar a ser hasta de 6 kcal/mol para los casos que nos ocupan. Como una extensión obvia de los resultados examinados desde el comienzo de este Capítulo, la inclusión de la relajación nuclear es tanto más importante conforme mayor interacción electrostática soluto-disolvente exista, a la vez que conforme más polarizable y deformable geoméricamente sea el soluto estudiado.

Una vez analizado el término de interacción soluto-disolvente, vamos a abordar la repercusión que éste tiene sobre los equilibrios isoméricos.

En la Tabla 3.17 se recogen las energías relativas entre los isómeros planos *Z*, *E* así como las barreras para las rotaciones en torno al doble enlace $C^1=C^2$ y al enlace C^1-N^1 en fase gaseosa y en disolución.

Los resultados en fase gaseosa muestran las características intrínsecas de los equilibrios. Así, para la rotación interna alrededor del doble enlace los valores son menores a los de etilenos simples en fase gaseosa (~ 62–65 kcal/mol),²³ como corresponde a su carácter de etilenos *push-pull*. El orden de las barreras es consistente con las propiedades aceptoras de los sustituyentes, que son conocidos para disminuir en el orden $NO_2 > CHO > CN$.¹¹ Es evidente, que en estos etilenos con un grupo dador común (NH_2), el aumento del carácter *push-pull* irá unido al incremento en la capacidad aceptoras del grupo R. Así, el orden de las barreras $C^1=C^2$ es:

$$1 < 2 < 3$$

Tabla 3.17. Energías relativas (kcal/mol) para los procesos de isomerización en fase gaseosa y en disolución de los compuestos 1-3 y sus aniones.

Compuesto	Estructura	Fase gaseosa	$\epsilon=2.0$	$\epsilon=38.8$
1	<i>Z</i>	0.00	0.00	0.00
	<i>E</i>	3.65	2.67	1.12
	TS _{C=C}	43.96	34.48	14.68
	TS _{C-N}	22.04	23.04	24.81
Anión de 1	<i>Z</i>	0.00	0.00	1.79
	<i>E</i>	0.76	0.02	0.00
	TS _{C=C}	13.96	10.87	5.62
2	<i>Z</i>	0.00	0.00	0.00
	<i>E</i>	4.23	3.09	1.10
	TS _{C=C}	47.23	39.31	21.76
	TS _{C-N}	20.86	21.21	21.76
Anión de 2	<i>Z</i>	0.28	0.17	0.30
	<i>E</i>	0.00	0.00	0.00
	TS _{C=C}	15.73	13.79	8.36
3	<i>Z</i>	0.00	0.00	0.00
	<i>E</i>	1.67	1.25	0.88
	TS _{C=C}	56.53	49.24	35.48
	TS _{C-N}	13.58	13.48	12.45
Anión de 3	<i>Z</i>	5.38	2.58	0.00
	<i>E</i>	0.00	0.00	1.61
	TS _{C=C}	28.53	24.20	

Esta tendencia también se observa para los aniones, pero en ellos las barreras son mucho menores como ha sido sugerido por otros autores.^{16,20} Las barreras para la rotación en torno al enlace C¹-N¹ presentan un orden opuesto: **1** > **2** > **3**, esto es una consecuencia también del incremento del carácter aceptor de los grupos R. Cuanto mayor es la transferencia de carga intramolecular más se debilita el enlace C¹=C² y más se fortalece el C¹-N¹ y el C²-R (estructura

b de la Figura 3.3 más importante), con lo cual el orden de una y otra barrera son opuestos.

En cuanto a los isómeros, para todas las moléculas neutras la forma *Z* es la preferida respecto a la *E*, particularmente en **1** y **2**, donde una estabilización por formación de puente de hidrógeno intramolecular discrimina a *Z* de *E*. La ionización del grupo amino desfavorece al isómero *Z* respecto al *E* de forma general, ya que el aumento de densidad de carga electrónica tiende a favorecer más las formas extendidas del sistema molecular para disminuir las repulsiones.

En lo que respecta a los efectos de las interacciones electrostáticas, el acuerdo cualitativo es bueno con la experiencia.¹¹ Las barreras $C^1=C^2$ disminuyen fuertemente con el aumento de la polaridad del disolvente. Por el contrario, las barreras C^1-N^1 aumentan con el aumento de la constante dieléctrica, exceptuando el caso del compuesto **3**, en donde como ya se ha señalado hay una contribución adicional debido al cambio del tipo de estructura de transición que conduce a una estructura más polar de la prevista con lo que la barrera disminuye con la constante dieléctrica. Aunque desafortunadamente, no hay estudios de esta barrera con distintos disolventes, un trabajo de Hobson y Reeves²⁰ para el *N,N*-dimetil derivado de **3** en CCl_4 encuentra que los valores de ΔS^\ddagger son próximos a cero para esta rotación, lo cual ha sido interpretado como una evidencia indirecta de que quizás este tipo de sistemas tenga un comportamiento distinto al de otras

enaminas *push-pull*.¹¹ Las modificaciones de las proporciones entre los esteroisómeros también están de acuerdo con las evidencias que se poseen para **1** y algunos derivados de **2**, donde la población de *Z*, mayoritaria en los disolventes de baja polaridad, disminuye en favor de la *E* al aumentar la constante dieléctrica.

Tabla 3.18. Datos experimentales para sistemas *push-pull* relacionados con 1-3.

Molécula	Disolvente	$\Delta G_{Z \rightarrow E}$	Referencia
Isomería <i>Z</i> \rightarrow <i>E</i>			
O ₂ NC(H)=C(H)NH ₂	CHCl ₃ ($\epsilon=4.9$)	> 1.5	48
	CH ₃ OH ($\epsilon=32.70$)	0.65	48
	(CH ₃) ₂ SO ($\epsilon=46.68$)	0.24	48
EtOC(H)=C(H)NH ₂	CS ₂ ($\epsilon=2.63$)	1.8	49
MeOC(H)=C(H)NH(CH ₃)	PCE ($\epsilon=$)	0.9	49
	PCE+Piridina	0.6	49
	H ₂ O ($\epsilon=78.39$)	-1.3	49
Barreras C=C			
O ₂ NC(H)=C(H)NH ₂	(CH ₃) ₂ N-CHO ($\epsilon=36.7$)	21.29	48
O ₂ N(H)=C(H)NH(CH ₃)	<i>o</i> -Cl ₂ C ₆ H ₄ ($\epsilon= 9.9$)	21.10	48
	(CH ₃) ₂ N-CHO ($\epsilon=36.7$)	19.2	48
Barreras C-N			
O ₂ NC(H)=C(H)N(CH ₃) ₂	CH ₂ Cl ₂	16.5	17
OHC-C(H)=C(H)N(CH ₃) ₂	CCl ₄ ($\epsilon=2.2$)	14.6	18
	CHCl ₃ ($\epsilon=4.9$)	15.8	18
	CH ₃ OH ($\epsilon=32.70$)	16.5	18
NC-C(H)=C(H)N(CH ₃) ₂	CCl ₄ ($\epsilon=2.2$)	12.9	20

En la Tabla 3.18 se han recogido los datos experimentales de que se disponen sobre las moléculas estudiadas o algunos derivados de ellas.

El nivel de desarrollo de la teoría presentado aquí no puede aspirar a un acuerdo cuantitativo con los datos experimentales por diferentes razones. La energía libre de solvatación no se reduce a la energía libre de interacción obtenida aquí. Dos términos importantes no se han considerado: la energía de dispersión, que ya se ha mostrado que juega un papel menor en la modificación de la estructura electrónica del soluto,⁴⁶ y la energía libre de cavitación. No obstante, en algunos procesos químicos, tales como las isomerizaciones consideradas aquí, estas dos contribuciones deben permanecer bastante constantes, con lo que el cambio en energía libre total no es de esperar que dependa fuertemente de estos dos términos omitidos. En favor de este argumento, ya se ha mostrado en el caso de los dihaloetilenos, cómo la contribución electrostática es discriminante en el equilibrio aún cuando la energía de solvatación total para uno cualquiera de los isómeros tiene una contribución debida a los otros términos mucho mayor. En efecto, dado que los volúmenes en los equilibrios isoméricos permanecen prácticamente constantes para todas las estructuras involucradas, y por otro lado el número de electrones también es constante, las modificaciones de ΔG_{disp} e ΔG_{cav} serán pequeñas. Un ejemplo numérico del poco efecto que estos términos tienen en procesos de similares características a los examinados aquí, ha sido recientemente publicado por nuestro grupo.⁴⁷ Por otro lado, centrándonos sobre la propia estimación de la interacción electrostática soluto-disolvente, la reducción de la forma de la cavidad a un elipsoide es una restricción implícita en nuestro modelo, realizada por razones de eficiencia computacional. No obstante, como se ha mostrado en la Figura 3.7 para el

tipo de moléculas seleccionadas esta limitación no debe ser muy grande ya que la adecuación del elipsoide a la forma molecular es bastante buena.

Manteniendo por tanto este conjunto de limitaciones, podemos someter a una comparación nuestros resultados con aquellos de la Tabla 3.18. Varios puntos merecen destacarse. En primer lugar, los datos experimentales de $\Delta G_{C^1=C^2}$ e $\Delta G_{C^1-N^1}$ para compuestos relacionados con **1** difieren en unas 5 kcal/mol, mientras que los datos teóricos en fase gaseosa indican diferencias del orden de 20 kcal/mol. Cuando se introduce teóricamente el efecto del disolvente estas diferencias disminuyen para $\epsilon = 2.0$ llegando a invertirse el orden de las barreras a $\epsilon = 38.8$. Aunque no se dispone de datos experimentales para la comparación de una misma molécula, sí que de la secuencia experimental de barreras C=C puede inferirse que una segunda *N*-metil substitución de $O_2NC(H)=C(H)NH(CH_3)$ en *N,N*-dimetilformamida del derivado de **1** situará $\Delta G_{C^1=C^2}$ en un valor próximo a 17 kcal/mol, mientras que el aumento en la polaridad del medio hará incrementar la barrera C^1-N^1 desde 16.5 kcal/mol que tiene en diclorometano ($\epsilon = 2.2$) a un valor superior a 17 kcal/mol en *N,N*-dimetilformamida.

En lo que respecta a las barreras C^1-N^1 , hay que hacer notar que los valores experimentales se refieren a un grupo amino doblemente sustituido, mientras que las barreras mostradas en la Tabla 10 describen los procesos de giro de grupos aminos primarios. La mayor estabilidad de los isómeros planos en este último caso, como consecuencia de la formación de

puentes de hidrógeno intramolecular (el isómero *Z* es la referencia inicial para la barrera) debe suponer que las barreras experimentales estimadas por nosotros sean superiores a las de la Tabla 3.18, particularmente para **1** y **2**. Los efectos del medio sobre el giro alrededor de C^1-N^1 se han explicado experimentalmente por el carácter menos polar de la estructura de transición debido a la pérdida de conjugación del grupo amino con el resto del sistema. No obstante, como se ha mostrado para **3** esto no es siempre cierto. Así, la $TS_{C^1-N^1}$ más baja para **3** es más polar que los isómeros planos. La clave de esta contradicción reside en que el giro en torno a C^1-N^1 cursa con piramidalización del nitrógeno, lo que genera la posibilidad de dos orientaciones diferentes de los hidrógenos siendo la *s-cis* respecto al doble enlace menos polar que los isómeros planos y la *s-trans* más polar que éstos.

En lo que respecta a las energías relativas de los isómeros, la introducción de las interacciones con el disolvente es necesaria, ya que los cálculos en fase gaseosa sólo permiten afirmar la existencia del isómero *Z*. Los cambios con ϵ conducen a estimaciones razonables de las diferencias de energía.

Las barreras para la rotación en torno a $C^1=C^2$ para las formas aniónicas, muestran una tendencia a disminuir con la polaridad del disolvente aunque menos acentuado que en el caso de las moléculas neutras. No obstante, como la rotación intrínseca (fase gaseosa) es mucho menor que la de aquéllas, se mantiene esta posibilidad de giro mucho menos costosa desde

el punto de vista energético ($\Delta G_{C1-C2} = 11-14$ kcal/mol ($\epsilon = 2.0$) y $6-12$ kcal/mol ($\epsilon = 38.8$)). De acuerdo al mecanismo aniónico o disociativo, el primer paso lo constituye la ionización del grupo amino que para **1** en *N,N*-dimetilformamida ha sido determinada experimentalmente en 16.8 kcal/mol,⁴⁸ y para la cetona similiar a **2** incluida en la Tabla 3.18 varía según el medio de 15.0 a 19.3 kcal/mol.⁴⁹ En consecuencia, puede concluirse que en el mecanismo aniónico la etapa determinante será el proceso de ionización del grupo amino, y que como consecuencia de la similitud de estos valores a los del mecanismo térmico, en disolventes capaces de protonarse, las constantes de velocidad específicas establecidas experimentalmente para los procesos de interconversión $Z \leftrightarrow E$ deberían interpretarse como una suma de las constantes de velocidad de dos procesos paralelos correspondientes al mecanismo térmico y aniónico.

Los valores presentados hasta ahora han sido calculados como las diferencias de energía SCF obtenidas entre la estructura del isómero plano más estable y los estados de transición o el otro isómero en un medio dado:

$$\Delta E_{12}(\epsilon) = E_1(\epsilon) - E_2(\epsilon)$$

Cuando se considera $\epsilon = 1.0$, es decir, en fase gaseosa las energías obtenidas mediante un cálculo SCF *ab initio*, refieren a 0 K y tienen un "status" de energías internas o energías libres a 0 K. Sin embargo, cuando consideramos un medio condensado con una $\epsilon \neq 1.0$, como se ha mencionado en el Capítulo

2, la energía SCF contiene implícita una contribución de energía libre de interacción soluto-disolvente, con lo que la diferencia de energía anterior puede descomponerse de la forma siguiente:

$$\Delta E_{12}(\epsilon) = (E_1^{HF}(\epsilon) - E_2^{HF}(\epsilon)) + (\Delta F_1^{sol}(\epsilon) - \Delta F_2^{sol}(\epsilon))$$

Es decir, ahora el resultado es una mezcla de un término de energía interna y otro de energía libre. Habitualmente, los efectos del disolvente evaluados por un modelo continuo, sobre equilibrios o barreras de activación se han estimado de esta forma.^{1,2,29,43,50,51,52} El espíritu con el que se emplean los valores de ΔE_{12} es el de enfatizar la estabilidad del sistema en disolución; siendo así que las diferencias con respecto a los datos experimentales, a menudo están dentro de límites razonables.⁵³

Con objeto de cuantificar cuál era el grado de fiabilidad de nuestras estimaciones para los equilibrios y barreras, hemos añadido a las energías moleculares las correspondientes correcciones térmicas, ΔH (0→298 K), entrópicas S^{298} y de punto cero (ZPE), para estimar las energías libres de los solutos a 25°C; utilizando las fórmulas mecano-estadísticas basadas en las frecuencias vibracionales.^{54,55}

$$\begin{aligned} G(\epsilon) &= E^{HF}(\epsilon) + ZPE(\epsilon) + \Delta H(0 \rightarrow 298K)(\epsilon) - TS^{298}(\epsilon) + \Delta F_{sol}(\epsilon) \\ &= G^\circ(\epsilon) + \Delta F_{sol}(\epsilon) \end{aligned}$$

Así, las diferencias de energía calculadas tienen status de energía libre a 25°C, y por tanto su comparación a los valores experimentales, debe ser más

realista, teniendo en cuenta las limitaciones antes discutidas.

$$\Delta G_{12}(\epsilon) = (G_1^{298}(\epsilon) - G_2^{298}(\epsilon)) + (\Delta F_{sol}(\epsilon) - \Delta F_{sol}(\epsilon))$$

En esta ecuación se ha supuesto que $\Delta F_{sol} \approx \Delta G_{sol}$. Esto parece bastante razonable ya que estamos definiendo un proceso de carga en disolución. Además, puesto que lo que estamos evaluando es no el valor absoluto, sino una diferencia entre dos estructuras similares, es de esperar que además de ser particularmente pequeña, la diferencia $\Delta G_{sol} - \Delta F_{sol}$, se mantenga constante a lo largo de la serie de compuestos estudiados. Conviene señalar que puesto que se ha utilizado una técnica variacional para estimar las interacciones del soluto con el disolvente, y además se ha optimizado la geometría molecular, las polarizaciones electrónica y nuclear están incluidas en la función SCRF, por lo que tanto la energía como las correcciones entálpicas y la entropía son funciones de la constante dieléctrica.

En la Tabla 3.18 se muestran las diferencias de energía libre entre los isómeros *Z* y *E*, así como las barreras para los giros alrededor de los enlaces $C^1=C^2$ y C^1-N^1 . Una comparación con los datos de la Tabla 3.10, indica que esencialmente la descripción suministrada por ΔE_{12} se mantiene en el caso de analizar los ΔG_{12} . Las mismas tendencias con la polaridad del disolvente se observan, aunque debido a las modificaciones en las entropías intrínsecas de los solutos, así como en las correcciones entálpicas, las variaciones son algo menores. Así, por ejemplo, los cambios de $\Delta G_{C^1=C^2}$ de fase gaseosa a $\epsilon = 38.8$ son -27.32 , -23.79 kcal/mol para **1** y **2**, respectivamente;

Tabla 3.19. Energías libres relativas al isómero *Z* kcal/mol.

Sistema molecular		Fase gas	$\epsilon = 2.0$	$\epsilon = 38.8$
1	<i>Z</i>	0.00	0.00	0.00
	<i>E</i>	2.26	1.30	-0.38
	TS _{C=C}	40.95	32.18	13.63
	TS _{C-N}	18.55	19.35	20.97
2	<i>Z</i>	0.00	0.00	0.00
	<i>E</i>	2.67	1.60	-0.33
	TS _{C=C}	44.16	36.84	20.37
	TS _{C-N}	17.34	17.68	17.97
3	<i>Z</i>	0.00	0.00	0.00
	<i>E</i>	1.16	0.85	0.75
	TS _{C=C}	53.42	46.60	33.56
	TS _{C-N}	10.99	11.10	10.77

mientras que si se considera $\Delta G_{1,2}$ son de 29.28 y 25.47 kcal/mol. Lo que de forma más general altera los valores finales es la definición intrínseca de las energías libres en fase gaseosa, que supone una reducción de las barreras en unas 3–4 kcal/mol y de las diferencias entre isómeros en 0.5–1.5 kcal/mol.

Para la obtención de estas correcciones es preciso realizar unos cálculos de frecuencia en cavidad, que por no disponer de expresiones analíticas para las derivadas segundas de la energía de solvatación, implica un cálculo numérico de éstas muy costoso. (El tiempo de cálculo típico para obtener las frecuencias de una cualquiera de las estructuras es unas ocho veces superior al que se necesita para una localización directa de la estructura de transición correspondiente). Por tanto, salvo en casos donde las correcciones térmicas o entrópicas puedan jugar un papel muy decisivo en la

energética del proceso estudiado (como de hecho se mostrará en el próximo capítulo), o que se intente conseguir una precisión mayor, no parece muy justificado el uso de estas correcciones, habida cuenta del coste computacional que implican. Ello no quita que su mayor corrección conceptual debería abrir la puerta a un uso general cuando se disponga de métodos analíticos para las derivadas segundas.

Sistema Molecular		f.gas	$\epsilon=2.0$	$\epsilon 38.8$
TS _{C=C}	1	0.18212	0.11424	0.02523
	2	0.22846	0.16941	0.04664
	3	0.43670	0.31577	0.15958
TS _{C-N}	1	0.07155	0.07714	0.08458
	2	0.06934	0.07210	0.08174
	3	0.05622	0.04194	0.03741

Como punto final a resaltar, una vez examinados los aspectos estructurales y energéticos, es la modificación de la superficie de potencial por efecto de las interacciones electrostáticas. Más particularmente, las curvaturas de las barreras de potencial correspondientes a las coordenadas de reacción para las rotaciones.⁵⁶ Los valores propios imaginarios de las estructuras de transición aparecen en la Tabla 13. La curvatura para la rotación respecto a C¹=C² aumenta en la serie 1 < 2 < 3, mientras que el orden inverso se presenta para C¹-N¹. Dentro de un compuesto dado, la curvatura disminuye con el aumento de la constante dieléctrica para los giros C¹=C² y el giro C¹-N¹ de 3, mientras que aumenta para los giros de C¹-N¹ de

1 y 2. Estos cambios son paralelos a los observados en las energías de activación. Con un modelo simplificado de coordenada de reacción parabólica puede comprenderse este paralelismo. El tipo de proceso que se ha estudiado implica básicamente un vector de transición constituido por el cambio en los ángulos de torsión de un fragmento del doble enlace respecto al otro, o del grupo amino respecto al resto del sistema. Eso implica que la distancia en las hipersuperficies entre los puntos característicos que definen la curva del proceso deben ser similares, y como se ha mostrado con las optimizaciones en cavidad, los efectos del disolvente no alterarán tampoco mucho la localización de estos puntos. Por tanto, la modificación en la curvatura de la parábola tiene su origen básicamente en la altura del máximo más que en una deformación esencial de ésta. Si los puntos se mantienen aproximadamente a los mismos valores de x , el cambio de y será el que controle la curvatura. Cuanto mayor y , mayor curvatura. Así, en la serie de compuestos en fase gas, la curvatura para $TS_{C=C}$ aumenta con la disminución en el carácter aceptor del grupo, ya que éste es el orden de aumento de la energía de activación. Lo inverso se produce cuando consideramos $TS_{C^1-N^1}$. Con el efecto del disolvente las barreras $C=C$ disminuyen, definiendo unas parábolas más anchas y por tanto con menor curvatura. Por el contrario las barreras C^1-N^1 al aumentar la energía de activación con el incremento de la polaridad del medio, definen parábolas más cerradas que tiene por tanto curvaturas mayores.

3.5 Conclusiones.

La relajación nuclear del soluto inducida por las interacciones electrostáticas con un continuo no originan, en general, cambios grandes en los parámetros geométricos. Las modificaciones son, en general, mayores sobre aquellas coordenadas que tienen constantes de fuerza más pequeñas, así el orden de deformación es ángulos diedros > ángulos de enlace > distancias. En las estructuras de transición, los cambios llegan a ser en ocasiones muy significativos.

A nivel energético, los cambios introducidos por la componente de polarización del soluto en sistemas polares pueden llegar a implicar 6–7 kcal/mol, lo que justifica el empleo de la optimización de geometría para mejorar la fiabilidad de las energías químicas de interés en disolución.

El uso de una expansión multipolar en el término de interacción soluto–disolvente, es en muchos casos decisivo para dar una correcta descripción de los efectos del disolvente. Por tanto, el uso exclusivo del momento dipolar, conduce a una infraestimación de los efectos, y en ocasiones, a una predicción incorrecta de éstos.

En los procesos de isomerización de etilenos *push–pull* en disolución, las interacciones electrostáticas son las principales responsables del carácter diferencial observado con el disolvente.

Las correcciones para conseguir una coherencia en la descripción energética, en términos de energía libre no llegan a ser suficientemente significativas, como para poder justificar el alto coste computacional que implica su cálculo.

Referencias

1. M. Karelson, A. Katritzky, M.C. Zerner, *Int.J. Quantum Chem. Quantum Chem.Symp.*, **20**, 521 (1986).
2. M.W. Wong, M.J. Frisch, K.B. Wiberg, *J.Am.Chem.Soc.*, **113**, 4776 (1991).
3. M.L. Stien, M. Claessens, A. López, J. Reisse, *J.Am.Chem.Soc.*, **104**, 5902 (1982).
4. F. Floris, J. Tomasi, *J.Comp.Chem.*, **10**, 616 (1989).
5. C.F.S. Bötcher, "Theory of electric polarization", vol. I, 2^a ed., Elsevier, Amsterdam, 1973, pág. 45.
6. a) N.C. Craig, E.A. Entemann, *J.Am.Chem.Soc.*, **83**, 3047 (1961).
b) N.C. Craig, J. Overrend, *J.Chem.Phys.*, **51**, 1127 (1969).
7. a) J.E.Douglas, B.S.Rabinovitch, F.S.Looney, *J.Chem.Phys.*, **23**, 315 (1955)
b) B.S.Rabinovitch, K.W. Michel, *J.Am.Chem.Soc.*, **81**, 5056 (1959);
c) R.B.Cundall, T.F.Palmer, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1936 (1961);
d) M.C.Lin, K.J.Laidler, *Can.J.Chem.*, **46**, 973 (1968).
8. M.Calvin, H.W.Alter, *J.Chem.Phys.*, **19**, 768 (1951).
9. L.D.Hawton, G.P.Semeluk, *Can.J.Chem.*, **44**, 2143 (1966).
10. G.B.Kistiakovsky, W.R.Smith, *J.Am.Chem.Soc.*, **57**, 269 (1935).
11. J.Sandström, *Top.Stereochem.*, **14**, 83 (1983).
12. A.S.Kende, P.T.Izzo, W.Fulmor, *Tetrahedron Lett.*, 3697 (1966).
13. I.Belsky, H.Dodiuk, Y.Shvo, *J.Org.Chem.*, **42**, 2734 (1977).
14. H.O.Kalinowski, H.Kessler, A.Walter, *Tetrahedron*, **30**, 1137 (1974).
15. V.I.Bakhmutov, V.A.Burmistrov, *Org.Magn.Reson.*, **12**, 185 (1979).
16. V.I.Bakhmutov, E.I.Fedin, *Bull.Magn.Reson.*, **6**, 142 (1984).
17. A.Maunschreck, U.Koelle, *Tetrahedron Lett.*, 863 (1967).
18. a) M.L.Blanchard, A.Chevallier, G.J.Martin, *Tetrahedron Lett.*, 5057 (1967).
b) M.L.Blanchard, F.Clesse, J.Bignebat, G.J.Martin, *Tetrahedron Lett.*, 981 (1969).
19. J.Dabrowski, L.J.Kozerski, *Org.Magn.Reson.*, **4**, 137 (1972).
20. R.F.Hobson, L.W.Reeves, *J.Phys.Chem.*, **77**, 419 (1973).

21. E.N. Gate, M.A. Meck, C.H. Schwalbe, M.F.G. Stevens, M.D. Threadgill, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2*, 251 (1985).
22. J.Emsley, N.J.Freeman, R.J.Parker, R.Kuroda, R.E.Overill, *J.Mol.Struct.*, **159**, 173 (1987).
23. A.Mehlhorn, J.Fabian, F.Dictz, *Izv.Khim.*, **20**, 569 (1987).
24. E.Sánchez Marcos, J.J.Maraver, J.L.Chicara, A.Gómez-Sánchez, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2*, 2059 (1988).
25. M.N.Eberlin, Y.Takahata, C.Kascheres, *J.Mol.Struct. (Theochem)*, **207**, 143 (1990).
26. R.Osman, A.Zunger, Y.Shvo, *Tetrahedron*, **34**, 2315 (1978).
27. Y. Borisov, K.K. Baviesvsky, V.I. Bakmutov, Y.T. Struchko, E.I. Fedin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 123 (1982).
28. G. Favini, A. Gamba, R. Todeschini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 915 (1985).
29. T.Olsson, J.Sandström, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **36**, 23 (1982).
30. R.R.Pappalardo, E.Sánchez Marcos, *J.Chem.Res. S*, 290 (1989).
31. R.R.Pappalardo, E.Sánchez Marcos, *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1719 (1991).
32. B. Terry, J.L. Rivail, comunicación personal.
33. a) S.Miertus, E.Scrocco, J.Tomasi, *Chem.Phys.*, **55**, 117 (1981).
b) S.Miertus, J.Tomasi, *Chem.Phys.*, **65**, 239 (1982).
34. S.Rajappa, *Tetrahedron*, **37**, 1453 (1981).
35. a) T.Tokumitsu, T.Hayasi, *J.Org.Chem.*, **50**, 1547 (1985).
b) K.Fuji, M.Node, H.Nagasawa, Y.Naniwa, T.Tagata, K.Machida, G.Snatzke, *J.Am.Chem.Soc.*, **111**, 7921 (1989).
36. a) A. Gómez-Sánchez, F.J. Hidalgo, J.L. Chiara, J. Bellanato, *Anal.Chim.*, **87C**, 139 (1985).
b) A.Gómez-Sánchez, F.Hidalgo García, J.L.Chicara, *Carbohydr.Res.*, **167**, 55 (1987); *J.Heterocycl.Chem.*, **24**, 1757 (1987).
c) J.L.Chicara, A.Gómez-Sánchez, F.Hidalgo García, I.Yruela, *Carbohydr.Res.*, **188**, 55

- (1989).
37. J. Bradshaw, R. T. Brittain, J. W. Clitherow, M. J. Daly, D. Jack, B. J. Price, R. Stables, *Br. J. Pharmacol.*, **66**, 464 (1979).
 38. K. Tanaka, S. Yamanaka, T. Koike, T. Yamabe, *Phys. Rev. B*, **32**, 2731 (1985).
 39. I. D. L. Albert, S. Ramasesha, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6540 (1990).
 40. Gaussian-90.
 41. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.*, **4**, 294 (1983).
 42. H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **3**, 214 (1982).
 43. R. R. Pappalardo, E. Sánchez-marcos, M. F. Ruiz-López, D. Rinaldi, J. L. Rivail, *J. Phys. Org. Chem.*, **4**, 141 (1991).
 44. M. Said, D. Maynau, J. P. Malrieu, M. A. García Bach, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 571 (1984).
 45. E. Sánchez-Marcos, P. Karafiloglou, J. Fernández Sanz, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2763 (1990).
 46. D. Rinaldi, B. J. Costa-Cabral, J. L. Rivail, *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 495 (1986).
 47. E. Sánchez Marcos, M. J. Capitán, M. Galán, R. R. Pappalardo, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **210**, 441 (1990).
 48. a) A. Krowczynski, L. Kozerski, *Synthesis*, 489 (1983).
b) J. L. Chiara, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (1988).
 49. E. Czerminska, L. Kozerski, J. Boksa, *Org. Magn. Reson.*, **8**, 345 (1976).
 50. D. Rinaldi, M. F. Ruiz-López, J. L. Rivail, *J. Chem. Phys.*, **78**, 834 (1983).
 51. G. Karlström, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1315 (1988).
 52. D. C. Jain, D. Gale, A. M. Sapse, *J. Comp. Chem.*, **10**, 1031 (1989).
 53. O. N. Ventura, A. Lledós, R. Bonaccorsi, J. Bertrán, J. Tomasi, *Theor. Chim. Acta*, 135 (1987).
 54. D. McQuarrie "Statistical mechanics", Harper & Row, New York, 1976.

55. W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople "*Ab initio* molecular orbital theory", Wiley, New York, 1986.
56. P.G. Mezey "Potential energy hypersurfaces", Elsevier, Amsterdam, 1987.

4. Efecto del campo de reacción del disolvente en hexahidratos de cationes metálicos.

4.1 Introducción¹

Los métodos de difracción, como difracción de rayos X o neutrones y EXAFS, proporcionan una información muy útil en el estudio de las propiedades estructurales de disoluciones iónicas.^{2,3,4} En particular, se han llevado a cabo un gran número de estudios para determinar la estructura en torno a cationes metálicos. Se conocen, experimentalmente, las distancias ion-agua, d_{i-w} , para la primera capa de solvatación y, algunas veces para la segunda capa, así como los números de coordinación, obtenidos a partir del análisis de funciones de correlación de pares, para la mayoría de cationes metálicos comunes.⁵ Este tipo de información es bastante importante ya que las propiedades de electrólitos en disolución, incluyendo propiedades termodinámicas, de transporte, espectroscópicas y otras dependen, en diferente proporción, de la posibilidad de aproximarse las moléculas de disolvente al ion. De hecho, el radio iónico en disolución acuosa, que se ha usado como un concepto básico en electroquímica desde hace tiempo, puede relacionarse directamente con las distancias ion-agua en disolución.⁶

Los estudios químico-cuánticos se han mostrado como una herramienta útil en la comprensión de las interacciones ion-disolvente, así como en el establecimiento de las funciones de interacción específica entre partículas necesarias en los métodos de simulación de disoluciones por técnicas de Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (MD).⁷ Mediante el uso de la aproximación de supermolécula se han obtenido valores teóricos de d_{i-w}

y se han comparado los d_{i-w} experimentales en disolución con los derivados de la optimización de *clusters* $[M(H_2O)_m]^{n+}$, donde m es igual al número promedio, experimental, de moléculas de agua en la primera capa.^{5,8,9,10,11} Esta descripción microscópica del fenómeno de solvatación, aunque proporciona valores razonables de d_{i-w} (las desviaciones son típicamente menores de 0.1 Å), no es completa, ya que las propiedades dieléctricas del disolvente no pueden representarse bien con un número tan reducido de moléculas de agua. De hecho, cuando se trata de especies cargadas en disolución, es bien conocido que el disolvente está altamente polarizado y que las interacciones de largo alcance soluto-disolvente son la contribución más importante al fenómeno de solvatación como propugna la teoría clásica de Born¹² y, más generalmente, los modelos continuos.¹³ Aunque la modelización del disolvente por un continuo polarizable introduce algunas ambigüedades en la descripción del problema, se asume, generalmente, que los efectos de polarización inducidos en el soluto están bastante bien simulados cuando se consideran solutos cargados o polares.^{14,15}

El carácter complementario de las aproximaciones de continuo y supermolécula ha llevado a algunos autores^{16,17} a usar una combinación de ambas como modelo de solvatación. Esta aproximación ofrece una vía razonable para examinar la influencia de la masa, *bulk*, de disolvente en las estructuras electrónica y nuclear de los *clusters* formados por el soluto y las moléculas de disolvente unidas fuertemente a aquel.

En este capítulo se presenta un estudio de la relajación nuclear de la primera capa de hidratación de un conjunto de cationes metálicos, $M = \text{Be}^{2+}$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} y Cu^{2+} , inducida por el campo de reacción del *bulk* de disolvente, así como la estimación de las energías de hidratación en los cinco primeros. Para ello, hemos utilizado el modelo de continuo presentado en el capítulo 2, con ligeras modificaciones.

A continuación expondremos los detalles de los métodos de cálculo empleados, las propiedades estructurales de los *clusters* y, por último, las contribuciones a la energía de solvatación obtenidas con las aproximaciones de continuo y discreto.

4.2 Métodos de cálculo

Todos los cálculos se han realizado a nivel SCF utilizando las bases standard 3-21G y 3-21G* para los átomos del primer y segundo período largos, respectivamente.¹⁸ En primer lugar se procedió a la optimización total de la geometría de los *clusters* $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ dentro del grupo puntual de simetría T_h . Cálculos precedentes han mostrado que esta configuración nuclear es la más estable^{9,11} en estos *clusters*, hecho que verificamos en el caso del Zn^{2+} realizando, también, la optimización dentro del grupo puntual D_{2h} . Para obtener la energía de formación se estimó el error de superposición de base (BSSE) utilizando el método *counterpoise* (CP)¹⁹ como se detalla más adelante. Las constantes de fuerza en cavidad se obtuvieron por medio del cálculo numérico de las derivadas segundas de la energía. A

partir de las frecuencias vibracionales se calcularon las correcciones térmicas, la energía de punto cero (ZPE) y la entropía usando fórmulas standard de la mecánica estadística.^{20,21}

Dada la alta simetría de estos *clusters* se han utilizado cavidades esféricas. Los radios de estas cavidades se han calculado añadiendo el radio de van der Waals del hidrógeno (1.20 Å)²² a la distancia ion-hidrógeno calculada en fase gas. Esto se ha hecho así porque comprobamos que la correlación mencionada en el capítulo 2 para el cálculo de volúmenes se mostró ineficiente en estos cationes hidratados ya que daba lugar a volúmenes excesivamente pequeños. Esto no es de extrañar si tenemos en cuenta que se parametrizó para reproducir volúmenes de moléculas orgánicas en las que las interacciones y distancias interatómicas son completamente distintas. Con el radio escogido nos aseguramos que todos los átomos del *cluster* estén contenidos en la cavidad así como la casi totalidad de la densidad electrónica. La optimización de la geometría en cavidad se llevó a cabo manteniendo el volumen de la misma constante. La permitividad dieléctrica del continuo fue la del agua, 78.54.

4.3 Modificaciones geométricas inducidas por el disolvente.

En primer lugar expondremos los resultados obtenidos para el conjunto de los cinco primeros cationes nombrados anteriormente y consideraremos a parte el caso del Cu²⁺ el cual, debido a la aparición del efecto Jahn-Teller, presenta algunas particularidades.

En la Tabla 4.1, se presentan los parámetros geométricos de los acuocomplejos en fase gas y en cavidad, así como los radios de estas. Los cambios inducidos por el disolvente tiende a alargar las distancias

Tabla 4.1. Parámetros geométricos optimizados para los *clusters* $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$ en fase gas y en disolución acuosa.^a

M^{n+}	R_{cav}	$d_{\text{M-O}}$			$d_{\text{O-H}}$		HOH	
		f.gas	sol.	expt. ^b	f.gas	sol.	f.gas	sol.
$\text{Be}^{2+}(4)^c$	3.541	1.645	1.665	1.67	0.975	0.978	110.6	108.4
$\text{Be}^{2+}(6)$	3.705	1.829	1.847	1.67	0.968	0.970	111.4	110.1
Mg^{2+}	3.923	2.050	2.082	2.09	0.969	0.971	111.0	108.6
Ca^{2+}	4.240	2.369	2.414	2.42	0.969	0.972	109.0	107.2
Zn^{2+}	3.920	2.050	2.074	2.09	0.968	0.970	109.8	108.2
Al^{3+}	3.800	1.907	1.925	1.90	0.978	0.981	109.6	107.8

^a Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados. En la primera columna R_{cav} es el radio de la cavidad esférica usado para cada complejo. Para el berilio se ha incluido también en complejo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ que se denomina $\text{Be}^{2+}(4)$. ^b Tomado de las referencias 4 y 6.

^c Simetría puntual S_4 : $\text{OBeO} = 108.2^\circ$ (fase gas), 108.4° (disolución); ángulo dihedro entre una molécula de agua y su correspondiente plano $\text{OBeO} = 43.6^\circ$ (fase gas), 43.5° (disolución); ver figura 1 de la referencia 9.

ion-oxígeno en un rango de 0.018–0.045 Å, mientras que la geometría del agua se ve muy ligeramente modificada: $d_{\text{O-H}}$ aumenta aproximadamente 0.002 Å y el ángulo de enlace HOH disminuye unos 2° . Estos resultados muestran que es la distancia $d_{\text{M-O}}$ la más afectada por el resto del disolvente. Esto puede comprenderse examinando los efectos inducidos por el disolvente en la constantes de fuerza de los enlaces catión-oxígeno y oxígeno-hidrógeno



(Tabla 4.2). La reacción del disolvente disminuye las constantes de fuerza, siendo este efecto más pronunciado cuanto más pequeña es ésta. Los pequeños cambios en la geometría de los acuocomplejos nos llevan a la conclusión de que asumir un volumen constante durante el proceso de optimización no introduce un error significativo en los resultados.

Tabla 4.2. Constantes de fuerza de los enlaces M-O y O-H en disolución y relación disolución-fase gas (u.a.).

M^{n+}	f_{M-O}^{sol}	$f_{M-O}^{sol}/f_{M-O}^{fg}$	f_{O-H}^{sol}	$f_{O-H}^{sol}/f_{O-H}^{fg}$
Be ²⁺ (4)	0.131	0.84	0.501	0.96
Mg ²⁺	0.051	0.75	0.530	0.98
Ca ²⁺	0.039	0.70	0.529	0.98
Zn ²⁺	0.052	0.76	0.532	0.98
Al ³⁺	0.112	0.85	0.493	0.97

A efectos comparativos, se han incluido en la Tabla 4.1 los valores experimentales d_{M-O} . La tendencia general inducida por el continuo dieléctrico en los *clusters* mejora la descripción suministrada por los *clusters* aislados, consiguiendo un acuerdo razonable con las distancias experimentales, excepto para el hexaaquocomplejo de berilio. De hecho, para este catión en agua se han publicado resultados dispares por Yamaguchi y col.²³ obtenidos por estudios de dinámica molecular y difracción de rayos X. El primer método da una ordenación octaédrica de seis moléculas de agua en la primera capa de hidratación del Be²⁺ con $d_{Be-O}=1.75$ Å. El otro método indica la presencia de sólo cuatro moléculas a una distancia de 1.67 Å. Estos

hechos nos impulsaron a llevar a cabo cálculos en el *cluster* $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. La distancia en este caso se reduce a 1.645 Å en fase gas y 1.665 Å en cavidad, lo que coincide bastante bien con los resultados de difracción. Muy recientemente Probst y col.²⁴ han efectuado otro estudio de dinámica molecular en el que tras la inclusión de los efectos de tres cuerpos encuentran una primera capa formada por cuatro moléculas de agua. También existen estudios Raman²⁵ de sales de berilio en disolución acuosa que se han interpretado sobre la base de una coordinación tetraédrica.

Aunque estos resultados parecen bastante satisfactorios cuando se comparan con datos experimentales, el grado de confianza de estas comparaciones merece algunos comentarios. En primer lugar, las medidas experimentales se han derivado a partir de disoluciones bastante concentradas (>1 M), mientras que los cálculos teóricos se refieren a dilución infinita. La influencia de la concentración en las distancias no es demasiado grande pero puede implicar algunas centésimas de angstrom. Por otro lado, las distancias teóricas en fase gas también están afectadas por barras de error que a este nivel de cálculo pueden considerarse en torno a 0.01–0.02 Å.²¹ Aparte de estas consideraciones que afectan a las comparaciones teórico-experimentales, hemos probado que el *bulk* del disolvente induce cambios en las distancias catión-agua del orden de algunas centésimas de angstrom, mientras que los cambios asociados con el número de moléculas que forman la primera capa de solvatación son del orden de décimas de angstrom. Los cambios de $d_{\text{M-O}}$ en *clusters* $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$ cuando se va desde

m=1 a m=6 determinados mediante cálculos *ab initio* para los cationes estudiados en este trabajo son: 0.3 Å para Be²⁺,⁹ 0.18 Å para Mg²⁺,²⁶ 0.06 Å para Ca²⁺,¹⁰ 0.2 Å para Zn²⁺²⁷ y 0.22 Å para Al³⁺.²⁶ Por tanto, puede concluirse que la distancia metal-oxígeno derivada en disolución viene determinada principalmente por el número de coordinación de moléculas de disolvente, siendo el caso del Be²⁺ es un ejemplo claro de esto.

La polarización de la función de onda en estos cationes hidratados inducida por la masa de disolvente es relativamente pequeña. Así, la población de Mulliken muestra que la carga electrónica del catión central y de las moléculas de agua se modifica sólo unas centésimas de electrón (0.02–0.04 e⁻ para el catión) cuando se pasa del *cluster* en fase gas al *cluster* en cavidad. Esto puede entenderse por el hecho de que el término principal de la interacción catión-disolvente es el término de Born y que el siguiente momento multipolar distinto de cero, debido a la alta simetría del *cluster*, es el hexadecapolo que no modifica significativamente la distribución electrónica.

4.3.2 Estudio del catión Cu²⁺

4.4 Contribuciones de discreto y continuo a la energía de solvatación.

Mediante el modelo mixto discreto-continuo empleado en este trabajo se pueden cuantificar dos contribuciones a la energía de solvatación de estos cationes metálicos. La primera contribución es la energía de

formación del acuocomplejo en fase gas que puede calcularse por la expresión:

$$\Delta E_{\text{sup}} = E_{\text{cluster}} - (E_{\text{M}^{\bullet}}(\text{fase gas}) + mE_{\text{agua}}(\text{fase gas})) \quad (4.1)$$

donde el subíndice sup es la abreviatura de supermolécula y los términos “fase gas” se refieren a las geometrías optimizadas en dicha fase.

En esta expresión no se ha tenido en cuenta el error de superposición de base (BSSE). Éste surge como consecuencia del carácter incompleto de la base lo que provoca que cada sistema interaccionante haga un uso parcial de las funciones centradas en los otros sistemas con objeto de mejorar su propia descripción. Esto lleva a una sobreestimación, sin sentido físico, de la energía de interacción. En nuestro caso se ha corregido este error utilizando el método inicialmente propuesto por Boys y Bernardi¹⁹ denominado *counterpoise* (CP) extendido a más de dos cuerpos. Cuando se intenta extender el método CP a más de dos cuerpos se ve que no existe una única posibilidad. Entre las diferentes propuestas realizadas nosotros hemos escogido la que Wells y Wilson²⁸ denominan *site-site function counterpoise* (SSFC) en la que se calcula la energía de cada componente del *cluster* con el conjunto de todas las funciones de base. De forma general:

$$\Delta E(\text{ijk}...) = E(\text{ijk}...) - \sum_i E(iG_{\text{jk}l...}) \quad (4.2)$$

donde $G_{\text{jk}l...}$ representa los núcleos fantasmas en donde están localizadas las funciones de base. Para el caso que nos ocupa y debido a la simetría presente esta expresión se reduce a:

$$\Delta E([M(H_2O)_m]^{n+}) = E([M(H_2O)_m]^{n+}) - E(M^{n+}G_{(H_2O)_m}) - mE(H_2OG_{M(H_2O)_{m-1}}) \quad (4.3)$$

Hay que señalar que los cálculos con los núcleos fantasmas se realizan situando estos en las posiciones que tienen en el *cluster*, por lo que hay que tener en cuenta las modificaciones geométricas al pasar de las moléculas aisladas a las moléculas en el *cluster*. La deformación geométrica la hemos corregido asumiendo que los orbitales fantasmas estabilizan en la misma medida las moléculas aisladas en su geometría de equilibrio y en la geometría que alcanzan en el *cluster*.²⁹ Es decir, el tercer término de la ec. (4.3) se expresará como:

$$\begin{aligned} E(H_2OG_{M(H_2O)_{m-1}}) = & E(H_2O \text{ geom. optim. aislada}) \\ & - [E(H_2OG_{M(H_2O)_{m-1}} \text{ geom. optim. en el cluster}) \\ & - E(H_2O \text{ geom. optimizada en el cluster})] \end{aligned} \quad (4.4)$$

Esta energía la hemos denominado $E_T^{CP}(H_2O)$ y de forma equivalente para el catión $E(M^{n+}G_{(H_2O)_m}) \equiv E_T^{CP}(M^{n+})$. En los cálculos en cavidad hemos considerado que la corrección del BSSE es la misma que en fase gas.

Cuando se incluye en el hamiltoniano la interacción electrostática soluto-disolvente derivada del modelo continuo y se consideran los términos termodinámicos, la contribución a la energía libre de solvatación debida a estas interacciones puede estimarse como la diferencia entre la energía libre del *cluster* inmerso en la cavidad y en fase gas:

$$\Delta G_{\text{cont}}^{298} = G_{\text{cluster}}(\text{cavidad}) + \Delta F_{\text{sol}} - G_{\text{cluster}}^{298}(\text{fase gas}) \quad (4.5)$$

donde ΔF_{sol} es la energía libre de Helmholtz de las interacciones de largo alcance soluto-disolvente calculadas mediante el modelo de cavidad y

$$G_{\text{cluster}}^{298}(\text{cavidad}) = E_{\text{cluster}}(\text{cavidad}) + \text{ZPE}_{\text{cluster}}(\text{cavidad}) + H(0 \rightarrow 298\text{K})_{\text{cluster}}(\text{cavidad}) - TS_{\text{cluster}}(\text{cavidad}) \quad (4.6)$$

En la ecuación (4.5) se ha asumido que la corrección entre la energía libre de Helmholtz y Gibbs es pequeña lo cual parece bastante razonable dado que estamos tratando con un proceso de carga en disolución. Debido al hecho de que se ha empleado una técnica variacional para estimar la interacción del soluto con el continuo dieléctrico y que se ha efectuado una optimización de geometría en cavidad, la polarización electrónica y nuclear está incluida en la función de onda SCRF. Por tanto, $E_{\text{cluster}}(\text{cavidad})$ y $E_{\text{cluster}}(\text{fase gas})$ difieren en una cantidad que puede considerarse como la energía de inducción del soluto.

Las energías totales de los *clusters*, las energías de los cationes y de agua corregidas del BSSE se presentan en la Tabla 4.3 y las correcciones termodinámicas se encuentran en la Tabla 4.4.

En la Tabla 4.5 se muestran las diferentes energías termodinámicas de formación de los *clusters* y la contribución energética debida a la interacción de los acuocomplejos con el continuo polarizable,

Tabla 4.3. Energías totales (u.a.) de los *clusters* $[M(H_2O)_m]^{n+}$ en fase gas y disolución. Las energías totales de los fragmentos están corregidas del BSSE.

M^{n+}	fase gas			disolución
	E_{cluster}	E_M^{CP}	$E_{\text{agua}}^{\text{CP}}$	$E_{\text{cluster}}^{\text{(cav)}} + \Delta F_{\text{sol}}$
$\text{Be}^{2+}(4)$	-316.659712	-13.532690	-75.606858	-316.973153
$\text{Be}^{2+}(6)$	-467.920434	-13.533057	-75.605898	-468.214366
Mg^{2+}	-651.946422	-197.713467	-75.603595	-652.228417
Ca^{2+}	-1126.905288	-672.819305	-75.604480	-1127.170279
Zn^{2+}	-2222.519817	-1768.328508	-75.602086	-2222.801678
Al^{3+}	-694.233434	-238.726599	-75.607473	-694.233448

Tabla 4.4. Energía de punto cero (ZPE) (u.a.), corrección térmica (u.a.) desde 0K a 298K y entropía (cal/mol.K) para los *clusters* $[M(H_2O)_m]^{n+}$ y agua en fase gas y disolución.

M^{n+}	ZPE		H(0→298)		-S	
	fase gas	cavidad	fase gas	cavidad	fase gas	cavidad
$\text{Be}^{2+}(4)$	0.111923	0.107827	0.120707	0.117268	85.5	89.2
$\text{Be}^{2+}(6)$	0.163550	0.158566	0.177204	0.173368	102.5	107.3
Mg^{2+}	0.158583	0.154090	0.174340	0.171042	115.5	120.2
Ca^{2+}	0.155073	0.151340	0.172670	0.169938	128.3	132.0
Zn^{2+}	0.156496	0.152249	0.171028	0.167744	110.8	117.7
Al^{3+}	0.166310	0.160897	0.178441	0.173773	693.3	693.9
H_2O	0.021767	0.021308	0.024600	0.024142	45.0	45.1

$\Delta G_{\text{cont}}^{298}$. El cambio en el valor de la energía cuando se pasa de ΔE_{sup} a $\Delta G_{\text{sup}}^{298}$

es bastante grande, aproximadamente, 90 kcal/mol para los hexahidratos y 55 kcal/mol para el tetrahidrato de berilio. Más de la mitad de esta cantidad es debida al término entrópico, que el aumento de orden asociado a la formación del *cluster*. Como es esperable, $T\Delta S_{\text{sup}}$ aumenta conforme aumenta

Tabla 4.5. Contribuciones de discreto y continuo a la energía de solvatación de los *clusters* $[M(H_2O)_m]^{n+}$ (kcal/mol).

M^{n+}	discreto		continuo	
	ΔE_{sup}	ΔH_{sup}^{298}	ΔG_{sup}^{298}	ΔG_{cont}^{298}
Be ²⁺ (4)	-437.9	-408.3	-380.0	-202.5
Be ²⁺ (6)	-470.3	-431.0	-380.9	-191.4
Mg ²⁺	-382.8	-348.5	-302.3	-183.3
Ca ²⁺	-287.8	-256.7	-214.3	-171.4
Zn ²⁺	-362.7	-331.7	-284.1	-183.7
Al ³⁺	-767.5	-725.7	-674.3	-406.6

el número de moléculas de agua: su valor es 28 kcal/mol para $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, mientras que es de 50 kcal/mol para $[Be(H_2O)_6]^{2+}$. Así, los valores de ΔG_{sup}^{298} para los *clusters* de berilio son similares aunque los correspondientes valores de ΔE_{sup} difieran en 33 kcal/mol. La contribución discreta a la energía libre de solvatación es mayor que la contribución del continuo en una relación aproximada de 60:40. La secuencia de solvatación proporcionada por la contribución discreta es la misma que la de continuo lo que sugiere que la energía de enlace exhibida por estos cationes hidratados tiene una componente electrostática muy importante.

A la hora de comprobar el papel que juegan las contribuciones discreta y de continuo a la energía de solvatación total podemos comparar los valores experimentales con la suma $\Delta G_{cont}^{298} + \Delta G_{sup}^{298}$, estos resultados se muestran en la Tabla 4.6. Teniendo en cuenta que no se ha introducido

Tabla 4.6. Comparación entre las sumas de diferentes contribuciones a la energía libre de solvatación, (cols. 1 y 2), y datos experimentales, (col. 3), (kcal/mol).

M^{n+}	$\Delta G_{\text{cont}}^{298} + \Delta G_{\text{sup}}^{298}$	$\Delta G_{\text{cont}}^{298} + \Delta G_{\text{sup}}^{298} + \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{agua}}^{\text{vap}}$	$\Delta G_{\text{sol}}^{\text{exp}}$
$\text{Be}^{2+}(4)$	-582.5	-557.3	-575.0
$\text{Be}^{2+}(6)$	-572.4	-533.6	-575.0
Mg^{2+}	-485.5	-444.8	-439.7
Ca^{2+}	-385.8	-342.4	-362.4
Zn^{2+}	-467.7	-427.1	-469.6
Al^{3+}	-1080.9	-1041.3	-1084.0

ninguna corrección empírica en el cálculo de estos valores, la desviación media es bastante satisfactoria. En particular, hay que resaltar que las estimaciones previas que se han publicado haciendo uso del modelo mixto discreto-continuo eran insatisfactorias si no se introducía algún parámetro corrector. La tendencia general observada es que la unión de las contribuciones de discreto y continuo conduce a una gran sobreestimación de la energía experimental.^{30,31} El cambio más importante que se ha llevado a cabo en este trabajo respecto a trabajos anteriores es la inclusión de las correcciones térmicas y entrópicas para los acuocomplejos en fase gas y disolución. El uso de la energía libre en vez de la energía de formación de supermolécula en estos *clusters* lleva a una reducción de la contribución de discreto de cerca de 90 kcal/mol para los hexahidratos (ver Tabla 4.5). Por otro lado, la consideración de la energía libre intrínseca de los cationes hidratados

$$G_{\text{cluster}}^{298}(\text{cavidad}) - G_{\text{cluster}}^{298}(\text{fase gas}) \quad (4.7)$$

en vez de la energía

$$E_{\text{cluster}}(\text{cavidad}) - E_{\text{cluster}}(\text{fase gas}) \quad (4.8)$$

causa un incremento (lo hace más negativo) de $\Delta G_{\text{cont}}^{298}$ de aproximadamente 7 kcal/mol. Así, cuando se consideran todas las contribuciones de energía libre a la energía libre total de solvatación aparece una reducción de unas 80 kcal/mol. Podemos concluir que las sobreestimaciones previas tenían, por tanto, su origen en el empleo de energías internas en vez de energías libres en el cálculo de la contribución de continuo.

El proceso total de solvatación implica algunas contribuciones que no se han considerado hasta el momento. En el marco del modelo mixto discreto–continuo empleado se pierden las energías de cavitación y dispersión asociadas a la supermolécula y el trabajo empleado en producir las moléculas de agua en el *cluster* a partir del disolvente puro. El término de cavitación, ΔG_{cav} , puede calcularse por medio de la fórmula de Pierotti.³² La energía libre asociada con la transferencia de moléculas de agua desde el disolvente puro a la fase gas puede calcularse, usando el modelo de cavidad, como sigue:

$$-\Delta G_{\text{cont}}(\text{H}_2\text{O}) = -\{G_{\text{agua}}(\text{cavidad}) + \Delta F_{\text{sol}} - G_{\text{agua}}(\text{fase gas})\} \quad (4.9)$$

Para estos cálculos se ha usado una cavidad esférica de radio 1.9 Å. En este proceso, se elimina una cavidad del disolvente y, por tanto, podemos añadir el trabajo de formación de la cavidad con signo cambiado:

$$\begin{aligned}
\Delta G_{\text{agua}}^{\text{vap}} &= -\Delta G_{\text{cont}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{cav}}(\text{H}_2\text{O}) \\
&= 9.1 \text{ kcal/mol} - 5.4 \text{ kcal/mol} \\
&= 3.7 \text{ kcal/mol}
\end{aligned}
\tag{4.10}$$

El valor anterior se refiere a una sola molécula de agua. Para cada *cluster* estudiado esta cantidad debe multiplicarse por el número de las mismas que forman el acuocomplejo. Los resultados obtenidos añadiendo estas dos contribuciones a $\Delta G_{\text{cont}}^{298} + \Delta G_{\text{sup}}^{298}$ se encuentran en la Tabla 4.6. La inclusión de estos dos términos adicionales implica un desplazamiento de la energía libre hacia valores menos negativos, llevando a una infraestimación de la energía libre de solvatación. Esta tendencia puede entenderse cualitativamente considerando que la energía libre de dispersión, que representa un término negativo de ΔG_{sol} , no se ha tenido en cuenta. A partir de cálculos semiempíricos Claverie y col.¹⁶ estimaron esta contribución en el proceso de solvatación del ion amonio (en un modelo mixto discreto-continuo donde el ion hidratado era $[\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^+$) en -12.7 kcal/mol. Este valor puede considerarse una cruda aproximación para nuestros cationes metálicos hidratados, dándonos una indicación numérica de esta corrección, que debe encontrarse en el rango de -10 a -25 kcal/mol. Por tanto, dentro de la incertidumbre de esta contribución, la diferencia teórico-experimental de nuestras estimaciones parece estar afectada de un error entre el 3-4%. Es difícil aislar el origen de este error; puede atribuirse parcialmente al hecho de que la evaluación de $\Delta G_{\text{sup}}^{298}$ implica el cálculo de la diferencia entre dos

energía SCF. Esto siempre está afectado de incertidumbres no despreciables, que aumentan con el número de moléculas de agua. Por otro lado, el modelo usado no es más que una representación simplificada del proceso de solvatación y, como consecuencia, no puede esperarse un alto nivel de precisión en las energías teóricas de solvatación.

Una combinación razonable de los modelos discreto y continuo abre una vía para la determinación de los números de coordinación en la primera capa de hidratación. Debido a la tendencia opuesta de estas contribuciones con el cambio del número de coordinación, se puede encontrar un valor óptimo entre las dos contribuciones principales, donde la energía libre de solvatación sea máxima. Así, podemos revisar la solvatación del catión berilio. En la tabla xxx se muestra que el tetrahidrato tiene una $\Delta G_{\text{cont}}^{298} + \Delta G_{\text{sup}}^{298}$ más grande que el hexahidrato, sugiriendo que el $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ será preferido desde un punto de vista energético. Hay que resaltar que si se hubieran considerado energías en vez de energías libres para el cálculo del término discreto los resultados hubieran sido opuestos. La inclusión del término de cavitación y del trabajo asociado para transferir las moléculas de agua desde el disolvente puro a la fase gas favorece el tetrahidrato frente al hexahidrato en unas 14 kcal/mol. Teniendo en cuenta el comentario anterior acerca de la energía de dispersión parece claro que, aunque este término favorecerá el hexahidrato, no será capaz de compensar la diferencia de 24 kcal/mol dada por el resto de contribuciones. Así, a partir tanto del análisis

energético como de las estructuras geométricas se puede concluir que la coordinación tetraédrica es la preferida.

En una reevaluación reciente del modelo de hidratación iónica de Born, Rashin y Honig¹⁵ han encontrado un buen acuerdo con la experiencia para la mayoría de los cationes metálicos, usando como único parámetro ajustable el radio de la cavidad. Sin embargo, en el caso del catión berilio, la diferencia entre el dato experimental y el calculado es de un 17%, una discrepancia que los autores asignan a los grandes efectos de saturación dieléctrica debido a que este catión es particularmente pequeño. El uso de un modelo mixto discreto-continuo parece evitar este problema ya que la consideración explícita de la primera capa de solvatación reduce los efectos de saturación dieléctrica. Con lo que el uso de una valor constante para la permitividad dieléctrica parece razonable.

4.5 Conclusiones.

En este capítulo hemos estudiado la solvatación de algunos cationes metálicos por medio de un modelo mixto discreto-continuo. El papel intermedio que juega este modelo, entre el modelo continuo y las técnicas estadísticas, se debe a su potencialidad en la descripción detallada de las estructuras electrónica y nuclear del soluto bajo la influencia del *bulk* de disolvente basada en el empleo del formalismo mecano-cuántico. Hemos reexaminado el modelo mixto discreto-continuo, introduciendo las derivadas analíticas de las interacciones electrostáticas soluto-disolvente con objeto de

obtener información estructural y energética de la solvatación de iones. Aunque las aproximaciones efectuadas en este estudio impiden una comparación cuantitativa con resultados experimentales, los resultados estructurales y energéticos han suministrado una información interesante que puede usarse, por ejemplo, en la determinación de los números de hidratación de cationes metálicos. Mejoras a tener en cuenta son la inclusión de la contribución de dispersión en el modelo continuo por alguno de los métodos propuestos en la literatura,^{33,34,35} así como la consideración de la energía de correlación. Esto, junto al empleo de bases mayores, permitirá la investigación de propiedades espectroscópicas y la solvatación de iones más conflictivos.

Referencias

1. Parte de este capítulo ha sido publicado en: E. Sánchez Marcos, R.R. Pappalardo, D. Rinaldi, *J.Phys.Chem.*, **95**, 8928 (1991).
2. R.F. Kruh, *Chem.Rev.*, **62**, 319 (1962).
3. J.E. Enderby, G.W. Neishan, *Rep.Prog.Phys.*, **44**, 593 (1981).
4. M. Magini, G. Licheri, G. Paschina, G. Piccaluga, G. Pinna, *X-Ray Diffraction of Ions Aqueous Solutions: Hydration and Complex Formation*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1988.
5. Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley: Chichester, 1986.
6. Y. Marcus, *Chem.Rev.*, **88**, 1475 (1988).
7. E. Clementi, G. Corongiu, G.C. Lie, U. Niesar, P. Procacci en *MOTECC (MODern TEchniques in Computational Chemistry)*. E. Clementi (ed.), Escom, Leiden (1989) Capítulo 8.
8. M. Sano, H. Yamatera, *Ions and Molecules in Solution (Studies in Physical and Theoretical Chemistry, vol. 27)*, N. Tanaka, H. Ohtaki, R. Tamamushi (ed.), Elsevier, Amsterdam (1982) p. 109.
9. K. Hashimoto, N. Yoda, S. Iwata, *Chem.Phys.*, **116**, 193 (1987).
10. R.E. Cachau, H.O. Villar, E.A. Castro, *Theor.Chim. Acta*, **75**, 299 (1989).
11. D. Stromberg, M. Sandstrom, U. Wahlgren, *Chem.Phys.Lett.*, **172**, 49 (1990).
12. M.Z. Born, *Phys.*, **1**, 45 (1920).
13. J.G. Kirkwood, *J.Chem.Phys.*, **2**, 351 (1934).
14. O. Tapia en *Molecular Interactions*, H. Ratajczak, W.J. Orville Thomas, (eds.), Wiley, Nueva York (1982) Vol. 3, p. 47.
15. a) A.A. Rashin, B. Honing, *J.Phys.Chem.*, **89**, 5588 (1985).
b) A.A. Rashin, K. Namboodiri, *J.Phys.Chem.*, **91**, 6003 (1987).
16. P. Claverie, J.P. Daudey, J. langlet, B. Pullman, D. Piazzola, M.J. Huron, *J.Phys.Chem.*, **82**, 405 (1978).

17. a) D.L. Beveridge, G.W. Schnuelle, *J.Phys.Chem.*, **78**, 2064 (1974).
b) G.W. Schnuelle, D.L. Beveridge, *J.Phys.Chem.*, **79**, 2566 (1975).
18. a) J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, *J.Am.Chem.Soc.*, **102**, 939 (1980).
b) W.J. Prieto, M.M. Frand, W.J. Hehre, D.J. DeFrees, J.A. Pople, J.S. Binkley, *J.Am.Chem.Soc.*, **104**, 5039 (1982).
c) K.D. Dobbs, W.J. Hehre, *J.Comput.Chem.*, **7**, 359 (1986); **8**, 861 (1987).
19. S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol.Phys.*, **19**, 553 (1970).
20. D. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper y Row (eds.) Nueva York (1976).
21. W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, Nueva York (1986).
22. A. Bondi, *J.Phys.Chem.*, **68**, 441 (1964).
23. T. Yamaguchi, H. Ohtaki, E. Spohr, G. Palinkas, K. Heinzinger, M.M. Probst, *Z.Naturforsch*, **A41**, 1175 (1986).
24. M.M. Probst, E. Spohr, K. Heinzinger, P. Bopp, *Mol.Simul.*, **7**, 43 (1991).
25. a) D.J. Gardiner, R.E. Hester, E. Mayer, *J.Mol.Struct.*, **22**, 327 (1974).
b) F. Bertin, J.C.R. Derouault, *Acad.Sci.*, **C280**, 973 (1975).
c) A.C. Pigenet, *J.Raman Spectrosc.*, **13**, 66 (1982).
26. M.M. Probst, *THEOCHEM*, **208**, 45 (1980).
27. A. Pullman, D. Demoulin, *Int.J.Quantum Chem.*, **16**, 641 (1979).
28. B.H. Wells, S. Wilson, *Chem.Phys.Lett.*, **101**, 429 (1983).
29. J.H. van Leuthe, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, F.B. Duijneveldt en *Ab initio methods in Quantum Chemistry. Part II*, K.P. Lawley (ed.), Wiley, New York (1987).
30. E.Sánchez Marcos, B. Terryn, J.L. Rivail, *J.Phys.Chem.*, **89**, 4695 (1985).
31. D.C. Jain, G. Gale, A.M.J. Sapse, *J.Comput.Chem.*, **10**, 1031 (1989).
32. R. A. Pierotti, *Chem.Rev.*, **76**, 717 (1976).
33. D. Rinaldi, B. Costa-Cabral, J.L. Rivail, *Chem.Phys.Lett.*, **125**, 495 (1986).
34. F. Floris, J. Tomasi, *J.Comput.Chem.*, **10**, 616 (1989).

35. M.A. Aguilar, F. Olivares del Valle, *J.Chem.Phys.*, **138**, 327 (1989).

5. Estudio estadístico de una disolución de Zn^{2+}

5.1 Introducción.

Este último capítulo de la Tesis tratará sobre el empleo de técnicas estadísticas, concretamente métodos de Monte Carlo (MC), en el estudio de disoluciones acuosas de cationes metálicos. Se han propuesto diversos métodos para construir los potenciales de interacción entre las partículas componentes del sistema bajo estudio, el que puede considerarse de aplicación más general por su no dependencia de la existencia de datos experimentales sobre el sistema que se quiera estudiar, es aquel que usa energías obtenidas a partir de cálculos cuánticos.¹ Permitiendo, por tanto, obtener información de cualquier punto de la hipersuperficie de potencial. En el caso de cationes metálicos, sobre todo de metales de transición, aparecen problemas debidos a que los productos correctos de disociación, en algunos casos, son realmente $M^{(n-1)+} + H_2O^+$ en vez de $M^{n+} + H_2O$ como consecuencia de las magnitudes relativas de los potenciales de ionización del ion metálico y del agua.² Esto lleva a problemas de convergencia de los cálculos SCF para distancias metal-oxígeno más o menos grandes. Así, por ejemplo, en el Fe^{2+} el cruce no se produce hasta distancias superiores a 6 Å mientras que para el Fe^{3+} se produce muy cerca del mínimo a 1.85 Å.³ Por otro lado están los problemas inherentes a la aproximación de potenciales de par que parecen especialmente dramáticos en el caso de cationes de metales de transición. Para soslayar estos problemas nosotros proponemos el empleo de un ion hidratado a la hora de determinar el potencial de interacción soluto-agua. Es decir, nuestro sistema interaccionante con el disolvente no será el catión

metálico sino dicho catión más su primera capa de solvatación evitándose de este modo los problemas de transferencia de carga. Por otro lado, al haber moléculas de agua formando parte del soluto se introducen, en cierta forma, componentes de los términos a más de dos cuerpos en la interacción catión-agua. Dado el carácter preliminar del presente estudio en el que nos proponemos, básicamente, explorar las posibilidades de esta aproximación, el sistema elegido ha sido el catión Zn^{2+} para el que no se presentan problemas de transferencia de carga y tiene una primera capa de solvatación bien definida. En un primer apartado presentaremos de modo somero las bases teóricas de los métodos de Monte Carlo para pasar a continuación a la presentación de los resultados.

5.2 Metodología de los métodos de Monte Carlo.

Las técnicas de Monte Carlo (MC) se usan generalmente para evaluar numéricamente, por medio de un muestreo aleatorio (de ahí su nombre), integrales multidimensionales que son demasiado complejas para resolverlas por métodos analíticos. Estos métodos también se pueden aplicar al estudio de medios condensados^{4,5,6,7} donde se está, a menudo, interesado en promedios termodinámicos obtenidos a partir de distribuciones de probabilidad.

El cálculo del valor promedio de cualquier variable mecánica, M , del sistema, que dependa sólo de las coordenadas configuracionales, q^N , se puede obtener como:⁸

$$\langle M \rangle = \frac{\int M(q^N) f(q^N) dq^N}{\int f(q^N) dq^N} = \sum_{n=1}^m \frac{M(q_n^N)}{m} \quad (5.1)$$

donde $f(q^N)$ se toma, generalmente, para sistemas (N, V, T) como la distribución canónica:

$$f(q^N) = e^{-U(q^N)/kT} \quad (5.2)$$

y la integral del denominador se conoce como integral configuracional.

5.2.1 El algoritmo de Metropolis.

Generalmente es imposible resolver esta integral directamente para un sistema de varias partículas, debido a que hay un gran número de grados de libertad, incluso si se conoce la función de probabilidad. Por tanto, es necesario algún tipo de muestreo. La práctica totalidad de las simulaciones de Monte Carlo que se realizan en la actualidad están basadas en el algoritmo propuesto por Metropolis y col.⁹ que consiste en elegir las sucesivas configuraciones de modo que formen una cadena de Markov. Aunque se han propuesto métodos para desarrollar cadenas de Markov en diversos colectivos, nosotros vamos a centrar la presentación al colectivo canónico y más concretamente a un sistema formado por un soluto y N moléculas de agua. Asumiendo, pues, un número constante de moléculas y un volumen y temperatura fijos, el algoritmo de Metropolis consiste esencialmente en la iteración de los siguientes pasos:¹⁰

- 1.- Se parte de una configuración inicial arbitraria del sistema.
- 2.- Se escoge una molécula de agua aleatoriamente o bien se escogen de forma secuencial. El soluto se mantiene fijo en el centro de la caja.
- 3.- Se intenta mover, es decir, se desplaza y rota. Para ello se obtienen tres números aleatorios independientes (ξ_1 , ξ_2 , ξ_3) uniformemente distribuidos en el intervalo (0,1) y se modifican las coordenadas del átomo de oxígeno (x,y,z) según:

$$\begin{aligned}
 x' &= x + \delta_t(\xi_1 - 0.5) \\
 y' &= y + \delta_t(\xi_2 - 0.5) \\
 z' &= z + \delta_t(\xi_3 - 0.5)
 \end{aligned}
 \tag{5.3}$$

Luego se escoge, también aleatoriamente, uno de los ejes y se efectúa una rotación centrada en el átomo de oxígeno de ángulo $\phi = \delta_\theta \xi$.

- 4.- Se evalúa el cambio de energía, ΔE , del sistema entre la configuración anterior y la actual. Si $\Delta E < 0$ se acepta el movimiento con una probabilidad unidad. Si $\Delta E > 0$ el movimiento se acepta con una probabilidad $e^{-\Delta E/kT}$ y se rechaza con probabilidad $1 - e^{-\Delta E/kT}$. En la práctica lo que

se hace es comparar $e^{-\Delta E/kT}$ con un nuevo número aleatorio distribuido uniformemente en el intervalo (0,1), si el factor de Boltzmann es mayor que el número aleatorio el movimiento se acepta, en caso contrario se rechaza.

5.- Se vuelve al paso 2.

Este proceso se repite un gran número de veces (del orden de millones) para formar una secuencia de estados configuracionales sobre la cual se puede promediar las propiedades del sistema.

5.2.2 Convergencia de los resultados.

Un hecho a destacar es que la velocidad de convergencia de la simulación depende en gran medida de los valores asignados a los parámetros δ_t (desplazamiento máximo) y δ_θ (rotación máxima).⁸ Si ambos son demasiado pequeños el espacio configuracional no se explorará suficientemente aunque la mayoría de los movimientos se acepten. Si son demasiado grandes la mayoría de los movimientos se rechazarán. No existen reglas fijas para determinar los valores óptimos de estos parámetros.¹¹ Se admite generalmente que una buena elección es la que proporciona una probabilidad de aceptación en torno al 50% aunque algunos autores¹² han demostrado que la disminución de la probabilidad hasta un 20% aumenta la velocidad de convergencia en algunos casos. Existen además diversos métodos propuestos

para acelerar la convergencia de los que sólo mencionaremos sus nombres habida cuenta que ninguno de ellos se ha empleado en esta Tesis, una descripción detallada puede encontrarse en el artículo de Bertrán y col.¹³ Son, por ejemplo, el método de muestreo preferencial y el muestreo sesgado según las fuerzas (*force bias*).

La convergencia de los cálculos se puede controlar dividiendo la cadena en grandes bloques disjuntos de igual longitud y calculando los valores medios, $\langle M \rangle_j$ de una magnitud M , que suele ser la energía potencial, en cada bloque de configuraciones.^{14,15} Se considera que se ha alcanzado el equilibrio estadístico cuando dichos valores medios $\langle M \rangle_j$ oscilan en torno a una valor medio, $\langle M \rangle$, estable. Una vez acabada la simulación, suponiendo que los valores de $\langle M \rangle_j$ son independientes y están distribuidos normalmente y que la cadena de Markov es ergódica^a el error estadístico se calcula en función de la desviación *standard* como:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m(m-1)} \sum_{j=1}^m [\langle M^2 \rangle_j - \langle M \rangle_j^2] \quad (5.4)$$

extendiéndose la suma sobre los m bloques.

Otra posibilidad de chequeo de la convergencia, aunque más costosa, es comparar resultados obtenidos de un conjunto de simulaciones

^aEs decir, si i y j son dos estados posibles del sistema ha de existir una probabilidad finita de llegar al estado j a partir del estado i . O sea, será siempre posible conseguir cualquier estado a partir de cualquier otro.

llevadas a cabo partiendo de configuraciones completamente diferentes. Debido a la hipótesis de ergodicidad las diferentes simulaciones deben converger a los mismos valores promedio.

El algoritmo de Metropolis puede usarse para muestrear cualquier función de distribución con independencia de su complejidad y del número de dimensiones. La principal restricción, comparado con los métodos de Dinámica Molecular (MD), es que no pueden tratarse propiedades dependientes del tiempo.

Incluso con la potencia de los ordenadores actuales los métodos de Monte Carlo sólo pueden aplicarse para sistemas con un número reducido de partículas, usualmente algunos cientos de moléculas. Surge entonces un problema ligado a los efectos de la superficie, ya que si se encierra un pequeño número de partículas en una caja aislada, es evidente que una gran parte de ellas estará próxima a las paredes de la caja y no experimentará un entorno correcto. Para soslayar este problema Metropolis y col. introdujeron las *condiciones de contorno periódicas*. En ellas se escoge una caja central que contiene las N partículas y se rodea de otras cajas idénticas. De este modo cada partícula *ve* un conjunto infinito de partículas. Sin embargo, debido a la periodicidad del sistema infinito, existen correlaciones que pueden dar lugar a problemas serios si existen interacciones de largo alcance entre las partículas. Se han elaborado diferentes aproximaciones para truncar las fuerzas intermoleculares, como son el método de la imagen mínima (MI), el

de radio de corte (*cutoff method*) o una combinación de ambos.¹⁶ En el método MI cada partícula interacciona sólo con las N-1 partículas más próximas ya sean reales o imágenes, es decir, la caja se centra en cada partícula y el potencial se trunca en la superficie de cada caja. Este es el método empleado en esta Tesis.

5.2.3 Cálculo de la energía de interacción.

En un cálculo de Monte Carlo la magnitud que debería calcularse con más exactitud para cada configuración es la energía potencial, $U(q^N)$, pues de ella depende no solo su valor medio sino los elementos que permiten generar la cadena de Markov y, por tanto, evaluar las demás propiedades. La forma rigurosa de calcular $U(q^N)$ planteando y resolviendo la ec. de Schrödinger global del sistema para cada configuración es irrealizable en la práctica. La alternativa es desarrollar la energía de interacción intermolecular, definida como la diferencia entre la energía del sistema y la de sus componentes separados a distancia infinita, como una serie según la expresión:

$$\Delta U(q^N) = \sum_{i < j}^N U_{ij}^{(2)} + \sum_{i < j < k}^N U_{ijk}^{(3)} + \dots + \sum_{i < \dots < N}^N U_{i \dots N}^{(N)} \quad (5.5)$$

donde los índices i, j, k, \dots se refieren a las diferentes partículas del sistema y los sucesivos sumatorios representan las contribuciones de 2, 3, ... cuerpos. Desgraciadamente, la serie parece converger bastante lentamente en algunos casos e incluso los términos pueden llegar a tener signos alternantes.

La mayoría de las simulaciones realizadas hasta la fecha sólo consideran el primer término de la serie, lo que se denomina aproximación de potenciales de par. En los últimos años, sin embargo, ha ido apareciendo un número creciente de simulaciones en las que de un modo u otro se intenta tener cuenta los términos superiores.

5.2.4 Análisis de los resultados.

Una simulación de Monte Carlo se puede dividir en dos etapas, en una primera el objetivo es alcanzar la estabilización del sistema, mientras que en la segunda se procede al análisis de las propiedades del mismo. Durante la fase inicial la energía interna suele cambiar rápidamente y deben efectuarse un número considerable de movimientos para conseguir la independencia de la configuración inicial. Es usual aumentar la temperatura en dicha fase a fin de aumentar la probabilidad de aceptación para después bajarlo hasta el valor deseado. Una vez equilibrado el sistema se inicia una nueva cadena de Markov almacenando ahora la información de cada configuración a fin de analizarla posteriormente. El proceso de extracción de la información puede llegar a ser extremadamente complejo y el tipo y la cantidad de propiedades, tanto estructurales como energéticas dependen, en gran medida, del sistema particular y, no menos, de la imaginación y habilidad del programador. A continuación se describirá la forma en que se obtienen algunas de las propiedades más comunmente analizadas.^{8,13}

5.2.4.1 Propiedades globales de naturaleza mecánica.

Se trata de propiedades globales de la disolución que pueden calcularse como promedios del tipo de la Ec. (5.1) sobre las configuraciones obtenidas una vez estabilizada la muestra.

Desde el punto de vista energético las magnitudes más comunes son la energía potencial media, \bar{U} , la energía de interacción media disolvente-disolvente, \bar{E}_{dd} , y la energía de interacción media soluto-disolvente, \bar{E}_{sd} , relacionadas por:

$$\bar{U} = \bar{E}_{dd} + \bar{E}_{sd} \quad (5.6)$$

Si \bar{E}_{dd}^* es la energía potencial media del disolvente puro, puede definirse

$$\Delta E_{dd} = \bar{E}_{dd} - \bar{E}_{dd}^* \quad (5.7)$$

como la energía de reorganización del disolvente debido a la presencia del soluto. Tiene un valor pequeño para solutos neutros y bastante grande para solutos iónicos con carga localizada. La energía de solvatación, ΔE_{sol} , o energía de transferencia del soluto desde la fase de gas ideal hasta el seno de la disolución es:

$$\Delta E_{\text{sol}} = \bar{E}_{\text{sd}} + \Delta E_{\text{dd}} = \bar{U} - \bar{E}_{\text{dd}}^* \quad (5.8)$$

Desde el punto de vista estructural es interesante determinar la distribución espacial de las moléculas de disolvente en torno al soluto. Para ello pueden definirse las funciones de distribución radial (RDF) de los átomos de tipo D del disolvente en torno de un átomo particular, S, del soluto.

$$g_{\text{SD}}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_{\text{D}}} \frac{dN_{\text{SD}}(r)}{dr} \quad (5.9)$$

donde ρ_{D} es la densidad de átomos D en el seno del líquido a gran distancia del átomo S, y $N_{\text{SD}}(r)$ es el número medio de átomos S dentro de una esfera de radio r centrada en el átomo S. Con el factor $(4\pi r^2 \rho_{\text{D}})^{-1}$, $g_{\text{SD}}(r)$ está normalizada a 1 para valores de r grandes, correspondientes al seno del líquido lejos de S. En la práctica, $g_{\text{SD}}(r)$ se evalúa por diferencias finitas

$$g_{\text{SD}}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_{\text{D}}} \frac{\Delta N_{\text{SD}}(r)}{\Delta r} \quad (5.10)$$

donde $\Delta N_{\text{SD}}(r)$ es el número medio de átomos D entre dos esferas concéntricas de radio r y $r + \Delta r$. Las funciones $g_{\text{SD}}(r)$ suelen mostrar una serie de picos que se corresponden con las diferentes capas de solvatación del átomo S. El primer pico suele ser más alto y estrecho que los demás ya que la primera capa acostumbra a ser más rígida y estar mejor definida que las siguientes.

Una vez obtenida $g_{\text{SD}}(r)$ puede calcularse por integración el número medio de átomos D comprendidos dentro de una esfera de radio R_c

centrada en S

$$N_{SD} = \int_0^{R_c} g_{SD}(r) 4\pi r^2 \rho_D dr \quad (5.11)$$

El número de coordinación se obtiene dando a R_c el valor correspondiente al primer mínimo de la función de distribución radial.

5.2.4.2 Reconocimiento estadístico de estructuras.

Las técnicas generales de reconocimiento de estructuras (*pattern recognition*) permiten hacer un análisis de las estructuras significativas de la disolución.^{17,18,19} Alcanzada la situación de equilibrio estadístico, se define una relación de equivalencia en el conjunto de configuraciones generadas que permita realizar una partición del mismo en diferentes clases. Para cada clase existe una configuración base, representante de ella, con la cual se comparan las demás configuraciones. Una clase corresponde a una determinada distribución estructural del disolvente y todas las configuraciones pertenecientes a la misma pueden considerarse como fluctuaciones alrededor de la posición media de la clase. La relación de equivalencia puede basarse en criterios de semejanza geométrica como en el método desarrollado por Tapia y Lluch que hemos empleado en esta Tesis. Una vez distribuidas las configuraciones en las diferentes clases, las estructuras más significativas, que son las que tienen mayor peso en la determinación de las propiedades en disolución, se identifican como las clases más pobladas, cuyas características geométricas y energéticas deben ser

analizadas en profundidad.

5.2.5 Programas de cálculo

El programa de Monte Carlo utilizado en esta Tesis está basado en el original de Corongiu y Clementi,¹⁰ modificado extensamente por Lluch y Galera²⁰ y optimizado por nosotros para aprovechar las posibilidades de vectorización que ofrecen los ordenadores Convex. Comparados con los programas utilizados normalmente en química cuántica, que se caracterizan por su complejidad, extensión y carácter *standard*, los programas de simulación de Monte Carlo son relativamente simples y nada *standards* en el sentido de que es necesario adaptarlos a cada sistema bajo estudio.

Algunas características del programa son:

- Las moléculas de agua se definen en función de las coordenadas del átomo de oxígeno y de dos vectores, **F** y **G**, el primero dirigido igual que el momento dipolar y el segundo perpendicular al anterior y situado en el plano molecular.
- La interacción agua-agua está descrita mediante el potencial MCY.²¹ En la expresión del mismo intervienen términos exponenciales que se tabulan una sola vez a fin de ahorrar tiempo procediendo por interpolación cada vez

que se necesiten.

- Todas las interacciones agua-agua y agua-soluto se almacenan en dos vectores de modo las interacciones entre la molécula de agua seleccionada en las coordenadas antiguas y el resto de las moléculas de agua o soluto no se han de recalcular cada vez sino simplemente extraerlas de los vectores.
- El programa divide el conjunto total de configuraciones generadas en *macrosteps* o bloques de configuraciones. Cada *macrostep* corresponde a un número fijado de configuraciones sobre el que se evalúan las medias parciales de la energía total de interacción y de sus componentes agua-agua y agua-soluto. Mediante el estudio de estas medias se puede seguir la evolución de la convergencia de la simulación.
- Al final de cada *macrostep* se recalculan la energía total y sus componentes y se guarda la configuración en un fichero auxiliar. De esta forma es posible iniciar una simulación a partir de configuraciones generadas en simulaciones previas o recomenzar un cálculo interrumpido por alguna circunstancia.

- La forma de almacenar la información que se analizará posteriormente está pensada a fin de minimizar el espacio de disco ocupado. Esta información es de dos tipos: un fichero guarda las coordenadas de los átomos de oxígeno y las componentes de los vectores **F** y **G** y en otro fichero se guardan las energías de interacción.

Los programas de análisis también han sido desarrollados por el grupo del Prof. Lluch y sus características más sobresalientes son:

- Es posible realizar un análisis de las propiedades globales definidas con anterioridad, tanto energéticas como estructurales.
- También es posible analizar la variación con la distancia de un parámetro de orientación (PO) definido como el valor medio sobre todas las moléculas de agua del coseno del ángulo formado por el momento dipolar de la molécula de agua y el vector de posición del átomo de oxígeno a un punto dentro de la caja, normalmente se escoge un átomo del soluto y en nuestro caso hemos escogido el catión metálico. Este parámetro nos da idea de la influencia que ejerce el soluto sobre la orientación de las moléculas de agua, pudiendo tomar valores entre -1 y +1. Un valor próximo a cero nos informará de una

influencia despreciable del soluto sobre el disolvente mientras un valor próximo a ± 1 nos indicará una cierta rigidez en la disposición de las moléculas de agua.

5.3 Estudio de la hidratación del catión Zn^{2+} .

5.3.1 Potencial de interacción $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ -agua.

La primera etapa a la hora de efectuar una simulación estadística consiste en el establecimiento de los potenciales de interacción entre las partículas del sistema. En nuestro caso, la interacción entre Zn^{2+} hidratado y agua, ya que para la interacción disolvente-disolvente utilizaremos el bien conocido potencial MCY. Este potencial será el resultado del ajuste de una función analítica que reproduzca los resultados teóricos obtenidos mediante cálculos *ab initio*. El proceso que se ha seguido es:

1. Establecimiento de la estructura del soluto.
2. Selección de las conformaciones entre el ion hidratado y la séptima molécula de agua, evaluación de la energía de interacción $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ -agua y construcción de la hipersuperficie de potencial correspondiente al sistema mediante cálculos *ab initio*.
3. Elección de la forma funcional del potencial, ajuste y comprobación de la bondad del mismo.

Todas estas etapas se repiten un número indeterminado, a priori, de veces hasta conseguir una expresión del potencial *satisfactoria*. A continuación pasaremos a detallar cada una de estas fases.

5.3.1.1 Establecimiento de la estructura del soluto.

A todos los efectos el *cluster* $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ puede ser considerado como una molécula, una *supermolécula*, y como tal tratarse de forma *standard* por métodos químico-cuánticos. Dada la gran cantidad de cálculos que es preciso realizar a la hora de generar el potencial escogimos una base relativamente modesta, como es la 3-21G para H y O y 3-21g* para el Zn. Un inconveniente de tratar el ion junto con su primera capa de solvatación

Tabla 5.1. Datos energéticos y geométricos de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y H_2O

	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	H_2O
$E_T(\text{u.a.})$	-2222.519083	-75.585387
$d_{\text{O-H}}(\text{Å})$	0.969	0.9572
$\langle \text{HOH}(\text{°}) \rangle$	108.5	104.5
$d_{\text{Zn-O}}(\text{Å})$	2.067	---

es que se pierde la posibilidad de extraer alguna información sobre su estructura mediante la simulación. En este caso ese puede considerarse un problema menor habida cuenta que resultados experimentales y teóricos abogan por una gran rigidez de la misma.^{22,23} Tratándose pues, de una primera capa muy bien definida. Con objeto de tener en cuenta, al menos de forma promediada, los efectos del disolvente sobre la estructura nuclear del

cluster, la geometría utilizada para el mismo es la derivada de una optimización en cavidad usando la constante dieléctrica del agua para el medio continuo, de forma similar a como se expuso en el capítulo anterior. En este caso, sin embargo, no mantuvimos el radio de la esfera fijo sino que la cavidad fue optimizada igualmente. Así, la referencia a la hora de obtener las energías de interacción será una molécula de agua en la geometría experimental, es decir, la geometría que tiene en el potencial MCY, y el *cluster* en la geometría optimizada en cavidad. Los parámetros geométricos y energéticos se muestran en la Tabla 5.1.

5.3.1.2 Selección de las conformaciones entre el ion hidratado y la séptima molécula de agua.

Gracias a la alta simetría del *cluster*, T_h , la zona del espacio que hay que muestrear a la hora de construir la hipersuperficie de interacción puede reducirse a un cuadrante. Aún así, hay algunas direcciones privilegiadas sobre los ejes Zn-O y los planos OZnO que también son iguales por simetría. La hipersuperficie se rastreó variando los siguientes parámetros:

- La distancia Zn-O entre 2.0 Å y 9.0 Å en incrementos variables con un total de 10 distancias.
- El ángulo formado por el átomo de Zn, un eje Zn-O y el átomo de oxígeno de la séptima molécula de agua entre 0° y 90° en intervalos de 30°.

- El ángulo entre un plano OZnO y el átomo de oxígeno de la séptima molécula de agua entre 0° y 90° en intervalos de 30° .
- El ángulo entre el dipolo de la séptima molécula de agua y el eje ZnO de esa molécula entre 0° y 180° en intervalos de 45° .
- El ángulo entre el plano de la séptima molécula de agua y un plano OZnO entre 0° y 180° en intervalos de 45° .

En principio esto sumaría un total de 4000 puntos. Aprovechando la simetría y no variando todos los parámetros a distancias superiores a 6 Å, redujimos el número de puntos a unos 1600. Aún así, el esfuerzo de cálculo es notable situándose sobre 700 horas de CPU de un Convex 240. Aunque actualmente este tiempo pueda parecer desmesurado debemos tener en cuenta que actualmente se están anunciando ordenadores 20–30 veces más rápidos, como el Convex 3840, que reduciría el tiempo a unas 25–35 horas.

5.3.1.3 Elección de la forma funcional del potencial, ajuste y comprobación de la bondad del mismo.

Una vez generado el conjunto de puntos de la hipersuperficie de potencial procedimos a su ajuste a una función analítica por un

procedimiento de mínimos cuadrados.⁸ Teniendo en cuenta que en una simulación de Monte Carlo es usualmente el cálculo de la energía interna la parte que consume más tiempo debemos tomar un compromiso entre una función suficientemente flexible para proporcionar un buen ajuste y su facilidad de cómputo. Es por ello que desde un primer momento rechazamos el empleo de funciones exponenciales y nos decidimos por combinaciones lineales de términos en r^{-n} donde r son las distancias de los átomos del *cluster* a los átomos de la molécula de agua. Tenemos pues, un conjunto de 57 distancias. Como el potencial va a ser utilizado para simular disoluciones en estado líquido es necesario que las contribuciones a la energía total de las moléculas más alejadas tienda a cero. Si no se hace así la energía depende de la amplitud de la muestra y tiende a $\pm\infty$ a distancias grandes. Esta condición de contorno requiere que la integral:²⁴

$$\int_{r-a}^{r+a} 4\pi r^2 U(r) dr \quad (5.12)$$

para $a \ll r$ tienda a cero cuando $r \rightarrow \infty$. Para los términos con $n \geq 4$ no hay problema. Pero para los otros términos la forma de la función debe ser tal que se cancelen a valores de r grandes. Esto puede conseguirse fácilmente añadiendo la siguiente condición entre los parámetros ajustables:

$$C_{ON} - 2C_{HN} = 0 \quad (5.13)$$

luego la forma del potencial, considerando términos en r^{-1} , r^{-6} y r^{-12} queda

como:

$$\begin{aligned}
 E_{int} = & C_1 \left(\sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{OH_i}} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{H_j H_i}} \right) \\
 & + C_2 \left(\sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{OO_i}} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{H_j H_i}} \right) \\
 & + C_3 \left(\frac{1}{r_{OZn}} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \frac{1}{r_{H_j Zn}} \right) \\
 & + C_4 \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{OH_i}^6} + C_5 \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{OH_i}^{12}} + C_6 \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{OO_i}^6} + C_7 \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{OO_i}^{12}} \\
 & + C_8 \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{H_j H_i}^6} + C_9 \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{H_j H_i}^{12}} \\
 & + C_{10} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{H_j O_i}^6} + C_{11} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{H_j O_i}^{12}} \\
 & + C_{12} \frac{1}{r_{OZn}^6} + C_{13} \frac{1}{r_{OZn}^{12}} + C_{14} \sum_{j=1}^2 \frac{1}{r_{H_j Zn}^6} + C_{15} \sum_{j=1}^2 \frac{1}{r_{H_j Zn}^{12}}
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

donde el primer subíndice de r se refiere a un átomo de la molécula de agua y el segundo a un átomo del *cluster*. Para los términos en r^{-1} no hemos empleado las cargas atómicas como coeficientes ya que estas se pueden considerar formalmente incluidas en los parámetros ajustables, C_i .

Con esta función ensayamos distintos ajustes variando los pesos definiendo intervalos de energías y potenciando aquellos puntos con energías más negativas. Ningún ajuste de los ensayados proporcionó buenos resultados por lo que optamos por añadir nuevas potencias de r . Tras diversos ensayos adoptamos como forma final del potencial una función con potencias en r^{-1} , r^{-2} , r^{-3} , r^{-6} y r^{-12} .

$$\begin{aligned}
E_{\text{int}} = & C_1 \left(\sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{\text{OH}_i}} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{H}_i}} \right) \\
& + C_2 \left(\sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{\text{OO}_i}} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{O}_i}} \right) \\
& + C_3 \left(\frac{1}{r_{\text{OZn}}} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{Zn}}} \right) \\
& + C_4 \left(\sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{\text{OH}_i}^2} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{H}_i}^2} \right) \\
& + C_5 \left(\sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{\text{OO}_i}^2} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{O}_i}^2} \right) \\
& + C_6 \left(\frac{1}{r_{\text{OZn}}^2} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{Zn}}^2} \right) \\
& + C_7 \left(\sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{\text{OH}_i}^3} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{H}_i}^3} \right) \\
& + C_8 \left(\sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{\text{OO}_i}^3} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{O}_i}^3} \right) \\
& + C_9 \left(\frac{1}{r_{\text{OZn}}^3} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{Zn}}^3} \right) \\
& + C_{10} \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{\text{OH}_i}^6} + C_{11} \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{\text{OH}_i}^{12}} + C_{12} \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{\text{OO}_i}^6} + C_{13} \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{\text{OO}_i}^{12}} \\
& + C_{14} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{H}_i}^6} + C_{15} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{H}_i}^{12}} \\
& + C_{16} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{O}_i}^6} + C_{17} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^6 \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{O}_i}^{12}} \\
& + C_{18} \frac{1}{r_{\text{OZn}}^6} + C_{19} \frac{1}{r_{\text{OZn}}^{12}} + C_{20} \sum_{j=1}^2 \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{Zn}}^6} + C_{21} \sum_{j=1}^2 \frac{1}{r_{\text{H}_j\text{Zn}}^{12}}
\end{aligned} \tag{5.15}$$

los coeficientes obtenidos se encuentran en la Tabla 5.2.

Para comprobar la bondad del ajuste se han representado las energías ajustadas frente a las energías SCF en la Figura 5.1. La desviación

Tabla 5.2. Coeficientes ajustados de la función analítica (5.15).

Coeficiente	Valor ajustado	Coeficiente	Valor ajustado
C ₁	-4.541147867	C ₁₂	23.53048422
C ₂	12.23196107	C ₁₃	76473.51598
C ₃	-14.37627455	C ₁₄	-0.762834951
C ₄	8.211474469	C ₁₅	0.076097195
C ₅	-19.94012232	C ₁₆	23.64977383
C ₆	-46.87847261	C ₁₇	-516.3434571
C ₇	-6.563574938	C ₁₈	-1572.157284
C ₈	13.08210043	C ₁₉	230952.2185
C ₉	202.3751471	C ₂₀	628.1488798
C ₁₀	7.589379516	C ₂₁	8775.933471
C ₁₁	-19.34841011		

standard de todos los puntos considerados es de 8.8 kcal/mol debida, principalmente a la gran dispersión de los puntos con energías repulsivas. Considerando sólo los puntos con energías menores de 15 kcal/mol la desviación standard es de 1.8 kcal/mol. Aunque, ciertamente, la dispersión de los puntos repulsivos puede considerarse algo elevada hay que tener en cuenta que su importancia durante la simulación es menor ya que, por lo general, darán lugar a movimientos que serán rechazados. Por otro lado, se observó que su no consideración en el proceso de ajuste originaba un potencial con “agujeros” que daban lugar a la inserción de moléculas de agua dentro del *cluster*.

Otra forma de comprobar la validez de la función ajustada es mediante el trazado de mapas de líneas de isoenergía en distintos planos. De

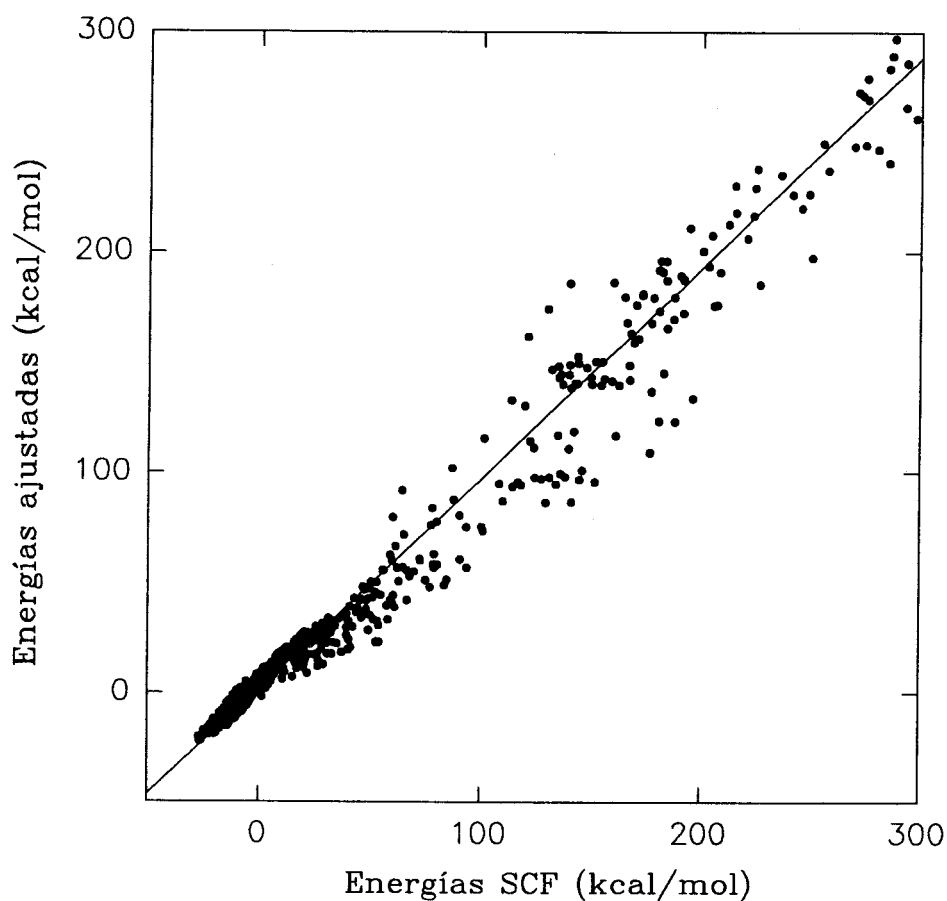


Figura 5.1. Representación de las energías ajustadas mediante la Ec. (5.15) frente a las energías SCF para el sistema $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}-\text{H}_2\text{O}$.

esta forma se puede comprobar que no existe ninguna característica anómala entre los puntos incluidos en el ajuste. Para ello se ha elaborado un programa que mediante un proceso de “fuerza bruta” crea una malla de puntos en un plano determinado. En cada punto de la malla se prueban unos cientos de orientaciones de una molécula de agua y se escoge la energía mínima. En las figuras siguientes se muestran los mapas en distintos planos. Dada la simetría existente sólo se ha trazado uno de los cuadrantes, estando una

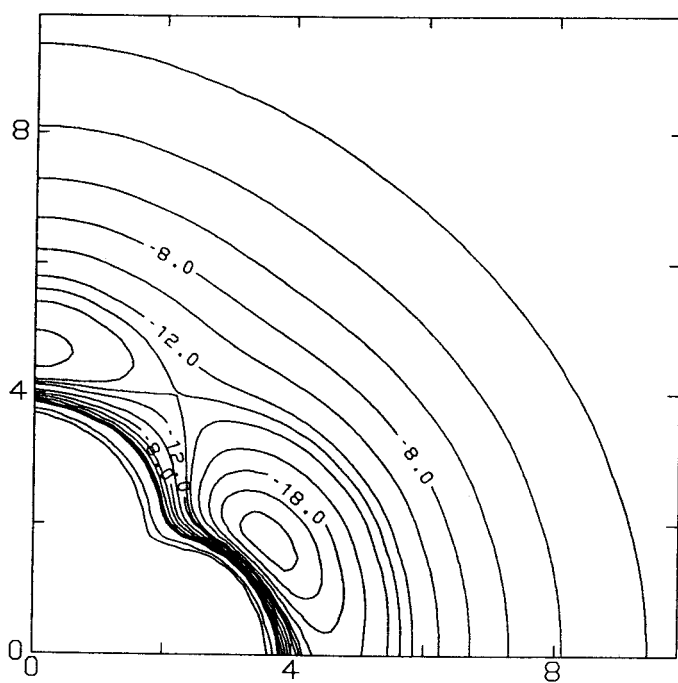
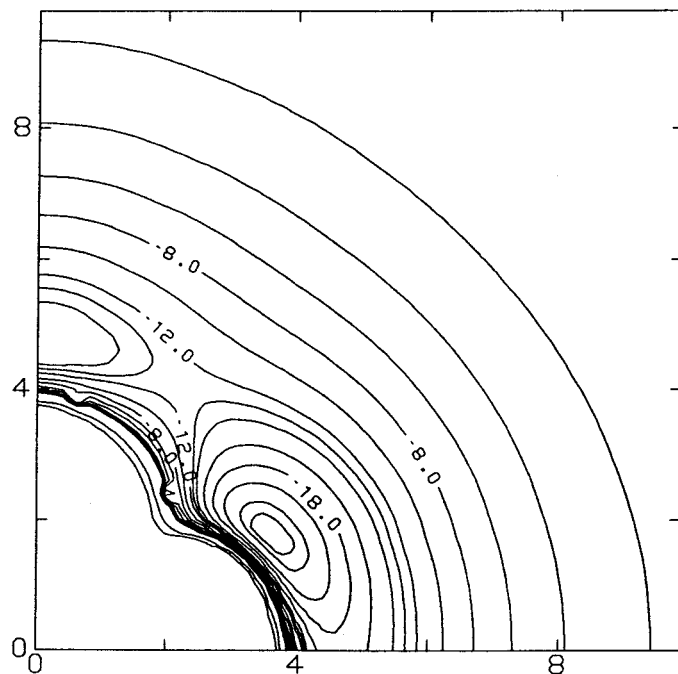


Figura 5.2. Contornos de isoenergía (kcal/mol) en los planos (a) $z=0 \text{ \AA}$ y (b) $z=0.5 \text{ \AA}$. El átomo de Zinc se encuentra situado en el origen de coordenadas y un Oxígeno sobre cada eje. Las distancias se expresan en Å .

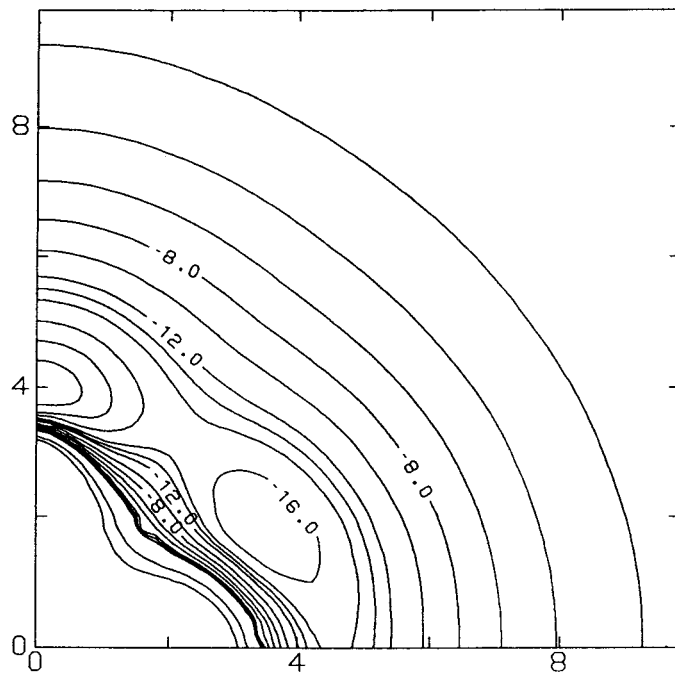
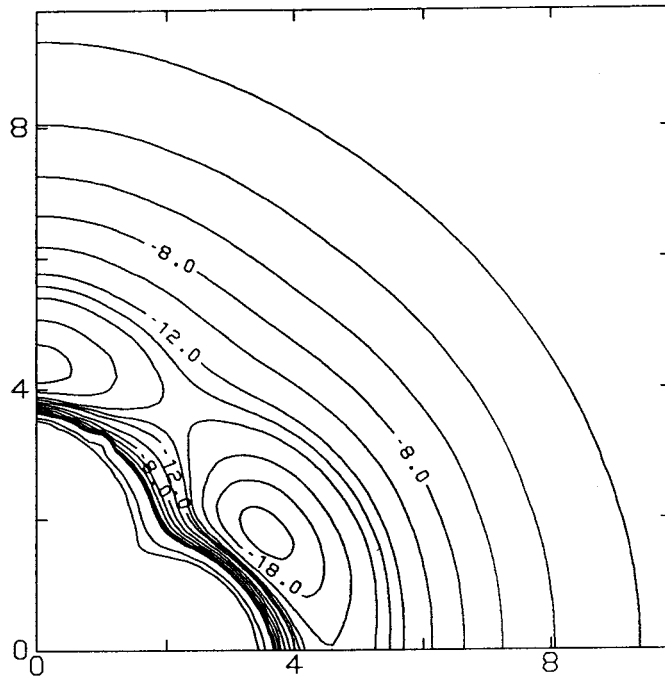


Figura 5.3. Contornos de isoenergía en los planos (a) $z=1.0 \text{ \AA}$ y (b) 1.5 \AA .

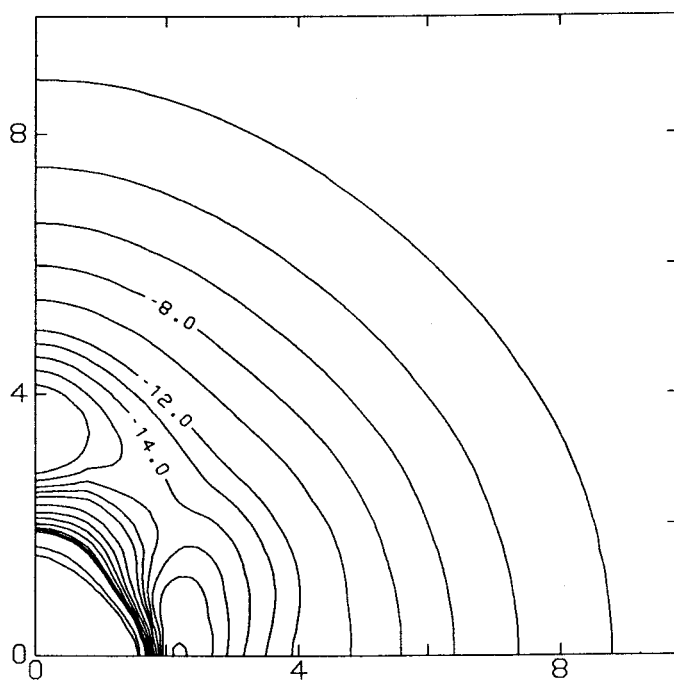
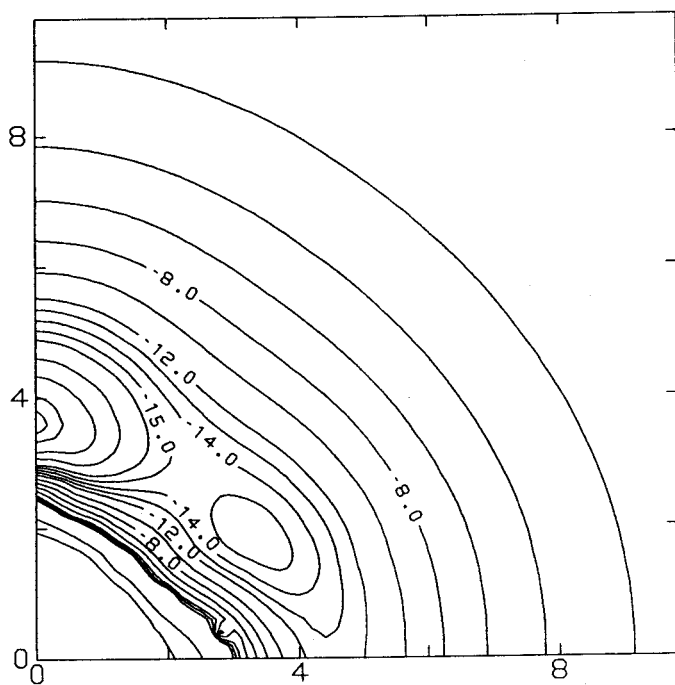


Figura 5.4. Contornos de isoenergía en los planos (a) $z=2.0 \text{ \AA}$ y (b) $z=3.0 \text{ \AA}$.

molécula de agua del *cluster* en cada eje. Se observa que las curvas tienen una apariencia suave sin efectos extraños. Por otro lado, estos mapas nos sirven para adquirir una visión más completa que si se hubieran trazado gráficas en algunas direcciones determinadas. Vemos cómo en el plano de $z=0.0 \text{ \AA}$ hay un pozo bien definido en las proximidades del átomo de hidrógeno situado en ese plano y que va desapareciendo conforme aumentamos la coordenada z para ir apareciendo en el eje y como cabe esperar por la simetría del sistema.

5.3.2 Simulación de disoluciones diluidas de Zn^{2+} .

En este apartado presentaremos los resultados de la simulación por el método de Monte Carlo para un sistema constituido por el *cluster* $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y n moléculas de agua. Hemos empleado el colectivo canónico con condiciones de contorno periódicas de imagen mínima como se explicó en el apartado de metodología. El número de moléculas de agua escogido es de 210, con un volumen de la caja cúbica elegido de tal forma que la densidad del sistema fuera aproximadamente $1\text{gr}/\text{cm}^3$, se utilizaron dos temperaturas, $298 \text{ }^\circ\text{C}$ y $500 \text{ }^\circ\text{C}$. También se ha efectuado una simulación del sistema Zn^{2+} en un sistema con 216 moléculas de agua y una temperatura de $298 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando el potencial desarrollado por Clementi y col.²² con objeto de compararlo con el nuestro. En las simulaciones del *cluster* se lanzaron 8000K configuraciones, partiendo de una estructura tipo hielo, durante la etapa de estabilización y 1000K más que se utilizaron para el análisis. En la

simulación del Zn^{2+} se lanzaron 3000K de configuraciones y se analizaron 500K. Comenzaremos por la exposición de las características energéticas y estructurales de esta simulación para a continuación exponer los resultados para el *cluster*.

5.3.2.1 Características energéticas y estructurales de la disolución acuosa de Zn^{2+}

En la Figura 5.5 se muestra la variación con la distancia de la energía de interacción total y de sus componentes agua-agua y soluto-agua. Se observa como en el rango de 2.2 Å a 3.0 Å existe una zona donde las energías son nulas indicando la ausencia de moléculas de agua, lo mismo ocurre en la gráfica de la variación del parámetro de orientación con la distancia. Sobre 2.0 Å se insinúa un mínimo en la energía total indicativo de la primera capa de solvatación, por encima de 4.0 Å la energía de interacción soluto-agua tiende a cero y, prácticamente desaparece la influencia del soluto sobre el disolvente. Una conclusión similar puede extraerse de la gráfica superior. Para una distancia de 2.0 Å el parámetro de orientación es prácticamente 1 lo que indica que las moléculas de agua tienen su dipolo orientado hacia afuera. A 4.0 Å el valor ha descendido sobre 0.8 lo que indica que aún existe una cierta orientación a partir de esa distancia la disminución es más brusca tomando un valor de 0.25 sobre los 6.0 Å.

En la Figura 5.6 se muestran las funciones de distribución radial de los átomos de oxígeno e hidrógeno centradas en el átomo de zinc. En

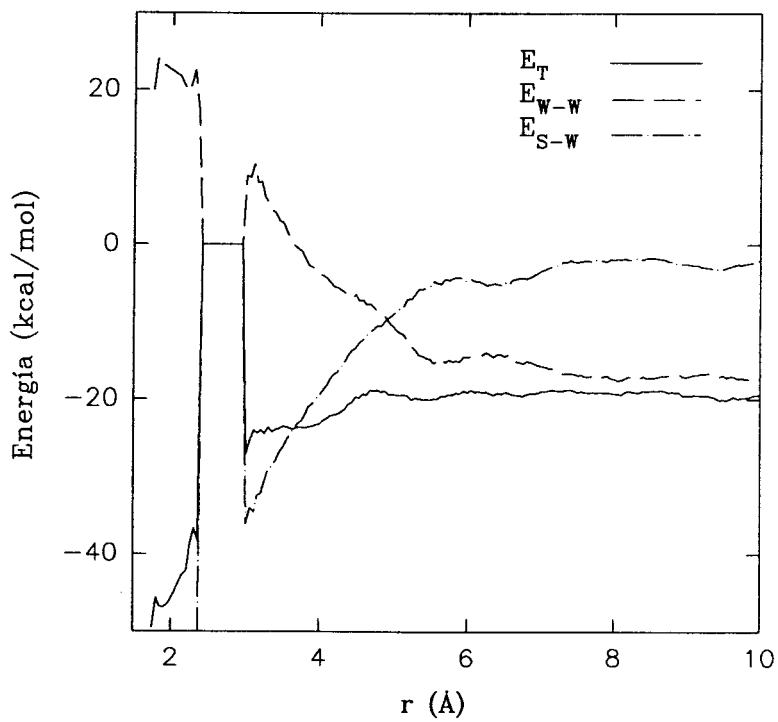
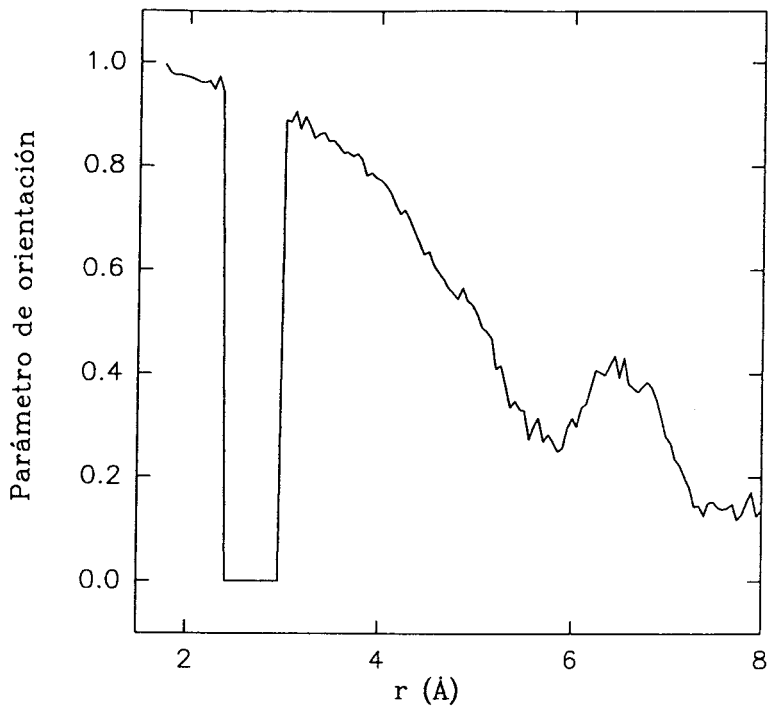


Figura 5.5. Variación con la distancia al Zn del PO (arriba) y de la energía de interacción total y sus componentes (abajo). E_T trazo continuo, E_{W-W} trazo discontinuo, E_{S-W} trazo-punto

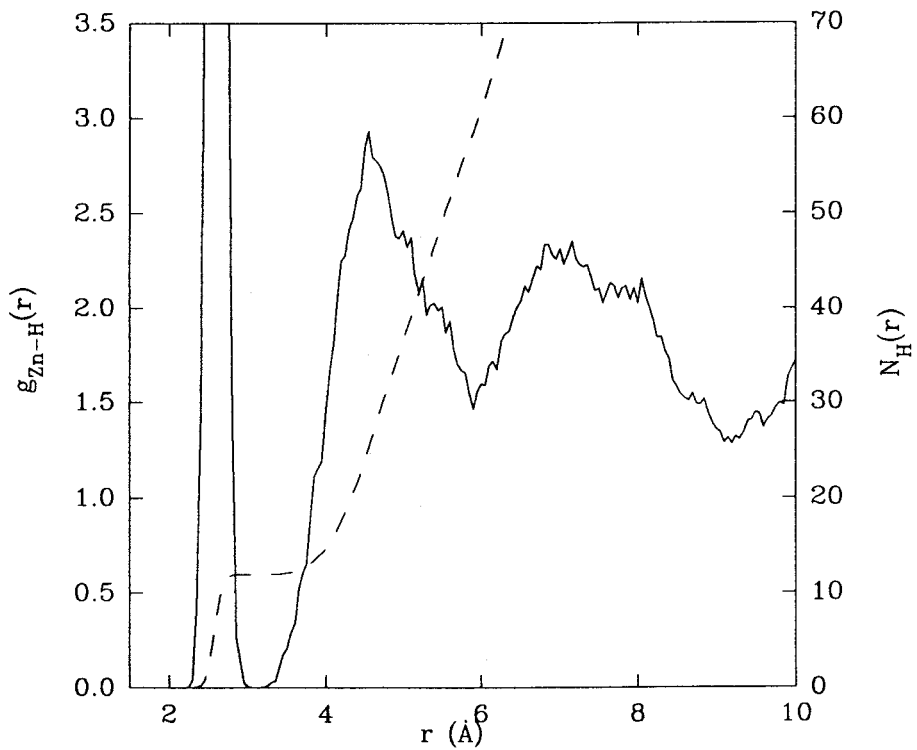
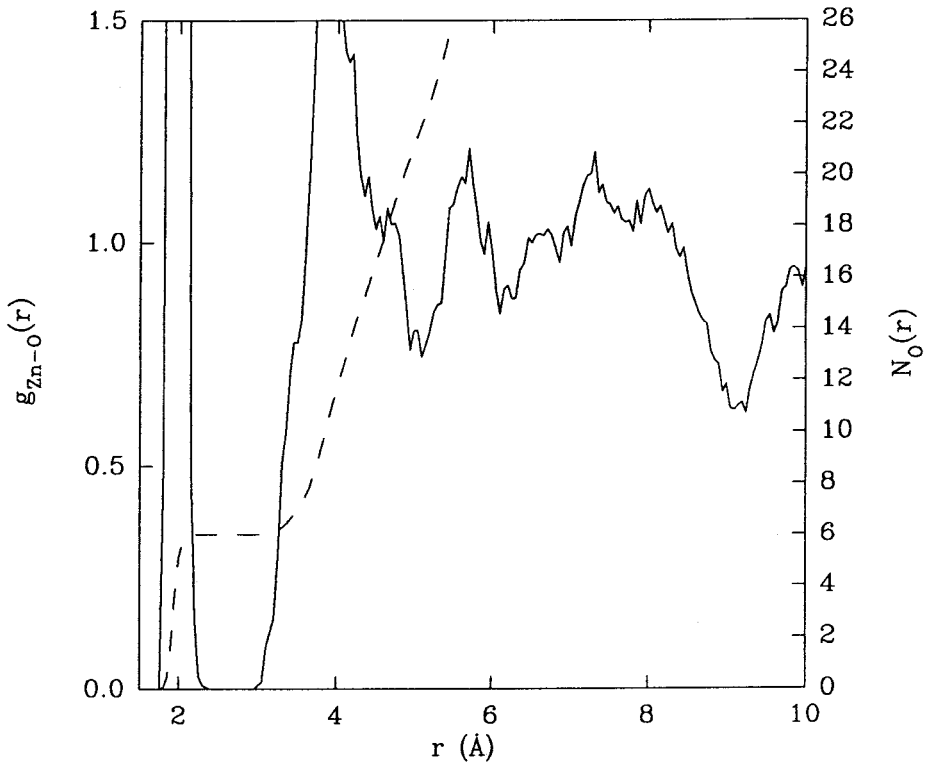


Figura 5.6. Funciones de distribución radial, $g(r)$, centradas en el zinc para los oxígenos (arriba) y los hidrógenos (abajo) y las correspondientes funciones integradas, $N(r)$ (trazo discontinuo) para Zn^{2+} .

la $g_{\text{Zn-O}}(r)$ se observa cómo, de acuerdo con los resultados de Clementi y col.,²² existe un pico muy alto y agudo centrado en 2 Å y que corresponde a la primera capa de solvatación. La integración de este pico da un número de moléculas de agua de 6, en buen acuerdo con los datos experimentales. Durante la fase de redacción de esta Tesis hemos tenido noticias de una publicación reciente²⁵ en donde se ha cuestionado la validez de esta conformidad achacándola a una compensación de errores entre la calidad de la base de cálculo empleada y el empleo de la aproximación de interacción de pares. En la $g_{\text{Zn-H}}(r)$ se observa también un primer pico agudo desplazado hacia valores mayores de 2 Å lo que indica que los átomos de hidrógeno de la primera capa están orientados hacia afuera, como cabe esperar en una interacción catión-dipolo. El que ambas curvas se anulen en un rango de distancias nos indica que se trata de una primera capa bien definida y bastante rígida. Esto está también apoyado por el hecho de que el pico correspondiente a los hidrógenos se sitúa, precisamente en la zona en que la RDF de los oxígenos se anula.

5.3.2.2 Características energéticas y estructurales de la disolución del *cluster* $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

En la Figura 5.7 se presentan la variación con la distancia al catión central del parámetro de orientación, puede verse cómo sobre 4.0 Å existe un pico bien definido con un valor de 0.8 lo que indica una orientación definida de las moléculas de agua en torno al *cluster* que se pierde para

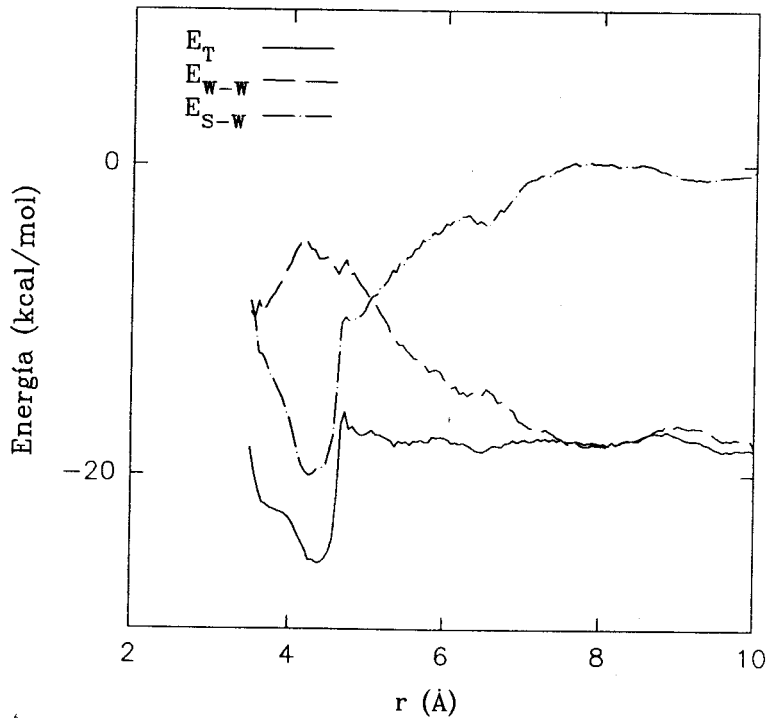
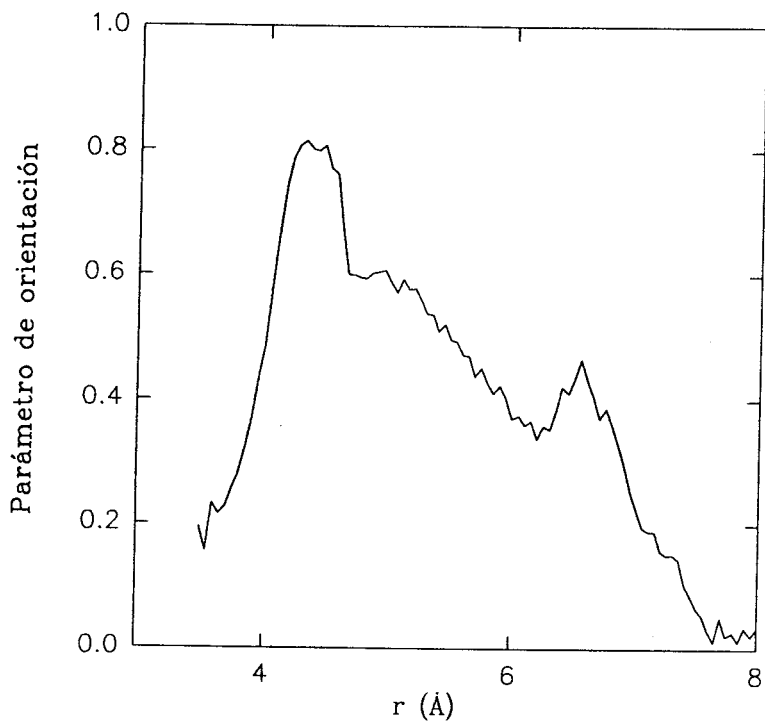


Figura 5.7. Variación con la distancia al Zn del PO y de la energía de interacción total y sus componentes para el sistema $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$.

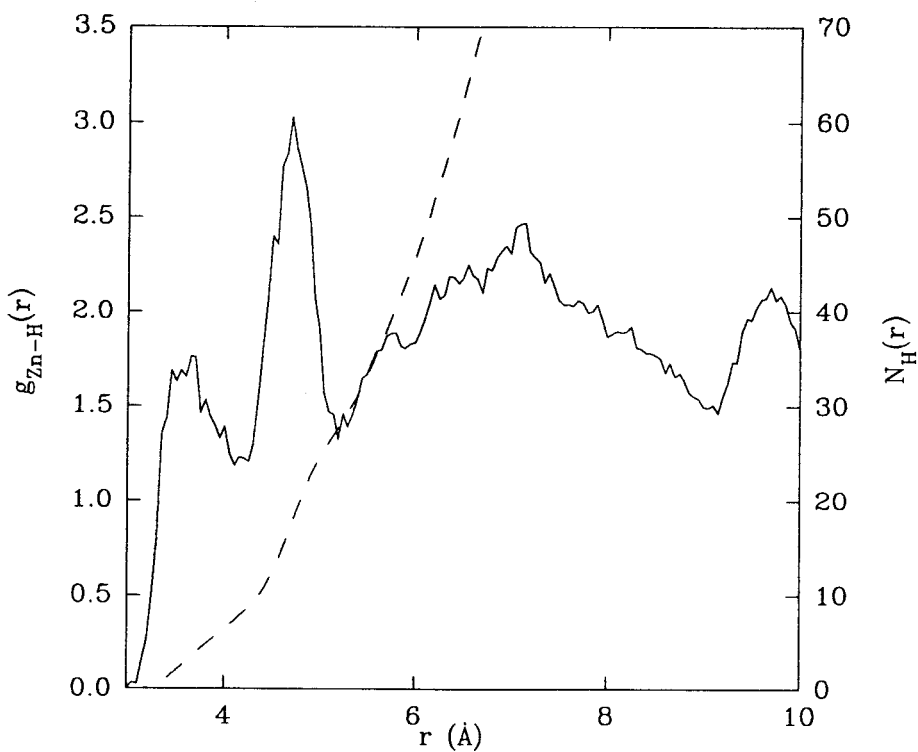
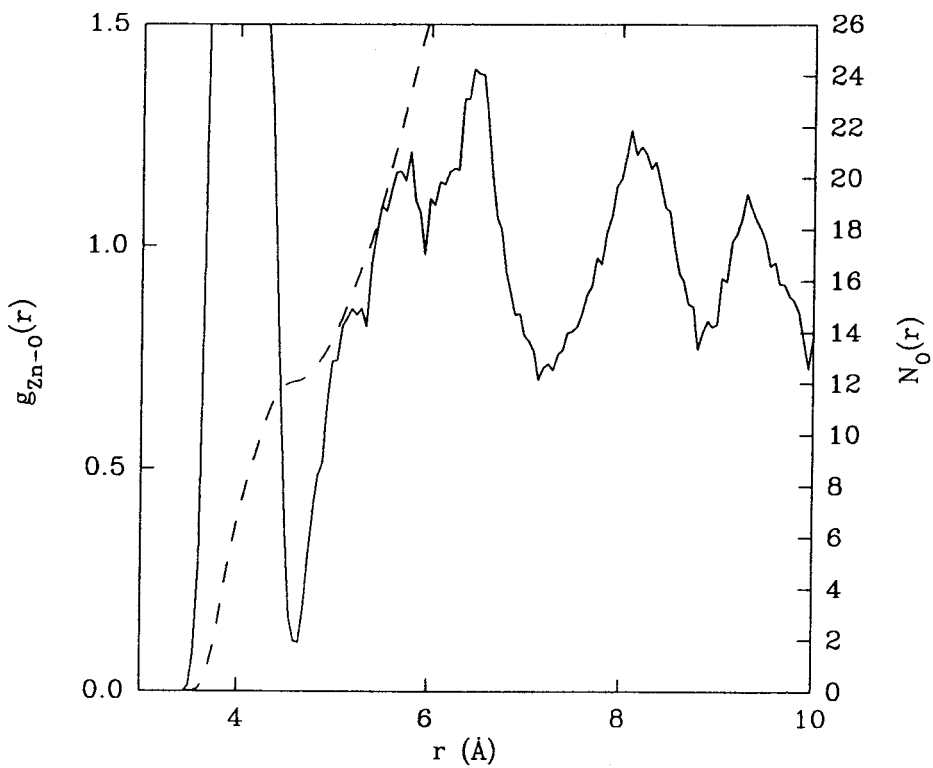


Figura 5.8. Funciones de distribución radial, $g(r)$, centradas en el Zn para O (arriba) e H (abajo) y las correspondientes funciones integradas, $N(r)$ (trazo discontinuo) para $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$

distancias superiores, esto es una prueba de la existencia de una segunda capa de solvatación alrededor del Zn^{2+} . Esto también se apunta en la representación de la variación de la energía de interacción total y sus componentes con la distancia. Existe un mínimo de energía total a una distancia de 4.3\AA debido a la interacción *cluster*-agua, esta energía tiende, rápidamente, a cero a distancias mayores evidenciando la pérdida de influencia del soluto en las moléculas de aguas situadas a distancias grandes. También se muestra en la Figura 5.8 las FDR centradas en el Zn de los átomos de oxígeno e hidrógeno. Se observa, claramente, la existencia de la segunda capa centrada sobre 4.0\AA y formada por 12 moléculas de agua como se desprende del valor de $N_o(r)$ para el primer mínimo. A partir de ahí se observa una cierta estructuración con dos picos alrededor de 6.0\AA en la $g_{Zn-o}(r)$ que aparecen, sin embargo, como una banda ancha en la FDR de hidrógeno. En ésta la segunda capa se encuentra dividida en dos picos, uno a distancias inferiores a 4.0\AA , de menor intensidad, y otro centrado sobre 5.0\AA . Integrando hasta el mínimo de 4.1\AA se encuentran 7.3 hidrógenos y desde esa distancia hasta 5.2\AA hay 20.4. El hecho de que la suma no sea 24 como cabe esperar de la presencia de 12 moléculas de agua se debe al hecho de que esta capa no es tan rígida como la primera, en la FRD de oxígeno se observa que no cae a cero, por lo que se están contando, inevitablemente hidrógenos pertenecientes a capas posteriores. De todas formas la presencia de dos picos en la FDR de hidrógeno nos indica que la orientación del dipolo de todas las moléculas de agua de la segunda capa no es hacia afuera como ocurre con la primera, esto está de acuerdo con que el valor del PO no sea 1

como hemos comentado anteriormente. Si comparamos las FDR derivadas de la simulación de Zn^{2+} y de la simulación del *cluster* vemos que la distancia predicha para la segunda capa es la misma en ambos casos. No así la rigidez de la misma que se apunta menor en el caso del catión solo. El PO también tiene valores similares en ambos casos. La descripción energética es, así mismo, diferente ya que el mínimo de E_T sobre 4.3\AA no se observa en la simulación de Zn^{2+} .

5.3.2.3 Análisis estructural microscópico.

Se puede hacer un análisis estructural, pero a nivel microscópico, siguiendo el método de Tapia y Lluch, citado anteriormente. Se clasifica el espacio configuracional en diferentes grupos por el número de moléculas de agua que entran en una esfera de radio determinado centrada en el catión. En cada grupo, dos configuraciones se han considerado que pertenecen a la misma clase si las distancias entre los átomos de oxígeno de cada pareja de moléculas equivalentes es menor de 1.2\AA y la distancia media es menor de 1.0\AA . Esta clasificación está basada únicamente en criterios geométricos de modo que las configuraciones de una clase no tienen porqué tener la misma energía. De este análisis microscópico se obtienen las coordenadas de las moléculas de agua de la estructura base, junto con las coordenadas medias sobre todas las configuraciones asociadas, así como las correspondientes desviaciones *standard*. También se obtiene un análisis en términos de energía de interacción y sus componentes para cada clase.

El estudio de las estructuras significativas en la disolución de Zn^{2+} nos lleva a la misma conclusión apuntada por Marchese y Beveridge¹⁹ de que no existe una disposición preferencial en la orientación de las moléculas de agua. En la Figura 5.9 se muestra una de las estructuras más representativas en donde se observa la disposición no correlacionada de las

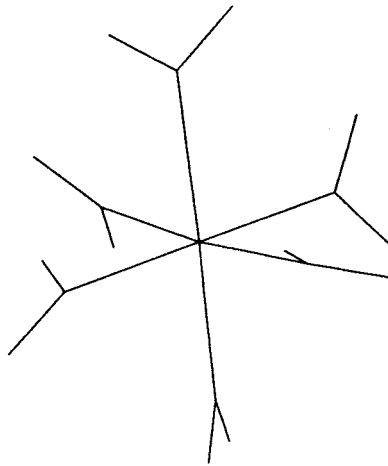


Figura 5.9. Ejemplo de estructura significativa de la disolución de Zn^{2+} .

distintas moléculas de agua. Si se efectúa una localización de la estructura de mínima energía en un *cluster* de 6 moléculas de agua en torno al Zn^{2+} sí se obtiene una estructura T_h lo que nos indica que esta estructura representa el mínimo en ausencia de agitación térmica. En la disolución de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ las estructuras significativas muestran como cada molécula del *cluster* se encuentra enlazada con dos moléculas de la segunda capa mediante un enlace de hidrógeno. Un ejemplo se muestra en la Figura 5.10 en donde se aprecia también cómo en algunas moléculas de la segunda capa existen átomos de hidrógeno más próximos al átomo de zinc que el oxígeno correspondiente, cosa

que ya vimos al comentar las FRD de los hidrógenos.

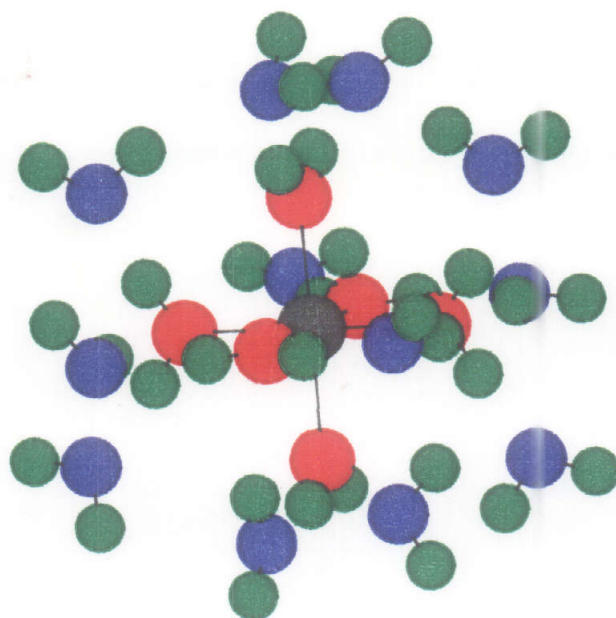


Figura 5.10. Ejemplo de estructura significativa de la disolución de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

5.4 Conclusiones.

En este estudio hemos mostrado cómo es posible establecer un potencial de interacción entre un ion hidratado y una molécula de agua que proporciona resultados comparables a los obtenidos por la aproximación habitual de considerar sólo el ion. Estos resultados son más aproximados en las FDR que en las curvas de energía, la discrepancia se debe principalmente a la consideración de una primera capa rígida que favorece la interacción estable con la segunda capa.

Referencias

1. E. Clementi en "MOTTECC (MODern TEchniques in Computational Chemistry)". E. Clementi (ed.), Escom, Leiden (1990) Cap. 1.
2. G. Corongiu, E. Clementi, *J.Chem.Phys.*, **69**, 4885 (1978).
3. L.A. Curtiss, J. Woods Halley, J. Hautman, A. Rahman, *J.Chem.Phys.*, **86**, 2319 (1987).
4. M. Fernández, L. Sesé, "Líquidos moleculares y simulación de Monte Carlo" en "Química Teórica: Estructura, Interacciones y Reactividad", vol. III, S. Fraga, coordinador, CSIC, Madrid, 199x.
5. W.W. Wood en "Physics of Simple Liquids", H.N.V. Temperley, G.S. Rushbrooke, J.S. Rowlinson (Eds.), North-Holland, Amsterdam, 1968.
6. W.W. Wood en "Fundamental Problems in Statistical Mechanics III", E.G.D. Cohen (Ed.), North-Holland, Amsterdam, 1974.
7. J.P. Valleu, S.G. Whittington en "Statistical Mechanics. Part A: Equilibrium Techniques", B.J. Berne (Ed.), Plenum Press, New York, 1977, cap. 4.
8. A. González-Lafont, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra 1989.
9. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *J.Chem.Phys.*, **21**, 1087 (1953).
10. G. Corongiu, E. Clementi, "Statistical mechanics: Metropolis Monte Carlo method" a "Chaire Francqui. Lecture Series", IBM DSD, New York, Part 5.
11. J. Kolafa, *Mol.Phys.*, **63**, 559 (1988).
12. R.H. Rincaid, H.A. Scheraga, *J.Comp.Chem.*, **3**, 525 (1982).
13. J.M. Lluch, A. Oliva, J. Bertrán, "Simulación de disoluciones diluidas mediante el método de Monte Carlo" en "Química Teórica: Estructura, Interacciones y Reactividad", vol. III, S. Fraga, coordinador, CSIC, Madrid, 199x.
14. M. Bishop, S. Frinks, *J.Chem.Phys.*, **87**, 3675 (1987).
15. J. Kolafa, *Mol.Phys.*, **59**, 1035 (1986).

16. M.P. Allen, D.J. Tildesley, "Computer simulation of liquids", Claredon Press, Oxford, 1989.
17. O. Tapia, J.M. Lluch, *J.Chem.Phys.*, **83**, 3970 (1985).
18. F.T. Marchese, D.L. Beveridge, *J.Am.Chem.Soc.*, **106**, 3713 (1984).
19. F.T. Marchese, D.L. Beveridge, *Int.J.Quantum Chem.*, **29**, 619 (1986).
20. J.M. Lluch, S. Galera, comunicación personal.
21. O. Matsuoka, E. Clementi, M. Yoshimine, *J.Chem.Phys.*, **64**, 1351 (1976).
22. E. Clementi, G. Corongiu, B. Jönsson, S. Romano, *J.Chem.Phys.*, **72**, 260 (1980).
23. M. Magini, G. Licheri, G. Paschina, G. Piccaluga, G. Pinna, "X-Ray of ions in aqueous solutions: hydration and complex formation", CRC Press, Boca Raton, 1988.
24. M.E. Curnoyer, W.L. Jorgensen, *J.Am.Chem.Soc.*, **106**, 4942 (1978).
25. Y.P. Yongyai, S. Kokpol, B.M. Rode, *Chem.Phys.*, **156**, 403 (1991).

Rafael Rodríguez Pappalardo
 Estudio teórico de sistemas en disolución:
 modelos continuo, semicontinuo y métodos
 estadísticos.

Apto cum Laude

10 Enero de 92