



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

**LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA
DEL OXETANO Y DERIVADOS:
UN ESTUDIO TEÓRICO**

TESIS DOCTORAL
JORGE MARTÍN ORTIZ

Málaga, Junio de 2010



AUTOR: Jorge Martín Ortiz
Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Málaga

ISBN: 978-84-9747-629-4



Esta obra está sujeta a una licencia Creative Commons:
Reconocimiento - No comercial - SinObraDerivada (cc-by-nc-nd):
[Http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es)
Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización
pero con el reconocimiento y atribución de los autores.
No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o
hacer obras derivadas.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

JOSÉ JOAQUÍN QUIRANTE SÁNCHEZ, Doctor en Ciencias (Sección Químicas) y Profesor Titular de Universidad del Área de Química Física con destino en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga,

Certifica:

Que la memoria presentada por **D. Jorge Martín Ortiz** titulada "**La descomposición térmica del oxetano y derivados: un estudio teórico**", para optar al título de Doctor por la Universidad de Málaga, ha sido realizada bajo mi dirección en el Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Considerando que constituye una Tesis Doctoral, autorizo mediante este escrito la presentación y defensa de la misma en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Y para que así conste, firma el presente certificado en Málaga a doce de abril de dos mil diez.

Fdo.: José Joaquín Quirante Sánchez



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

D. **JUAN FRANCISCO ARENAS ROSADO**, Catedrático de
Universidad y Director del Departamento de Química Física de la
Universidad de Málaga,

Certifica:

Que la Tesis Doctoral titulada "**La descomposición térmica
del oxetano y derivados: un estudio teórico**" constituye la
memoria que presenta **D. Jorge Martín Ortiz** para optar al título de
Doctor por la Universidad de Málaga y ha sido realizada bajo la
dirección del Doctor D. José Joaquín Quirante Sánchez en el
Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Y para que así conste, firma el presente certificado en Málaga a
doce de abril de dos mil diez.

Fdo.: D. Juan Francisco Arenas Rosado



AGRADECIMIENTOS

A mi director, el Dr. **D. José Joaquín Quirante Sánchez**, por darme la oportunidad de realizar este trabajo, por sus valiosas enseñanzas y por guiarme tan eficazmente durante todo este tiempo.

A todos los profesores/as del Departamento por su buena disposición hacia mí, especialmente a los Drs. **D. Juan Casado Cordón**, **D. Víctor Hernández Jolín**, **D. Juan Teodomiro López Navarrete**, **D. Francisco Javier Ramírez Aguilar**, **D. Juan Antonio Rodríguez Ruiz**, **D. Juan Soto Martín** y al Dr. **D. Fernando Enríquez Enríquez**.

Al Dr. **D. Dimas Suárez Rodríguez** (de la Universidad de Oviedo) por la cesión del software ANACAL y por las valiosas sugerencias en la preparación del manuscrito: *The Thermal Fragmentation of 3-Vinyloxetane: A Quantum Chemical Study* y al Dr. **D. Joaquín Barroso Flores** (de la Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Rumanía) por sus consejos en la realización de los análisis NBO.

A todos los profesores/as que me han impartido clase y en particular a **Dña. Antonia Hernández Escobar**, por iniciarme en el mundo de la química.

A mis compañeros, **D. Saturnino Calvo Losada** por su valiosa ayuda, sobre todo en la realización de los análisis correspondientes a la *Teoría de Átomos en Moléculas*, y al **Dr. D. Daniel Peláez Ruiz**, por su resolver mis dudas con relación al método CASPT2.

A todas las instituciones públicas que me han permitido trabajar desde sus ordenadores y a la Consejería de Educación, por brindarme la oportunidad de terminar esta Tesis Doctoral en un curso escolar con una Licencia por estudios.

Al CIEMAT (Madrid) y al SCAI (Universidad de Málaga) por la generosa asignación de tiempo computacional y a **D. Rafael Larrosa Jiménez**, por solucionarme todos los problemas técnicos surgidos en el uso de los programas.

A mi mujer y a toda mi familia, pues sin su confianza, cariño y apoyo, este trabajo no se podría haber llevado a cabo.

A mi familia

A Loli

ÍNDICE

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.- Estudios experimentales.....	8
1.2.- Estudios teóricos.....	13
1.3.- Objetivos.....	17
1.4.- Bibliografía.....	21
CAPÍTULO 2.- MÉTODOS.....	25
2.1.- Introducción.....	27
2.2.- Cálculos químico cuánticos en reactividad química.....	30
2.2.1.- Superficies de energía potencial.....	30
2.2.2.- Puntos críticos.....	33
2.2.2.- Caminos de reacción.....	36
2.3.- Métodos cuánticos para el cálculo de la energía.....	37
2.3.1.- Teoría del Funcional de la Función de Onda (WFT).....	37
2.3.1.1.- La teoría de Hartree-Fock.....	40
2.3.1.2.- Funciones de base.....	44
2.3.1.3.- Métodos para calcular la energía de correlación electrónica.....	49
2.3.2.- Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	71
2.3.2.1.- Teorema de Hohenberg y Kohn.....	72
2.3.2.2.- Teorema variacional de Hohenberg-Kohn.....	73
2.3.2.3.- El método de Kohn-Sham.....	73
2.3.2.4.- Aproximación de la densidad local (LDA).....	79
2.3.2.5.- Funcionales de energía de intercambio y de correlación.....	79
2.3.2.6.- Aproximación de la densidad de espín local (LSDA).	80
2.3.2.7.- Funcionales del gradiente corregido y funcionales híbridos.....	81

2.4.- Análisis de la función de onda.....	83
2.4.1.- Análisis configuracional de interacción de fragmentos.....	84
2.4.2.- Análisis de topológico de la densidad electrónica.....	88
2.4.2.1.- Teoría de los sistemas dinámicos. Conceptos básicos.	89
2.4.2.2.- La teoría cuántica de átomos en moléculas.....	93
2.4.3.- Análisis NBO.....	100
2.5.- Métodos teóricos utilizados en el presente trabajo.....	107
2.6.- Anexo: Segunda cuantización.....	115
2.6.1.- Definición de operadores de creación y aniquilación.....	115
2.6.1.1.- Operadores de creación.....	115
2.6.1.2.- Operadores de aniquilación.....	116
2.6.2.- Relaciones de anticonmutación de los operadores de creación y aniquilación.....	116
2.6.2.1.- Propiedades de los operadores de creación.....	116
2.6.2.2.- Propiedades de los operadores de aniquilación.....	117
2.6.2.3.- Relación entre operadores de creación y aniquilación.	117
2.6.3.- Configuraciones electrónicas.....	118
2.6.4.- Operadores de excitación y determinantes en el desarrollo <i>FULL-CI</i>	118
2.6.4.1.- Operador de excitación.....	118
2.6.4.2.- Desarrollo <i>FULL-CI</i>	118
2.6.5.- Operadores en el formalismo de la segunda cuantización.....	119
2.7.- Bibliografía.....	120
 CAPÍTULO 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	 127
 3.1.- Descomposición térmica del oxetano.....	 129
3.1.1.- Métodos monoconfiguracionales.....	129
3.1.1.1.- Métodos MP2, B3LYP y MPW1K.....	129
3.1.1.2.- Métodos QCISD, “ <i>Coupled Cluster</i> ” y UB3LYP (usando la opción GUESS=MIX).....	138

3.1.1.3.- Análisis configuracional de la función de onda del estado de transición OX-TS _I	144
3.1.1.4.- Análisis NBO del estado de transición OX-TS _I	150
3.1.2.- Métodos multiconfiguracionales.....	153
3.1.2.1.- Método CASSCF.....	153
3.1.2.2.- Cálculos puntuales CASSCF MP2 y CASPT2.....	170
3.2.- Descomposición térmica del 2-metiloxetano.....	173
3.2.1.- Métodos monoconfiguracionales.....	176
3.2.1.1.- Métodos MP2, B3LYP y MPW1K.....	176
3.2.1.2.- Método QCISD.....	186
3.2.1.3.- Análisis configuracional de la función de onda de los estados de transición 2MO-TS _I y 2MO-TS _{II}	189
3.2.2.- Métodos multiconfiguracionales.....	194
3.2.2.1.- Mecanismos concertados.....	195
3.2.2.2.- Mecanismos por etapas.....	202
3.2.2.3.- Análisis de los perfiles energéticos de la reacción.....	207
3.3.- Descomposición térmica del 3-viniloxetano.....	212
3.3.1.- Métodos monoconfiguracionales.....	215
3.3.1.1.- Caminos altamente sincrónicos.....	222
3.3.1.2.- Caminos asincrónicos.....	222
3.3.1.3.- Mecanismo por etapas a través de DHP: el camino de reacción con expansión de ciclo.....	226
3.3.1.4.- Análisis de los perfiles energéticos de la reacción.....	227
3.3.1.4.- Análisis configuracional de las funciones de onda de los estados de transición.....	229
3.3.1.5.- Análisis topológico de la densidad de carga electrónica.....	233
3.3.2.- Métodos multiconfiguracionales.....	238
3.3.2.1.- Caminos altamente sincrónicos.....	239
3.3.2.2.- Caminos asincrónicos.....	240
3.3.2.3.- Mecanismo por etapas a través de DHP: el camino de reacción con expansión de ciclo.....	249

3.3.2.4.- Análisis de los perfiles energéticos de la reacción.....	253
3.4.- Descomposición térmica del 3-metilenoxetano.....	259
3.4.1.- Camino de reacción altamente sincrónico.....	265
3.4.2.- Camino de reacción asincrónico.....	269
3.4.3.- Análisis de los perfiles energéticos de la reacción.....	272
3.4.4.- Análisis configuracional de las funciones de onda de los estados de transición.....	275
3.5.- Bibliografía.....	285
 CAPÍTULO 4.- CONCLUSIONES.....	 287
 APÉNDICES.....	 291
 Apéndice 1.- Lista de acrónimos.....	 293
Apéndice 2.- Índices de esquemas, tablas y figuras.....	295
Apéndice 3.- Valor de la frecuencia imaginaria del primer modo normal de vibración (cm^{-1}) de todos los estados de transición localizados en las diferentes superficies de energía potencial exploradas.....	301
Apéndice 4.- Orbitales moleculares que componen los espacios activos y correspondientes poblaciones de los puntos estacionarios localizados con el método CASSCF.....	303

CAPÍTULO 1

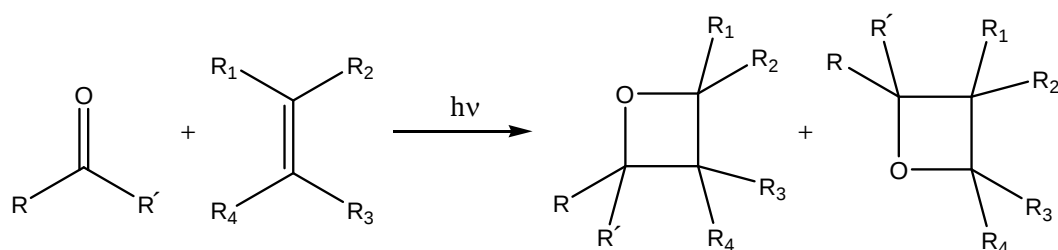
INTRODUCCIÓN

“La química ha dejado de ser una ciencia puramente experimental”

La Real Academia de las Ciencias de Suecia, al otorgar a W. Kohn y J. A. Pople el Premio Nobel de Química de 1998.

Las cicloadiciones son un tipo de reacciones que constituyen un recurso sintético muy versátil en Química Orgánica y que, a pesar de estar muy documentadas, todavía hoy siguen despertando interés entre los investigadores. Las cicloeliminaciones (el término ciclorreversión está obsoleto¹), que formalmente son los procesos inversos a los anteriores, son igualmente importantes, pues constituyen la base del mecanismo de muchas reacciones de descomposición (térmica o fotoquímica). A pesar de esta relevancia, se ha constatado que las cicloadiciones (o cicloeliminaciones) que conducen a la formación (o rotura) de los oxetanos (oxaciclobutanos), heterociclos de cuatro centros, han recibido poca atención, lo que contrasta con lo ocurrido con otros anillos de igual número de átomos, como es el caso de los ciclobutanos.

Una clase muy conocida de fotocicloadiciones es la que se produce entre compuestos carbonílicos y alquenos para dar oxetanos. Este tipo de reacción se denomina fotocicloadición de Paternò-Büchi² (Esquema 1.1).

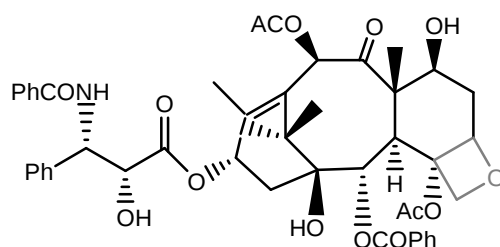


Esquema 1.1. Fotocicloadición de Paternò-Büchi.

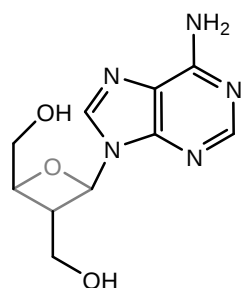
A pesar de que esta reacción ha sido ampliamente estudiada desde el punto de vista sintético³ y mecanístico⁴, recientemente ha suscitado interés en el campo de la química asimétrica, donde en determinadas condiciones es posible la obtención de productos diastereoméricamente puros que se pueden utilizar como fármacos^{5,6a}.

La química de los oxetanos es importante, ya que el anillo de oxetano está presente en compuestos naturales con diferentes propiedades terapéuticas como el

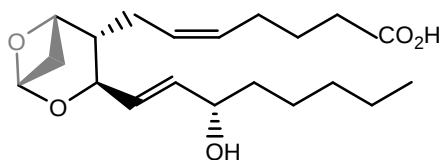
taxol (anticancerígeno), oxetanocina y sus derivados (agentes antivirales), tromboxano A₂ (vasoconstrictor e inductor de la agregación plaquetaria), etc. (Figura 1.1). Además, los oxetanos intervienen en la oxidación de hidrocarburos⁷ y pueden actuar como reactivos para obtener mediante vía química (hidrogenolisis, ataque nucleofílico, termólisis)^{5,6,8} o fotoquímica, sustratos de interés, casi siempre con la apertura del anillo de cuatro centros (en el esquema 1.2 se muestran algunos ejemplos). La reactividad química de los oxetanos, así como sus aplicaciones sintéticas, fueron ampliamente revisadas a finales de la década anterior por *T. Bach*.^{5,6a}



Taxol

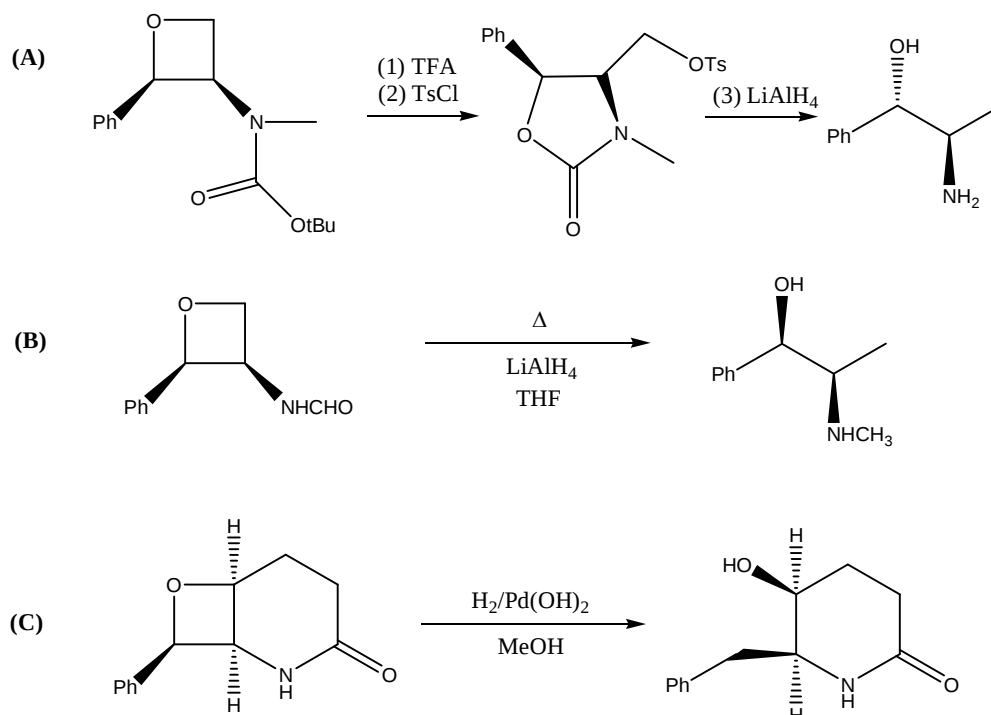


Oxetanocina



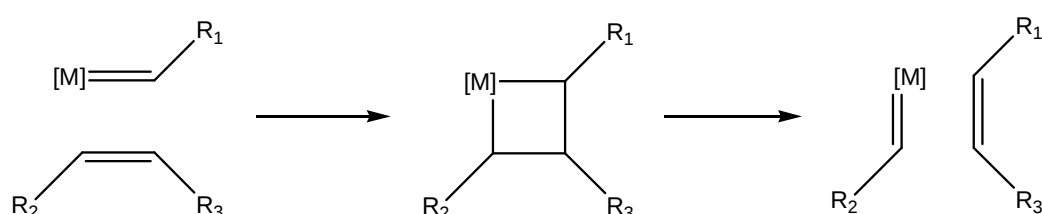
Tromboxano A₂

Figura 1.1. Compuestos naturales de interés que contienen el anillo de oxetano.



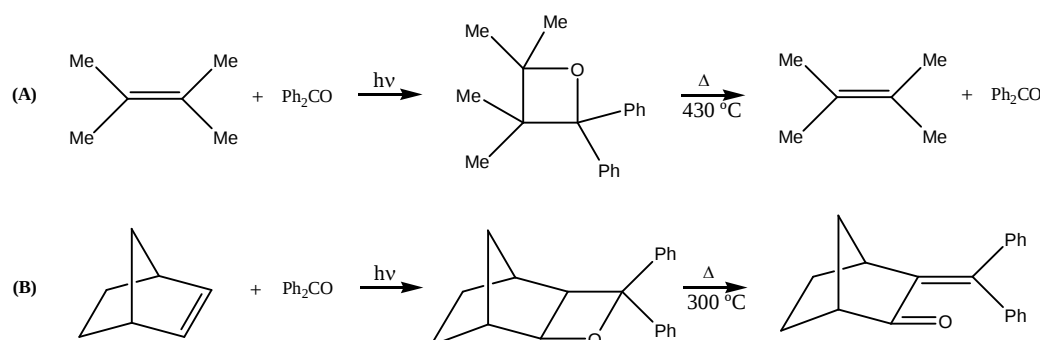
Esquema 1.2. Reacciones de interés en la que participan derivados del oxetano como reactivos: (A) Síntesis de *trans*-1,2-aminoalcoholes a partir de *cis* aminooxetanos por ataque nucleofílico intramolecular^{6a}. (B) Síntesis de *cis*-1,2-aminoalcoholes por ataque nucleofílico intermolecular de hidruro^{6b}. (C) Síntesis de 6-arilmetil-5-hidroxipiperidin-2-onas mediante hidrogenólisis^{6c}.

La cicloeliminación de oxetanos en condiciones de termólisis también tiene una gran utilidad sintética, ya que puede dar lugar a productos formales de *metátesis* carbonilo-olefina⁸. En las reacciones de metátesis (el término significa “cambio de lugar”) se interconvierten olefinas y metalalquilidenos a través de intermedios de tipo metalaciclobutanos. En el esquema 1.3 se muestra este proceso, conocido como mecanismo de Chauvin⁹.



Esquema 1.3. Mecanismo de Chauvin

Jones y cols. fueron de los primeros en estudiar cicloeliminaciones de oxetanos pirolizando varios compuestos modelo bajo corriente de aire caliente. De esta manera se estudió la regioselectividad de la ruptura térmica de oxetanos. Como se puede apreciar en el esquema 1.4, una vez obtenidos los oxetanos, su fragmentación dio lugar bien a la formación de los compuestos de partida empleados para su síntesis (A), o bien a los productos de metátesis carbonilo-olefina con regioselectividad contraria (B).

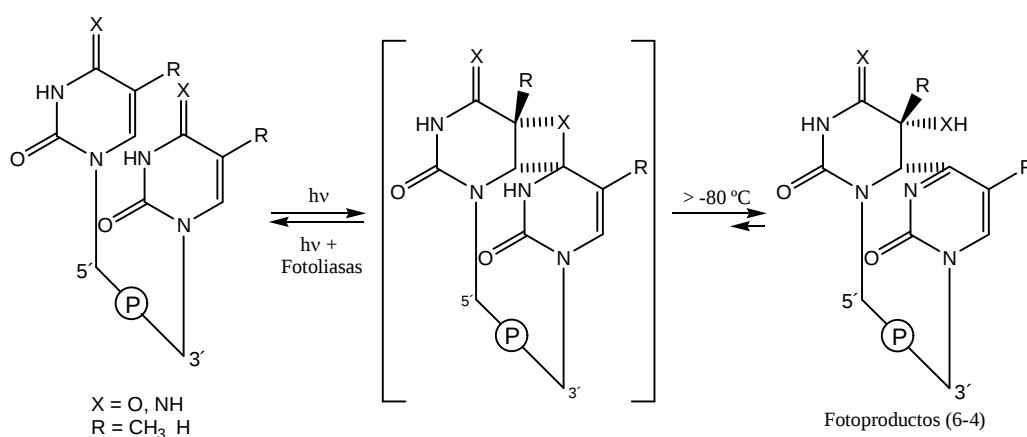


Esquema 1.4. Síntesis fotoquímica y posterior termólisis de oxetanos

A pesar del potencial sintético de estas reacciones de termólisis para obtener productos de cicloeliminación/metátesis, existen algunos inconvenientes en cuanto a su aplicación. Por un lado, las condiciones de reacción son muy drásticas, poco selectivas y difíciles de controlar, y por otro, no se pueden aplicar en aquellos casos donde los fotoproductos se descompongan o reaccionen a temperaturas tan elevadas. Sin embargo, la metátesis de oxetanos bajo condiciones suaves de *transferencia electrónica fotoinducida* (TEF) es una herramienta atractiva para la síntesis de nuevos pares carbonilo-alquenos.

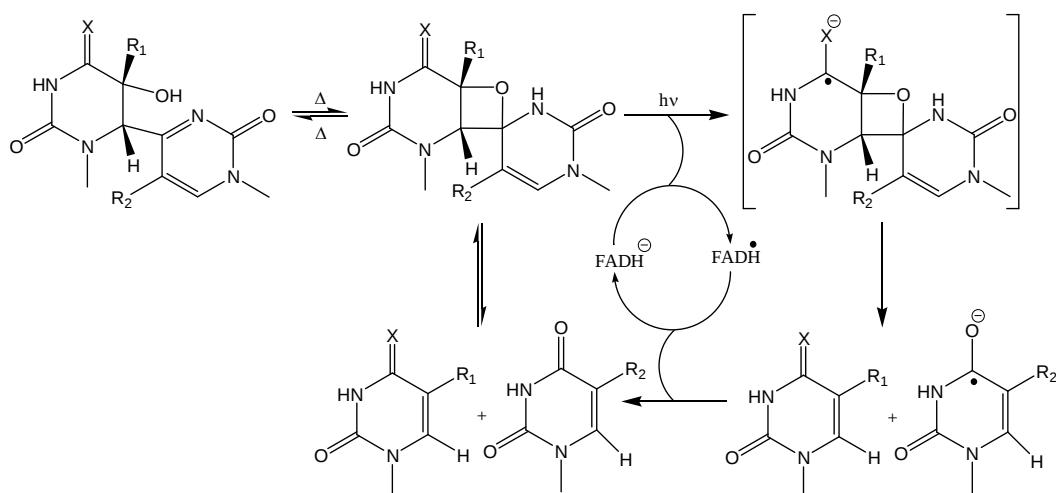
Un proceso de TEF es aquel en el que se induce la reacción de un sustrato, que no absorbe la luz, por transferencia electrónica desde (o hacia) un fotosensibilizador excitado (una buena introducción a los procesos sensibilizados por TEF se encuentra en la referencia 10, que es una Tesis Doctoral que también se ha utilizado como fuente de información para elaborar este capítulo). La cicloeliminación de oxetanos en condiciones de TEF ha despertado un gran interés

durante estas dos últimas décadas debido a su implicación en la reparación fotoenzimática del daño al ADN^{11,12,13,14}. La exposición de las células a la radiación ultravioleta puede formar una variedad de lesiones en el ADN con efectos mutagénicos, cancerígenos e incluso letales¹⁵. Uno de estos efectos incluye la formación de fotoproductos (6-4) (Esquema 1.5)¹⁶, los cuales implican la formación de un enlace covalente entre dos pirimidinas adyacentes en la misma hebra y la transferencia de un átomo de oxígeno o de nitrógeno desde la base 3' a la base 5'. Los aductos de este tipo se forman a través de una reacción inicial de Paternò-Büchi entre el doble enlace C(5)-C(6) de la pirimidina en 5' con el carbonilo en la posición 4 de la pirimidina en 3'. El oxetano (ó azetidina) intermedio sufre una apertura del anillo, proporcionando los fotoproductos observados.



Esquema 1.5. Formación de fotoproductos (6-4) en el ADN.

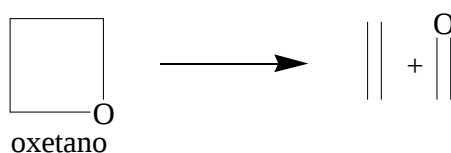
La reparación de estas lesiones en los sistemas biológicos sigue un mecanismo análogo a una transferencia electrónica reductiva, establecida para los dímeros de tipo ciclobutano de bases pirimidina del ADN^{14b-d}. Este proceso tiene lugar gracias a la acción de la enzima fotoliasa^{13a,14a} cuyo “*modus operandi*” implica una transferencia fotoquímica de un electrón desde una flavina desprotonada y reducida al oxetano (esquema 1.6)¹⁷.



Esquema 1.6. Mecanismo propuesto para la reparación del daño al ADN por fotoliasas: regeneración de los monómeros iniciales a partir de los dímeros (6-4), a través de un intermedio de tipo oxetano.

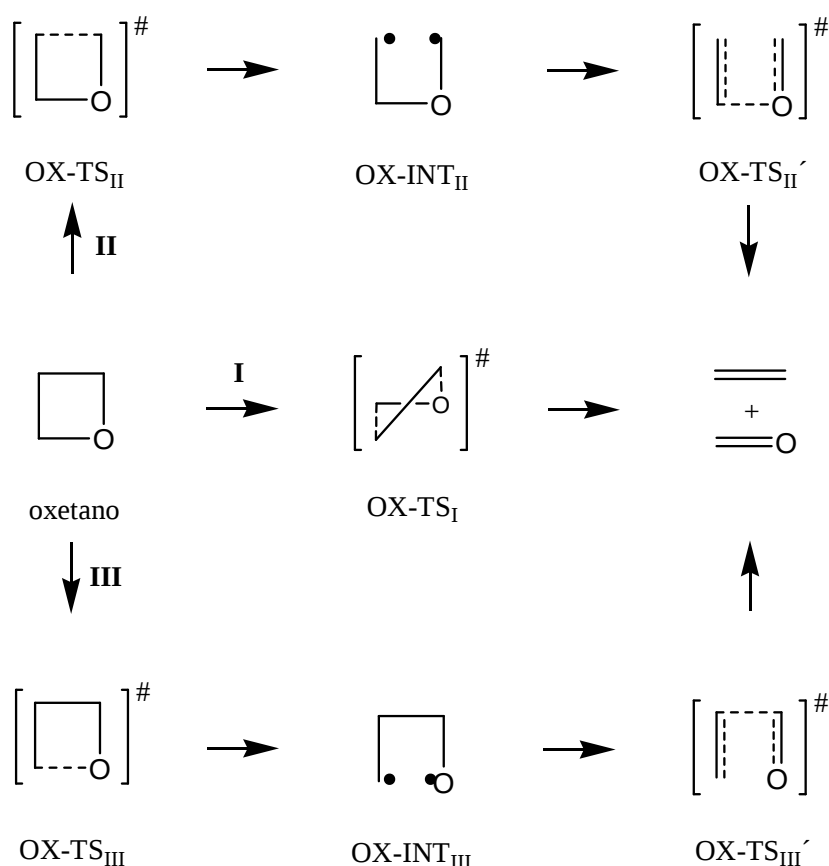
1.1.- ESTUDIOS EXPERIMENTALES

La pirólisis en fase gas del oxetano ha sido investigada experimentalmente en un rango de temperaturas de 690 a 750 K¹⁸. El proceso, que conduce a la formación de eteno y de formaldehído (FORM) es una reacción homogénea unimolecular (Esquema 1.7).



Esquema 1.7. Termólisis del oxetano.

Holbrook y cols. pensaron que la reacción ocurriría a través de un mecanismo birradicalario, generalmente aceptado para la termólisis de compuestos cíclicos pequeños¹⁹. Es decir, la rotura de los dos enlaces se produciría en dos etapas, a través de la formación de birradicales (Esquema 1.8, mecanismos II y III), siendo el paso cinético determinante de la reacción el que conlleva la formación de los mismos.



Esquema 1.8. Posibles rutas en la descomposición térmica del oxetano.

Holbrook y cols. tampoco excluyeron la posibilidad de que los dos enlaces se puedan romper simultáneamente (Esquema 1.8, mecanismo I). De acuerdo a las reglas de Woodward-Hoffmann²⁰, los procesos térmicos [2+2] sólo serían permitidos de forma concertada vía interacción *supra-antara* en las correspondientes estructuras de transición. Considerando el proceso inverso; es decir, la cicloadición térmica concertada [2_s+2_a], observaríamos que se puede desarrollar mediante una aproximación perpendicular de la molécula de formaldehído a la de etileno²¹ (Figura 1.2), permitiendo así las interacciones favorables entre el HOMO de una especie y el LUMO de la otra (estas interacciones se indican en la Figura 1.2 por las líneas de trazo discontinuo). A medida que la reacción progresa, estas interacciones pueden aumentarse por una torsión de las moléculas, obteniéndose un heterociclo de forma *gauche*.

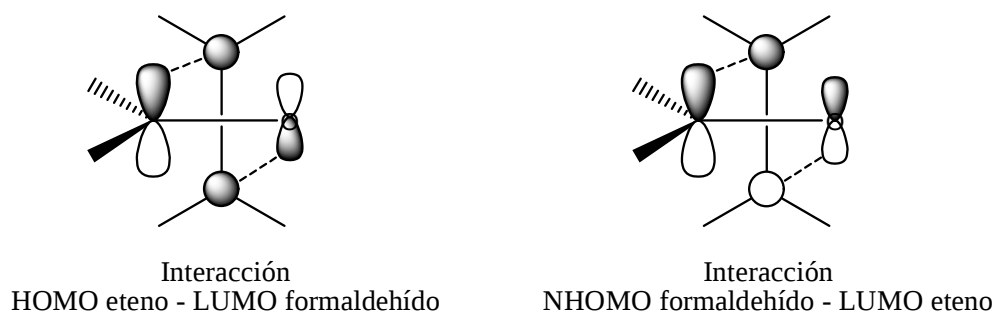


Figura 1.2. Interacciones *supra-antara* en la cicloadición térmica concertada $[2_s+2_a]$ del eteno y el formaldehído.

En otros estudios cinéticos realizados sobre oxetanos sustituidos, tanto en fase gaseosa^{18,22,23,24} como en disolución²⁵, se llega a la misma conclusión, quedando por tanto abierta la cuestión de si la reacción transcurre en una o en varias etapas. Tampoco habría que descartar la posibilidad de que las roturas de los dos enlaces se pueda efectuar también en un solo paso pero de forma asincrónica. La tabla 1.1 recoge los posibles mecanismos correspondientes de reacción teniendo en cuenta esta última alternativa de evolución del sistema.

Rotura sincrónica de los enlaces C-C y C-O	Mecanismo sincrónico concertado
Rotura asincrónica de los enlaces C-C y C-O	Mecanismo asincrónico concertado
	Mecanismo asincrónico por etapas (birradicalario)

Tabla 1.1. Posibles mecanismos en la fragmentación térmica del oxetano.

Respecto a qué enlace del anillo es el que se rompe más fácilmente para formar el birradical, Holbrook y cols.¹⁸ indicaron que, a pesar de algunas opiniones discrepantes publicadas previamente²⁶ a su trabajo, el supuesto más razonable, basándose en datos termoquímicos para compuestos de cadena abierta análogos, es que los cuatro enlaces del ciclo son aproximadamente de igual fácil rotura, lo que implicaría que no existe una prioridad respecto a si inicialmente se rompe el enlace C-C o el C-O.

Por otra parte, hay algunas similitudes interesantes entre la descomposición térmica del oxetano y la del ciclobutano, las cuales se extienden a sus derivados alquilo y vinilo simples^{23,24,25}. Por ejemplo, una sustitución vinílica en la posición C3 en el oxetano o en el ciclobutano incrementa enormemente sus velocidades de fragmentación, en un factor mayor de 200, respecto a las de los compuestos no sustituidos (Tabla 1.2). Para explicar este efecto cinético en las dos sustancias, se ha sugerido una expansión de ciclo como un canal alternativo de reacción (Esquema 1.9).

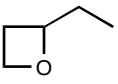
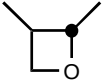
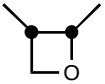
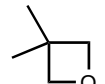
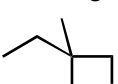
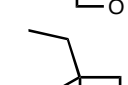
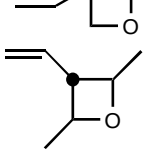
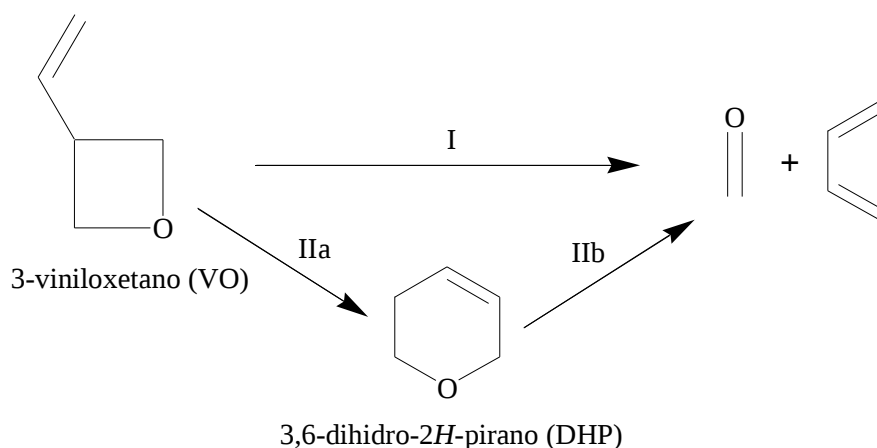
Reactivo	$\log A$ (s^{-1})	E_a (kcal/mol)	k relativa a 698 K	Referencia
	15.71	63.1	1.0	18
	14.57	59.4	1.1	27a
	14.47	58.9	1.1	28
	16.01	64.2	0.9	22c
	15.79	62.9	1.4	22c
	15.58	60.8	3.9	27b
	15.36	60.1	3.7	29
	15.30	59.8	4.2	29
	13.42	47.9	280	23

Tabla 1.2. Parámetros cinéticos de la descomposición de oxetanos.

Sin embargo, el cumplimiento de esta hipótesis no parece claro para oxetanos. Carless y cols. mostraron²³, en un cuidadoso estudio cinético de la fragmentación térmica del *cis*-2,4-dimetil-*trans*-3-viniloxetano (CDVO), que el

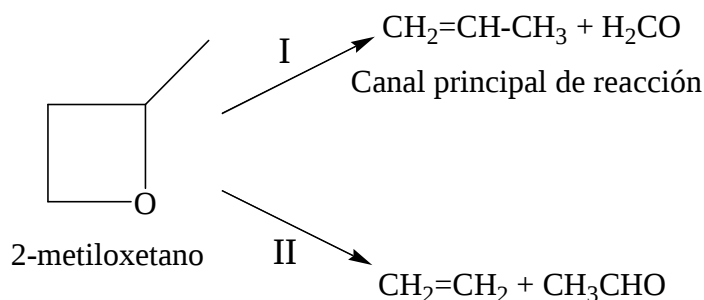
intermediato de seis centros correspondiente al camino de la expansión de ciclo, *cis*-2,6-dimetil-3,6-dihidro-2*H*-pirano (CDHP), se descompone de 6 a 7 veces más rápido que el CDVO. Estos autores apuntaron que este mecanismo alternativo contribuiría sólo en un 2-3% al conjunto de la reacción, estimando que la fragmentación directa del CDVO debe ocurrir unas 40 veces más rápido que el camino a través del CDPH. En el Esquema 1.9 se describe esta reacción no incluyendo a los sustituyentes metilo en el reactivo. La ruta I es la fragmentación directa del 3-viniloxetano (VO) y los caminos IIa y IIb son las etapas correspondientes a la formación y posterior rotura del heterociclo de seis átomos, 3,6-dihidro-2*H*-pirano (DHP).



Esquema 1.9. Termólisis del 3-viniloxetano.

Otra incógnita por resolver en estos sistemas hace referencia a la termólisis de oxetanos asimétricamente sustituidos. En los estudios experimentales realizados sobre el 2-metiloxetano^{22e,24} (2MO) se obtuvo que la descomposición térmica en fase gas tiene lugar, como consecuencia de la posición asimétrica del sustituyente, a través de dos canales distintos de reacción (Esquema 1.10), produciéndose uno de ellos en mayor extensión que el otro, no estando claro cuál es el motivo de esta tendencia. Por un lado, Hoolbrok y cols.^{22e} obtuvieron el mismo valor de la energía de activación para las dos rutas (59.8 kcal/mol), siendo según ellos, el factor preexponencial *A* el que distinguía a las dos posibles ecuaciones cinéticas; mientras que por otro lado, Zalotai y cols.²⁴ obtuvieron dos

entalpías de activación distintas, correspondiéndole al canal principal de reacción (Esquema 1.10, I) un valor de 59.6 kcal/mol, mientras que para el alternativo (Esquema 1.10, II) fue de 64.6 kcal/mol.



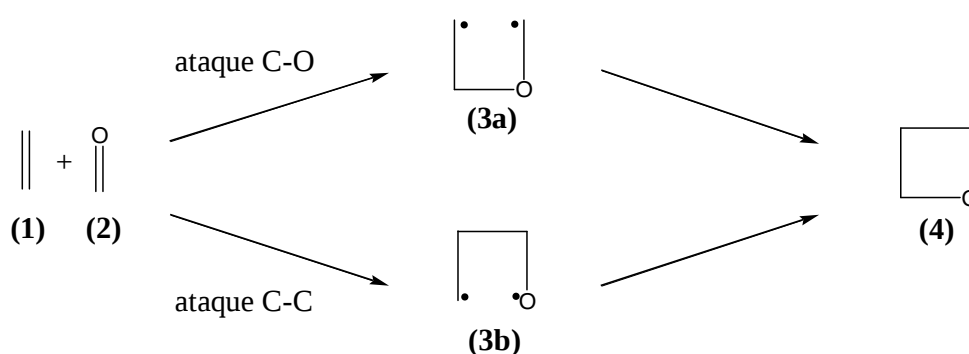
Esquema 1.10. Termólisis del 2-metiloxetano.

1.2.- ESTUDIOS TEÓRICOS

Hasta la fecha, se han publicado muy pocos trabajos teóricos sobre la termólisis o formación de oxetanos, lo cual contrasta con la gran cantidad de resultados aportados sobre reacciones análogas de otros anillos de cuatro centros. Por ejemplo, existen estudios sobre la descomposición térmica del 1,2-dioxetano³⁰, la dimerización de eteno^{31,32,33,34}, de formaldehído³¹ y de silaeteno³¹; la cicloadición de cianoeteno a hidroxieteno³¹ y la formación de 2-oxetanonas (β -lactonas)³⁵ y de dicetenas³⁶. Relativo al oxetano y sus derivados, además de los estudios realizados por nuestro equipo de investigación sobre la termólisis del 3-viniloxetano³⁷, 2-metiloxetano³⁸ y 3-metilenoxetano, que se analizarán en este trabajo, sólo se han encontrado un estudio sobre la reacción fotoquímica de Paternò-Büchi³⁹, es decir, la adición de etileno a formaldehído para formar oxetano, y una publicación sobre la cicloeliminación de cationes radicales de oxetano⁴⁰.

En el estudio de la fotocicloadición de Paternò-Büchi, Robb y cols.³⁹ hicieron cálculos MCSCF/6-31G(d) en las superficies de energía potencial (SEP) más bajas (S_0 , S_1 y T_1), en las cuales caracterizaron los mínimos y estructuras de

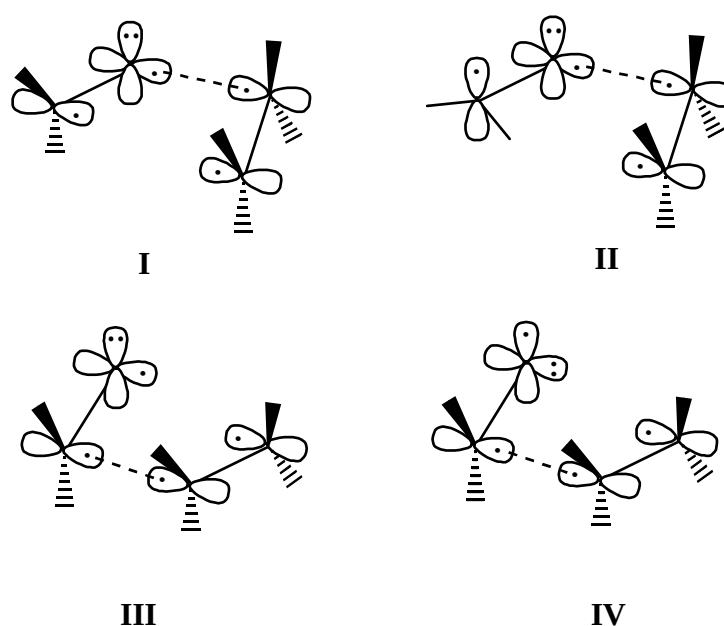
transición más importantes. Estos autores asumen que la reacción tiene lugar con el formaldehído en un estado excitado ($n\text{-}\Pi^*$) y con el etileno en el fundamental, produciéndose a través de la formación de birradicales (Esquema 1.11). El primer mecanismo corresponde a un ataque del oxígeno del formaldehído al fragmento etilénico (Esquema 1.11, $1 + 2 \rightarrow 3a \rightarrow 4$) conduciendo a la formación de un intermediato (**3a**) con dos centros radicalarios en los carbonos terminales. En el segundo posible modo de ataque del carbonilo al alqueno (Esquema 1.11, $1 + 2 \rightarrow 3b \rightarrow 4$) se forma el enlace C-C del otro birradical (**3b**).



Esquema 1.11. Posibles rutas en la fotocicloadición de Paternò-Büchi.

Para comprender la naturaleza de los caminos de reacción es necesario discutir las configuraciones electrónicas de ambas especies radicalarias. En el esquema 1.12 se ilustran las estructuras de enlace de valencia (VB) para los birradicales resultantes de los ataques C---O (**I-II**) y C---C (**III-IV**). En las disposiciones **I** y **II**, un electrón del oxígeno carbonílico y otro de un carbono del alqueno se acoplan para formar un enlace carbono-oxígeno. La geometría **I** se correlaciona con la configuración en estado fundamental de los reactivos (o productos), lo cual se refleja en la orientación de los orbitales que presentan los centros radicalarios y en la disposición paralela de los fragmentos. Así, si el enlace $\sigma_{\text{C-O}}$ se rompiera, los electrones se reacoplarían para formar un enlace $\Pi_{\text{C=O}}$ y otro $\Pi_{\text{C=C}}$. El birradical **II**, sin embargo, se correlaciona electrónicamente con un estado excitado $n\text{-}\Pi^*$ C-O y el estado fundamental del etileno, presentando la geometría los fragmentos carbonilo y alqueno perpendiculares entre sí.

Consecuentemente, en estos tipos de birradicales es posible cambiar entre superficies de energía potencial mediante una simple *rotación geométrica* del grupo metileno terminal. Por lo tanto, la etapa inicial de la reacción fotoquímica conduciría a la formación del birradical **II**, pero como esta especie no puede evolucionar directamente hacia oxetano, se tiene que producir una rotación del grupo metileno terminal para formar el intermediato **I**, que sí puede ciclar.



Esquema 1.12. Estructuras de enlace de valencia (VB) para las geometrías birradicalarias de los mecanismos C-O (**I** + **II**) y C-C (**III** + **IV**).

Los birradicales **III** y **IV** tienen un electrón del carbono carbonílico acoplado con uno de los electrones del sistema π del alqueno, resultando la formación de un enlace σ_{C-C} . Una vez que éste se ha formado completamente, un electrón del átomo de oxígeno y otro del carbono del etileno quedan “desacoplados”. El electrón desapareado del oxígeno puede estar en un orbital p^{π} (**III**) o en uno n (**IV**), de forma que el birradical **III** se correlaciona electrónicamente con los reactivos en el estado fundamental y el **IV** con un estado excitado $n-\pi^*$ C-O. Así, para el mecanismo C-C es posible cambiar entre superficies de energía potencial mediante una *rotación orbital* en el oxígeno. En este caso, el paso inicial de la reacción fotoquímica conduciría a la formación del

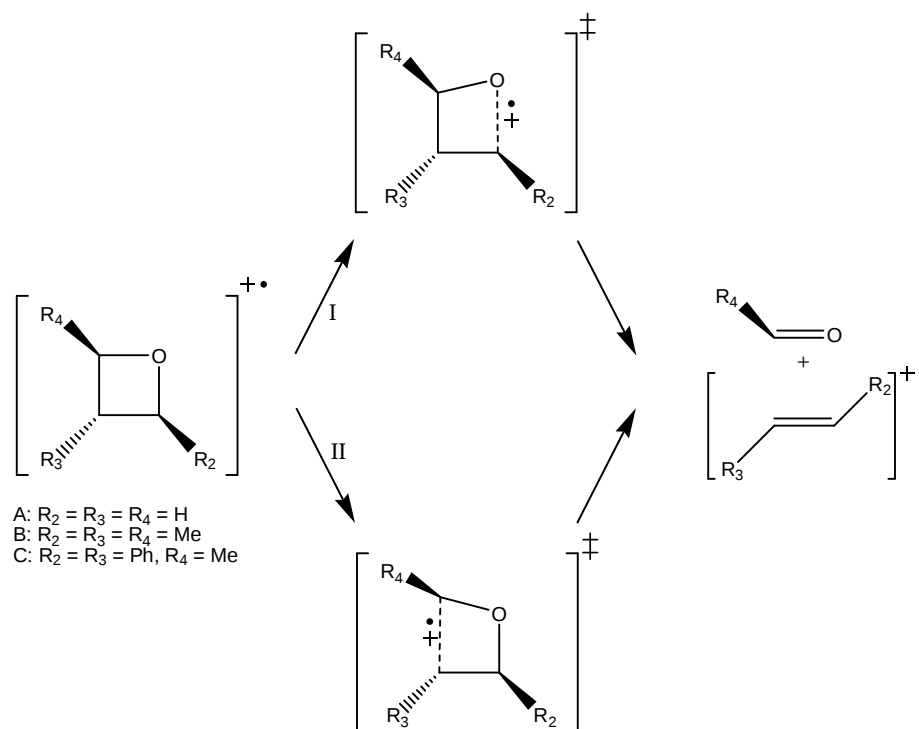
birradical **IV**, no pudiendo cerrar tampoco de forma directa para formar el anillo, lo cual debe ocurrir a partir del intermedio **III**.

Toda esta discusión indica que la reacción de Paternò-Büchi empieza en una superficie de energía potencial correspondiente a un estado excitado, formándose inicialmente los birradicales **II** o **IV**. Sin embargo, el paso final procede de una configuración de enlace correspondiente al estado fundamental, a partir de los birradicales **I** o **III**. Robb y cols.³⁹ demuestran que hay dos intersecciones cónicas S_0/S_1 en las regiones de violación de la aproximación de Born-Oppenheimer, donde tiene lugar un rápido decaimiento de la superficie S_1 a la fundamental S_0 . Estas dos intersecciones cónicas sustentan un mecanismo donde la caída desde el estado excitado está acompañado con un giro del grupo metileno terminal, en el caso del ataque C---O, y con una rotación orbital en el oxígeno, en el caso del ataque C---C.

Respecto al estado electrónico S_0 , el único relacionado con procesos térmicos, estos autores también caracterizaron los canales birradicalarios para los ataques C---O y C---C. Para cada uno de los mismos, fueron obtenidos intermediatos birradicalarios *gauche* y *trans* (los términos hacen referencia a la posición relativa de un centro radicalario respecto al otro en el intermedio), siendo el primero más importante, puesto que el camino *trans* sólo representa una ruta indirecta a la región *gauche*, donde tiene lugar la ciclación final. Dos estados de transición relacionan los intermediatos birradicalarios *gauche* S_0 con el oxetano y los reactivos, siendo las barreras de activación pequeñas (2.7 y 1.9 kcal/mol para el ataque C---O, y 0.2 y 1.2 kcal/mol para el C---C, tomando en ambos casos como valor de referencia el correspondiente a cada mínimo birradicalario *gauche*).

Los resultados obtenidos en los estudios teóricos realizados al nivel UB3LYP/6-31G(d) sobre la cicloeliminación de cationes radicales de oxetano⁴⁰ (Esquema 1.13) apuntan a que el mecanismo de la reacción en fase gas es un proceso asincrónico concertado, donde la rotura del enlace C(3)-C(4) (Esquema 1.13, camino de reacción I) está más avanzada que la del enlace O(1)-C(2)

(Esquema 1.13, camino de reacción II). Esto permitiría una reordenación favorable de la densidad de espín desde el oxetano catión radical (con la densidad de espín localizada principalmente en el oxígeno) al catión radical del alqueno, el cual es uno de los fotoproductos finales.



Esquema 1.13. Cicloeliminación de cationes radicales de oxetanos.

Finalmente, otro estudio teórico sobre oxetanos es el realizado por Boderjé y colaboradores⁴¹, que trata la basicidad del oxetano en fase gaseosa y su efecto de O-protonación, la cual es determinada de forma experimental y teórica.

1.3.- OBJETIVOS

El **objetivo principal** de la presente Tesis Doctoral es investigar teóricamente los mecanismos de reacción correspondientes a las descomposiciones térmicas de las siguientes especies: oxetano, 2-metiloxetano, 3-viniloxetano y 3-metilenoxetano. Se tratarán de caracterizar teóricamente las diferentes estructuras a través de las cuales los reactivos pueden evolucionar hasta

los productos, así como todas las magnitudes que permitan elucidar cuáles de las posibles rutas de reacción son energéticamente más favorables. Siempre que sea posible, todos los resultados se compararán con medidas experimentales para corroborar que las hipótesis establecidas son correctas. La razón por la cual se recurre a la química computacional para el estudio de estos sistemas reside en que la vida media de numerosas especies que intervienen en estos procesos es tan pequeña que imposibilita su aislamiento y estudio experimental.

Los **objetivos específicos** del presente trabajo son los siguientes:

1. Establecer la metodología óptima para tratar estos sistemas, de entre los múltiples modelos disponibles en los programas de cálculo al uso. Es primordial dicha tarea pues una vez elegido dicho modelo, se podrán abordar las distintas cuestiones que están abiertas concernientes a estas reacciones, como por ejemplo, la competencia entre mecanismos birradicalarios y concertados.
2. Determinar en los mecanismos por etapas, cuál de los enlaces del anillo de oxetano se rompe antes: el C-C o el C-O.
3. Investigar las razones por las que una sustitución de un grupo vinilo en el carbono 3 del oxetano provoca que la velocidad de reacción de descomposición aumente en un factor mayor de 200 respecto a las de los compuestos no sustituidos (esquema 1.9).
4. Justificar en la termólisis del 2-metiloxetano, la existencia de un camino de reacción mayoritario (Esquema 1.10).
5. Estudiar el efecto que produce en el mecanismo de reacción, la participación de especies que tengan una cierta estabilización por posibles formas resonantes.

Para realizar la propuesta de valoración de métodos teóricos planteada en el objetivo 1 se ha optado por estudiar inicialmente la pirólisis del sistema más simple; el oxetano, dejando para investigaciones posteriores la influencia de sustituyentes. En este sentido, se va a partir de los resultados obtenidos por otros

investigadores sobre la termólisis del oxetano, para posteriormente ser ampliados. Como se expuso en el apartado 1.2, existe un estudio multiconfiguracional de Robb y cols.³⁹ sobre la reacción fotoquímica de Paternò-Büchi, proceso que en la superficie de energía potencial del estado fundamental es inverso a la termólisis del oxetano. Sin embargo, el método CASSCF, utilizado por estos autores para realizar los cálculos, no tiene en cuenta lo que se conoce como *correlación electrónica dinámica* (véase apartado 2.3.1.3.II). La estimación de este efecto es imprescindible para poder determinar con cierta precisión las barreras de activación de los procesos implicados; por lo tanto, como objetivo de este trabajo se plantea ampliar los resultados obtenidos por estos investigadores con modelos que sí lo consideren. En este sentido, la teoría CASPT (“CAS *Perturbation Theory*”) representa actualmente el único método de aplicación general de los efectos de correlación dinámica en los sistemas electrónicos multiconfiguracionales de capa abierta o cerrada^{42a}, y en el marco de esta teoría, nosotros hemos considerado la corrección de la energía a segundo orden; es decir, el método CASPT2, pues está rindiendo una calidad de resultados con relación al coste computacional ventajosa^{42b}. Por otro lado, en el estudio realizado por Robb y cols.³⁹ sobre la fotocicloaddición de formaldehído y eteno no se informa sobre la existencia del estado de transición correspondiente al posible mecanismo de reacción sincrónico concertado, por lo que también se plantea la investigación de la misma superficie de energía potencial que la explorada por estos autores para intentar localizar tal especie.

Si bien es conocido que el estudio de sistemas en los que pueden estar presentes especies birradicalarias exige el empleo de métodos basados en funciones de onda de más de un determinante de Slater, algunos autores han puesto de manifiesto que los métodos basados en la *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT) o algunos métodos correlacionados post-HF pueden también describir tales especies^{32,43,44,45}. En este sentido, para el estudio de estos sistemas también se ha hecho uso de modelos químicos basados en la teoría DFT.

Por último, para realizar comparaciones con los dos tipos de metodologías que se acaban de indicar, se han realizado cálculos con métodos correlacionados como los correspondientes a la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos de Møller-Plesset (MPn), la teoría de interacción de configuraciones (CI) al nivel CISD, la teoría de interacción de configuraciones cuadrática al nivel QCISD y los métodos “*Coupled Cluster*”, recurriéndose además al esquema aditivo G2 (MP2, SVP) para calcular energías con alta precisión.

Los resultados de este trabajo permitirán a otros investigadores conocer qué metodología es útil para estudiar teóricamente los mecanismos de reacción en los que existe competencia entre birradicales y estados de transición concertados, también podrán tomarse como punto de partida para investigar estos procesos en disolución, y por último, ayudarán a la interpretación de los diferentes pasos por los que transcurren las cicloadiciones, que son las reacciones inversas a las estudiadas y muy importantes en síntesis orgánica.

1.4.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.
- [2] (a) Paternò, E.; Chieffi, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1909**, 39, 341. (b) Büchi, G.; Inman, C. G.; Lipinsky, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4327.
- [3] (a) GRIESBECK, A. G.: "CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, 2nd Ed.", en *Oxetane Formation: intermolecular additions*. Horspool, W.; Lenci, F. Eds; Boca Raton: CRC Press, **2004**, cap. 60. (b) JONES II, G.: "Synthetic applications of the Paterno-Büchi reaction", en *Organic Photochemistry*, Vol. 5. Padwa, A., Ed., Marcel Dekker: New York, **1981**.
- [4] (a) Caldwell, R. A.; Hrcir, D. C.; Muñoz, T.; Unett, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8741. (b) Shore, N. E.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2482. (c) Hu, S.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6820. (d) Griesbeck, A. G.; Mauder, H.; Stadtmüller, S. *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 70.
- [5] Bach, T. *Synthesis* **1998**, 683.
- [6] (a) Bach, T. *Liebigs Ann. /Recueil* **1997**, 1627. (b) Bach, T.; Schröder, J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3707. (c) Bach, T.; Bergmann, H.; Brummerhop, H.; Lewis, W.; Harms, K. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4512.
- [7] (a) Barat, P.; Cullis, C. F.; Pollard, R. T. Thirteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute. Pittsburgh. **1971**, 179. (b) Baldwin, R. R.; Hisham, M. W. M.; Walker, R. W. *J. C. S. Faraday Trans. 1*, **1982**, 78, 1615. (c) Dagaut, P.; Reuillon, M.; Cathonnet, M. *Combustion Science and Technology*, **1994**, 95, 233.
- [8] (a) Jones II, G.; Schwartz, S. B.; Marton, M. *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1973**, 374. (b) Jones II, G.; Kleinman, H. H. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2106. (c) Jones II, G.; Aquadro, M. A.; Carmody, M. A. *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1975**, 206.
- [9] Hérisson, J. L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161.
- [10] Pérez Ruiz, R. (2006). *Ciclorreversión de iones radicales de oxetanos*. (Tesis Doctoral – Universidad Politécnica de Valencia), [en línea]. Dirección URL: <http://dspace.upv.es/xmlui/bitstream/handle/10251/1925/tesisUPV2508.pdf?sequence=1>
- [11] (a) Miranda, M. A.; Izquierdo, M. A.; Galindo, F. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1965. (b) Miranda, M. A.; Izquierdo, M. A.; Galindo, F. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4135. (c) Miranda, M. A.; Izquierdo, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6532.
- [12] (a) Nakabayashi, K.; Kojima, J. I.; Tanabe, K.; Yasuda, M.; Shima, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 96. (b) Prakash, G.; Falvey, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11375. (c) Joseph, A.; Prakash, G.; Falvey, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11219. (d) Joseph, A.; Falvey, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3145. (e) Joseph, A.; Falvey, D. E. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, 1, 632. (f) Song, Q. H.; Hei, X.; Xu, Z.; Zhang, X.; Guo, Q. *Bioorg. Chem.* **2003**, 31, 357. (g) Wang, Y.; Gaspar, P. P.; Taylor, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5510.
- [13] (a) Cichon, M. K.; Arnold, S.; Carell, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 767. (b) Carell, T.; Burgdorf, L. T.; Butenandt, J.; Epple, R.; Schwogler, A. *Bioorg. Chem.* **1999**, 242. (c) Stafforst, T.; Diederichsen, U. *Chem. Comm.* **2005**, 3430.

- [14] (a) Sancar, A. *Chem. Rev.* **2003**, 42, 6747. (b) Kim, S.-T.; Malhorta, K.; Smith, C. A.; Taylor, J. S.; Sancar, A. *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 8535. (c) Kim, S.-T.; Malhorta, K.; Smith, C. A.; Taylor, J. S.; Sancar, A. *Photochem. Photobiol.* **1996**, 63, 292. (d) Hitomi, K.; Nakamura, H.; Kim, S.-T.; Mizukoshi, T.; Ishikawa, T.; Iwai, S.; Todo, T. *J. Biol. Chem.* **2001**, 276, 10103. (e) Clivio, P.; Fourrey, J.-L. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 275. (f) Heelis, P. F.; Liu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2936.
- [15] (a) Taylor, J.S. *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 835. (b) Taylor, J.S. *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 76.
- [16] Heelis, P. F.; Hartman, R. F.; Rose, S. D. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 289.
- [17] (a) Epple, R.; Wallenborn, E.-U.; Carell, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7440. (b) Hartman, R. F.; Rose, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3559.
- [18] Holbrook, K. A.; Scott, R. A. *J.C.S. Faraday Trans. I*, **1975**, 71, 1849.
- [19] O'Neal, H. E.; Benson, S. W. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 1866.
- [20] Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, **1969**, 8, 781.
- [21] ANH, N. T. *Las reglas de Woodward-Hoffmann*. Barcelona. Ed. Reverté. **1974**.
- [22] (a) Bittker, D. A.; Walters, W.D. *J. Amer. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1429. (b) Carless, H. A. J. *Tetrahedron Letters* **1974**, 38, 3425. (c) Holbrook, K. A.; Scott, R. A. *J.C.S. Faraday Trans. I* **1974**, 70, 43. (d) Chow, N.; Wilson, D. J. *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 342. (e) Holbrook, K. A.; Oldershaw, G. A.; Shaw, C. J.; Dyer, P. E. *J.C.S. Faraday Trans. 2* **1989**, 85(6), 597.
- [23] Carless, H. A. J.; Maitra, A. K.; Pottinger, R.; Frey, H. M. *J.C.S. Faraday I* **1980**, 76, 1849 (y referencias que hay en el artículo).
- [24] Zalotai, L.; Bérces, T.; Márta, F. *J.C.S. Faraday Trans.* **1990**, 86(1), 21.
- [25] (a) Imai, T.; Nishida, S.; *Chem. Lett.* **1980**, 41. (b) Jones II, G.; Staires, J. C. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 24, 2099.
- [26] (a) Benson, S. W.; O'Neal, H. E. *Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions*, NSRDSNBS 21, **1971**, 277. (b) Frey H. M.; Walsh, R. *Chem. Rev.* **1969**, 69, 103.
- [27] (a) Cohoe, G. F. (1965) Part one: The thermal decomposition of 3,3-dimethyloxetane. Part two: Preliminary study of the thermal decomposition of 2-methyloxetane. (*Ph. D. Thesis* - University of Rochester). (b) Cohoe, G. F.; Walters, W. D. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 2329.
- [28] Clark, M. J.; Holbrook, K. A. *J. C. S. Faraday I* **1976**, 73, 890.
- [29] Clements, A. D.; Frey, H. M.; Frey, J. G. *J. C. S. Faraday I* **1975**, 71, 2485.
- [30] Rodríguez Balada, E. (2006). *Aplicación del método DDCI al estudio de sistemas radicalarios y mecanismos de reacción*. (Tesis Doctoral - Universitat Rovira i Virgili), [en línea]. Dirección URL: http://www.tdr.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0703107-135050//TESISElenaRodriguezBalada.pdf
- [31] Bernardi, F.; Bottoni, A.; Olivucci, M.; Venturini, A.; Robb, M. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90(12), 1617.
- [32] Houk, K. N.; Beno, B. R.; Nendel, M.; Black, K.; Yoo, H. Y.; Wilsey, S.; Lee, J. K. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1997**, 398-399, 169.

-
- [33] Karadakov, P. B.; Gerratt, J.; Cooper, D. L.; Raimondi, M. *J.C.S. Faraday Trans.* **1994**, 90(12), 1643.
- [34] Sakai, S. *International Journal of Quantum Chemistry* **2002**, 90(2), 549.
- [35] (a) Lecea, B.; Arrieta, A.; Roa, G.; Ugalde, J. M.; Cossío, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9613. (b) Lecea, B.; Arrieta, A.; López, X.; Ugalde, J. M.; Cossío, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12314. (c) Morao, I.; Lecea, B.; Arrieta, A.; Cossío, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 816. (d) Moyano, A.; Pericàs, M. A.; Valenti, E. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 573. (e) Pons, J.; Pommier, A.; Rajzmann, M.; Liotard, D. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1994**, 313, 361.
- [36] (a) Schaad, L. J.; Gutman, I.; Hess, B. A.; Hu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5200. (b) Seidl, E. T.; Schaefer III, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5195.
- [37] Calvo-Losada, S.; Enríquez, F.; Martín-Ortiz, J.; Quirante, J.J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107(16), 2919.
- [38] Martín-Ortiz, J.; Enríquez, F.; Calvo-Losada, S.; Quirante, J.J. *The thermal decomposition of oxetanes: a theoretical study*. Poster congreso EUCO CC4, **2002**, Asís, Italia.
- [39] Palmer, I. J.; Ragazos, I. N.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2121.
- [40] Izquierdo, M. A.; Domingo, L. R.; Miranda, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2602.
- [41] Bordejé, M.C.; Mo, O.; Yañez, M.; Herreros, M.; Abboud, J. L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7389.
- [42] (a) HELGAKER, T.; JØRGENSEN P.; OLSEN, J.: *Molecular Electronic-Structure Theory*. Chichester, England. John Wiley & Sons. **2000**. (b) ANDRÉS, J; BERTRÁN, J. (eds.): *Química teórica y computacional*. Castellón de la Plana. Publicaciones de la Universidad Jaime I. **2000**.
- [43] Goldstein, E.; Beno, B. R.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6036.
- [44] (a) Cremer, D.; Kraka, E.; Szalay, P.G. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 97. (b) He, Y.; Gräfenstein, J.; Kraka, E.; Cremer, D. *Mol. Phys.* **2000**, 98, 1639. (c) Gräfenstein, J.; Cremer, D. *Phys. Chem.*, **2000**, 2, 2091. (d) Gräfenstein, J.; Hjerpe, A.; Kraka, E.; Cremer, D. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 1748. (e) Wiest, O.; Montiel, D. C.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8378.
- [45] Jarzecki, A. A.; Gajewski, J.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6928.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS

“Las leyes fundamentales necesarias para el tratamiento de gran parte de la Física y de toda la Química son totalmente conocidas, la dificultad radica solamente en que la aplicación de estas leyes conduce a ecuaciones muy complejas de resolver”.

P. Dirac, 1929

2.1.- INTRODUCCIÓN

Lo que ya se ha convertido en una rama dentro de la química teórica, la química computacional, ha tenido un enorme desarrollo en las últimas décadas provocado en gran medida por el incremento de la velocidad y la capacidad de almacenamiento de datos de los ordenadores, así como por los avances en los métodos numéricos y en el “software” correspondiente. Los cálculos que hace unos años eran impensables, hoy en día se realizan de forma rutinaria. La química computacional simula numéricamente estructuras químicas y reacciones, usando las leyes fundamentales de la Física, permitiendo estudiar fenómenos químicos ejecutando cálculos con ordenadores. Algunos métodos pueden ser utilizados para modelar no sólo moléculas estables, sino también intermediatos inestables y estados de transición. De esta manera es posible conseguir información difícil de obtener experimentalmente acerca de moléculas y procesos.

En química computacional se distinguen varias áreas:

- La *mecánica molecular*, que se basa en el uso de las leyes de la física clásica para predecir las estructuras y las propiedades de las moléculas. Los cálculos correspondientes a esta metodología no tratan explícitamente los electrones en un sistema molecular, sino que están basados en las interacciones entre los núcleos, estando los efectos electrónicos implícitamente incluidos en los denominados *campos de fuerzas*. Esta aproximación hace que estos métodos sean muy “baratos”, computacionalmente hablando, permitiendo ser empleados en muchos sistemas grandes que pueden contener hasta miles de átomos. Sin embargo, el método tiene limitaciones. Por ejemplo, cada campo de fuerzas logra buenos resultados sólo para unas clases limitadas de moléculas y además, no pueden tratar los problemas químicos donde predominan los efectos electrónicos o los sistemas alejados del equilibrio, como por ejemplo, los procesos que suponen la formación o rotura de enlaces.

- Los *métodos de estructura electrónica*, que usan las leyes de la mecánica cuántica, en lugar de los de la física clásica, como la base de sus cálculos. Estos métodos son los que se van a utilizar en este trabajo de investigación y serán estudiados con más profundidad a continuación.
- La *dinámica molecular*, que es una simulación del comportamiento dependiente del tiempo de un sistema molecular, tal como el movimiento vibracional o el Browniano. En este método se estudia la evolución de cada partícula de un sistema y a menudo hace uso de un cálculo de mecánica molecular para obtener la energía.
- Con la denominación *método Monte Carlo* se agrupan varios tipos de cálculos, todos diseñados a partir de un algoritmo que genere números aleatorios. En una simulación Monte Carlo, la localización, orientación y la geometría de una molécula o colección de moléculas son elegidas de acuerdo a una distribución estadística.

Tradicionalmente, los *métodos de estructura electrónica* se han clasificado en dos grupos: los métodos *semiempíricos* y los *ab initio*, que, sin embargo, tienen una base teórica común: ambos se caracterizan por buscar una aproximación matemática a la solución de la *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*¹

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1.1)$$

Los métodos *semiempíricos* usan parámetros derivados de los datos experimentales para evaluar ciertas integrales que aparecen en los cálculos. Los métodos *ab initio*, al contrario, no los utilizan, estando los cálculos basados solamente en leyes físicas y en los valores de un número pequeño de constantes universales. Los métodos *ab initio* tratan de dar solución a la ecuación de Schrödinger (usando una serie de aproximaciones matemáticas) de un modo riguroso, y podrían ser considerados como “no aproximados”, si bien hay que indicar que su formalismo incluye algunas aproximaciones que apenas introducen error en las predicciones para una gran parte de los sistemas objeto de estudio (por ejemplo, la *aproximación de Born-Oppenheimer*).

Los métodos semiempíricos y los *ab initio* difieren en el compromiso que existe entre el coste computacional y la precisión de los resultados. Los primeros son relativamente “baratos” y proporcionan buenas descripciones cualitativas de sistemas moleculares, así como predicciones cuantitativas razonablemente precisas de energías y estructuras cuando existen buenos parámetros. En contraste, los cálculos *ab initio* proveen predicciones con calidad cuantitativa para un amplio rango de sistemas y no están limitados a un conjunto específico de moléculas.

En estas dos últimas décadas se ha extendido el uso de otra metodología para el estudio de la estructura electrónica: la *teoría del funcional de la densidad* (“*Density Functional Theory*”, *DFT*), en la que el énfasis recae en la densidad electrónica y no en la función de onda. La idea básica de esta teoría es considerar la energía como un funcional de la densidad electrónica $\rho(x,y,z)$ y su objetivo es obtener directamente la energía y la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema sin utilizar la función de onda².

El método DFT es atractivo porque incluye en su modelo el efecto de la *correlación electrónica* (el hecho de que el movimiento de cada electrón de un sistema molecular depende del de los demás). La *teoría de Hartree-Fock* (HF), en la que se basan los métodos *ab initio*, trata inadecuadamente este efecto, especialmente la correlación entre el movimiento de pares de electrones de espines opuestos, ya que la existente entre pares del mismo espín, en cierto modo, si es considerada. Esta aproximación causa que los resultados Hartree-Fock sean menos precisos para algunos tipos de sistemas, siendo necesarios tratamientos complementarios o post-HF para obtener una buena precisión en los resultados. Los métodos *ab initio* que incluyen la correlación electrónica deben considerar las interacciones instantáneas entre pares de electrones con espín opuesto. La ventaja de los métodos DFT es que pueden proveer los beneficios de algunos de los métodos *ab initio* más “caros” al coste que correspondería a un cálculo HF.

Para el sistema del presente trabajo se ha considerado apropiado usar varios tipos de métodos *ab initio* que consideran la correlación electrónica: los

métodos CISD y QCISD, la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos de Møller-Plesset (“*Many Body Perturbation Theory*”) y las teorías basadas en la multiconfiguración (“*Multiconfigurational Self-Consistent Field*”, MCSCF). Además, se emplearán los métodos que utilizan el funcional de la densidad (DFT), en virtud de sus ventajas de rapidez y almacenaje comparado con los anteriores.

En este apartado se va a hacer una revisión de la teoría en la que se basan estos métodos. En la primera sección se hará un breve repaso de los estudios cuánticos de la reactividad química, para pasar después a la descripción de los propios métodos para el cálculo de la energía. Finalmente se expondrán los fundamentos de las distintas técnicas utilizadas para analizar la función de onda calculada para los sistemas estudiados.

2.2.- CÁLCULOS QUÍMICO CUÁNTICOS EN REACTIVIDAD QUÍMICA

2.2.1.- SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL

Una *Superficie de Energía Potencial* (SEP) es la descripción de la energía potencial de un sistema molecular como función multidimensional de la posición de los núcleos de dicho sistema.

$$E = E(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (2.2.1)$$

Esta función depende de $3N$ coordenadas para un sistema molecular de N núcleos, pero como se está interesado en ver la evolución interna de los sistemas, la rotación o desplazamiento de los mismos carece de importancia, quedando $3N-6$ grados de libertad internos.

La mayor parte de los fenómenos químicos se comprenden a partir del conocimiento de las estructuras químicamente significativas de las superficies de energía potencial. El estudio de las mismas permite comprender aspectos estructurales, mecanísticos y termodinámicos relacionados con la evolución de los

sistemas en las reacciones químicas. Se trata por lo tanto de un concepto teórico de gran potencia, pues permite la descripción cualitativa y cuantitativa de los fenómenos químicos a nivel molecular.

El concepto de SEP surge de la aproximación de Born-Oppenheimer. Así, una molécula puede considerarse como un sistema coulombiano formado por N núcleos y n electrones. Dado que cualquier núcleo tiene una masa mucho mayor que un electrón, el comportamiento dinámico de ambas partículas es bastante diferente. Así, mientras que los movimientos nucleares pueden, en primera aproximación, describirse de modo individual y clásico, los electrones únicamente admiten una descripción colectiva y mecanocuántica³.

Para un sistema molecular sin interacciones con el entorno, la ecuación fundamental de la Mecánica Cuántica es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo¹:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2.2)$$

donde $\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es el Hamiltoniano molecular no relativista y $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la función de onda del estado molecular con energía E ; siendo $\mathbf{r}$ y $\mathbf{R}$ las posiciones de los electrones y de los núcleos, respectivamente. El Hamiltoniano molecular está formado por contribuciones nucleares y electrónicas:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.2.3)$$

siendo $\hat{T}_N(\mathbf{R})$ y $\hat{T}_e(\mathbf{r})$ los operadores de energía cinética de los núcleos y de los electrones, respectivamente, mientras que $\hat{V}_N(\mathbf{R})$, $\hat{V}_e(\mathbf{r})$ y $\hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ son los operadores de energía potencial para la interacción de los núcleos entre sí, de los electrones entre sí y de los núcleos con los electrones. Los términos de este Hamiltoniano que involucran explícitamente a las coordenadas electrónicas ($\hat{T}_e(\mathbf{r})$, $\hat{V}_e(\mathbf{r})$ y $\hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$) suelen agruparse en el denominado Hamiltoniano

electrónico, dando lugar a la ecuación de Schrödinger electrónica, que depende paramétricamente de $\mathbf{R}$:

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_{e,k}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{e,k}(\mathbf{R})\Psi_{e,k}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.2.4)$$

Físicamente, esta separación refleja la capacidad de los movimientos electrónicos de ajustarse de modo cuasi-instantáneo al movimiento de los núcleos del sistema molecular, dada su menor masa (es decir, respecto al movimiento electrónico, se puede suponer que los núcleos de la molécula tienen coordenadas fijas en el espacio).

Debido a la hermiticidad del Hamiltoniano electrónico, la resolución formal de la ecuación de Schrödinger electrónica nos proporciona un conjunto completo de funciones ortonormales, que pueden utilizarse como base para desarrollar la función de onda total, siendo los coeficientes del desarrollo, $\varphi_k(\mathbf{R})$, función de las coordenadas nucleares⁴:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_k \varphi_k(\mathbf{R})\Psi_{e,k}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.2.5)$$

Sustituyendo (2.2.5) en la ecuación de Schrödinger (2.2.2), multiplicando por uno de los estados electrónicos e integrando sobre las coordenadas electrónicas, se obtiene un sistema de ecuaciones en el que los distintos estados electrónicos están acoplados a través de operadores diferenciales respecto a las coordenadas nucleares. Este acoplamiento, que proviene de la dependencia paramétrica de la función de onda electrónica con la configuración nuclear, es importante cuando existen estados electrónicos cuasi-degenerados. La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en despreciar todos los términos de acoplamiento, de modo que el desarrollo de la función de onda total (2.2.5) se extiende a un único estado electrónico, obteniéndose la siguiente ecuación para los movimientos nucleares:

$$\{ \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_N(\mathbf{R}) + E_{e,k}(\mathbf{R}) \} \varphi_k(\mathbf{R}) = E \varphi_k(\mathbf{R}) \quad (2.2.6)$$

En esta expresión, la energía electrónica resultante de la ecuación de Schrödinger electrónica junto con la energía de repulsión internuclear constituyen la energía potencial que gobierna el movimiento de los núcleos, surgiendo así el concepto SEP:

$$E_{SEP}(\mathbf{R}) = V_N(\mathbf{R}) + E_{e,k}(\mathbf{R}) \quad (2.2.7)$$

La validez de la aproximación de Born-Oppenheimer se justifica, en última instancia, gracias a su fructífera aplicación para explicar y predecir acertadamente la estructura electrónica y el comportamiento molecular de los sistemas químicos^{3,5,6}.

2.2.2.- PUNTOS CRÍTICOS

Las superficies de energía potencial son funciones que dependen de las coordenadas de todos los núcleos que constituyen el sistema molecular, y por ello, el coste de la evaluación de dicha función en todo el espacio de configuraciones nucleares aumenta espectacularmente con el número de átomos del sistema. Sin embargo, una gran cantidad de información químicamente significativa puede obtenerse del estudio de ciertos puntos de la superficie: *los puntos críticos*.

La condición necesaria para que un punto de una superficie de energía potencial sea crítico es que el gradiente de la energía en dicho punto sea nulo. La clasificación topológica de estos puntos críticos requiere, además, el cálculo de la matriz de derivadas segundas de la energía respecto a todas las coordenadas nucleares, que se denomina *matriz Hessiana*, que es real, simétrica y por lo tanto diagonalizable. Sus valores propios h_i nos permiten clasificar los distintos puntos críticos mediante el índice $\lambda(c)$, definido como el número de autovalores negativos de la matriz Hessiana³.

Si $\lambda = 0$, el punto crítico es un mínimo local de la SEP, correspondiendo físicamente a una estructura nuclear en equilibrio estable.

Cuando $\lambda = 1$ el punto crítico es un punto de silla de primer orden. Esto implica que es un máximo en la dirección correspondiente al vector con autovalor negativo, y que es un mínimo en el resto de direcciones. Estas estructuras son las de máxima energía a lo largo del camino de reacción de mínima energía que conecta dos mínimos de una SEP, y se denominan *estados de transición*. De este modo, todo proceso químico elemental puede visualizarse microscópicamente como el paso de un mínimo a otro de la SEP a través del correspondiente estado de transición (Figura 2.1), caracterizando su vector de transición (vector propio con autovalor negativo) los cambios asociados a dicha transformación química. Por otro lado, la Teoría del Estado de Transición permite calcular la constante cinética de un proceso químico en términos de la diferencia en energía libre de Gibbs entre el estado de transición y el mínimo correspondiente a los reactivos⁴.

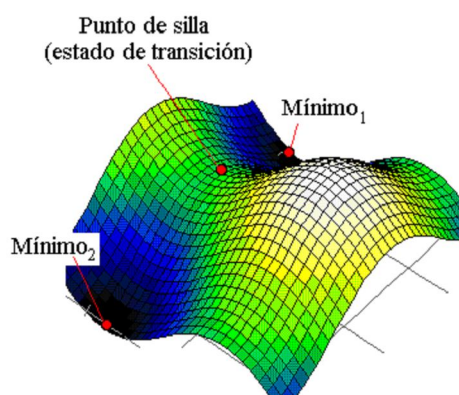


Figura 2.1. Puntos críticos de una superficie de energía potencial (SEP).

Los puntos críticos con $\lambda > 1$ no tienen significación química, ya que se puede demostrar que en la vecindad de éstos existe siempre un punto de orden uno con energía menor, por lo que los caminos de reacción transcurrirían siempre a través de estos últimos.

Para la localización de puntos críticos en las superficies de energía potencial se pueden usar diversos métodos de optimización, que a grandes rasgos, se clasifican en función de si hacen uso del valor de la energía, de los gradientes y de la matriz Hessiana; los que utilizan sólo las dos primeras magnitudes y los que usan la energía únicamente. Los métodos del primer tipo son los que más información de la SEP utilizan, lo cual asegura una mayor velocidad de convergencia. Dentro de este tipo estaría el método empleado, un pseudo Newton-Raphson denominado *Berny*, que parte de una aproximación de segundo orden para la energía alrededor de una configuración nuclear inicial $\mathbf{R}_0$ ⁷:

$$E(\mathbf{R}_0 + \Delta\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}_0) + \mathbf{g}(\mathbf{R}_0)\Delta\mathbf{R}^T + \frac{1}{2}\Delta\mathbf{R} \mathbf{H}(\mathbf{R}_0)\Delta\mathbf{R}^T \quad (2.2.8)$$

donde $\mathbf{g}(\mathbf{R}_0)$ es el gradiente y $\mathbf{H}(\mathbf{R}_0)$ es el Hessiano o una estimación del mismo (los denominados métodos pseudo Newton-Raphson estiman el Hessiano). La condición de punto crítico requiere que el gradiente de la expresión (2.2.8) sea nulo, lo cual permite obtener la dirección del vector de desplazamiento $\Delta\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0$ hacia el punto crítico:

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}} = \mathbf{g}(\mathbf{R}_0) + \mathbf{H}(\mathbf{R}_0)\Delta\mathbf{R}^T = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta\mathbf{R}^T = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{R}_0)\mathbf{g}(\mathbf{R}_0) \quad (2.2.9)$$

Las diferencias entre los diversos algoritmos “pseudonewtonianos” radican principalmente en cómo se aproxima y actualiza el Hessiano y en el tipo de minimización unidimensional a lo largo de la dirección de desplazamiento.

El algoritmo *Berny*⁸; utilizado en este trabajo en la búsqueda de mínimos y estados de transición sobre las superficies de energía potencial, actualiza la matriz Hessiana en coordenadas internas en un punto dado a lo largo del proceso de optimización utilizando, de modo controlado, los anteriores gradientes analíticos y vectores de desplazamiento linealmente independientes que sean próximos al punto actual. La posterior diagonalización del Hessiano para el cálculo de su

inversa se aprovecha para comprobar el signo de los valores propios, y en el caso de la búsqueda de mínimos de energía, se invierte el signo de los valores propios negativos. La calidad del Hessiano inicial es fundamental para garantizar la convergencia del proceso de optimización, que en el caso de estados de transición debe poseer un vector de transición bien definido y cuyas constantes de fuerza estén lo más desacopladas posible del resto de grados de libertad. A este respecto, la práctica de utilizar secuencialmente la información (geometrías y constantes de fuerza) obtenidas con niveles de menor a mayor sofisticación puede facilitar el proceso de optimización. Finalmente, se utilizan cuatro criterios de convergencia sobre el máximo valor y desviación cuadrática media de las componentes del gradiente y del vector de desplazamiento.

2.2.3.- CAMINOS DE REACCIÓN

El conocimiento de los mínimos y estados de transición de una SEP puede permitirnos proponer mecanismos para explicar el paso de unas especies estables a otras. Sin embargo, en ocasiones la conexión entre los distintos puntos críticos no es evidente y para confirmar un mecanismo de reacción dado es necesario verificar que un estado de transición realmente conecta los dos mínimos propuestos. Para ello se emplea el concepto de *camino de reacción*, definido en un sentido amplio como una curva sobre la SEP que conecta dos mínimos a través de un estado de transición^{3,9,10}.

Los caminos de reacción pueden ser definidos matemáticamente como una propiedad geométrica de una SEP que manifieste algún tipo de comportamiento extremo. Así, los caminos de mínima energía ("*minimum energy paths*"), también llamados de máxima pendiente ("*steepest descent paths*"), son aquellos en los que el gradiente $\mathbf{g}(\mathbf{R}(s))$ es tangente al camino $\mathbf{R}(s)$ en cada punto, siendo s la longitud de arco del camino desde el estado de transición. El camino de mínima energía en coordenadas cartesianas ponderadas con la masa se denomina coordenada de reacción intrínseca ("*Intrinsic Reaction Coordinate*", IRC)¹¹, aunque actualmente

este término designa de modo genérico a los cálculos de caminos de reacción en distintos sistemas de coordenadas y/o mediante distintos algoritmos de cálculo.

Los algoritmos de cálculo de caminos de reacción de mínima energía integran numéricamente la ecuación:

$$\frac{d\mathbf{R}(s)}{ds} = \frac{\pm \mathbf{g}(\mathbf{R}(s))}{|\mathbf{g}(\mathbf{R}(s))|} \quad (2.2.10)$$

donde el doble signo depende del sentido adoptado en la definición del vector de transición. El algoritmo empleado a lo largo del presente trabajo emplea como condiciones iniciales la geometría y la matriz Hessiana del estado de transición, y calcula los gradientes en cada punto a lo largo del camino de reacción. El vector de desplazamiento en cada paso de integración está restringido a una hipersfera de radio $\frac{1}{2}s$, y es refinado mediante minimización de la energía respecto a todas las coordenadas ortogonales al vector de transición en cada punto¹².

2.3.- MÉTODOS CUÁNTICOS PARA EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA

2.3.1.- TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA FUNCIÓN DE ONDA (WFT)

La teoría del funcional de la función de onda (teoría de Schrödinger), basándose en los postulados de la mecánica cuántica, establece que para calcular la energía de los estados estacionarios de una molécula se debe resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.3.1)$$

donde Ψ es la función de onda total de la molécula, que depende tanto de las coordenadas electrónicas como nucleares, y $\hat{H}$ el operador hamiltoniano, en el que, si se desprecian las interacciones espín-órbita y otros efectos relativistas,

están recogidas todas las interacciones electrostáticas posibles más la energía cinética de los núcleos y los electrones, considerados ambos como partículas puntuales:

$$\hat{H} = -\sum_A \frac{h^2}{8\pi^2 M_A} \nabla_A^2 + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \quad (2.3.2)$$

donde las letras A y B representan núcleos, e i y j electrones.

Una manera alternativa de expresar la ecuación de Schrödinger (2.3.1) se puede realizar utilizando la *notación de Dirac*, también conocida como *notación bracket*, que es la notación estándar para describir los estados cuánticos en la teoría de la mecánica cuántica. En la tabla 2.1 se pueden observar las equivalencias entre ambas notaciones.

$$\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha\rangle, \quad (2.3.3)$$

donde $\{|\Psi_\alpha\rangle\}$ son las funciones propias exactas de $\hat{H}$, que forman un conjunto completo ortonormal, $\langle\Psi_\alpha|\Psi_\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$.

Notación funcional		Notación de Dirac
$\Psi(q, t)$	$\longrightarrow$	<i>ket:</i> $ \Psi\rangle$
$\Psi(q, t)^*$	$\longrightarrow$	<i>bra:</i> $\langle\Psi $
$\int_{R^n} \Psi_i^* \Psi_j dq$	$\longrightarrow$	<i>braket:</i> $\langle\Psi_i \Psi_j\rangle = \langle i j\rangle$
$\hat{O}\Psi$	$\longrightarrow$	$\hat{O} \Psi\rangle$
$(\hat{O}\Psi)^*$	$\longrightarrow$	$\langle\Psi \hat{O}^\dagger$
$\int_{R^n} \Psi_i^* \hat{O}\Psi_j dq$	$\longrightarrow$	$\langle\Psi_i \hat{O} \Psi_j\rangle = \langle i \hat{O} j\rangle$
$\hat{O}\Psi = \omega\Psi$	$\longrightarrow$	$\hat{O} \Psi\rangle = \omega \Psi\rangle$

Tabla 2.1.- Equivalencias entre la notación funcional y la notación de Dirac.

En la práctica, la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger es un problema complicado, por lo que se debe recurrir a ciertas aproximaciones, como

la de Born-Oppenheimer (véase apartado 2.2.1), quedando el problema reducido a la resolución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico:

$$\left(\sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} + \hat{H}_{el} \right) \Psi_{el} = E \Psi_{el} \quad (2.3.4)$$

donde $\hat{H}_{el}$ es el hamiltoniano puramente electrónico:

$$\hat{H}_{el} = -\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \quad (2.3.5)$$

La energía E en la ecuación 2.3.4 es la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear. Las variables en esta ecuación son las coordenadas electrónicas, y como el término correspondiente a la energía de repulsión nuclear es independiente de estas coordenadas, es una constante para una configuración nuclear dada. Se puede demostrar que la omisión de un término constante en el Hamiltoniano no afecta a las funciones de onda, y simplemente hace que cada valor propio de la energía disminuya en una cantidad C . Por tanto, si se omite en la ecuación 2.3.4, obtenemos la ecuación $\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$, donde la energía puramente electrónica E_{el} (que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares) está relacionada con la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear mediante $E = E_{el} + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}}$, pudiendo por tanto omitir la repulsión internuclear de la ecuación electrónica de Schrödinger.

La Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no puede resolverse con exactitud para sistemas polielectrónicos debido a la existencia de términos cruzados, e^2/r_{ij} , que impiden la resolución de la ecuación diferencial. Se debe plantear por lo tanto la obtención de una función de onda y energía del sistema aproximadas, para lo cual, como primera aproximación, lo más general es emplear el método de *Hartree-Fock*^{13,14} o del campo autoconsistente (“*Self-Consistent Field*”, SCF).

2.3.1.1.- LA TEORÍA DE HARTREE-FOCK

La teoría de Hartree-Fock considera que cada electrón se mueve en el seno de un potencial efectivo creado por los núcleos y por el resto de los electrones, y para la función de onda, Ψ_{el} , utiliza la llamada *aproximación orbital*^{15,16,17}, por la que, aunque el movimiento de cada electrón afecta al de los demás (*correlación electrónica*), Ψ_{el} se construye como una función compuesta de funciones monoeléctricas individuales, transformando un sistema con n electrones en n sistemas de un electrón. Para un sistema de capa cerrada, la función de onda Hartree-Fock molecular se expresa como un producto antisimetrizado (*determinante de Slater*¹⁵) de funciones monoeléctricas llamadas *espín-orbitales*, $\chi_i(X_i)$, siendo cada espín-orbital el producto de una parte espacial φ_i (que recibe el nombre de *orbital molecular*, OM) y una *función de espín* (α o β).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(X_1) & \chi_j(X_1) & \cdots & \chi_o(X_1) \\ \chi_i(X_2) & \chi_j(X_2) & \cdots & \chi_o(X_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(X_n) & \chi_j(X_n) & \cdots & \chi_o(X_n) \end{vmatrix} \quad (2.3.6)$$

donde $\chi_i(X_i) = \varphi_i(\mathbf{r}_i)\alpha$ o $\chi_i(X_i) = \varphi_i(\mathbf{r}_i)\beta$

El método de Hartree-Fock utiliza el método de variaciones, que permite obtener aproximaciones a la energía y a la función de onda del sistema por la imposibilidad de resolver analíticamente la ecuación de Schrödinger para sistemas polielectronicos.

La expresión de la energía Hartree-Fock, E_{HF} , de una molécula poliatómica con capas cerradas (obtenida mediante el teorema de variaciones) es:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.3.7)$$

donde H_{ii}^{core} contiene los términos de energía cinética electrónica y de energía potencial para las atracciones entre los electrones y los núcleos (omitiéndose las interacciones entre electrones), J_{ij} son las *integrales de Coulomb*, correspondientes a la energía de repulsión electrostática entre electrones de distintos orbitales, K_{ij} son las *integrales de intercambio*, que no tienen una interpretación clásica, sino que provienen del requerimiento de que la función de onda sea antisimétrica con respecto al intercambio de electrones, y V_{NN} es la energía potencial de repulsión entre los núcleos.

Las integrales H_{ii}^{core} , J_{ij} y K_{ij} están expresadas en función de los orbitales moleculares φ_i , y el método de Hartree-Fock, de acuerdo al principio variacional, busca el conjunto de orbitales moleculares que hagan mínima la energía del sistema. La deducción de la ecuación que determina los φ_i que minimizan la energía E_{HF} conduce a un sistema de ecuaciones diferenciales monoelectrónicas no lineales denominadas *ecuaciones de Hartree-Fock*¹⁴, que deben resolverse mediante un proceso iterativo a partir de unas funciones φ_i iniciales.

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (2.3.8)$$

donde $\hat{F}$ es un operador diferencial llamado *operador de Fock*, (o de *Hartree-Fock*), que a su vez depende de las φ_i y ε_i es la energía del electrón en el orbital φ_i .

Una ecuación de Hartree-Fock (2.3.8) representa una “ecuación de Schrödinger monoelectrónica efectiva”, donde el “hamiltoniano efectivo” es el operador de Fock, que se puede expresar como suma de otros operadores: uno correspondiente a la energía cinética del electrón, otro a la energía potencial para las atracciones entre el electrón y los núcleos y los operadores de repulsión interelectrónica de Coulomb y de intercambio.

La resolución de las ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock de forma directa es impracticable, por lo que se recurre a determinadas aproximaciones, de las que, hasta la fecha, la más apropiada es la aproximación CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos), que, tal como indica el nombre, consiste en aproximar los orbitales moleculares como combinaciones lineales de orbitales atómicos, ϕ_μ , que se toman como orbitales de base^{17,18}:

$$\varphi_i = \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.3.9)$$

donde φ_i es el orbital molecular i , $c_{\mu i}$ son los coeficientes de la combinación lineal, ϕ_{μ} es el orbital atómico μ , y m es el número de orbitales atómicos.

La sustitución del desarrollo (2.3.9) en las ecuaciones de Hartree-Fock (2.3.8), seguido de la multiplicación por φ_v de ambos lados de la igualdad y una posterior integración conduce a las *ecuaciones de Roothaan*¹⁹:

$$\sum_{\mu}^m (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\mu i} = 0 \quad \nu = 1, 2, \dots, m \quad (2.3.10)$$

donde $F_{\mu\nu}$ son los elementos de matriz de Fock (integrales), m el número de funciones de base y $S_{\mu\nu}$ la integral de recubrimiento entre los orbitales atómicos φ_{μ} y φ_{ν} . Estas ecuaciones forman una serie de m ecuaciones homogéneas lineales simultáneas en las m incógnitas $c_{\mu i}$, que describen a los OM φ_i de (2.3.9). Las ecuaciones de Roothaan también se deben resolver por un proceso iterativo, ya que las integrales $F_{\mu\nu}$ dependen de los orbitales φ_i , que a su vez dependen de los coeficientes $c_{\mu i}$, que son las incógnitas.

Para sistemas de capa abierta hay que introducir algunas modificaciones²⁰. Se toman combinaciones lineales de determinantes de Slater y el hamiltoniano efectivo es de forma distinta, utilizándose tanto el modelo de Hartree-Fock no restringido (UHF)^{21,22} como el restringido (RHF)²³.

La mejor solución a la ecuación de onda de Schrödinger (límite de Hartree-Fock) sería la obtenida empleando un conjunto completo de funciones de base, como por ejemplo un conjunto infinito de orbitales de Slater. No obstante, la función de onda molecular verdadera de Hartree-Fock se puede aproximar con un número razonablemente pequeño de funciones que proporcionan una buena descripción de los orbitales atómicos individuales de la molécula. En el siguiente apartado se va a realizar un análisis de algunas de las funciones de base utilizadas en el cálculo computacional de estructuras moleculares.

El principal problema a la hora de la obtención de la energía mediante el método de Hartree-Fock radica en el cálculo de los elementos de matriz $F_{\mu\nu}$ y por ende de las integrales que contiene. Según cómo se realice esta tarea los métodos se pueden clasificar en dos grandes grupos, *ab initio* o semiempíricos. En los primeros todas las integrales mono- y bielectrónicas son calculadas explícitamente, sin realizar ninguna simplificación.

Se debe señalar que, aunque se llegara al valor exacto de la energía de Hartree-Fock, ésta sería diferente de la energía “experimental” de la molécula en una cantidad igual a la suma de la energía de correlación, despreciada al adoptar la aproximación orbital, y a la contribución que tiene su origen en los efectos relativistas. Estos últimos, más importantes cuando se estudian procesos en los que participan los electrones de las capas internas de los átomos, son automáticamente despreciados por usar un hamiltoniano no relativista, justificando el no tenerlos en cuenta por su escasa contribución al enlace. Sin embargo, la de correlación puede conducir a errores importantes, sobre todo cuando se calculan diferencias de energía. Por tanto, lejos de ser obviada, la correlación electrónica es un problema que debe ser tratado adecuadamente.

2.3.1.2.- FUNCIONES DE BASE²⁴

Como se ha comentado, los cálculos cuánticos para moléculas se vienen realizando según la aproximación CLOA, es decir, los orbitales moleculares son formados como una combinación lineal de orbitales atómicos (Ecuación 2.3.9).

Estrictamente hablando, los orbitales atómicos son soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock para el átomo, es decir, unas funciones de onda para cada electrón del mismo. Sin embargo, el término orbital atómico no es del todo correcto, por lo que desde el punto de vista formal puede ser reemplazado por el de *función de base*. Inicialmente, los *Orbitales de Tipo Slater* (STO)²⁵ se usaron como funciones de base, debido a su similitud a los orbitales atómicos del átomo de hidrógeno. Estos son descritos por la siguiente función:

$$\phi_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.3.11)$$

donde N es una constante de normalización; ζ es llamado "exponente"; r , θ y ϕ son coordenadas esféricas; Y_{lm} es la parte del momento angular y n , l y m son los números cuánticos principal, momento angular y magnético, respectivamente.

Desgraciadamente, las funciones de este tipo tienen el inconveniente de que los cálculos de las integrales bieletrónicas que se obtienen son complicados de realizar, siendo éste el motivo por el que se introdujeron los *Orbitales de Tipo Gaussiano* (GTO). Se puede aproximar la forma de una función STO por una combinación lineal de un pequeño número de GTOs para los que dichas integrales pueden ser evaluadas analíticamente²⁶.

Los GTOs, llamados también *gaussianas cartesianas* o *primitivas gaussianas*, se expresan como:

$$g(\alpha, l, m, n; x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (2.3.12)$$

donde N es una constante de normalización; α se llama "exponente"; f es un factor de escala; x , y y z son coordenadas cartesianas y l , m y n no son números cuánticos, simplemente son los exponentes de las coordenadas cartesianas.

Las diferencias principales de estas funciones con respecto a los STOs son la ausencia del factor r^{n-1} , que r está elevado al cuadrado y que la parte del momento angular es una función simple de las coordenadas cartesianas, usándose la suma de los exponentes de éstas, $L = l + m + n$, de forma equivalente al número cuántico del módulo del momento angular orbital para cada electrón.

Las primitivas gaussianas se producen a partir de los cálculos cuánticos en átomos. Los exponentes se obtienen variacionalmente hasta que se logra la energía total más baja del átomo. Las primitivas deducidas así describen átomos aislados, pero no pueden describir con precisión deformaciones de orbitales atómicos debidos a la presencia de otros átomos en la molécula. Por consiguiente, los conjuntos base para cálculos moleculares se aumentan frecuentemente con otras funciones que se discutirán después.

Para los cálculos moleculares, por cuestiones de economía computacional, las primitivas gaussianas pueden ser *contraídas*, es decir, se suelen usar ciertas combinaciones lineales de ellas como funciones de base. Por ejemplo, cuatro gaussianas pueden ser usadas para representar un determinado orbital atómico de tipo s:

$$\psi_s = c_1 g_1 + c_2 g_2 + c_3 g_3 + c_4 g_4 \quad (2.3.13)$$

y éstas a su vez, se pueden agrupar en dos contracciones. La primera contendría sólo una primitiva:

$$\phi_1 = g_1 \quad (2.3.14)$$

mientras que las tres restantes estarían presentes en la segunda contracción:

$$\phi_2 = N[c_2 g_2 + c_3 g_3 + c_4 g_4]. \quad (2.3.15)$$

N es una constantes de normalización.

Una vez definidas las contracciones, el orbital atómico se expresaría de la siguiente forma:

$$\psi_s = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad (2.3.16)$$

En este caso, 4 primitivas han sido contraídas a 2 funciones de base, ϕ_1 y ϕ_2 , siendo esta operación frecuentemente indicada mediante una notación del tipo $(4s) \rightarrow [2s]$. Los coeficientes y exponentes de ambas funciones son fijados en cálculos posteriores, mientras que c_1 y c_2 son considerados parámetros variacionales.

Obviamente, los resultados más buenos podrían obtenerse si todos los coeficientes de la expansión gaussiana se pudieran variar durante los cálculos. Es más, el tiempo CPU para calcular integrales con el método Hartree-Fock depende de la 4ª potencia del número de primitivas gaussianas. Sin embargo, todos los pasos siguientes dependen del número de funciones de base (es decir, de contracciones). También, el almacenamiento requerido para las integrales es proporcional al número de funciones de base. Frecuentemente la capacidad de almacenamiento del sistema informático y no el tiempo CPU es el factor limitante. Los requerimientos de tiempo CPU son más importantes cuando se usan métodos post-Hartree-Fock, como por ejemplo aquellos que estiman la correlación electrónica, puesto que la dependencia en el número de funciones de base aquí es mayor que la 4ª potencia.

Hay dos formas básicas de contracción, llamadas *segmentada* y *general*. En la primera, cada primitiva aparece sólo en una contracción. El ejemplo anterior $(4s) \rightarrow [2s]$ corresponde a este tipo. En la segunda, al contrario, se permite que cada primitiva pueda aparecer en cada contracción. A continuación se va a

profundizar en la notación empleada en las contracciones segmentadas, que son las más usadas.

El número de contracciones usado para representar un orbital atómico de Slater, es decir *zeta*, es una medida de lo bueno del conjunto. En el conjunto base mínimo, es decir, simple zeta (SZ) sólo se usa una función de base (reducción) por orbital atómico de Slater, los conjuntos doble zeta (DZ) tienen dos funciones base por orbital, los triple zeta (TZ) tres, y así sucesivamente. Puesto que los orbitales de valencia de los átomos tienen más participación en la formación de enlaces que los internos, para describir orbitales de valencia se asignan más funciones de base. De esta forma, se han desarrollado los conjuntos de base conocidos como *split-valence* (SV), es decir, aquellos en que usan más contracciones para describir orbitales de valencia que para orbitales internos. La letra V es la que denota un conjunto base *split-valence*, por ejemplo, DZV representa un conjunto base con sólo una contracción para orbitales internos y dos contracciones para orbitales de valencia.

El conjunto de base mínima es el más pequeño posible; es decir, contiene sólo una función por orbital atómico ocupado en el estado fundamental. Los conjuntos de base mínima más populares son los STO-nG, donde n denota el número de primitivas en la contracción. La base STO-3G (es decir 3 primitivas por cada función) fue muy usada en el pasado.

Las contracciones originales obtenidas de los cálculos de Hartree-Fock atómicos frecuentemente se complementan con otras funciones. Las más comunes son las de polarización y las difusas. Las primeras simplemente son aquellas que tienen valores más altos de L que las que se presentan en los orbitales atómicos ocupados. Las funciones de polarización son importantes para reproducir enlaces químicos y normalmente no son contraídas. Así, la terminología zeta se aumenta a menudo con varias funciones de polarización: DZP quiere decir doble zeta más polarización, TZP triple zeta más polarización, etc. Los conjuntos de base también se aumentan frecuentemente con funciones difusas. Estas gaussianas

tienen exponentes muy pequeños y decaen lentamente con la distancia del núcleo. Las gaussianas difusas son normalmente de los tipos *s* y *p*. Las funciones difusas son necesarias para la descripción correcta de aniones y de enlaces débiles (por ejemplo, puentes de hidrógeno) y frecuentemente se usan para los cálculos de propiedades (momentos dipolares, polarizabilidades, etc.).

Pople y colaboradores²⁷ han adoptado una filosofía diferente en cuanto a las bases. La estructura del conjunto base es dada para la molécula entera en lugar de para cada átomo en particular. La notación también enfatiza una naturaleza split-valence (SV) de estos conjuntos. Se usan símbolos como *n-ijG* o *n-ijkG*, donde *n* indica el número de primitivas para las capas internas e *ij* o *ijk*, el número de primitivas usadas para las contracciones en la capa de valencia. Las anotaciones *ij* describen conjuntos de valencia de calidad doble zeta y los juegos *ijk* de triple zeta.

El grupo de Pople también introdujo una notación más general para indicar el tipo de funciones de polarización. La forma más fácil de visualizarlo es explicando ejemplos:

La base 6-31G*, que equivale a 6-31G(d)²⁸, son conjuntos 6-31G aumentados con funciones de polarización del tipo *d* exclusivamente en átomos pesados.

6-31G** es sinónimo de 6-31G(d,p); que significa base 6-31G ampliada con funciones de polarización del tipo *d* en átomos pesados y con un conjunto de funciones 2*p* en los hidrógenos.

6-311G(3d2f,2p) representa un conjunto 6-311G aumentado con 3 funciones de tipo *d* y 2 conjuntos de funciones de tipo *f* en átomos pesados y 2 conjuntos de funciones de tipo *p* en hidrógenos.

Respecto a la inclusión de funciones de polarización, en las bases de Pople se usa la notación siguiente: $n\text{-ij}+\text{G}$ (o $n\text{-ijk}+\text{G}$) cuando una difusa del tipo s y un conjunto del tipo p , con los mismos exponentes, son añadidas a una base en átomos pesados. $n\text{-ij}++\text{G}$ (o $n\text{-ijk}++\text{G}$) son obtenidas agregando una gaussiana difusa del tipo s y otra del tipo p en los átomos pesados, adicionando también una del tipo s en los hidrógenos.

2.3.1.3.- MÉTODOS PARA CALCULAR LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN ELECTRÓNICA

Como se ha comentado anteriormente, la teoría de Hartree-Fock trata inadecuadamente la correlación entre los movimientos de los electrones pertenecientes a un sistema molecular, ya que las funciones de onda SCF de Hartree-Fock solamente tienen en cuenta las interacciones entre los electrones de forma promediada, y sin embargo, es necesario considerar las interacciones instantáneas entre los mismos, puesto que éstos se repelen entre sí y tienden a alejarse unos de otros. Cualquier teoría que intente tratar este efecto es conocido como método de *correlación electrónica*.

En cierto modo, las funciones de onda de Hartree-Fock contienen ya un determinado grado de correlación electrónica instantánea. Una función de Hartree-Fock satisface el requisito de antisimetría del principio de Pauli, y, por tanto, la función se anula cuando dos electrones con el mismo espín tienen las mismas coordenadas espaciales. Para una función de Hartree-Fock hay poca probabilidad, de encontrar electrones con el mismo espín en la misma región del espacio, lo que indica que una función de HF incluye alguna correlación de los movimientos de los electrones con el mismo espín.

La *energía de correlación* E_{corr} es la diferencia entre la energía no relativista exacta $E_{\text{no rel}}$, y la energía de Hartree-Fock (no relativista) E_{HF} :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{no rel}} - E_{\text{HF}} \quad (2.3.17)$$

donde ambas, $E_{\text{no rel}}$ y E_{HF} , deberían incluir u omitir las correcciones del movimiento nuclear.

Existen numerosas teorías para estimar la correlación electrónica. Estas se pueden clasificar de la siguiente forma²⁹:

I. Métodos monoconfiguracionales

- a) Interacción de configuraciones (CI)
- b) Interacción de configuraciones cuadrática (QCI)
- c) Møller-Plesset o Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (*“Many-Body Perturbation Theory”*, MBPT)
- d) Métodos *“Coupled Cluster”* (CC)
- e) Esquemas de cálculos aditivos: Teoría *“Gaussian-2”* (G2)
- f) Otras técnicas de correlación: Aproximación del par de electrones acoplados (*“Coupled Electron Pair Approximation”*, CEPA), funcional del par acoplado (*“Coupled-Pair Functional”*, CPF).

II. Métodos multiconfiguracionales (*“Multi-Configurational Self-Consistent Field”*, MCSCF)

- a) Método CASSCF
- b) Método CASPT2

III. Métodos cuánticos Monte Carlo (*“Quantum Monte Carlo”*, QMC)

- a) Métodos de cancelación exacta
- b) Métodos del Nodo-Relajado
- c) Métodos del nodo fijo
- d) Uso de pseudopotenciales

IV. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

En esta sección se va a estudiar brevemente el fundamento de todos los métodos empleados en esta Tesis Doctoral.

I. Métodos monoconfiguracionales

a) Interacción de configuraciones (CI)

En la mayoría de los casos no es posible expresar la función de onda exacta de un sistema con un único determinante de Slater, por lo que necesariamente se debe emplear una combinación lineal de varios determinantes con ciertos coeficientes. Esta es la base del método de interacción de configuraciones (CI), es decir, desarrollar la función de onda como una combinación lineal, con coeficientes variables, de un gran número de determinantes de Slater.

Supóngase un sistema de capa cerrada con N electrones. Cuando se selecciona un conjunto de funciones de base para el mismo, aún la opción más pequeña (base mínima) usualmente tiene más funciones de base que las que están ocupadas por los electrones (la única excepción sería que se usase una base mínima para un sistema con configuración de gas noble). Consecuentemente, habrá un cierto número de orbitales moleculares, que surgen de la solución Hartree-Fock, que no estarán ocupados por electrones en el estado fundamental del sistema. Estos orbitales reciben el nombre de *orbitales virtuales*.

Cada una de las posibles disposiciones de los N electrones en los M orbitales moleculares ($M > N$) recibe el nombre de *configuración electrónica* y está representado por un determinante de Slater.

Conservando los mismos orbitales moleculares que se han calculado, se puede promocionar un único electrón desde un orbital ocupado i a uno desocupado a conservando su orientación de espín, de tal manera que el espín total de la nueva configuración electrónica sea el mismo que la de partida. Lo que

se ha hecho para conseguir esta nueva configuración electrónica es lo que se conoce como una *excitación simple*.

Evidentemente, para un conjunto de N electrones y M orbitales existe un número finito de tales posibles excitaciones simples. Si la configuración electrónica de capa cerrada es efectivamente el estado fundamental del sistema (lo cual no es siempre necesariamente cierto), entonces la energía de todas las configuraciones simplemente excitadas es siempre mayor que la de la configuración de capa cerrada.

Eventualmente se puede excitar un segundo electrón del sistema para obtener una configuración doblemente excitada. Obsérvese que los dos electrones excitados pueden ir a diferentes orbitales o al mismo. En este último caso se tiene también una configuración electrónica de capa cerrada, como la de partida, pero de mayor energía, por lo cual representa (en principio) un estado excitado del sistema. Finalmente, nada impide que se tengan también excitaciones triples, cuádruples, etc. El número de posibles excitaciones dependerá únicamente de la cantidad de electrones y de orbitales virtuales. La función de onda del sistema puede construirse entonces como combinación lineal de esta serie de determinantes de Slater:

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_i^a C_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijk}^{abc} C_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (2.3.18)$$

(configuración de referencia)
(excitaciones simples)
(excitaciones dobles)
(excitaciones triples)
etc.

Las funciones Ψ_0 , Ψ_i^a , Ψ_{ij}^{ab} y Ψ_{ijk}^{abc} se denominan *funciones de configuración de estado*, *funciones de configuración* o simplemente *configuraciones* (aunque este último término no es afortunado, ya que induce a la confusión entre una configuración electrónica y una función de configuración). Los coeficientes de la combinación lineal se optimizan empleando nuevamente el teorema variacional.

Si la función de onda del sistema se expresa como una combinación lineal de todas las posibles configuraciones del sistema, el método se denomina interacción de configuraciones completa (“*full-CI*”). La función $\Psi_{full-CI}$ da la solución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica en la base considerada, pero tiene el gran inconveniente de que sólo es practicable para sistemas pequeños (esto es, con pocos electrones y/o pocos orbitales virtuales). Esto es debido al crecimiento combinatorio de la cantidad de términos con el nivel de excitación.

Una forma usual de disminuir el tamaño de la CI es considerar únicamente algunas de todas las posibles excitaciones. Esto es lo que se conoce como *CI truncada* o *limitada*, cuyo ejemplo más frecuente es la CI que incluye únicamente excitaciones simples (CIS) y además dobles (CISD). En este caso, se tiene simplemente

$$\Psi_{CISD} = \Psi_0 + \sum_i^a C_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (2.3.19)$$

El truncamiento del desarrollo $\Psi_{full-CI}$ en la forma Ψ_{CISD} o cualquier otra forma que no incluya todas las posibles excitaciones; es decir, que no sea *full-CI*, conduce a un error denominado de “*consistencia de tamaño*”. Básicamente, lo que sucede es que la energía CISD (o de cualquier CI truncada) de un sistema de N subsistemas idénticos no es igual a la suma de las N energías CISD de cada uno de los subsistemas. En particular, la energía de correlación por monómero calculada usando CISD para un sistema de N monómeros guarda la siguiente relación con la energía de cada monómero individual

$$E_{corr}^{total}(CISD) = \sqrt{N} E_{corr}^{monómero}(CISD) \quad (2.3.20)$$

en lugar de la relación lineal que debería tener si el cálculo fuera consistente con el tamaño del sistema.

b) Interacción de configuraciones cuadrática³⁰ (QCI)

El método de *Interacción de configuraciones cuadrática* (QCI) fue desarrollado para corregir el problema de consistencia de tamaño de los cálculos CI truncados. El tratamiento QCISD incorpora determinados términos a CISD para recuperar la consistencia de tamaño. QCISD(T)³⁰ agrega perturbacionalmente además sustituciones triples a QCISD, aportando aun mayor precisión. Similarmente, QCISD(TQ) añade sustituciones triples y cuádruples a QCISD. La precisión de las energías evaluadas con el método QCISD(T) es la base del éxito de los esquemas aditivos como el G2 que posteriormente se describirán.

c) Møller-Plesset o Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos³¹ (MBPT)

La energía HF también puede mejorarse mediante el empleo de las técnicas de la *Teoría de perturbaciones*, que permiten obtener los coeficientes del desarrollo (2.3.18). De este modo, el método Møller-Plesset (MP) trata el problema de la correlación electrónica como una perturbación sobre la energía HF. Así, el Hamiltoniano molecular se expresa como suma de dos términos según la expresión:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (2.3.21)$$

donde $\hat{H}^0$ es un hamiltoniano de orden cero construido como suma de operadores de Fock,

$$\hat{H}^0 = \sum_i \left(\hat{h}_i + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right) = \sum_i \hat{F}_i \quad (2.3.22)$$

con funciones propias $\Psi_i^{(0)}$ soluciones de la ecuación de HF y que forman un conjunto completo de funciones, y energías $E_i^{(0)}$, que son sumas de las energías de los orbitales ocupados en la configuración i -ésima. $\lambda \hat{H}'$ es una perturbación

aplicada a $\hat{H}^0$, una corrección que se considera pequeña en comparación con ella. El operador perturbación, $\hat{H}'$, está definido como el término exacto de repulsión interelectrónica menos el término promediado de dicha repulsión que surge en el método HF.

$$\hat{H}' = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.3.23)$$

λ es el parámetro de perturbación³².

Dado que la energía y la función de onda exactas varían de modo continuo con la perturbación, se pueden desarrollar como una serie de potencias del parámetro λ :

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (2.3.24)$$

La función de onda perturbada y la energía son ahora sustituidas en la ecuación de Schrödinger:

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}')(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) \quad (2.3.25)$$

Después de operar, se pueden igualar las sumas de los términos de cada lado de la ecuación que estén multiplicados por las mismas potencias de λ , dando lugar a una serie de relaciones que representan sucesivamente mayores órdenes de perturbación. Estas son las tres primeras de tales ecuaciones (después de algunos reagrupamientos), correspondientes a las potencias de λ 0, 1 y 2.

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 - E^{(0)})\Psi^{(0)} &= 0 \\ (\hat{H}^0 - E^{(0)})\Psi^{(1)} &= (E^{(1)} - \hat{H}')\Psi^{(0)} \\ (\hat{H}^0 - E^{(0)})\Psi^{(2)} &= (E^{(1)} - \hat{H}')\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)} \end{aligned} \quad (2.3.26)$$

La expresión para cada una de estas aproximaciones se obtiene, dentro de la Teoría de Perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, desarrollando la corrección i -ésima a la función de onda en términos de las funciones propias del Hamiltoniano sin perturbar⁴ $\Psi_i^{(0)}$.

De este modo, la expresión que se obtiene para $E^{(1)}$ es

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(0)} \rangle. \quad (2.3.27)$$

Como ya se comentó, la energía de orden cero, $E^{(0)}$, es la suma de energías de los orbitales

$$E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^0 | \Psi^{(0)} \rangle = \sum_i \varepsilon_i, \quad (2.3.28)$$

por lo que la energía total corregida a primer orden coincide con la energía HF.

$$\begin{aligned} E^{(0)} + E^{(1)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^0 | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(0)} \rangle = \\ &= \langle \Psi^{(0)} | (\hat{H}^0 + \hat{H}') | \Psi^{(0)} \rangle = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle = E^{HF} \end{aligned} \quad (2.3.29)$$

Los cálculos basados en el método Møller-Plesset se designan como MP2, MP3, MP4, según que la corrección de energía de mayor orden incluida sea $E^{(2)}$, $E^{(3)}$ o $E^{(4)}$. La corrección de segundo orden a la energía (método MP2), que es la primera aproximación a la energía de correlación, tiene la expresión

$$E^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(0)} \rangle \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (2.3.30)$$

donde $\Psi_i^{(0)}$ es una configuración electrónica excitada del Hamiltoniano $\hat{H}^0$ con energía de orden cero $E_i^{(0)}$. Debido a la naturaleza ortogonal de los espín-orbitales

HF y a que el operador de perturbación es bielectrónico, únicamente las excitaciones dobles contribuyen a la energía de correlación de segundo orden.

El método MP2 recoge aproximadamente el 80-90% de la energía de correlación para una base dada, siendo actualmente un método estándar para introducir los efectos de la correlación. Asimismo, se dispone de algoritmos para el cálculo eficiente de los gradientes analíticos MP2 lo que facilita las exploraciones de las superficies de energía potencial. A tercer orden, el método MP3 introduce de nuevo sólo el efecto de las excitaciones dobles, pero a partir de cuarto orden se incorporan los efectos de las excitaciones simples, triples, etc., dando lugar a expresiones cada vez más complejas. Además, el coste computacional también aumenta, no suponiendo siempre mejores resultados en cuanto a la energía la consideración de aproximaciones de mayor orden, ya que en algunos sistemas se obtienen valores que no van convergiendo al aumentar el orden de la aproximación, sino más bien conducen a resultados erráticos.

Todos los métodos MPn son consistentes en tamaño y no variacionales, sin que esto último sea un grave inconveniente. La principal limitación de estos métodos es la suposición de que la función de onda de orden cero sea una aproximación razonable a la función de onda real del sistema, lo cual no es correcto cuando la función de onda del sistema tenga un marcado carácter multideterminantal⁴.

d) Métodos “*Coupled Cluster*” (CC)

Otro desarrollo alternativo de la función de onda (2.3.18) viene dado por la siguiente forma exponencial:

$$\Psi = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots)\Psi_0 \quad (2.3.31)$$

donde los $\hat{T}_i$ son los denominados operadores *cluster*, cuya acción consiste en generar todas las posibles excitaciones de orden *i*-ésimo, y Ψ_0 es la función de

referencia HF. Este desarrollo de la función de onda es la aproximación en la que se basa el método del cluster acoplado (“*Coupled Cluster*”), que no es variacional, aunque coincide con la función de onda *full*-CI cuando se consideran todos los operadores *cluster* en la expresión 2.3.31.

En la práctica, el desarrollo de la función de onda en términos de los operadores *cluster* (2.3.31) debe truncarse. Sin embargo, la función de onda CC incluye todas las excitaciones de un determinado tipo (simples, dobles, triples, etc.), lo cual asegura que el método sea extensivo y además permite recuperar una fracción muy importante de la energía de correlación electrónica³³.

Lo más habitual es considerar las excitaciones simples y dobles, dando lugar al método CCSD, y una vez alcanzada la convergencia de sus correspondientes ecuaciones, puede estimarse perturbacionalmente el efecto de las excitaciones triples en los cálculos denominados CCSD(T). Esta última aproximación permite evitar el elevado coste computacional asociado al tratamiento iterativo de las excitaciones triples, obteniendo sin embargo buenos resultados.

Un método intermedio entre el CISD y el CCSD es el QCISD, comentado anteriormente. Originalmente se desarrolló a partir del método CISD añadiéndole términos que lo hiciesen extensivo, aunque más tarde se demostró que las ecuaciones resultantes son en realidad las ecuaciones CCSD con algunos términos simplificados.

e) Esquemas de cálculos aditivos: Teoría “Gaussian-2” (G2)

La obtención de resultados energéticos dentro de la precisión química, definida como una diferencia de 1-2 kcal/mol (4.18 - 8.36 kJ/mol) respecto a valores experimentales fiables, requiere el empleo de métodos sofisticados para el tratamiento de la correlación electrónica y conjuntos de funciones de base extensos²⁹. Sin embargo, la utilización de métodos como CCSD(T) o QCISD(T)

con conjuntos de funciones de base suficientemente flexibles está aún lejos de ser una práctica rutinaria, incluso para sistemas de pocos átomos. Debido a esto, se han introducido diversos esquemas aditivos que, desde un enfoque pragmático, pretenden estimar niveles de cálculo adecuados para obtener resultados dentro de la precisión química, a partir de cálculos realizados a niveles teóricos inferiores. Asimismo, suelen utilizar geometrías obtenidas con niveles de cálculo inferiores a los empleados para evaluar las distintas componentes energéticas.

Dentro de los distintos esquemas aditivos, los *Gaussian-n* tratan de aproximar el nivel QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) suponiendo que los efectos debidos al método y a la base pueden evaluarse por separado y considerarse aditivos. Se introducen, además, factores correctores ajustados empíricamente (*“High-Level Corrections”*, HLC).

En el presente trabajo de investigación se ha empleado el esquema G2(MP2,SVP)³⁴. Su formulación original hace uso de geometrías obtenidas con el método MP2 y de la base 6-31G(d) (*“split-valence con polarización”*, SVP). Sobre estas geometrías se realizan cálculos puntuales con los niveles MP2/6-311+G(3df,2p) y QCISD(T)/6-31G(d), que se combinan del siguiente modo para aproximar el nivel QCISD(T)/6-311+G(3df,2p):

$$\begin{aligned} E[\text{QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)}] &\approx E(\text{G2(MP2,SVP)}) = \\ &= E[\text{QCISD(T)/6-31G(d)}] + E[\text{MP2/6-311+G(3df,2p)}] - E[\text{MP2/6-31G(d)}] \end{aligned} \quad (2.3.32)$$

Después de incluir la energía de punto cero obtenida a nivel HF/6-31G(d) (en este trabajo se ha usado la correspondiente al modelo MP2/6-31G(d)) y las correcciones HLC (para sistemas de capa cerrada no se incluyen en el cálculo de ΔE), el esquema G2(MP2,SVP) reproduce un conjunto de magnitudes energéticas experimentales (energías de disociación, energías de ionización, afinidades electrónicas y afinidades protónicas) utilizadas como test con una desviación promedio de 6.81 kJ/mol. A pesar de que el esquema G2 se contrastó frente a medidas experimentales de especies químicas estables (mínimos de una SEP), en

la actualidad su uso se ha extrapolado al estudio de estados de transición, y por tanto, al estudio de mecanismos de reacción.

II. Métodos multiconfiguracionales (MCSCF)

Todas las técnicas de correlación expuestas hasta el momento han sido desarrolladas a partir de una función de onda HF. Sin embargo, para que estos métodos tengan éxito, la configuración HF inicial debe ser el componente dominante de la función de onda correlacionada. En tales casos, la energía de correlación se puede alcanzar considerando otras pequeñas contribuciones, pero de un gran número de configuraciones. Este tipo de correlación es conocido generalmente como *correlación electrónica dinámica*.

$$\Psi = \Psi_0 + \text{contribuciones}$$

$\Psi = \Psi_0 + \text{contribuciones}$
 ↗ ↖
 correlación electrónica no dinámica correlación electrónica dinámica

Esquema 2.1.- Tratamiento de la correlación electrónica en la función de onda.

Sin embargo, hay muchos casos donde estos métodos no son útiles, puesto que la función de onda HF inicial puede que no sea correcta. Por ejemplo, para un punto estacionario que presente un cierto grado de disociación, es decir, con distancias de enlace alargadas, la diferencia de energía entre los orbitales enlazantes y antienlazantes puede ser muy pequeña, y las posibles excitaciones que implican a tales orbitales llegan a ser muy importantes. En este sistema, un tratamiento de la correlación que parte de una configuración simple, exclusivamente con los orbitales enlazantes ocupados, puede suponer grandes errores. En estos casos puede ser preferible tratar el sistema a partir de un pequeño número de configuraciones que impliquen por igual a los orbitales enlazantes y antienlazantes. A este tipo de correlación que afecta a la aproximación de orden cero de la función de onda Ψ_0 y que incluye grandes contribuciones de

configuraciones que se obtienen a partir de unos pocos orbitales, se conoce como *correlación electrónica no dinámica*.

Las funciones de onda SCF multiconfiguracionales (“*Multi-Configurational Self-Consistent Field*”, MCSCF) son las usadas para tratar los efectos de correlación no dinámicos, siendo muy útiles cuando se pretende estudiar la disociación homolítica de un enlace. Sin embargo, aunque con un método MCSCF se obtiene cualitativamente un comportamiento correcto, los efectos de correlación dinámica tienen que ser incluidos para obtener resultados cuantitativamente precisos²⁹.

En un cálculo MCSCF se seleccionan ciertas configuraciones electrónicas (es decir, determinantes de Slater) formados a partir de una cierta configuración de referencia. Usualmente estos determinantes se deben elegir con una cierta "intuición química" ya que, obviamente, el tamaño del cálculo a realizar lo hace impracticable mas allá de ciertos límites. A continuación, se optimizan, utilizando el teorema variacional, los coeficientes de la combinación lineal de determinantes, pero, simultáneamente, en cada ciclo se reoptimizan los coeficientes de los orbitales moleculares individuales, en lugar de dejarlos fijos a sus valores HF (tal como se hace en los métodos CI).

El tipo de método MCSCF más comúnmente utilizado es el SCF de espacio activo completo (“*Complete Active Space SCF*”, CASSCF), desarrollado por Roos y colaboradores³⁵. En este caso, los determinantes se eligen de forma que se incluyan todas las excitaciones posibles dentro de un subespacio del número total de orbitales, que se conoce con el nombre de *espacio activo*. La elección de los orbitales que se incluyan dentro de este espacio activo no es siempre obvio y constituye un aspecto importante de este tipo de cálculos, que debe realizarse con acierto pues condiciona los resultados a obtener, incluida la propia convergencia de los cálculos. Este método, que se ha utilizado en todos los sistemas analizados en esta Tesis Doctoral, se describirá brevemente a continuación.

Otra clase de métodos MCSCF es conocida con el nombre de enlace de valencia generalizado (“*Generalized Valence Bond*”, GVB) desarrollado por Goddard y colaboradores³⁶. En este caso el tratamiento MCSCF es realizado incluyendo un número muy pequeño de configuraciones electrónicas, con el propósito de describir bien un estado electrónico que es inherentemente multiconfiguracional (un singlete de capa abierta, por ejemplo) o la disociación homolítica de un enlace. El nombre surge porque usualmente las configuraciones electrónicas a incluir se seleccionan mediante un análisis de enlace de valencia de las distribuciones electrónicas.

Finalmente se deben mencionar brevemente la existencia de métodos que permiten aplicar una CI, no a una única configuración de referencia, sino a un conjunto de configuraciones de referencia seleccionadas de tal manera que representen correctamente el proceso químico de interés. Este tipo de procedimiento se conoce con el nombre de *CI multireferencia* y, usualmente, se concreta en la realización de un cálculo CASSCF o GVB para determinar las configuraciones de referencia importantes en el problema que se estudia, seguido de una CISD incluyendo las configuraciones electrónicas obtenidas de excitar electrones a partir de todas las configuraciones de referencia. Sin necesidad de meditarlo mucho se advierte que este procedimiento es extremadamente costoso en comparación con los mencionados anteriormente.

a) Método CASSCF

La derivación de la expresión de la energía MCSCF se suele realizar, dentro del formalismo de la segunda cuantización (véase apartado 2.6), en función de los operadores de excitación promediados para el espín^{35a-b}, definidos como:

$$\hat{E}_{ij} = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \hat{a}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{j\sigma} = \hat{a}_{i\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^{\dagger} \hat{a}_{j\beta} . \quad (2.3.33)$$

Para expresar el Hamiltoniano independiente del espín mediante los operadores $\hat{E}_{ij}$, partimos de la expresión del Hamiltoniano en función de los operadores de creación y aniquilación,

$$\hat{H} = \sum_{ij} \langle i | \hat{h} | j \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | kl \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k \quad (2.3.34)$$

donde la suma se extiende sobre todo el conjunto de espín-orbitales. Finalmente, sumando sobre el espín, se llega a la siguiente expresión:

$$\hat{H} = \sum_{ij} \hat{h}_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (2.3.35)$$

donde los índices corren ahora sobre los orbitales moleculares. En la expresión (2.3.35) los elementos $\hat{h}_{ij}$ incluyen la energía cinética de los electrones y los términos de atracción núcleo-electrón, mientras que las integrales bielectrónicas de los orbitales moleculares se representan por g_{ijkl} .

Para una función normalizada CI del tipo $|\Psi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle$, expandida en la base de determinantes, obtenemos la energía como el valor de expectación del Hamiltoniano (2.3.35),

$$\begin{aligned} E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_{ij} h_{ij} \sum_{mn} c_m^* \langle m | \hat{E}_{ij} | n \rangle c_n + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} c_m^* \langle m | \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} | n \rangle c_n = \\ &= \sum_{ij} h_{ij} \sum_{mn} c_m^* D_{ij}^{mn} c_n + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} c_m^* P_{ijkl}^{mn} c_n = \sum_{ij} h_{ij} D_{ij} + \sum_{ijkl} g_{ijkl} P_{ijkl} \end{aligned} \quad (2.3.36)$$

siendo:

$D_{ij}^{mn} = \langle m | \hat{E}_{ij} | n \rangle$, los coeficientes de acoplamiento monoelectrónicos, con valores $-1, 0, 1, 2$ cuando se consideran determinantes de Slater, como es el caso,

$P_{ijkl}^{mn} = \langle m | \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} | n \rangle$, los coeficientes de acoplamiento dielectrónico,

$D_{ij} = \sum_{mn} c_m^* D_{ij}^{mn} c_n$, el elemento de la matriz de densidad reducida de primer orden,

$P_{ijkl} = \sum_{mn} c_m^* P_{ijkl}^{mn} c_n$, la matriz de densidad reducida de segundo orden.

La expresión de la energía (2.3.36) da las claves para la derivación de los métodos de optimización MCSCF. Obsérvese que la información acerca de los orbitales moleculares está contenida completamente en las integrales mono- y bielectrónicas. Por otro lado, los términos D_{ij} y P_{ijkl} contienen la información acerca de los coeficientes CI. Así, los parámetros a variar son los coeficientes CI y los orbitales moleculares, considerándose sus variaciones como rotaciones en un espacio vectorial ortonormalizado. Las técnicas concretas para llevar a cabo la optimización de los parámetros variacionales de la función MCSCF son diversas, recogiendo la literatura ampliamente los detalles concretos de éstas^{35c,37}.

En el método CASSCF los orbitales se clasifican en tres tipos, dependiendo del papel que juegan en la construcción de la función de onda multielectrónica: *orbitales inactivos*, *activos*, y *secundarios*. Los orbitales inactivos y activos están ocupados en la función de onda, mientras que los orbitales secundarios, también denominados externos o virtuales, constituyen el resto del espacio orbital, fijado por el conjunto de base monoelectrónica utilizada para construir los orbitales moleculares. En todas las configuraciones que se usan en la función CASSCF, los orbitales inactivos están doblemente ocupados. El número de electrones ocupando estos orbitales es, por tanto, el doble del número de orbitales inactivos. El resto de los electrones (llamados electrones activos) ocupan los orbitales activos. La función de onda CASSCF se forma mediante una combinación lineal de todas las configuraciones que se pueden construir entre los orbitales activos y electrones activos, consistentes con la simetría espacial y de espín requerida. Es decir, en el espacio configuracional expandido por los orbitales activos, la función CASSCF es completa (“full”). Los orbitales inactivos también se optimizan en el proceso variacional; digamos que son tratados como en la función RHF. La energía CASSCF es invariante a rotaciones entre los orbitales activos (aunque no ocurre así con la función de onda).

La aproximación CASSCF incluye la correlación no dinámica de largo alcance que no pueden resolver las aproximaciones monoconfiguracionales, describiendo de forma adecuada el efecto de la degeneración entre varias configuraciones. Sin embargo, la correlación dinámica que refleja la interacción electrón-electrón de corto alcance, se aproxima de forma más adecuada por medio de métodos variacionales como el “*Multi-Reference Configuration Interaction Method*” (MRCI)³⁸ o empleando la teoría de perturbaciones sobre la función de referencia multiconfiguracional CASSCF por medio del método “*Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory*” (CASPT2)³⁹, que es el que se ha utilizado en la presente Tesis Doctoral y que se describe a continuación.

El espacio activo escogido en relación al problema a tratar es el punto clave y determinante en la obtención de resultados precisos con la aproximación CASPT2//CASSCF. Como en cualquier tipo de metodología químico-cuántica, el método ha de ofrecer la suficiente flexibilidad para describir el proceso químico que se pretende; quedando determinada la flexibilidad de una función CASSCF por el espacio activo.

b) Método CASPT2

Como se indicó con anterioridad, el método Møller-Plesset aplica la teoría de perturbaciones a una función de onda de orden cero (función de referencia) que es un determinante de Slater simple. Alternativamente, se puede comenzar con una función de onda MCSCF como función de onda de orden cero y aplicar la teoría de perturbaciones para obtener una *teoría Møller-Plesset generalizada*. La función MCSCF más comúnmente usada para este propósito es una función de onda CASSCF. La elección del Hamiltoniano de orden cero no es única. La inclusión de las correcciones de energía hasta $E^{(2)}$ da el método CASPT2³⁹, que viene dando resultados de alta calidad, ya que permite estimar al tiempo correlación dinámica y no dinámica (suponiendo una correcta descripción de los estados electrónicos).

La sustitución en la ecuación de Schrödinger de la función de onda y de la energía por una expansión de éstas en series de potencias de λ (Ecuaciones 2.3.24 y 2.3.25) conduce a la serie de ecuaciones de perturbación (las tres primeras, correspondientes a las potencias de λ 0, 1 y 2, se muestran en la ecuación 2.3.26), cuya resolución consecutiva produce las correcciones de orden k a la función de onda, $\Psi^{(k)}$ ($\Psi^{(k)} \equiv |k\rangle$), y a la energía, $E^{(k)}$.

La ecuación 2.3.27 muestra la corrección de orden 1 a la energía, siendo la de orden dos

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.3.37)$$

que depende de la corrección de primer orden a la función de onda, la cual viene dada por

$$\Psi^{(1)} = R^{(0)}(E^{(1)} - \hat{H}') | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.3.38)$$

donde $R^{(0)}$ es la *resolvente reducida*, $R^{(0)} = (1 - | \Psi^{(0)} \rangle \langle \Psi^{(0)} |)(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})^{-1}$.

El espacio de todas las funciones implicadas en la corrección de primer orden a la función de onda en la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, que son aquellas que interactúan con la función de orden cero a través del Hamiltoniano, constituye el *espacio de interacción de primer orden*⁴⁰. Debido a la naturaleza uni- y bipartícula del Hamiltoniano, el espacio de interacción de primer orden consta de funciones generadas mediante uni- y biexcitaciones a partir de la función de onda de orden cero.

Consideremos la función de onda multiconfiguracional $|0\rangle$ (o $\Psi^{(0)}$), generada a partir de un cálculo CASSCF, como función de onda de orden cero en el tratamiento de perturbaciones de la correlación electrónica. El espacio

configuracional, en el cual la función de onda se expande, puede dividirse en cuatro subespacios:

- V_0 , espacio unidimensional expandido por la función de referencia $|0\rangle$ del estado considerado,
- V_k , espacio ortogonal a $|0\rangle$ en el subespacio restringido “full-CI” utilizado para generar la función CASSCF;
- V_{SD} , espacio expandido por los reemplazos simples y dobles generados desde V_0 ; y, por último,
- $V_{TQ...}$, que es el espacio que contiene el resto de excitaciones de orden superior.

Solamente las funciones en el espacio V_{SD} interaccionan con la función de referencia vía el Hamiltoniano, por lo que constituye el espacio de interacción de primer orden. Las funciones de dicho subespacio se pueden generar mediante la aplicación de los operadores de excitación promediados para el espín, $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}$, a la función $|0\rangle$. No obstante, no se necesitan todas esas funciones. Por ejemplo, las funciones pertenecientes a V_k , se generan cuando los cuatro subíndices p, q, r , y s se refieren a orbitales activos. Los orbitales se subdividen en:

- *Congelados*: doblemente ocupados, no se correlacionan.
- *Inactivos* ($i, j, k, l, \dots$): doblemente ocupados en $|0\rangle$.
- *Activos* ($t, u, v, x, \dots$): con cualquier número de ocupación en $|0\rangle$.
- *Secundarios* ($a, b, c, d, \dots$): no ocupados en $|0\rangle$.

Las funciones necesarias para la expansión de la función de onda de primer orden se pueden dividir en ocho grupos, generados a partir de los operadores de excitación promediados para el espín, los cuales se muestran en la tabla 2.2.

Excitaciones internas (ningún índice secundario en $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}$)	Excitaciones semiinternas (un índice secundario en $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}$)	Excitaciones externas (dos índices secundarios en $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}$)
A: $\hat{E}_{ti}\hat{E}_{uv} 0\rangle$ B: $\hat{E}_{ti}\hat{E}_{uj} 0\rangle$	C: $\hat{E}_{at}\hat{E}_{uv} 0\rangle$ D: $\hat{E}_{ai}\hat{E}_{tu} 0\rangle; \hat{E}_{ti}\hat{E}_{au} 0\rangle$ E: $\hat{E}_{ti}\hat{E}_{aj} 0\rangle$	F: $\hat{E}_{at}\hat{E}_{bu} 0\rangle$ G: $\hat{E}_{ai}\hat{E}_{bt} 0\rangle$ H: $\hat{E}_{ai}\hat{E}_{bj} 0\rangle;$

Tabla 2.2. Grupos en los que se pueden dividir las funciones necesarias para la expansión de la función de onda de primer orden en el método CASPT2. $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}$ son los operadores de excitación promediados para el espín que actúan sobre la función de referencia, $|0\rangle$.

Se puede comprobar que los estados con reemplazos simples de electrones son en realidad combinaciones lineales de las funciones de los grupos A a H de la tabla 2.2. En el método CASPT2 los operadores $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}$ actúan sobre la función de referencia $|0\rangle$:

$$|0\rangle = \sum_l c_l |l\rangle \quad (2.3.39)$$

quedando los coeficientes c_l determinados por la función de orden cero (de ahí, la denominación de contracción interna). La contracción interna permite reducir considerablemente el número de términos en la serie de perturbación sin que se produzca una pérdida apreciable en la calidad en los resultados. Los subespacios desde V_A hasta V_H son ortogonales entre sí, pero no todas las funciones de un tipo son ortogonales. Por tanto, se deberá ortogonalizar y eliminar las dependencias lineales.

Se define el *Hamiltoniano de orden cero*, $\hat{H}^0$, de tal forma que en el caso límite de funciones de referencia capa cerrada coincida con el Hamiltoniano Møller-Plesset. Se suele expresar $\hat{H}^0$ mediante *operadores de proyección*:

$$\hat{H}^0 = \hat{P}^0 \hat{F} \hat{P}^0 + \hat{P}^k \hat{F} \hat{P}^k + \hat{P}^{SD} \hat{F} \hat{P}^{SD} + \hat{P}^{TQK} \hat{F} \hat{P}^{TQK} \quad (2.3.40)$$

donde $\hat{F}$ es el operador suma de operadores monoelectrónicos, $\hat{P}^0$ proyecta la función de orden cero, $\hat{P}^k$ el espacio complementario al CASSCF, $\hat{P}^{SD}$ está asociado al espacio de interacción de primer orden y $\hat{P}^{TQK}$ al resto del espacio representando excitaciones de orden superior.

La función de onda de primer orden se expande en base de las funciones $|j\rangle$ pertenecientes a V_{SD}

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{j=1}^M C_j |j\rangle \quad M \geq \dim V_{SD}. \quad (2.3.41)$$

Los coeficientes $\{C_j, j = 1 \text{ hasta } M\}$ se obtienen a partir del sistema de ecuaciones lineales

$$\sum_{j=1}^M C_j \langle i | \hat{H}^0 - E^{(0)} | j \rangle = -\langle i | \hat{H}' | 0 \rangle \quad i = 1 \text{ a } M \quad (2.3.42)$$

donde $E^{(0)} = \langle 0 | \hat{H}^0 | 0 \rangle$ es la energía de orden cero. Las funciones $|j\rangle$ en (2.3.41) no son necesariamente ortogonales y también pueden presentar dependencias lineales.

La ecuación (2.3.42) se puede escribir de forma equivalente como:

$$\sum_{j=1}^M C_j \langle i | \hat{F} - E^{(0)} | j \rangle = -\langle i | \hat{H} | 0 \rangle \quad i = 1 \text{ a } M. \quad (2.3.43)$$

La complejidad de la resolución de la ecuación (2.3.43) depende de la elección del operador monoelectrónico $\hat{F}$. En el caso más sencillo, donde $\hat{F} = \hat{F}_D$; siendo $\hat{F}_D$ la parte diagonal de un operador del tipo de Fock

generalizado, $\hat{F}_T$ ($\hat{F}_T$ se puede escribir como suma de la parte diagonal, $\hat{F}_D$, y de la parte no diagonal, $\hat{F}_N$). Es decir, $\hat{F}_T = \hat{F}_D + \hat{F}_N$), la ecuación 2.3.43 se puede escribir como

$$[\mathbf{F}_D - E^{(0)}\mathbf{S}]\mathbf{C} = -\mathbf{V}, \quad (2.3.44)$$

donde, con objeto de simplificar la notación se han introducido matrices y vectores, siendo $(F_D)_{ij} = \langle i|\hat{F}_D|j\rangle$, $S_{ij} = \langle i|j\rangle$ y $V_i = \langle i|\hat{H}|0\rangle$, donde $i, j = 1$ hasta M . El vector columna $\mathbf{C}$ contiene todos los coeficientes C_j de la expansión.

Ya que en la mayoría de los casos sucede que $M > \dim V_{SD}$, los estados generados por los reemplazos dobles serían linealmente dependientes. Dicha dependencia lineal se solventa diagonalizando la matriz de solapamiento $\mathbf{S}$ y eliminando los correspondientes vectores propios con valores cero (o cercanos a cero). Una vez realizada una transformación de ortogonalización del espacio de interacción de primer orden, la ecuación (2.3.44) se puede escribir como

$$[\tilde{\mathbf{F}}_D - E^{(0)}\mathbf{1}]\tilde{\mathbf{C}} = -\tilde{\mathbf{V}}, \quad (2.3.45)$$

Procediendo seguidamente a una diagonalización de $\tilde{\mathbf{F}}_D$, la forma final de la ecuación (2.3.44) es

$$[\Lambda_D - E^{(0)}\mathbf{1}]\tilde{\tilde{\mathbf{C}}} = -\tilde{\tilde{\mathbf{V}}}, \quad (2.3.46)$$

donde Λ_D es la matriz de los valores propios de $\tilde{\mathbf{F}}_D$. De la ecuación 2.3.46 se puede obtener fácilmente $\tilde{\tilde{\mathbf{C}}}$; $\tilde{\tilde{\mathbf{C}}} = -[\Lambda_D - E^{(0)}\mathbf{1}]^{-1}\tilde{\tilde{\mathbf{V}}}$, pudiéndose evaluar la corrección de segundo orden a la energía:

$$E^{(2)} = \langle 0|\hat{H}'|\Psi^{(1)}\rangle = \mathbf{V}^\dagger\mathbf{C} = \tilde{\mathbf{V}}^\dagger\tilde{\mathbf{C}} = \tilde{\tilde{\mathbf{V}}}^\dagger\tilde{\tilde{\mathbf{C}}} = -\tilde{\tilde{\mathbf{V}}}^\dagger[\Lambda_D - E^{(0)}\mathbf{1}]^{-1}\tilde{\tilde{\mathbf{V}}}. \quad (2.3.47)$$

De forma similar, aunque mediante un proceso más elaborado, se puede obtener la solución a la ecuación (2.3.43) cuando se emplea $\hat{F} = \hat{F}_D + \hat{F}_N$ (véase la referencia 41).

Denominando $|1\rangle$ (o $\Psi^{(1)}$) a la función de primer orden normalizada, la función corregida a primer orden normalizada se puede expresar

$$|\Psi\rangle = c_0|0\rangle + c_1|1\rangle \quad (2.3.48)$$

donde $c_0^2 + c_1^2 = 1$. El valor c_0^2 es el denominado *peso de la función de onda de referencia* en la función $|\Psi\rangle$ y se utiliza como un criterio de calidad del tratamiento de perturbaciones realizado. Lo ideal es que el peso de la referencia sea lo más cercano a la unidad; no obstante, su valor numérico depende del número de electrones correlacionados (a mayor tamaño del sistema molecular tratado, menor será el peso de la referencia).

2.3.2.- TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT) no trata de resolver la ecuación de Schrödinger para la función de onda electrónica molecular (2.3.4), sino que intenta calcular la energía molecular del estado fundamental, E_0 , y otras propiedades moleculares a partir de la densidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(x, y, z)$, una función de solamente tres variables (el subíndice cero indica el estado fundamental). Esta teoría presenta una gran simplificación respecto a la WFT, pues se pasa de un espacio de $3N$ dimensiones (coordenadas de N partículas) a un espacio en $\mathbf{R}^3$. Por otro lado, al contrario que la función de onda, la densidad electrónica es un observable.

2.3.2.1.- TEOREMA DE HOHENBERG Y KOHN

La teoría DFT se fundamenta en el *teorema de Hohenberg y Kohn*⁴², los cuales prueban que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. La idea básica de este método es considerar la energía electrónica del estado fundamental E_0 como un funcional de ρ_0 :

$$E_0 = E_v[\rho_0] \quad (2.3.49)$$

donde el subíndice v enfatiza la dependencia de E_0 del *potencial externo* $v(\mathbf{r})$, que está producido por las cargas externas al sistema de electrones, y que difiere para distintas moléculas.

En lo que sigue, se asumen las aproximaciones no relativista y de Born-Oppenheimer y el uso siempre de unidades atómicas.

El Hamiltoniano puramente electrónico (2.3.5) es la suma de los términos de energía cinética electrónica, atracciones electrón-núcleo y repulsiones electrón-electrón. Tomando el promedio de (2.3.5) para el estado fundamental, tenemos

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{NE} + \bar{V}_{ee} \quad (2.3.50)$$

Cada uno de los valores promedio en esta ecuación es una propiedad molecular determinada por la función de onda electrónica del estado fundamental, que, a su vez, está determinada por ρ_0 . Por tanto, cada uno de estos promedios es un funcional de ρ_0 :

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{NE}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.3.51)$$

$\bar{V}_{NE}[\rho_0]$ se conoce, pero los funcionales $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ son desconocidos:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad (2.3.52)$$

donde el funcional $F[\rho_0]$, definido como $F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$, es independiente del potencial externo, pero desconocido.

2.3.2.2.- TEOREMA VARIACIONAL DE HOHENBERG-KOHN

Hohenberg y Kohn demostraron que para toda función densidad de prueba $\rho_{pr}(\mathbf{r})$ que satisface $\int \rho_{pr}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = n$ y $\rho_{pr}(\mathbf{r}) \geq 0$ para todo $\mathbf{r}$, es válida la siguiente desigualdad:

$$E_v[\rho_{pr}] \geq E_v[\rho_0] \quad (2.3.53)$$

donde ρ_0 es la verdadera densidad electrónica del estado fundamental; *la verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional energía*. Es decir, ninguna densidad electrónica de prueba puede dar una energía del estado fundamental menor que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental.

2.3.2.3.- EL MÉTODO DE KHON-SHAM

Si conocemos la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, el teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que es posible, en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 sin haber tenido que obtener la función de onda molecular. Sin embargo, el teorema de Hohenberg-Kohn no nos dice cómo calcular E_0 a partir de ρ_0 , ya que el funcional $F[\rho_0]$ en (2.3.52) es desconocido, ni nos dice como obtener ρ_0 sin obtener primeramente la función de onda. Un paso clave hacia estos objetivos lo dieron

Kohn y Sham ideando un método práctico para obtener ρ_0 y para calcular E_0 a partir de esta magnitud⁴³. Su método es capaz, en principio, de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del *método de Kohn-Sham* (KS) contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación KS da lugar a resultados aproximados.

Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado mediante el subíndice s) de n electrones no interactuantes que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial, $v_s(\mathbf{r}_i)$ y donde la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_s(\mathbf{r})$, del sistema de referencia es igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta, $\rho_0(\mathbf{r})$, de la molécula: $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$. Ya que Hohenberg y Kohn probaron que la función densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, una vez que $\rho_s(\mathbf{r})$ está definido por el sistema de referencia, el potencial externo $v_s(\mathbf{r}_i)$ en el sistema de referencia está unívocamente determinado, pese a que podríamos no saber como obtenerlo realmente. Los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia, de forma que el Hamiltoniano del sistema de referencia es

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS}, \text{ donde } \hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.3.54)$$

$\hat{h}_i^{KS}$ es el Hamiltoniano de un “electrón de Kohn-Sham”.

Ya que el sistema de referencia s consta de partículas no interactuantes, la función de onda del estado fundamental, $\psi_{s,0}$ del sistema de referencia es un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de los espín-orbitales de Kohn-Sham de más baja energía, u_i^{KS} , del sistema de referencia,

$$\psi_{s,0} = \left| u_1^{KS} u_2^{KS} u_3^{KS} \cdots u_n^{KS} \right|, \quad u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i) \sigma_i \quad (2.3.55)$$

donde la parte espacial $\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$ de cada espín-orbital es una función propia del operador unielectrónico $\hat{h}_i^{KS}$; esto es,

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (2.3.56)$$

donde σ_i , es una función de espín (α ó β) y las ε_i^{KS} son las energías orbitales de Kohn-Sham.

Kohn y Sham describieron la ecuación de Hohenberg-Kohn (2.3.52) como sigue. Definimos $\Delta\bar{T}$ como

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.3.57)$$

donde, por conveniencia, el subíndice cero de ρ lo omitimos en ésta y las siguientes ecuaciones. $\Delta\bar{T}$ es la diferencia en la energía cinética electrónica media del estado fundamental entre la molécula real y el sistema de referencia de electrones no interactuantes con densidad electrónica igual a la de la molécula. Sea

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.3.58)$$

donde r_{12} es la distancia entre los puntos de coordenadas x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2 . El término que aparece restando a $\bar{V}_{ee}[\rho]$ es la expresión clásica (en unidades atómicas) de la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ .

Con las definiciones (2.3.57) y (2.3.58), (2.3.52) se convierte en

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.3.59)$$

Los funcionales $\Delta\bar{T}$ y $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ son desconocidos. Definimos el *funcional de la energía de intercambio-correlación*, $E_{xc}[\rho]$, como

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.3.60)$$

por lo que la expresión (2.3.59) se simplifica en:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.3.61)$$

El motivo para las definiciones (2.3.57), (2.3.58) y (2.3.60) es expresar $E_v[\rho]$ en términos de tres cantidades: los tres primeros términos del segundo miembro de (2.3.61), que son fáciles de evaluar a partir de ρ y que incluyen las principales contribuciones a la energía del estado fundamental, más una cuarta cantidad, $E_{xc}[\rho]$, que, pese a que no es fácil de evaluar con precisión, será un término relativamente pequeño. La clave para efectuar un cálculo con precisión KS DFT de propiedades moleculares es tener una buena aproximación para $E_{xc}[\rho]$.

Desarrollando (2.3.61) obtenemos

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.3.62)$$

donde se puede observar que podemos calcular E_0 a partir de ρ si podemos obtener los orbitales KS θ_i^{KS} y si conocemos cual es el funcional $E_{xc}[\rho]$. La

energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear se obtiene añadiendo ésta, V_{NN} , a (2.3.62).

Los orbitales de Kohn-Sham se obtienen como sigue. El teorema variacional de Hohenberg-Kohn nos dice que podemos obtener la energía del estado fundamental variando ρ (sujeto a la restricción $\int \rho d\mathbf{r} = n$) de forma que minimice el funcional $E_v[\rho]$. De forma equivalente, en lugar de variar ρ , podemos variar los orbitales KS θ_i^{KS} , ya que determinan ρ según la siguiente expresión:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (2.3.63)$$

Del mismo modo que podemos demostrar que los orbitales ortonormales que minimizan la expresión de Hartree-Fock para la energía molecular satisfacen la ecuación de Fock (2.3.8), se puede demostrar que los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la expresión (2.3.62) para la energía molecular del estado fundamental satisfacen

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{XC}(\mathbf{r}) \right] \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.3.64)$$

donde la función v_{XC} se denomina *potencial de intercambio-correlación*, y se obtiene como la derivada del funcional de la energía de intercambio-correlación, $E_{XC}[\rho]$:

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.3.65)$$

Si se conoce $E_{XC}[\rho]$, al obtener su derivada del funcional (2.3.65) se determina v_{XC} .

Hay solamente un problema a la hora de usar el método de Kohn-Sham para obtener ρ y E_0 ; no sabemos cuál es el funcional correcto $E_{xc}[\rho]$. Así pues, tanto $E_{xc}[\rho]$ en la expresión de la energía (2.3.62), como v_{xc} en (2.3.64) y (2.3.65), son desconocidos. Veremos brevemente en los próximos apartados varias aproximaciones a $E_{xc}[\rho]$.

Los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} corresponden al sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, de forma que, estrictamente hablando, no tienen otro significado físico que el permitir que se calcule ρ del estado fundamental molecular exacto, a partir de (2.3.63). La función de onda molecular del funcional de la densidad no es un determinante de Slater de espín-orbitales, de hecho, no hay función de onda molecular. Sin embargo, en la práctica, se obtiene que los orbitales ocupados de Kohn-Sham parecen orbitales moleculares calculados por el método de Hartree-Fock, por lo que se pueden usar en las discusiones cualitativas de las propiedades moleculares y reactividades⁴⁴.

Se han usado varios funcionales aproximados $E_{xc}[\rho]$ en cálculos DFT moleculares. Para estudiar la precisión de un funcional $E_{xc}[\rho]$ aproximado, se usa éste en los cálculos DFT y se comparan las propiedades moleculares calculadas con las experimentales. La falta de un procedimiento sistemático para mejorar $E_{xc}[\rho]$ y, por tanto, para mejorar las propiedades moleculares calculadas es el principal inconveniente del método DFT.

En una teoría del funcional de la densidad "verdadera", trataríamos solamente con la densidad electrónica (una función de tres variables), y no con orbitales, y buscaríamos directamente la densidad que minimiza $E_v[\rho]$. Debido a que el funcional $E_v[\rho]$, es desconocido, en su lugar se usa el método de Kohn-Sham, que calcula un orbital para cada electrón. Así, el método KS representa algo del compromiso con los objetivos originales de la DFT.

2.3.2.4.- APROXIMACIÓN DE LA DENSIDAD LOCAL (LDA)

Hohenberg y Kohn mostraron que si ρ varía sólo ligeramente con la posición, entonces $E_{XC}[\rho]$ está dada con precisión por

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.3.66)$$

donde $\varepsilon_{XC}(\rho)$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica ρ . *Jellium* es un sistema hipotético eléctricamente neutro de volumen infinito, consistente en un número infinito de electrones interactuantes moviéndose en un espacio a través del cual la carga positiva está distribuida de forma continua y uniforme; el número de electrones por unidad de volumen tiene un valor constante no nulo, ρ . Los electrones en el *Jellium* constituyen un *gas de electrones homogéneo* (o *uniforme*). Tomando la derivada funcional de $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ (2.3.65), se obtiene

$$v_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \quad (2.3.67)$$

Kohn y Sham sugirieron el uso de (2.3.66) y (2.3.67) como aproximaciones a $E_{XC}[\rho]$ y v_{XC} en (2.3.62) y (2.3.64), un procedimiento que se denomina la *aproximación de la densidad local* (“*Local Density Approximation*”, LDA).

2.3.2.5.- FUNCIONALES DE ENERGÍA DE INTERCAMBIO Y DE CORRELACIÓN

Como ayuda para desarrollar funcionales aproximados para usar en DFT KS, el funcional E_{XC} se escribe como suma de un *funcional de energía de intercambio*, E_X , y un *funcional de energía de correlación*, E_C :

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (2.3.68)$$

E_X se puede definir por la misma fórmula usada para la energía de intercambio en la teoría de Hartree-Fock, excepto que los orbitales de Hartree-Fock están reemplazados por los orbitales de Kohn-Sham. La energía de intercambio de Hartree-Fock de una molécula de capa cerrada está dada por los términos de (2.3.7) que incluyen las integrales de intercambio K_{ij} . Estas integrales están expresadas en función de los orbitales Hartree-Fock, por lo que reemplazándolos por los de Kohn-Sham para una molécula de capa cerrada, tenemos

$$E_X = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \rangle \quad (2.3.69)$$

Cuando se evalúa E_X usando la definición (2.3.69) y E_X por uno de los modelos disponibles actualmente (como la aproximación LDA), se obtienen pobres resultados para las propiedades moleculares. Así, en la práctica es mejor modelar E_X y E_C , debido a que esto da lugar a la cancelación de errores y a mejores resultados. Por tanto, se usa la LDA (o una de sus versiones mejoradas discutidas más tarde) para encontrar E_X y E_C .

2.3.2.6.- APROXIMACIÓN DE LA DENSIDAD DE ESPÍN LOCAL (LSDA)

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la *aproximación de la densidad de espín local* (“*Local Spin-Density Approximation*”, LSDA) da mejores resultados que la LDA. Mientras en la LDA, los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial KS, la LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS, $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$; la LSDA es, así, análogo al método UHF, que permite diferentes orbitales espaciales Hartree-Fock para electrones con diferentes espines. Los teoremas de Hohenberg, Kohn y Sham no requieren usar diferentes orbitales para electrones con diferentes espines (salvo que haya presente un campo magnético externo), y si el funcional exacto $E_{XC}[\rho]$ fuera conocido no se haría así. Con los funcionales aproximados $E_{XC}[\rho]$ que se usan en los cálculos DFT KS, es

ventajoso permitir la posibilidad de orbitales diferentes para electrones con diferentes espines; de esta forma, mejoramos las propiedades calculadas para especies de capa abierta y especies con geometrías cercanas a la disociación.

La generalización de la teoría del funcional de la densidad que permite diferentes orbitales para electrones con diferentes espines se denomina *teoría del funcional de la densidad espín*^{2a}. En la DFT espín, se trata separadamente con la densidad electrónica $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ debido a los electrones de espín α , y la densidad $\rho^\beta(\mathbf{r})$ de los electrones con espín β y funcionales, tales como $E_{XC}[\rho]$, se convierten en funcionales de estas dos cantidades: $E_{XC} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$. Se trata con ecuaciones de autovalores de Kohn-Sham separadas para los orbitales de espín α y orbitales de espín β , donde esas ecuaciones tienen $v_{ci}^\alpha = \delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] / \delta \rho^\alpha$, y de forma similar para v_{ci}^β .

Para especies con todos los electrones apareados y geometrías moleculares en la región de la geometría de equilibrio, podemos esperar que $\rho^\alpha = \rho^\beta$, y el DFT espín se reducirá a la forma ordinaria de DFT.

A pesar del hecho de que ρ en una molécula no es una función de la posición que varíe suavemente, la LDSA trabaja sorprendentemente bien para calcular geometrías de equilibrio molecular, frecuencias vibracionales y momentos dipolares. Sin embargo, las energías de atomización molecular LDSA calculadas son muy imprecisas.

2.3.2.7.- FUNCIONALES DEL GRADIENTE CORREGIDO Y FUNCIONALES HÍBRIDOS

Las aproximaciones LDA y LSDA están basadas en el modelo del gas uniforme de electrones, que es apropiado para un sistema en el que ρ varía ligeramente con la posición. El integrando de la expresión (2.3.66) para E_{XC}^{LDA} es función solamente de ρ , y el integrando de E_{XC}^{LDSA} es solamente función de ρ^α , y

ρ^β . Funcionales que van más allá del objetivo de la LSDA, persiguen corregir la LSDA para la variación de la densidad electrónica con la posición. Esto lo hacen incluyendo los gradientes ρ^α y ρ^β en el integrando. Así,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.3.70)$$

donde f es una función de las densidades de espín y sus gradientes. El acrónimo GGA significa *aproximación del gradiente generalizado*. También se usa el término *funcional del gradiente corregido* (a menudo, los funcionales del gradiente corregido se denominan funcionales “no locales”).

E_{XC}^{GGA} usualmente se desdobra también en partes de intercambio y de correlación, que se modelan separadamente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.3.71)$$

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, E_X^{GGA} , comúnmente empleados son el funcional de Becke⁴⁵, denotado como B88, BX88, Becke88, o B, y la componente de intercambio del funcional de Perdew-Wang de 1991⁴⁶, designado como PW91.

Los funcionales de correlación de gradiente corregido, E_C^{GGA} , usualmente usados son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr⁴⁷ (LYP), el funcional de correlación de Perdew⁴⁸ (P86 o Pw86) y el funcional de correlación libre de parámetros de Perdew-Wang de 1991⁴⁶ (PW91).

Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación. Por ejemplo, la notación BLYP/6-31G(d) indica un cálculo DFT efectuado con el funcional de intercambio de Becke⁴⁵ B88 y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr⁴⁷, con los orbitales KS expandidos en la base 6-31G(d). Como ejemplo de funcional LSDA, correspondiente a la

aproximación de la densidad de espín local, se encuentra el SVWN, en el cual se usa el funcional de intercambio de Slater^{42,43,49}, indicado por la letra S, y el funcional de correlación de III de Vosko-Wilk-Nusair⁵⁰, expresado como VWN.

Se usan mucho los funcionales de intercambio-correlación *híbridos*. Un funcional híbrido mezcla la fórmula (2.3.69) para E_X con las fórmulas para E_X y E_C del gradiente corregido. Por ejemplo, el popular funcional híbrido B3LYP⁵¹ (o Becke3LYP) (donde el 3 indica un funcional de tres parámetros) viene definido por

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_X)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{exacto} + a_XE_X^{B88} + (1 - a_C)E_C^{VWN} + a_CE_C^{LYP} \quad (2.3.72)$$

donde E_X^{exacto} (que a veces se denota como E_X^{HF} , ya que usa una definición Hartree-Fock de E_X), viene dado por (2.3.69), y donde los valores de los parámetros a_0 , a_X y a_C , se eligieron de forma que se obtuviera un buen ajuste a las energías de atomización molecular experimental.

Los funcionales de gradiente corregido y los funcionales híbridos no sólo dan buenas geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, sino también, energías de atomización molecular generalmente precisas.

2.4.- ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN DE ONDA

Uno de los postulados de la Mecánica Cuántica establece que la función de onda de un sistema contiene toda la información del mismo que es posible conocer. De acuerdo a esto, el análisis de la función de onda para obtener la información contenida en ella y relacionarla con los conceptos establecidos en el marco químico-físico es algo muy importante a la hora de interpretar los resultados obtenidos mediante los cálculos.

En este trabajo hemos utilizado tres técnicas distintas, que se pueden considerar complementarias, para interpretar la función de onda:

1. Análisis configuracional, llevado a cabo con el programa ANACAL⁵², para realizar estudios de interacción de fragmentos.
2. Análisis topológico de la densidad electrónica, en el marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (“*Quantum Theory of Atoms in Molecules*”, QTAIM) de Bader⁵³.
3. Análisis basados en el formalismo NBO (“*Natural Bond Orbital*”).

2.4.1.- ANÁLISIS CONFIGURACIONAL DE INTERACCIÓN DE FRAGMENTOS

El análisis configuracional de interacción de fragmentos se basa en el esquema desarrollado por Fukui y cols.⁵⁴ para interpretar la función de onda de un sistema formado por dos fragmentos y que se ha implementado en el programa ANACAL⁵² (así como su extensión a más de dos fragmentos), siendo utilizado en este trabajo de investigación. Este programa ha sido elaborado en la Universidad de Oviedo por el grupo de investigación dirigido por el profesor Tomás Sordo.

ANACAL permite analizar una función de onda monodeterminantal de una *supermolécula* (por ejemplo, A-B) para obtener una imagen de la estructura electrónica de la misma en términos de las interacciones entre los fragmentos (A y B) que la “constituyen”. El análisis configuracional se fundamenta en las dos ideas básicas que se exponen a continuación.

La primera de las concepciones sobre la que apoya la técnica es el uso de los espín-orbitales moleculares de los fragmentos, χ_i , como una base de funciones monoelectrónicas apta para expresar los espín-orbitales moleculares de la supermolécula⁵⁵, ψ_i . Si consideramos un sistema con M espín-orbitales moleculares para la supermolécula, $\psi = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_M)$, estos los desarrollaremos como una combinación lineal de espín-orbitales de los fragmentos:

$$\psi = \chi C \quad (2.4.1)$$

donde χ , el conjunto de espín-orbitales de los fragmentos, $\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_M)$ se supone que está ordenado; es decir, constituido por una sucesión de los espín-orbitales de cada fragmento (espín-orbitales del fragmento A, espín-orbitales del fragmento B, etc.).

La segunda idea básica del análisis configuracional es el desarrollo de la función de onda de la supermolécula Ψ_{Super} en términos de una base de funciones de onda multielectrónicas constituida por las configuraciones electrónicas de los fragmentos que componen la supermolécula^{54,56}.

El conjunto de configuraciones electrónicas de los fragmentos se construye mediante combinaciones lineales de determinantes de Slater. A su vez, dichos determinantes de Slater se constituyen a partir de un conjunto χ de espín-orbitales producto de cálculos sobre los fragmentos. χ puede estar constituido por una colección de orbitales moleculares HF, Kohn-Sham, u orbitales naturales y, en general, es una base de espín-orbitales *no ortogonal*.

El procedimiento más sencillo para generar y clasificar las configuraciones electrónicas de los fragmentos consiste en definir una configuración electrónica fundamental Ψ_0 (que llamaremos cero) constituida por un único determinante de Slater que contiene los espín-orbitales ocupados del conjunto χ (un subconjunto χ^{occ}).

$$\Psi_0 = N_0 \Phi_0 = N_0 \left| \chi_1^\alpha, \chi_2^\alpha, \dots, \chi_{N^\alpha}^\alpha, \chi_1^\beta, \chi_2^\beta, \dots, \chi_{N^\alpha}^\alpha \right| \quad (2.4.2)$$

donde N_0 es la constante de normalización. El resto de configuraciones pueden generarse formalmente mediante la sustitución de uno, dos o más espín-orbitales ocupados por los correspondientes espín-orbitales originalmente vacíos (es decir, pertenecientes al conjunto complementario de χ^{occ}). Lo que se pretende, pues, es expresar la función de onda de la supermolécula como un desarrollo del tipo Interacción de Configuraciones tal como:

$$\Psi_{Super} = c_0 \Psi_0 + \sum_a^{\text{occ}} \sum_b^{\text{vac}} c_{a \rightarrow b} \Psi_{a \rightarrow b} + \sum_{a,a'}^{\text{occ}} \sum_{b,b'}^{\text{vac}} c_{a \rightarrow b, a' \rightarrow b'} \Psi_{a \rightarrow b, a' \rightarrow b'} + \dots \quad (2.4.3)$$

donde las funciones $\Psi_{a \rightarrow b}$ corresponden a excitaciones de un único electrón (monoconfiguraciones) desde un espín-orbital a a uno b (vacío); que pueden pertenecer al mismo fragmento (denominándose a la configuración como *polarización* o *excitación*) o a distintos (*transferencia de carga*), y las $\Psi_{a \rightarrow b, a' \rightarrow b'}$ a excitaciones dobles, que pueden implicar a dos, tres o cuatro espín-orbitales distintos de los fragmentos.

La expresión (2.4.3) se puede escribir de una forma más simple:

$$\Psi_{Super} = c_0 \Psi_0 + \sum_q c_q \Psi_q \quad (2.4.4)$$

donde Ψ_0 es la configuración cero; que representa la función de onda fundamental, en la cual no tiene lugar ninguna excitación o transferencia electrónica, y Ψ_q representa las distintas configuraciones electrónicas de los fragmentos en los que sí ha habido excitaciones o transferencias electrónicas. Las funciones de onda que representan las distintas configuraciones Ψ_q están formadas por combinaciones de determinantes de Slater contruidos a partir de los espín-orbitales moleculares de los fragmentos calculados con la misma geometría que presentan en la supermolécula. Como se ha comentado anteriormente, las configuraciones electrónicas de los fragmentos se obtienen excitando electrones a orbitales moleculares vacíos bien del mismo fragmento o bien de otro fragmento distinto, clasificándose según sus diferencias con la configuración fundamental. Por lo tanto en Ψ_q se pueden distinguir:

- **Excitaciones o polarizaciones (configuraciones A^*B , AB^* , $A^{2*}B$, AB^{2*}),** donde un determinado número de electrones pasa a orbitales vacíos del mismo fragmento.

- **Transferencias de carga (configuraciones A^+B^- , A^-B^+ , $A^{2+}B^{2-}$, $A^{2-}B^{2+}$, etc.),** donde un determinado número de electrones pasa a orbitales vacíos de otro u otros fragmentos.
- **Mezcla de excitaciones y transferencias (configuraciones $A^{*+}B^-$, A^-B^{*+} , etc.),** cuando, por ejemplo, una parte de los electrones que se excitan pasa a orbitales vacíos del mismo fragmento de origen y el resto pasa a orbitales vacíos de otro u otros fragmentos distintos.

El valor de los coeficientes de cada una de estas configuraciones en la función de onda de la supermolécula; que de aquí en adelante nos referiremos a los mismos como *pesos* de las distintas configuraciones, permite realizar una interpretación de la redistribución electrónica que se produce en un proceso químico a partir de los movimientos electrónicos entre los orbitales moleculares de los fragmentos reactivos.

Un método para obtener los pesos de las configuraciones parte de la expansión (2.4.1). El procedimiento a seguir consiste en sustituir cada espín-orbital ocupado de la supermolécula que aparece en el determinante de Slater de Ψ_{Super} por la correspondiente combinación lineal de espín-orbitales de los fragmentos dada por (2.4.1) y aplicar, seguidamente, la propiedad de los determinantes de función multilineal en sus filas o columnas⁵⁷. El resultado final que se alcanza después de algunas manipulaciones algebraicas conduce a la siguiente expresión para Ψ_{Super} :

$$\Psi_{Super} = \left(\sum_{(a_1, a_2, \dots, a_{N^\alpha})} \sum_{(b_1, b_2, \dots, b_{N^\beta})} \det \begin{vmatrix} C_{a_1,1} & C_{a_2,2} & \dots & C_{a_{N^\alpha}, N^\alpha} \\ C_{b_1,1} & C_{b_2,2} & \dots & C_{b_{N^\beta}, N^\beta} \end{vmatrix} \right) \det \begin{vmatrix} \chi_{a_1}^\alpha & \chi_{a_2}^\alpha & \dots & \chi_{a_{N^\alpha}}^\alpha & \chi_{b_1}^\beta & \chi_{b_2}^\beta & \dots & \chi_{b_{N^\beta}}^\beta \end{vmatrix} \quad (2.4.5)$$

donde, por ejemplo $(a_1, a_2, \dots, a_{N^\alpha})$ pretende indicar que la suma está extendida a todas las posibilidades de escoger N^α espín-orbitales de la base χ^α sin repetición (el determinante de Slater de espín-orbitales es nulo si se repiten índices) y sin

importar el orden. Justamente los determinantes de los coeficientes resultan de agrupar todos los sumandos correspondientes a las permutaciones en un conjunto $(a_1, a_2, \dots, a_{N^a})$. Sustituyendo el desarrollo (2.4.5) a la izquierda de (2.4.3), y teniendo en cuenta la forma de las configuraciones electrónicas de los fragmentos, se pueden deducir los pesos de cada configuración sin más que igualar los coeficientes que multiplican a cada determinante de Slater construido en la base χ a ambos lados de la igualdad (2.4.5).

Se pueden obtener pesos que resuman la importancia de las configuraciones que respondan a una misma etiqueta del estilo A^+B^- , A^*B , AB^* , etc. Para ello, un procedimiento sencillo consiste en promediar aproximadamente los pesos de un determinado tipo de configuraciones. De esta manera, la lectura final del análisis configuracional no depende de los espín-orbitales concretos utilizados para generar las configuraciones.

2.4.2.- ANÁLISIS TOPOLÓGICO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA

La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) desarrollada por R. F. W. Bader y cols.⁵³ constituye una teoría rigurosa del enlace químico que emana directamente y es totalmente compatible con los principios de la mecánica cuántica. En este apartado, se presenta su fundamento en sistemas finitos, centrándonos especialmente en la existencia y definición de los átomos como *subsistemas cuánticos*, es decir, regiones del espacio molecular en las que rigen localmente todas las leyes mecanocuánticas y están definidas todas las propiedades observables.

La *teoría de los sistemas dinámicos*⁵⁸, y particularmente de los campos gradientes ligados al espacio físico $\mathfrak{R}^3$, permite abordar el problema de la partición del espacio físico en regiones cuánticas. En el siguiente apartado hacemos una breve presentación de los conceptos básicos de la misma, los cuales constituyen los elementos matemáticos fundamentales que trataremos, desde una perspectiva física, en la sección siguiente.

2.4.2.1.- TEORÍA DE LOS SISTEMAS DINÁMICOS. CONCEPTOS BÁSICOS

Consideremos una función escalar ρ continua y derivable $\mathbb{R}^3$:

$$\rho : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R} \quad (2.4.6)$$

$$\vec{r}(x, y, z) \rightarrow \rho(\vec{r}), \quad (2.4.7)$$

que denominaremos *función potencial*. Un sistema dinámico gradiente asociado a ρ es el campo vectorial obtenido mediante la aplicación del operador gradiente a la función ρ :

$$\vec{\nabla}\rho = \frac{\partial\rho}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\vec{k}. \quad (2.1.8)$$

Este sistema puede describirse de forma simple mediante la identificación del campo vectorial con una velocidad en $\mathbb{R}^3$:

$$\vec{\nabla}\rho = \dot{\vec{r}} \Rightarrow \begin{cases} \dot{x} = \frac{dx}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial x} \\ \dot{y} = \frac{dy}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial y} \\ \dot{z} = \frac{dz}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial z} \end{cases} \quad (2.4.9)$$

De esta forma, las líneas de flujo del campo vectorial se identifican con trayectorias, es decir, curvas integrales parametrizadas en $\mathbb{R}^3$:

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(t_0) + \int_{t_0}^t \vec{\nabla}\rho \cdot \vec{r}(t) dt. \quad (2.4.10)$$

Estas trayectorias poseen las características típicas de las líneas de fuerza:

1. $\vec{\nabla}\rho$ es una función monoevaluada, es decir, por cada punto arbitrario $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ pasa una y sólo una trayectoria.
2. En cada punto $\vec{r}$, $\vec{\nabla}\rho$ es tangente a la línea que pasa por $\vec{r}$.
3. Las trayectorias son perpendiculares a las superficies isoescalares.
4. Todas las trayectorias nacen y mueren en puntos especiales en los que $\vec{\nabla}\rho = 0$, o bien en el infinito.

Los puntos de $\mathbb{R}^3$ que satisfacen la condición $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})=0$ son puntos estacionarios del sistema dinámico, denominados *puntos críticos*. A su vez, éstos se clasifican de acuerdo a los autovalores de la matriz hessiana $\mathbf{H}$ en el punto crítico, $\mathbf{H} = \vec{\nabla} \otimes \vec{\nabla}\rho(\vec{r})$. Puesto que $\mathbf{H}$ es una matriz real y simétrica, puede diagonalizarse mediante una transformación de semejanza, $\mathbf{U}$: $\mathbf{\Lambda} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{U} = \text{diag}(\lambda_i)$, donde los valores propios $\lambda_i (i = 1, 2, 3)$ se obtienen resolviendo el determinante secular $\det|\mathbf{H} - \lambda\mathbf{I}| = 0$.

Para cada λ_i , los autovectores $\vec{U}_i$ se calculan resolviendo el sistema $(\mathbf{H} - \lambda_i\mathbf{I})\vec{U}_i = 0$. Éstos definen un sistema de coordenadas ortogonal cuyos ejes, denominados ejes *principales de curvatura*, corresponden a las direcciones de máxima variación del escalar. Los autovalores, λ_1 , λ_2 y λ_3 , se denominan *curvaturas* y, de ahora en adelante, los ordenaremos de modo que $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$.

Un sistema dinámico puede caracterizarse en función de sus puntos críticos, los cuales quedan completamente caracterizados por el valor y el signo de las curvaturas. Asignaremos a cada punto crítico dos índices y lo describiremos de la forma (r, s) . El *rango*, r , es el número de curvaturas no nulas del punto crítico y la *signatura*, s , la diferencia entre el número de curvaturas positivas y negativas. Los puntos críticos que nos encontraremos más frecuentemente presentan un rango igual a la dimensión del espacio, $r = 3$, y se denominan *puntos críticos no degenerados* o también *puntos de Morse*. Los distintos tipos de puntos críticos con rango igual a 3 que pueden coexistir en $\mathbb{R}^3$ se describen en la tabla 2.3.

A medida que una trayectoria se aproxima a un punto crítico, $\vec{\nabla}\rho$ decrece y el valor del parámetro $|t|$ (Ecuación 2.4.10) aumenta. En el punto crítico, $\vec{\nabla}\rho = 0$ y $t = \pm\infty$. El parámetro de una trayectoria varía, pues, entre los límites $-\infty$ (en el punto crítico fuente, o punto α) y $+\infty$ (atractor o punto ω). Puesto que a cada punto $\vec{r} \in \mathcal{R}^3$ se le asocia una trayectoria, y cada trayectoria posee dos puntos límite bien definidos, es posible establecer una aplicación entre los puntos de $\mathcal{R}^3$ y los puntos críticos de ρ . Para ello, es preciso introducir los conceptos de conjuntos α y ω límite de un punto crítico. Se denomina *conjunto α -límite* (*ω -límite*) de un punto crítico al lugar geométrico de todos los puntos de $\mathcal{R}^3$ a los que se llega a través de líneas de campo que nacen (mueren) en el punto crítico.

(r,s)	Curvaturas	Descripción	CA	CR
(3,-3)	$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$	Máximo local (atractor).	3D	0D
(3,-1)	$\lambda_1, \lambda_2 < 0; \lambda_3 > 0$	Punto de silla de primer orden. Máximo en $\vec{U}_1$ y $\vec{U}_2$; mínimo en $\vec{U}_3$	2D	1D
(3,+1)	$\lambda_1, \lambda_2 > 0; \lambda_3 < 0$	Punto de silla de segundo orden. Máximo en $\vec{U}_3$ y mínimo en $\vec{U}_1$ y $\vec{U}_2$.	1D	2D
(3,+3)	$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 > 0$	Mínimo local (fuente).	0D	3D

Tabla 2.3. Clasificación de los puntos críticos con rango igual a 3 de una función escalar en $\mathcal{R}^3$ de acuerdo a su signatura, s . CA y CR denotan las dimensiones de las cuencas de atracción y repulsión de cada punto crítico, respectivamente.

Si nos concentramos en un eje principal de un punto crítico que es un mínimo de la función potencial en dicha dirección, el conjunto α -límite es monodimensional y el ω -límite posee dimensión cero, mientras que en el caso de que el punto crítico sea un máximo de la función potencial, el conjunto α -límite presenta dimensión cero y el ω -límite es monodimensional. En las dos situaciones precedentes, el punto crítico constituye una fuente y un atractor de líneas de campo, respectivamente. Consideraciones análogas pueden realizarse para los dos ejes principales restantes. En general, y desde un punto de vista formal, cada

atractor (o fuente) exhibe un entorno tridimensional invariante al flujo de $\vec{\nabla}\rho$ tal que cualquier trayectoria que se origina (termina) en dicho entorno finaliza (comienza) en el atractor (fuente). El mayor entorno abierto de un punto crítico que cumple esta propiedad se denomina *cuenca de atracción*, CA, (o de *repulsión*, CR) del punto crítico. En la Tabla 2.3 se describe la dimensionalidad de las cuencas de atracción y de repulsión de los puntos críticos de rango 3 de una función escalar en $\mathfrak{R}^3$.

Con estos conceptos básicos, es posible dividir el espacio $\mathfrak{R}^3$ en un número finito de subconjuntos, correspondientes a los conjuntos α - y ω -límite de los puntos críticos de la función potencial. Los subconjuntos son, respectivamente, las cuencas de repulsión de las fuentes o las cuencas de atracción de los atractores. De esta forma, el espacio cerrado $\mathfrak{R}^3$ puede convertirse en un nuevo espacio constituido por una colección de conjuntos abiertos, $\mathcal{A}$. Puede comprobarse (véase ref. 59) que este nuevo espacio satisface la definición axiomática de espacio topológico⁶⁰:

Llamamos *espacio topológico* a un conjunto que contiene ciertos subconjuntos (que se denominarán *conjuntos abiertos*) que satisfacen tres propiedades. Sea $\mathbf{X}$ un conjunto y $\mathcal{U}$ una colección de subconjuntos de $\mathbf{X}$ que cumpla:

- $\emptyset \in \mathcal{U}, \mathbf{X} \in \mathcal{U}$.
- la intersección de dos miembros de $\mathcal{U}$ pertenece a $\mathcal{U}$.
- la unión de cualquier número de miembros de $\mathcal{U}$ pertenece a $\mathcal{U}$.

Una colección $\mathcal{U}$ que satisfaga los requisitos anteriores se llama una *topología* en $\mathbf{X}$. El conjunto $\mathbf{X}$, junto con la colección de subconjuntos $\mathcal{U}$, definen un *espacio topológico* denotado por $(\mathbf{X}, \mathcal{U})$. Los miembros $U \in \mathcal{U}$ se denominan *conjuntos abiertos* del espacio topológico $\mathbf{X}$.

En el caso que estamos tratando, el conjunto X es el espacio cerrado $\mathfrak{R}^3$, y A es una colección de subconjuntos de $\mathfrak{R}^3$ que cumple las tres condiciones anteriores. El conjunto A se denomina *topología inducida* por ρ en $\mathfrak{R}^3$ y el espacio topológico lo denotaremos como $(\mathfrak{R}^3, A)$. Matemáticamente, el espacio euclídeo se ha transformado en un espacio abstracto del que se ha eliminado la métrica. Los objetos tienen nuevas propiedades que son estudiadas por la Topología Diferencial, una rama de la Matemática.

Con esto, hemos pretendido mostrar que la teoría de los sistemas dinámicos constituye el marco matemático adecuado para formular una partición del espacio $\mathfrak{R}^3$ en regiones abiertas, definidas a partir de las propiedades de los puntos críticos de una función potencial en $\mathfrak{R}^3$. La cuestión que se va a abordar a continuación es cómo convertir $\mathfrak{R}^3$ en un espacio topológico con significado tanto físico como químico. La solución a este problema constituye la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas.

2.4.2.2.- LA TEORÍA CUÁNTICA DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS

La idea clave de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, desarrollada por R. F. W. Bader y cols.⁵³ consiste en definir átomos y grupos funcionales dentro de los sistemas moleculares como subsistemas abiertos cuánticos, es decir, subsistemas del sistema global en los que se verifican todas las leyes de la mecánica cuántica⁵³. Bader también demostró que era necesario imponer una condición a cada subsistema: éste debe estar rodeado por una superficie a través de la cual el flujo del campo vectorial definido por el gradiente de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ se anule:

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}_s = 0 \quad (2.4.11)$$

donde $\vec{n}_s$ es un vector normal a la superficie en el punto $\vec{r}$. Esta definición relaciona la posibilidad de obtener una mecánica cuántica de grupos funcionales con la existencia de dichas superficies de flujo nulo, que separan los diversos

subsistemas cuánticos. De acuerdo a esta partición, un sistema se puede dividir en subsistemas dentro de los cuales las leyes dinámicas de la teoría cuántica siguen cumpliéndose, pero no en subsistemas arbitrarios. Es la propia naturaleza molecular, guiada por las leyes físicas, la que especifica que subsistemas existen dentro de cada molécula.

El objeto básico de la teoría QTAIM es la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, definida a partir de la función de onda molecular $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ de la forma:

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{s_i} \int \dots \int d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \int \dots \int d\vec{R}_1 \dots d\vec{R}_M \Psi^*(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \Psi(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \quad (2.4.12)$$

donde s_i es la coordenada espinorial del electrón i , $\vec{r}_i$ su posición en el espacio, $\vec{x}_i$ el conjunto de las coordenadas espín y espaciales del electrón y $\vec{R}_k$ la posición del núcleo k -ésimo. Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, que separa los movimientos electrónico y nuclear, la función de onda electrónica estacionaria depende de todas las coordenadas electrónicas y cambia paramétricamente al modificarse las posiciones nucleares, $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1; \vec{R})$, y la densidad electrónica estática resultante es:

$$\rho(\vec{r}; \vec{R}) = N \sum_{s_i} \int \dots \int d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \Psi_e^*(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N; \vec{R}) \Psi_e(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N; \vec{R}). \quad (2.4.13)$$

Las propiedades fundamentales de la densidad electrónica, en particular su decaimiento exponencial hacia el infinito en los sistemas finitos, y su periodicidad en los cristales, garantizan la posibilidad de partir el espacio en los subsistemas propuestos por Bader. La topología inducida por $\rho(\vec{r})$ en $\mathfrak{R}^3$ convierte $\mathfrak{R}^3$ en un espacio topológico cuyos subespacios son subsistemas cuánticos rodeados de superficies de flujo nulo correctamente definidos de acuerdo a los postulados mecanocuánticos. La definición y análisis de estos subsistemas, así como la

introducción de diversos conceptos asociados a ellos, constituye el denominado análisis topológico de la densidad electrónica y representa el punto de partida de la teoría QTAIM.

Existen dos posibles topologías inducidas por un escalar, la de los conjuntos α -límite (cuencas de repulsión) y la de los conjuntos ω -límite (cuencas de atracción). Matemáticamente es indiferente hacer uso de uno u otro tipo de conjuntos para caracterizar la topología de ρ , pero no ocurre lo mismo desde el punto de vista químico y físico. Así, mientras que los mínimos se localizan en zonas donde la densidad electrónica es muy plana, los máximos se encuentran muy bien definidos. En la teoría QTAIM, se utiliza fundamentalmente la segunda topología inducida por ρ , en la que los máximos del campo escalar constituyen los centros de los subsistemas a definir (las posiciones de los núcleos atómicos). Se puede comprobar que sobre las superficies de flujo nulo que delimitan los subsistemas así definidos se localizan el resto de los puntos críticos de la densidad electrónica. Estos puntos críticos poseen una excepcional importancia dentro de la teoría. La experiencia acumulada en los últimos años ha mostrado que la posición y conexión entre los puntos críticos mediante líneas del campo $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ se relaciona con los conceptos básicos del enlace químico, constituyendo QTAIM una teoría cuántica del enlace químico. Presentaremos brevemente a continuación los elementos fundamentales de la misma.

La propiedad más sobresaliente de la densidad electrónica de una molécula o de un sólido es que presenta enormes cúspides en las posiciones nucleares. Esta observación ha permitido identificar los máximos o atractores de la densidad electrónica con los núcleos del sistema que se denotan como puntos críticos (3,-3) expresando sus características topológicas de rango y signatura. También es posible la aparición esporádica y en circunstancias especiales de máximos de la densidad fuera de las posiciones nucleares, denominados habitualmente *atractores no nucleares*⁶¹. Topológicamente, los atractores nucleares y no nucleares son idénticos; sin embargo, el significado químico de los segundos ha sido ampliamente discutido.

La mayoría de las líneas de flujo del campo $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ terminan en un máximo correspondiente a un atractor nuclear. Esta propiedad ha conducido a la definición de un átomo cuántico como la unión de un máximo (3,-3) y su cuenca de atracción 3D o, de otra forma, la región del espacio dominada por un atractor nuclear. Puesto que las trayectorias de $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ no pueden cortarse entre sí, las superficies que separan las distintas cuencas de atracción de cada núcleo son superficies de flujo nulo. A cada átomo (o pseudoátomo) se le asocia un subsistema cuántico. Existen, pues, átomos dentro de las moléculas. Estos átomos exhiben propiedades rigurosamente definidas que se encuentran adaptadas a la simetría puntual de la posición nuclear y al entorno químico en el que se hallan.

Por otra parte, las propiedades atómicas resultan aditivas. La partición del sistema en grupos no solapantes que rellenan completamente el espacio físico permite recuperar los valores esperados de cualquier observable mecanocuántico como suma de los valores asociados a cada una de las cuencas atómicas. Este hecho, que en sí está determinado por la aditividad de la operación integral, presenta graves problemas a la hora de definir operadores adecuadamente hermíticos en subregiones del espacio. De hecho, sólo en las cuencas de atracción rodeadas por superficies de flujo nulo es posible definir rigurosamente formas hermíticas de los operadores que involucren derivadas respecto del espacio, como es el caso de la energía cinética⁵³. En estas condiciones, cualquier observable $\hat{O}$ puede repartirse en contribuciones de las distintas cuencas atómicas (Ω):

$$O(\Omega) = \int_i d\vec{r} \int d\vec{r}' (N/2) [\psi^* \hat{O} \psi + (\hat{O} \psi)^* \psi] = \int_{\Omega} \rho_o(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.4.14)$$

siendo ρ_o la densidad asociada al operador $\hat{O}$. Las propiedades locales así definidas se suman directamente para dar lugar a las propiedades totales del sistema:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{\Omega} O(\Omega). \quad (2.4.15)$$

Tomando, por ejemplo, la densidad unidad, o la propia densidad electrónica, obtenemos el volumen (V) o la carga (Q) asociada a la cuenca:

$$V = \int_{\Omega} d\vec{r} \quad (2.4.16)$$

$$Q = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (2.4.17)$$

Una consecuencia inmediata de la aditividad de las propiedades atómicas es la definición de grupos funcionales. Un grupo funcional se define en la teoría como la unión de sus átomos cuánticos constitutivos. Por otra parte, las propiedades atómicas son, en gran medida, transferibles. La transferibilidad perfecta es imposible, habida cuenta de que la igualdad de las densidades electrónicas en dos cuencas atómicas de dos moléculas distintas sólo es posible si las densidades moleculares completas también son idénticas⁶². No obstante, las cuencas con geometrías casi equivalentes presentan contribuciones prácticamente idénticas a las propiedades globales en distintos sistemas. Un muy ilustrativo ejemplo de este principio lo constituye el trabajo de Chang y Bader⁶³, en el que las propiedades de las proteínas se recuperan como suma de las de sus aminoácidos componentes.

Aunque la mayor parte de las líneas de flujo del campo $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ terminan en los núcleos, existen conjuntos de medida nula en $\Re^3$ que no lo hacen y tienen una importancia fundamental en la teoría. Así, las superficies de flujo nulo que conectan los átomos están constituidas por las cuencas de atracción bidimensionales de los puntos (3,-1). De cada punto (3,-1) parten dos trayectorias en la dirección asociada al vector propio con curvatura positiva (λ_3), que van a morir cada uno de los núcleos enlazados, separados por la superficie separatriz de flujo nulo sobre la que se localiza el punto crítico. Esta trayectoria, que corresponde al camino con densidad máxima entre los núcleos, se denomina *línea de enlace*, y el punto (3,-1) *punto crítico de enlace* (“*Bond Critical Point*”, BCP). Decimos entonces que los átomos se hallan enlazados, lo que en el contexto de la teoría QTAIM significa que comparten una superficie de flujo nulo, están

conectados mediante una línea de enlace y comparten un punto singular que permite categorizar las propiedades del enlace.

Uno de los éxitos más importantes de la teoría ha sido mostrar como aparecen líneas de enlace entre los átomos que tradicionalmente se consideran enlazados. Así, por ejemplo, existen líneas de enlace entre los hidrógenos puente y los boros en el diborano, mientras que son inexistentes entre los dos boros⁵³. Durante la última década, se ha acumulado un enorme bagaje de resultados que corroboran una clara relación entre el concepto tradicional de átomos enlazados y el de núcleos conectados a través de una línea de enlace. Es importante notar que la teoría dicta objetivamente cuando hay y cuando no hay un enlace entre dos átomos.

Por otra parte, cuando varios núcleos se hallan enlazados formando un anillo o ciclo, las características de la densidad electrónica fuerzan la aparición de un punto crítico (3, +1) en una posición cercana al punto medio de dicho anillo. Por esta razón, este tipo de punto crítico se denomina *punto crítico de anillo* (“*Ring Critical Point*”, RCP), el cual constituye un mínimo de la densidad electrónica en el plano del anillo (su cuenca de repulsión 2D) y un máximo en la dirección perpendicular (cuenca de atracción monodimensional). Existen normalmente, pues, puntos críticos de anillo siempre que tenemos anillos de enlaces. Su recuento permite definir el número de anillos presentes en el esqueleto molecular. Finalmente, en el centro del volumen encerrado por varios anillos no coplanarios, como ocurre en las moléculas de cubano o tetraedrano, aparece típicamente el último tipo de punto crítico no degenerado, un mínimo o *punto crítico de caja* (“*Cage Critical Point*”, CCP), (3, +3).

La red formada por los núcleos y las líneas de enlace define el *grafo molecular*, que equivale a, y generalmente coincide con, la representación habitual de la fórmula química estructural. Si, además de las trayectorias que conectan los enlaces a los núcleos, consideramos las trayectorias que unen las cajas a los anillos y estos a los enlaces, obtenemos el *grafo topológico completo*. En general,

la posición y tipo de todos los puntos críticos de la densidad electrónica define la estructura topológica inducida por $\rho(\vec{r})$ en $\mathbb{R}^3$. El número de puntos críticos que pueden ocurrir en una estructura no es arbitrario, sino que está determinado por la *relación de Poincaré-Hopf*:

$$\text{núcleos} + \text{anillos} = \text{enlaces} + \text{cajas} + 1; \quad (2.4.18)$$

que es una generalización del teorema de Euler para poliedros simples⁶⁴.

El análisis topológico de la densidad electrónica permite, además de identificar los enlaces y definir el grafo molecular, diferenciar y clasificar distintos tipos de enlaces, mediante la evaluación de distintas propiedades topológicas en el punto de enlace. El propio valor de la densidad electrónica, las curvaturas, o la laplaciana por ejemplo han sido correlacionadas con enorme éxito con las propiedades que habitualmente se asocian a los enlaces químicos: tipo, fortaleza, tensión, carácter simple o múltiple, etc. El libro de Bader⁵³ contiene una exposición detallada de estas ideas. En particular, la laplaciana de la densidad electrónica, $\nabla^2 \rho(\vec{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, es un nuevo campo escalar tridimensional, con una topología propia. Su estudio ha permitido recuperar el modelo de capas atómico así como su conservación dentro de las moléculas⁵³. A cada sucesión de máximos y mínimos de este escalar en un átomo libre se le asocia una capa electrónica. Las regiones de laplaciana negativa, o regiones de acumulación, son lugares del espacio en los que el valor de la densidad electrónica es mayor que el promedio en su región local; por el contrario, las regiones de laplaciana positiva, constituyen regiones de fuga de la densidad electrónica. De forma sorprendente, el estudio de la laplaciana de la densidad de carga ha descubierto que las zonas de acumulación de la misma coinciden con las zonas en las que los modelos tradicionales sitúan los enlaces o los pares electrónicos no enlazantes. Se recupera así el modelo de Lewis⁶⁵ y se justifican de manera compacta las reglas de Gillespie⁶⁶ que predicen con tanto éxito la geometría molecular⁶⁷.

El valor de la laplaciana de la densidad en el punto de enlace entre dos átomos cuánticos refleja, por tanto, las características más destacadas del enlace. Se ha observado que los enlaces clásicamente covalentes poseen puntos de enlace situados en regiones de acumulación de carga, con laplaciana negativa, formando una región de valencia que envuelve a los dos núcleos y que justifica el modelo de Lewis de compartición de electrones. Por el contrario, los sistemas situados en el límite iónico poseen puntos de enlace con laplacianas fuertemente positivas.

La teoría QTAIM ha sido extendida a sistemas periódicos^{59, 68}. Los átomos en un sólido tienen la misma definición que en una molécula, y lo mismo sucede con los enunciados generales de la teoría. Sin embargo, la periodicidad de las redes cristalinas es el origen de un conjunto muy importante de peculiaridades en la topología de su densidad electrónica^{68b}.

2.4.3.- ANÁLISIS NBO

La localización electrónica es muy importante en la química descriptiva ya que resulta necesario conocer las regiones dónde se encuentran determinados grupos de electrones, tales como los del *core* y de valencia, los pares electrónicos solitarios y de enlace, los electrones desapareados y los subsistemas de electrones Π . Ante esta necesidad, dentro de la química cuántica se han propuesto multitud de herramientas auxiliares para localizar los pares electrónicos y, de este modo, explicar la naturaleza del enlace químico tendiendo un puente entre la rigurosa, pero abstracta, función de onda y los conceptos químicos clásicos e intuitivos derivados de las teorías de Lewis⁶⁵ y de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia ("*Valence Shell Electron Pair Repulsión*", VSEPR) de Gillespie⁶⁶.

En el marco de la Teoría de los Orbitales Moleculares, se han desarrollado diversas técnicas para obtener orbitales moleculares localizados⁶⁹ y así poder determinar las regiones del espacio molecular en el que se disponen los pares electrónicos, con el límite obvio de que grandes fracciones de los orbitales

moleculares localizados ocupan regiones comunes del espacio molecular. Los orbitales moleculares localizados resultantes no son más que una transformación de los orbitales moleculares canónicos deslocalizados que no modifica la densidad electrónica ni la energía total.

Una técnica de referencia para la localización electrónica es el método de NBO (“*Natural Bond Orbital*”) desarrollado por Weinhold y cols.⁷⁰. En este apartado veremos qué son y cómo se obtienen.

Para una función de onda CI, que es combinación lineal de determinantes de Slater, se puede demostrar que la densidad de probabilidad electrónica, ρ , tiene la forma⁷¹

$$\rho(x, y, z) = \sum_i \sum_j a_{ij} \varphi_i^*(x, y, z) \varphi_j(x, y, z) \quad (2.4.19)$$

donde las funciones φ_i son todos los orbitales moleculares que aparecen en los determinantes de Slater de la función de onda CI, y los a_{ij} son un conjunto de números. Podemos tomar una combinación lineal de orbitales moleculares para formar una nueva serie de orbitales moleculares sin cambiar la función de onda total. Puede demostrarse que existe una serie de orbitales moleculares Θ_i llamados *orbitales naturales*, que tienen la propiedad de que cuando se expresa la función de onda CI usando los Θ_i , la densidad de probabilidad tiene la forma simple

$$\rho(x, y, z) = \sum_i \lambda_i |\Theta_i(x, y, z)|^2 \quad (2.4.20)$$

donde los números de ocupación λ_i se sitúan entre 0 y 2, y no necesariamente son enteros.

Resulta que un cálculo CI converge mucho más rápido usando orbitales naturales que usando orbitales SCF, de forma que es necesario incluir muchas menos funciones de configuración de estado para obtener un grado de precisión

alto. Desgraciadamente, los orbitales naturales se definen en términos de la función de onda CI final, y no se pueden calcular hasta que no se haya completado un cálculo CI usando orbitales SCF. Es por ello por lo que se han propuesto varios esquemas para calcular, aproximadamente, orbitales naturales y usarlos en cálculos CI.

En un sistema polieletrónico la densidad de probabilidad:

$$\Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2.4.21)$$

puede usarse para definir la *función de densidad reducida de primer orden*, también conocida como la *función de densidad monoelectrónica*, integrando la densidad de probabilidad sobre las coordenadas de $N-1$ electrones:

$$\rho(x_1) = N \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2, \dots, dx_N \quad (2.4.22)$$

Usando esta definición, y sustituyendo Ψ por su expansión como una función de las configuraciones (Ecuación 2.3.18), puede deducirse la expresión de la matriz de densidad reducida de primer orden en el conjunto de la base de espín-orbitales. En este caso es conveniente usar el formalismo de la segunda cuantización para expresar los elementos de la matriz:

$$\Gamma_{ij} = \sum_{I,J} c_I c_J \langle \Psi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Psi_J \rangle \quad (2.4.23)$$

donde $\hat{a}^\dagger$ y $\hat{a}$ son los operadores de creación y de aniquilación introducidos en la sección 2.6.1. La matriz Γ contiene dos bloques no-nulos que corresponden a los espín-orbitales α y β , que pueden sumarse, para dar lugar a la matriz de densidad reducida de primer orden en el conjunto base de orbitales moleculares, $\mathbf{R}$.

Matemáticamente, los *Orbitales Naturales* (“*Natural Orbitals*”, NOs), Θ_i , de una función de onda Ψ pueden definirse⁷² como las funciones propias del operador de la densidad reducida de primer orden, Γ ,

$$\Gamma \Theta_k = p_k \Theta_k \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (2.4.24)$$

En esta ecuación, los autovalores p_k representan la *población* (ocupación) de las autofunciones Θ_k para el operador de la densidad electrónica molecular Γ de Ψ , siendo, $0 \leq p_k \leq 2$. El operador de la densidad es sencillamente la "proyección" monoelectrónica de la distribución de probabilidad N-electrónica completa (dada por el cuadrado de la función de onda $|\Psi|^2$) que permite tratar las cuestiones relativas sobre los subsistemas monoelectrónicos de la función de onda total Ψ . Los NOs forman un conjunto ortonormal completo.

Existen varios tipos de orbitales naturales, los cuales se van a detallar a continuación.

Los NAOs (“*Natural Atomic Orbitals*”), $\Theta_k^{(A)}$, son orbitales localizados en un centro (un átomo) que pueden describirse como los “orbitales naturales efectivos de un átomo A en un determinado ambiente molecular”. Una peculiaridad distintiva de los NAOs es la conservación estricta de la ortogonalidad mutua, como requerimiento matemático requerido para las autofunciones de cualquier operador hermítico físico. Por consiguiente, cada NAO mantiene la ortogonalidad “intraatómica” a los restantes NAOs del mismo átomo así como la “interatómica” con los de otros. Sin embargo, los algoritmos numéricos permiten eliminar la ortogonalidad interatómica dando lugar a un conjunto asociado de PNAOs (“*pre-orthogonal NAOs*”), ${}^p\Theta_k^{(A)}$. Salvo el matiz de la omisión de la ortogonalidad de largo alcance, los PNAOs y NAOs son idénticos. Por consiguiente, los PNAOs conservan las características nodales radiales y angulares necesarias para seguir siendo ortogonales dentro de cada átomo, exhibiendo así las simetrías esféricas idealizadas de los átomos aislados (aunque permaneciendo óptimamente adaptados en tamaño al ambiente molecular), y dado

que pueden solapar con los PNAOs de otros átomos, permiten descripciones cualitativas en los términos de los conceptos familiares del enlace basados en el solapamiento.

Los NHOs (“*Natural Hybrid Orbitals*”), h_A , usados para componer los NBOs (que definiremos a continuación), son una combinación lineal de NAOs en un determinado centro

$$h_A = \sum_k a_k \Theta_k^{(A)}, \quad (2.4.25)$$

y los PNHOs (“*pre-orthogonal NHOs*”) se definen por una expansión como la (2.4.25) con los coeficientes a_k idénticos, pero en términos de PNAOs en lugar de NAOs.

Los NBOs (“*Natural Bond Orbitals*”) son orbitales localizados en “pocos” centros (uno o dos centros, aunque ocasionalmente pueden confinar más) que permiten describir el modelo molecular de Lewis de pares de electrones (o de electrones individuales en el caso de capa abierta). Con más precisión, los NBOs son un conjunto ortonormal de orbitales localizados con “ocupación máxima”, cuyos $N/2$ miembros principales (o N miembros en el caso de capa abierta) proporcionan la descripción más exacta posible de Lewis de la densidad N -electrónica total.

Ni las situaciones de los enlaces localizados y ni la de los pares solitarios está predeterminada. El programa NBO busca sobre todas las posibles maneras de localizar los enlaces y los pares solitarios, la más óptima, correspondiente a una ocupación máxima en $N/2$ NBOs, denominados de “tipo Lewis” (comúnmente más del 99.9% de la densidad de electrónica total para las moléculas orgánicas comunes se asocia a estos NBOs). El resto de la densidad electrónica se relaciona a NBOs de tipo “no-Lewis”, los cuales describen los efectos de “deslocalización electrónica residual” (que corresponden a las desviaciones respecto a los diagramas de Lewis). Así, los NBOs proporcionan una descripción de los sistemas

moleculares desde el punto de vista del enlace de valencia, estrechamente unida a los conceptos clásicos de la estructura de Lewis.

Entre los varios tipos de NBOs de “tipo Lewis” que se pueden definir, los más comunes son los siguientes: los NBOs “core”, que tienen un carácter prácticamente puro de NAO; los NBOs “par solitario” (no enlazantes) de un centro, n_A , que están compuestos de un solo NHO normalizado; y finalmente, los NBOs “enlace” de dos centros, Ω_{AB} , que son combinaciones lineales normalizadas de dos NHOs, h_A y h_B ,

$$\Omega_{AB} = a_A h_A + a_B h_B \quad (2.4.26)$$

donde los "coeficientes de polarización", a_A y a_B , satisfacen $a_A^2 + a_B^2 = 1$. Dependiendo de los valores de estos coeficientes, un enlace NBO puede variar entre los límites covalente ($a_A = a_B$) e iónico ($a_A \gg a_B$). Por otro lado, atendiendo a la simetría diatómica local, los NBOs “enlace” de dos centros se pueden clasificar como tipo σ o Π .

Tipo de NBO	Nº de centros	Capa	L/NL	Etiqueta
core, c_A	1	core	L	CR
no enlazante (par solitario), n_A	1	valencia	L	LP
enlace, Ω_{AB}	2	valencia	L	BD
antienlace, Ω_{AB}^*	2	valencia	NL	BD*
Rydberg, r_A	1	Rydberg	NL	RY*

Tabla 2.4. Características de los tipos de NBOs comunes. Se muestra el número de centros (átomos), la capa cuántica, si es del “tipo Lewis” (L) o “no-Lewis” (NL) y la correspondiente etiqueta o denominación en el fichero de salida del programa NBO.

Cada NBO “enlace”, constituido como una combinación lineal de dos NHOs en fase (Ec. 2.4.26), debe ser ortogonalmente complementado por un correspondiente NBO “antienlace”, Ω_{AB}^* ,

$$\Omega_{AB}^* = a_A h_A - a_B h_B \quad (2.4.27)$$

cuyas pequeñas ocupaciones son verdaderos efectos de deslocalización electrónica. Esta clase de NBOs son del tipo “no-Lewis”, y aunque formalmente no aparecen en los diagramas de Lewis, tienen el importante papel de ser orbitales “aceptores”, contribuyendo a la estabilización de los sistemas por resonancia, enlaces de hidrógeno y otras formas de agregación donor-aceptor.

Finalmente, la colección de NBOs se completa por el conjunto de NBOs “Rydberg” de un centro, r_A , que son también del tipo “no-Lewis”, y que generalmente tienen una ocupación despreciable y pueden ignorarse para los propósitos químicos.

Los NBOs tipo “Lewis” (donores) se complementan con los “no-Lewis” (aceptores), y la estabilización energética debida a interacciones donor-aceptor; por ejemplo $\sigma \rightarrow \sigma^*$, pueden ser estimadas por la teoría de perturbación de segundo orden⁷³

$$E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -q_i \frac{\langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle^2}{\epsilon_{j^*} - \epsilon_i} \quad (2.4.28)$$

donde q_i es la ocupación orbital, $\hat{F}$ es el operador Fock o Kohn-Sham y ϵ_i y ϵ_{j^*} son las energías de los orbitales naturales de enlace donor y aceptor, respectivamente.

El análisis NBO ofrece un modo de cuantificar las energías de deslocalización y aromaticidad a través de las energías de interacción de segundo orden⁷⁴. Sin embargo, a pesar de ser una técnica poderosa para el estudio de la

hibridación y del enlace molecular, esta metodología tiene el inconveniente de que la función de onda derivada de los NBOs con los mayores números de ocupación da una energía significativamente menor a la de la función de onda construida a partir de los orbitales moleculares originales⁷⁵.

2.5.- MÉTODOS TEÓRICOS UTILIZADOS EN EL PRESENTE TRABAJO

Para estudiar los mecanismos de las reacciones planteadas en este trabajo de investigación se han utilizado los métodos MP2, G2, CISD, QCISD, CCD, B3LYP, MPW1K, SVWN, CASSCF, CASSCF MP2 y CASPT2. Sólo en el caso del oxetano se usaron todas estas técnicas (exceptuando los métodos CISD y SVWN, que de forma excepcional se emplearon exclusivamente en el estudio de la termólisis de los oxetanos con sustituyentes tipo metileno), pero aquellas que no produjeron resultados satisfactorios no fueron empleadas en el resto de los sistemas (Tabla 2.5). A continuación se van a exponer las razones que justifican el empleo de todos los métodos propuestos.

Los birradicales de capa abierta singletes pueden poseer carácter multideterminantal (multirreferencial), lo que implica que los métodos de determinante simple como la teoría de Hartree-Fock (HF) o métodos de correlación-corregida basados en HF podrían no describir estos sistemas de una manera apropiada. En este sentido, sólo se obtendrían descripciones fiables mediante una aproximación multirreferencial o alternatively si es aplicado un método de determinante simple que cubra una cantidad alta de correlación electrónica dinámica⁷⁶. Por otro lado, en el apartado 1.2 se expuso que en los intermediatos birradicalarios que intervienen en la cicloadición [2+2] entre formaldehído y eteno es posible cambiar entre superficies de energía potencial mediante una *rotación geométrica* del grupo metileno terminal en caso del ataque C---O y mediante una *rotación orbital* en el oxígeno para el mecanismo C---C. La presencia de especies birradicalarias en las reacciones a estudiar, junto a las diferentes configuraciones electrónicas en las mismas induce a pensar que el método CASSCF es adecuado para estudiar los mecanismos de reacción

planteados, existiendo además, estudios teóricos previos que lo avalan⁷⁷. En este trabajo, el espacio activo utilizado se ha escogido de forma que involucre a los orbitales Π y Π^* de los productos, además del orbital p no enlazante del oxígeno (el oxígeno del carbonilo tiene dos pares de electrones solitarios, uno está localizado en la subcapa 2s y el otro en un orbital p , que está situado en el plano perpendicular a los orbitales p^Π del doble enlace). Es decir, se han escogido unos espacios activos compuestos por seis electrones en cinco orbitales en el caso del oxetano y del 2-metiloxetano y ocho electrones en siete orbitales en el 3-viniloxetano y el 3-metilenoxetano (en el apéndice 4 se muestran los espacios activos de todas las especies localizadas al nivel de teoría CASSCF). La estimación de la correlación dinámica fue realizada mediante cálculos puntuales CASSCF MP2 sobre las geometrías CASSCF optimizadas (los cálculos CASSCF MP2 permiten una corrección a la correlación electrónica al nivel MP2 de la energía de un cálculo CASSCF⁷⁸) y también mediante cálculos puntuales CASPT2, en los cuales, el espacio activo tuvo que ser ampliado para superar problemas de convergencia de la función de onda, incluyendo además de los orbitales citados, aquellos implicados en el enlace entre el carbono y el oxígeno en el sistema carbonilo, además de un orbital 3p del oxígeno, resultando finalmente un espacio activo 8x8.

Por cuestiones prácticas, en muchas ocasiones, al especificar los orbitales moleculares que configuran un determinado espacio activo de una molécula se va a hacer referencia a los mismos desde una visión de la teoría de enlace de valencia; es decir, se hablará por ejemplo de la inclusión en el espacio activo de un determinado enlace σ entre dos átomos, cuando realmente lo que se estará diciendo es que se va a incluir un orbital molecular en cuya representación se observa una alta contribución de los orbitales atómicos p de los dos átomos que están en el eje del enlace entre éstos.

El método MP2 se utilizó para estudiar exclusivamente los caminos de reacción que se producen a través de los estados de transición concertados ya que como se ha comentado anteriormente, los métodos de correlación-corregida

basados en teoría de Hartree-Fock no describen los birradicales de una manera apropiada⁷⁶. Las geometrías optimizadas al nivel de teoría MP2/6-31G(d) se usaron para obtener los valores de energía correspondientes al método G2(MP2,SVP).

En cuanto a los métodos DFT, Houk y cols.⁷⁹ aseguran que esta teoría, con el funcional B3LYP⁵¹, es adecuada para la comprensión de la competencia entre los procesos concertados y los que ocurren en pasos a través de intermediatos birradicalarios. La Teoría del Funcional de la Densidad parecería cubrir efectos de correlación significativos de una manera inespecífica^{80a} y así se ha probado su utilidad en la descripción de típicos problemas monoconfiguracionales y también en algunos multirreferenciales siempre que la función de onda esté dominada por una configuración^{80b-d}. Por ejemplo, se han publicado estudios DFT de una variedad de reacciones pericíclicas así como de otros tipos de reacciones usando funcionales de gradiente-corregido y funcionales híbridos, conduciendo a resultados dentro de la precisión química, con respecto a datos experimentales^{79,80e-f}. Particularmente, un estudio realizado sobre la transposición térmica del norcardieno reforzó la capacidad de la teoría DFT (de nuevo con el empleo del funcional B3LYP) cuando fue comparada con cálculos multirreferenciales en el tratamiento de reagrupamientos sigmatrópicos⁸¹. Además, tales métodos DFT parecen tratar las estructuras de capa cerrada y abierta de una manera más equilibrada, lo cual es esencial para el estudio de las reacciones pericíclicas que pueden ocurrir de forma concertada (vía especies de capa cerrada) o por etapas (vía especies de capa abierta)⁷⁹.

Por estos motivos, en esta investigación se ha recurrido también a los métodos DFT, usando los funcionales B3LYP (Apartado 2.3.2), mPW1K⁸² (*“modified Perdew-Wang 1-parameter model for kinetics”*) y SVWN. B3LYP es uno de los modelos DFT más populares usados en química computacional; sin embargo, mPW1K es un funcional híbrido que proporciona las alturas de las barreras de activación más precisas (en cuanto a las energías de reacción, mPW1K no las determina realmente tan bien como el funcional B3LYP). Por otro lado,

existen trabajos en los que también se empleó el funcional SVWN para el cálculo de estructuras birradicalarias. Por ejemplo, en un estudio teórico de la reacción de Diels-Alder entre el 1,3-butadieno y la molécula de etileno⁸³ se llevaron a cabo optimizaciones con el modelo SVWN/6-31G(d) con el fin de localizar las estructuras de transición correspondientes a los mecanismos de reacción concertado y por etapas, obteniendo como principal conclusión que la estructura de transición que lleva a un intermediato con un único enlace formado entre el dieno y el dienófilo está 11 kcal mol⁻¹ por encima de la estructura de transición sincrónica concertada, lo que a diferencia de lo que se obtiene con la metodología CASSCF, los resultados al nivel de teoría SVWN coinciden con los experimentales. Por otro lado, en un estudio sobre la ciclación de (Z)-hex-3-ene-1,5-diino (reacción de Bergman)^{80d} se obtuvo que aunque los funcionales LSDA y GGA subestiman la barrera de la reacción de Bergman, son más estables que los funcionales híbridos en la región birradicalaria. Finalmente, en un trabajo sobre las estructuras electrónicas de 1,3-Diborociclobutano-1,3-diilos y sus isómeros de valencia con un esqueleto B₂E₂ (E = N, P, As) se indica que el funcional SVWN es más conveniente para el cálculo de la estructura birradicalaria que el B3LYP⁸⁴.

Los cálculos B3LYP se hicieron usando tanto el formalismo restringido análogo al RHF como el no restringido, UB3LYP (exceptuando el último sistema, en el que sólo se empleó la formulación UB3LYP). Cremer y cols.^{80d} han mostrado que los cálculos UB3LYP compensan alguna correlación electrónica estática y conducen a resultados razonables en el caso de algunos birradicales orgánicos típicos. Se ha indicado que los resultados UDFT pueden ser comparables e incluso superiores a aquellos obtenidos con los métodos CASSCF para una variedad de reacciones pericíclicas, aunque la utilidad de la aproximación UDFT debe ser analizada caso a caso (ver por ejemplo referencia 85). Los cálculos con el modelo no restringido también se realizaron para ver si existía contaminación de espín en las estructuras optimizadas, ya que en sistemas semejantes se comprobó la existencia de la misma.

Además se han utilizado métodos de configuración simple de alta calidad, como el CCD y el QCISD. Como se ha comentado anteriormente, de forma alternativa a la aproximación multirreferencial, pueden obtenerse descripciones fiables de especies birradicalarias si se aplica un método de determinante simple que cubra una cantidad alta de correlación electrónica dinámica, como es el caso del método CCSD(T)⁷⁶. Debido a que el programa *gaussian03* no calcula analíticamente las derivadas segundas de la energía al nivel de teoría CCSD; necesarias para optimizar estados de transición, pero sí para el CCD (ambos métodos correspondientes a la teoría “*Coupled Cluster*”), se realizaron los cálculos con éste último método. Por otro lado, el hecho de que en los cálculos QCISD las funciones de onda de cada sistema se construyan teniendo en cuenta tránsitos a estados excitados, nos hizo además lanzar la hipótesis de que este método, además de caracterizar los estados de transición correspondientes a procesos concertados, podría permitir la localización de puntos estacionarios correspondientes a especies birradicalarias. En la pirólisis del 3-viniloxetano, las optimizaciones con el modelo QCISD/6-31G(d) también se llevaron a cabo en algunas estructuras dudosas obtenidas con el método B3LYP.

Las especies estables y los estados de transición (TS) fueron optimizados sin restricciones por medio del algoritmo de Schlegel⁸ en los distintos niveles de teoría. En todos los casos se usó la base 6-31G(d) para realizar las optimizaciones, excepto en algunos cálculos CASSCF y en los SVWN (Tabla 2.5). Todos los puntos críticos localizados fueron caracterizados topológicamente mediante cálculos de frecuencia analíticos usando el mismo nivel teórico que el de la optimización, exceptuando el caso de las optimizaciones realizadas con el modelo QCISD-FC/6-31G(d) en el estudio de la termólisis del 3-viniloxetano en el que los valores de los modos normales de vibración y la *energía de vibración del punto cero* (“*Zero-Point Vibrational Energy*”, ZPVE) fueron obtenidos mediante cálculos B3LYP/6-31G(d), permitiendo así no elevar demasiado el “coste computacional” al ser un sistema con 14 átomos. En aquellos casos en los que el análisis del primer modo normal de vibración no revelaba claramente la naturaleza del mismo, se siguieron los caminos de reacción en las superficies de energía

potencial, pasando a través de los estados de transición estudiados, por cálculos IRC¹¹ usando el algoritmo de González y Schlegel⁸⁶, utilizando el nivel de cálculo empleado en la optimización. En prácticamente todos los sistemas se hicieron cálculos puntuales de la energía con mayores niveles de teoría en las correspondientes estructuras optimizadas (Tabla 2.5). Por ejemplo, usando las geometrías de las especies localizadas al nivel QCISD/6-31G(d) se realizaron cálculos puntuales QCISD(T) empleando la base correlacionada de Dunning cc-pVDZ⁸⁷, siendo estimada la influencia de los efectos de truncación de la base en las energías relativas mediante cálculos puntuales de energía con la base 6-311+G(d,p) en las geometrías optimizadas MP2/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d) y MPWK/6-31G(d)²⁸.

Las funciones de onda de los estados de transición concertados de todos los sistemas, exceptuando el de alguno menos significativo, fueron interpretadas por medio de un análisis configuracional de interacción de fragmentos⁵² (véase el apartado 2.4.1), permitiéndonos elucidar las interacciones más importantes entre éstos y el papel de los orbitales moleculares frontera y no frontera a lo largo de los caminos de reacción sincrónicos y asincrónicos. En todos los casos, este tipo de análisis se realizó a partir de los orbitales KS resultado de los cálculos DFT haciendo uso del programa ANACAL⁵² (véase apartado 2.4.1), que ha demostrado su utilidad en estudios teóricos sobre la formación de complejos o la reactividad química^{52,88}.

Para una mejor comprensión de los cambios electrónicos producidos a lo largo de los procesos estudiados en la termólisis del 3-viniloxetano (una de las reacciones más interesantes analizadas en esta Tesis Doctoral), analizamos la topología de la densidad de carga electrónica, $\rho(\vec{r})$, en diferentes etapas de los caminos de reacción, mediante el uso de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas de Bader⁵³ (véase el apartado 2.4.2). Este análisis también se realizó en diversos puntos estacionarios implicados en la fragmentación térmica del 3-metilenoxetano con la finalidad de comprobar topológicamente la existencia de un puente de hidrógeno. Recuérdese que en este esquema, los puntos críticos de

$\rho(\vec{r})$; es decir, (3, - 3), (3, - 1), (3, + 1) y (3, + 3) caracterizan los núcleos, enlaces, anillos y cajas en la molécula, respectivamente. El campo vector gradiente asociado, $\nabla\rho(\vec{r})$, sirve para confirmar además la existencia de interacciones atómicas, ya que según Bader, la presencia de un camino de enlace conectando dos núcleos, definido por una trayectoria de $\nabla\rho(\vec{r})$, provee las condiciones necesarias y suficientes para que dos átomos estén enlazados⁵³. La distribución laplaciana de $\rho(\vec{r})$, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, es de importancia principal en la reactividad química dado que determina los puntos de acumulación y de reducción de la densidad de carga y por lo tanto las regiones de ataque electrofílico o nucleofílico, respectivamente. El análisis de las propiedades de $\rho(\vec{r})$ evaluada en los puntos críticos de enlace: ρ_c , $\nabla^2\rho(\vec{r})$, los valores propios de la matriz Hessiana; λ_1 , λ_2 y λ_3 , y la *elipticidad*, ε , permiten caracterizar las interacciones atómicas. Las covalentes o compartidas tienen valores grandes tanto de $\rho(\vec{r})$ como de $\nabla^2\rho(\vec{r})$, siendo la última negativa. Contrariamente, las interacciones de capa cerrada (iónicas, de Van der Waals y semejantes) presentan valores más bajos de ambas magnitudes, siendo $\nabla^2\rho(\vec{r})$ positiva, señalando que la densidad de carga está acumulada de forma preferencial en las capas de los átomos. Esto también se puede ver mediante los valores de λ_1 y λ_2 , que indican la acumulación preferencial de la densidad de carga en planos perpendiculares al camino de reacción, y el valor propio λ_3 , que denota la contracción de carga a lo largo del camino de enlace hacia los núcleos. Los valores diferentes de λ_1 y λ_2 involucran una distribución elíptica de $\rho(\vec{r})$ alrededor del camino de enlace, de ahí el nombre de “elipticidad” para la relación λ_1/λ_2-1 . En el estudio de la descomposición térmica del 3-viniloxetano, las densidades de carga fueron obtenidas con los modelos B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) y B3LYP(d)/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) (la primera densidad presentó algunos puntos críticos “falsos” que desaparecieron en el nivel teórico más alto) y el análisis de la topología de $\rho(\vec{r})$ fue llevado a cabo con la subrutina EXT94b de la suite de programas AIMPAC^{89a}, y los programas automatizados MORPHY1.0 y MORPHY98, desarrollados por P. Popelier^{89b,c}. En el caso de la termólisis del 3-

metilenoxtano, se analizó la densidad electrónica obtenida al nivel USVWN/6-31+G(d)//USVWN/6-31+G(d) con el programa AIM2000⁹⁰, diseñado con el asesoramiento de R. F. W. Bader.

El análisis de las poblaciones electrónicas de los NBOs (véase apartado 2.4.3) y la energía perturbativa de segundo orden para las interacciones más importantes entre NBOs enlazantes y antienlazantes (ec. 2.4.28) se llevó a cabo utilizando el programa Natural Bond Orbitals, NBO versión 3.1⁹¹, tal como se encuentra implementado en el programa *Gaussian03*.

MÉTODOS		MODELOS (a)	Oxetano	2-Metiloxetano	3-Viniloxetano	3-Metilenoxetano
Mono-configuracionales	MPn	MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)//MP2/6-31G(d)	✓	✓	✓	
	CCD	CCD/6-31G(d)//CCD/6-31G(d)	✓			
	CISD	CISD/6-31G(d)//CISD/6-31G(d)				✓
	QCISD	QCISD(T)-FC/cc-pVDZ//QCISD/6-31G(d)	✓	✓	✓	✓
	G2	G2(MP2, SVP) //MP2/6-31G(d)	✓	✓		
	B3LYP	B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)	✓	✓	✓	
		UB3LYP/6-31G(d)//UB3LYP/6-31G(d)	✓	✓	✓	✓
	MPW1K	MPW1K/6-311+G(d,p)//MPW1K/6-31G(d)	✓	✓		
SVWN	USVWN/6-31+G(d)//USVWN/6-31+G(d)				✓	
Multi-configuracionales	MCSCF	CASSCF(6,5)/6-31G(d)//CASSCF(6,5)/6-31G(d)	✓	✓		
		CASSCF(6,5) MP2/6-31G(d)//CASSCF(6,5)/6-31G(d)	✓			
		CASPT2(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d)	✓	✓		
		CASPT2(10,10)/cc-pVDZ//CASSCF(8,7)/6-31G(d,p)			✓	✓
Mixtos		QCISD(T)-FC/cc-pVDZ//B3LYP/6-31G(d)		✓		
		QCISD(T)-FC/cc-pVDZ//MPW1K/6-31G(d)		✓		

Tabla 2.5. Cuadro resumen de los métodos teóricos usados. Las marcas “✓” señalan los cálculos realizados.

(a) Se indican los modelos de mayor nivel de teoría usados.

En la Tabla 2.5 se resumen todos los métodos teóricos que se han utilizado para llevar a cabo el estudio de los mecanismos de reacción. Para realizar todos los cálculos planteados, se ha hecho uso de los paquetes de software de la serie *Gaussian*⁹² (*Gaussian94*, *Gaussian98* y *Gaussian03*), exceptuando los cálculos CASPT2, que se hicieron con el programa MOLCAS Versión 6.0⁹³.

Los diferentes conceptos tratados en este capítulo se pueden desarrollar más aún con las referencias bibliográficas señaladas en los diferentes apartados y en los textos indicados en la referencia 94, que también se han usado como fuente de información para confeccionarlo.

2.6.- ANEXO: SEGUNDA CUANTIZACIÓN

2.6.1.- DEFINICIÓN DE OPERADORES DE CREACIÓN Y ANIQUILACIÓN

La *segunda cuantización* establece un lenguaje que permite introducir el principio de antisimetría sin hacer uso explícito de determinantes, basándose únicamente en las propiedades de unos operadores definidos específicamente con esta finalidad.

2.6.1.1.- OPERADORES DE CREACIÓN

Partamos de un conjunto de K espín-orbitales y N electrones. Se puede asociar a cada espín-orbital $|\chi_i\rangle$ un operador de creación de electrones $a_i^\dagger$.

Acción de $a_i^\dagger$: Si $|K\rangle = |\chi_k \cdots \chi_l\rangle$ es un determinante de Slater, pueden suceder una de dos situaciones:

1. χ_i no está ocupado en $|K\rangle$. Entonces el operador crea un electrón en ese espín-orbital, es decir, $a_i^\dagger |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle$.

2. χ_i ya está ocupado en $|K\rangle$. Entonces, $a_i^\dagger|\chi_k \cdots \chi_l\rangle = 0$, para no violar el principio de exclusión.

2.6.1.2.- OPERADORES DE ANIQUILACIÓN

El operador de aniquilación a_i , adjunto de $a_i^\dagger$, se define como $a_i|\chi_i\chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_k \cdots \chi_l\rangle$. a_i sólo actúa sobre el primer espín-orbital en el determinante. Si χ_i no estuviese el primero, habrá que llevarlo hasta la primera posición mediante p intercambios de dos espín-orbitales, quedando el determinante multiplicado por $(-1)^p$. Por ejemplo, $a_i|\chi_k\chi_i\chi_l\rangle = a_i(-|\chi_i\chi_k\chi_l\rangle) = |\chi_k\chi_l\rangle$.

2.6.2.- RELACIONES DE ANTICONMUTACIÓN DE LOS OPERADORES DE CREACIÓN Y ANIQUILACIÓN

2.6.2.1.- PROPIEDADES DE LOS OPERADORES DE CREACIÓN

Supongamos dos operadores de creación $a_i^\dagger a_j^\dagger$ actuando sobre un determinante donde χ_i y χ_j no están ocupados: $a_i^\dagger a_j^\dagger|\chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_i\chi_j\chi_k \cdots \chi_l\rangle$. Si hacemos actuar los operadores en orden inverso: $a_j^\dagger a_i^\dagger|\chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_j\chi_i\chi_k \cdots \chi_l\rangle = -|\chi_i\chi_j\chi_k \cdots \chi_l\rangle = -a_i^\dagger a_j^\dagger|\chi_k \cdots \chi_l\rangle$. Se cumple entonces que $a_j^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_j^\dagger$ y, por tanto,

$$\{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger = 0 \quad (2.6.1)$$

es decir, los operadores de creación anticonmutan, lo que refleja el principio de antisimetría. Aplicando la expresión (2.6.1) para $i = j$, se llega a:

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_i^\dagger = 0 \quad (2.6.2)$$

implicando esta expresión el principio de exclusión de Pauli, ya que según la misma, no se pueden crear dos electrones en el mismo espín-orbital.

2.6.2.2.- PROPIEDADES DE LOS OPERADORES DE ANIQUILACIÓN

Tomando el adjunto de la expresión (2.6.1) llegamos a:

$$\{a_i, a_j\} = a_i a_j + a_j a_i = 0 \quad (2.6.3)$$

que refleja el principio de antisimetría, como antes. Tomando $i = j$ en la ecuación (2.6.3) se llega a: $a_i a_i = -a_i a_i = 0$ y, por tanto, no se puede aniquilar dos veces un electrón del mismo espín-orbital, lo que implica el principio de exclusión de Pauli.

2.6.2.3.- RELACIÓN ENTRE OPERADORES DE CREACIÓN Y ANIQUILACIÓN

Relación entre $a_i^\dagger$ y a_i : $a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = 1$, es decir, $\{a_i, a_i^\dagger\} = 1$.

Relación entre $a_j^\dagger$ y a_i : $a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = 0$, es decir, $\{a_i, a_j^\dagger\} = 0$

Estas dos expresiones pueden resumirse en una sola:

$$\{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij} \quad (2.6.4)$$

Así, la sucesión $a_i a_j^\dagger$ puede sustituirse por:

$$a_i a_j^\dagger = \delta_{ij} - a_j^\dagger a_i \quad (2.6.5)$$

Las relaciones (2.6.1), (2.6.3) y (2.6.4) permiten tratar con sistemas de electrones sin necesidad de utilizar explícitamente los determinantes de Slater.

2.6.3.- CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS

Definiremos el estado del vacío como un determinante normalizado con todos los espín-orbitales vacíos, $| \rangle$, por tanto, $\langle | \rangle = 1$. De esta forma $a_i | \rangle = 0 = \langle a_i^\dagger$. Un determinante de Slater se podrá escribir como una sucesión de operadores de creación actuando sobre el estado del vacío: $|K\rangle = |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle = a_i^\dagger a_k^\dagger \cdots a_l^\dagger | \rangle$.

2.6.4.- OPERADORES DE EXCITACIÓN Y DETERMINANTES EN EL DESARROLLO *FULL-CI*

2.6.4.1.- OPERADOR DE EXCITACIÓN

El operador $a_i^\dagger a_j$ será un operador de excitación, porque sustituye el espín-orbital ocupado χ_j por el virtual χ_i . Por ejemplo, sea el determinante $a_k^\dagger \cdots a_j^\dagger \cdots a_l^\dagger | \rangle$, entonces $a_i^\dagger a_j a_k^\dagger \cdots a_j^\dagger \cdots a_l^\dagger | \rangle = (-1)^p a_i^\dagger a_j a_j^\dagger a_k^\dagger \cdots a_l^\dagger | \rangle = (-1)^p a_i^\dagger a_k^\dagger \cdots a_l^\dagger | \rangle = (-1)^{2p} a_k^\dagger \cdots a_i^\dagger \cdots a_l^\dagger | \rangle$

2.6.4.2.- DESARROLLO *FULL-CI*

Un operador de excitación, $a_r^\dagger a_a$, permitirá obtener configuraciones monoexcitadas, $|\Psi_a^r\rangle = a_r^\dagger a_a |\Psi_0\rangle$, dos, $a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a$, diexcitadas, $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a |\Psi_0\rangle$, etc. La función *full-CI* se podrá expresar como el resultado que se obtiene de aplicar sobre $|\Psi_0\rangle$ el operador $(1 + \sum_a \sum_r c_a^r a_r^\dagger a_a + \sum_a \sum_r \sum_b \sum_s c_{ab}^{rs} a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a + \cdots)$.

2.6.5.- OPERADORES EN EL FORMALISMO DE LA SEGUNDA CUANTIZACIÓN

En general, cualquier operador, $\hat{O}$, de interés en Química Cuántica puede expresarse como una suma de una parte monoelectrónica y otra bielectrónica, $\hat{O} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2$. Como, por ejemplo, $\hat{O}_1 = \sum_i \hat{h}_i$ y $\hat{O}_2 = \sum_i \sum_{j>i} r_{ij}^{-1}$. En el formalismo de la segunda cuantización los operadores asociados al cálculo Hartree-Fock se expresan como:

$$\hat{O}_1 = \sum_{ij}^K \langle i|h|j \rangle a_i^\dagger \hat{a}_j \text{ y } \hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^K \langle ij|kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k \quad (2.6.6)$$

Hay que destacar que las sumas se hacen sobre el número de espín-orbitales, por lo que las expresiones (2.6.6) son independientes del número de electrones, siendo muy convenientes para sistemas extensos. También hay que señalar que en las expresiones de los operadores aparecen explícitamente las integrales sobre los espín-orbitales.

2.7.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Schrödinger, E. *Ann. Physik.* **1926**, 79, 361.
- [2] (a) PARR, R.G.; YANG, W.: *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York. Oxford University Press. **1989**. (b) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974.
- [3] MEZEY, P. M.: *Potential Energy Hypersurfaces*. Amsterdam. Elsevier. **1987**.
- [4] JENSEN, F.: *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester, England. John Wiley & Sons. **1999**.
- [5] Duran, M.; Bertrán, J. *Reports in Molecular Theory*. **1990**, 1, 57.
- [6] Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13213.
- [7] SCHLEGEL, H. B.: "Geometry Optimization on Potential Energy Surfaces", en *Modern Electronic Structure Theory Part I*. Singapore. Yarkony, D. R., Ed. World Scientific. **1995**.
- [8] Schlegel, H. B. *J. Comp. Chem.* **1982**, 3, 214.
- [9] Schlegel, H. B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 1569.
- [10] BERTRAN, J.; BRANCHADELL, V.; MORENO, M.; SODUPE, M.: *Química Cuántica. Fundamentos y Aplicaciones Computacionales, I*. Madrid. Síntesis. **2000**.
- [11] Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363.
- [12] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2154.
- [13] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 89, 111, 426.
- [14] Fock, V. *Z. Physik.* **1930**, 61, 126.
- [15] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293.
- [16] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, 35, 509.
- [17] (a) Hund, F. *Z. Physik* **1927**, 40, 742. (b) Hund, F. *Z. Physik* **1927**, 42, 93. (c) Mulliken, R. S. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 186, 761. (d) Mulliken, R. S. *Phys. Rev.* **1929**, 33, 730.
- [18] Lennard-Jones, J. E. *Trans. Faraday Soc.* **1929**, 25, 668.
- [19] (a) Hall, G. G. *Proc. Roy. Soc.* **1951**, A205, 541. (b) Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- [20] BERTHIER, G. en *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*. New York, N.Y. Löwdin, P. O.; Pullman, B., Eds. Academic Press Inc. **1964**, 57.
- [21] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, 35, 210.
- [22] (a) Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 571. (b) Amos, A. T.; Hall, G. G. *Proc. Roy. Soc.* **1961**, A263, 483.
- [23] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32, 1960.

- [24] Labanowski, J.K. *Simplified introduction to ab initio basis set. Terms and Notation* [en línea]. Ohio Supercomputer Center, **1996**. Dirección URL: <http://www.ccl.net/ccs/documents/basis-sets/basis.html>
- [25] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57.
- [26] (a) Foster, J. M.; Boys, S. F. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 303. (b) Boys, S. F. *Proc. Roy. Soc.* **1950**, *A200*, 542.
- [27] POPLE, J.A.; BEVERIDGE, D.L.: *Approximate Molecular Orbital Theory*. New York. McGraw-Hill. **1970**.
- [28] HEHRE, W. J.; RADOM, L.; POPLE, J. A.; SCHLEYER, P. V. R.: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. New York. John Wiley & Sons. **1986**.
- [29] Raghavachari, K.; Anderson, J. B. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12960.
- [30] Pople, J.A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [31] Møller, C.; Plesset, M.S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [32] OSTLUND, N. S.; SZABO, A.: *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York. McMillan Publishing. **1982**.
- [33] BARTLETT, R. J.: "Coupled-Cluster Theory: An Overview of Recent Developments", en *Modern Electronic Structure Theory Part II*. Singapore. Yarkony, D. R., Ed. World Scientific. **1995**.
- [34] Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Smith, B. J.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5148.
- [35] (a) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P.E. M. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157. (b) Roos, B. O.; Linse, P.; Siegbahn, P.E.M.; Blomberg, R. A. *Chem. Phys.* **1982**, *66*, 197. (c) ROOS, B. O.: "The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations", en *Advances in Chemical Physics, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*. Chichester, England. John Wiley & Sons. **1987**, cap. 69, 399.
- [36] BOBROWICZ, F. W.; GODDARD, W. A.: *Modern Theoretical Chemistry*. Schaefer, H. F., Ed. Plenum Press: New York. **1977**. Vol. 3, 79.
- [37] (a) WERNER, H.-J.: "Matrix-formulated direct multiconfiguration self-consistent field and multiconfiguration reference configuration-interaction methods", en *Advances in Chemical Physics, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*. New York, John Wiley & Sons. **1987**, cap. 69, 1. (b) SHEPARD, R.: "The multiconfiguration self-consistent field method", en *Advances in Chemical Physics, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*. New York, John Wiley & Sons. **1987**, cap. 69, 63. (c) Roos, B. O. (1992): Lecture Notes in Chemistry, 58. Lectures Notes in Quantum Chemistry, European Summer School in Quantum Chemistry, Berlin, Springer-Verlag. (d) Roos, B. O. (1994): Lecture Notes in Chemistry, 64. Lectures Notes in Quantum Chemistry II, European Summer School in Quantum Chemistry, Berlin, Springer-Verlag.
- [38] (a) Huron, B.; Rancurel, P.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5745. (b) Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Theor. Chim. Acta (Berl.)*. **1974**, *35*, 33.
- [39] ANDERSSON, K. y ROOS, B.O., Yarkony, Parte I, cap. 2.
- [40] McLean, A. D.; Liu, B. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 1066.

- [41] (a) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483. (b) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- [42] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [43] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [44] (a) Baerends, E. J.; Gritsenko, O. V. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5383. (b) Gritsenko, O. V.; Schipper, P. R. T.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5007.
- [45] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [46] (a) PERDEW, J. P. "Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation", en *Electronic Structure of Solids '91*. Berlin. Ziesche, P.; Eschrig, H., Eds. Akademie Verlag. **1991**, 11. (b) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244. (c) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 4978. (d) Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533. (e) BURKE, K.; PERDEW, J. P.; WANG, Y. "Derivation of a Generalized Gradient Approximation: the PW91 Density Functional", en *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*. Dobson, J. F.; Vignale, G.; Das, M. P., Eds. Plenum. **1998**, 81.
- [47] (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [48] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [49] SLATER, J. C.: *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular and Solids*, Vol. 4. New York. McGraw-Hill. **1974**.
- [50] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [51] (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 3098. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (c) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [52] López, R.; Menéndez, M. I.; Suárez D., Sordo, T. L.; Sordo, J. A. *Comput. Phys. Commun.* **1993**, *76*, 235.
- [53] BADER, R. F. W.: *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*. Oxford. Oxford University Press. **1990**.
- [54] (a) Kato, S.; Fujimoto, H.; Yamabe, S.; Fukui, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2024. (b) Fujimoto, H.; Kato, S.; Yamabe, S.; Fukui, K. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 572. (c) FUKUI, K.: *Theory of Orientation and Steroselection*. Berlin. Springer Verlag. **1975**. (d) Inagaki, S.; Fujimoto, H.; Fukui, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6108. (e) Inagaki, S.; Fukui, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4445. (f) Fukui, K.; Kato, S.; Fujimoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1.
- [55] Lowe, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 301.
- [56] Baba, H.; Suzuki S.; Takeshi, T. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 2078.
- [57] APÓSTOL, T. M.: *Calculus II*. Barcelona. Reverté. **1984**.
- [58] ABRAHAM, R.; MARSDEN, J. E.: *Foundations of mechanics*. Cambridge, Massachusetts. Perseus Books. **1978**.

- [59] Costales Castro, A. (1998). *Topología de la densidad electrónica en cristales. Una teoría cuántica del enlace cristalino*. (Tesis Doctoral - Universidad de Oviedo), [en línea]. Dirección URL: <http://www.unioviado.es/qcg/acc/tesis.html>
- [60] KOSNIOWSKI, C.: *Topología Algebraica*. Barcelona. Reverté. **1986**.
- [61] POPELIER, P.: *Atoms in Molecules. An Introduction*. Harlow. England. Prentice Hall. **2000**.
- [62] Bader, R. F. W.; Becker, P. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *148*, 452.
- [63] Chang, C.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1654.
- [64] Euler, L. *Comment Acad. Scient. Imper. Petropolitanae*. **1736**, *8*, 128.
- [65] Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762.
- [66] Gillespie, R. J. *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 295.
- [67] Bader, R. F. W.; Gillespie, R. J.; MacDougall, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7329.
- [68] (a) Pendás, A. M.; Costales, A.; Luaña, V. *Phys. Rev. B*, **1997**, *55*, 4275. (b) Pendás, A. M.; Costales, A.; Luaña, V. *J. Phys. Chem. B*. **1998**, *102*, 6937.
- [69] (a) Edmiston, C.; Ruedenberg, K. *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 457. (b) Boys, S. F. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 296.
- [70] (a) Foster, J. P.; Weinhold, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211. (b) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736. (c) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066. (d) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899. (e) WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R.: *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge. Cambridge University Press. **2005**.
- [71] Löwdin, P.-O. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 328.
- [72] Löwdin, P.-O. *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474. (b) DAVIDSON, E. R.: *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*. New York. Academic Press. **1976**.
- [73] WEINHOLD, F.: "Natural Bond Orbital Methods", en *Encyclopedia of Computational Chemistry*. P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner, Eds. Chichester, UK. John Wiley & Sons, **1998**, *3*, 1792.
- [74] (a) Giuffreda, M. G.; Bruschi, M.; Lüthi, H. P. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5671. (b) Bharatan, P. V.; Iqbal, P.; Malde, A.; Tiwari, R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1059. (c) Bean, G. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2497.
- [75] Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4183.
- [76] Gräfenstein, J.; Kraka, E.; Filatov, M.; Cremer, D. *Int. J. Mol. Sci.*, **2002**, *3*, 360.
- [77] (a) Palmer, I. J.; Ragazos, I. N.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2121. (b) Bernardi, F.; Bottoni, A.; Olivucci, M.; Venturini, A.; Robb, M. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*(12), 1617. (c) Sakai, S. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **2003**, *630*, 177.
- [78] McDouall, J. J. ; Peasley, K.; Robb M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 183.

[79] Houk, K. N.; Beno, B. R.; Nendel, M.; Black, K.; Yoo, H. Y.; Wilsey, S.; Lee, J. K. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1997**, 398-399, 169.

[80] (a) Cremer, D.; Kraka, E.; Szalay, P.G. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 97. (b) He, Y.; Gräfenstein, J.; Kraka, E.; Cremer, D. *Mol. Phys.* **2000**, 98, 1639. (c) Gräfenstein, J.; Cremer, D. *Phys. Chem.*, **2000**, 2, 2091. (d) Gräfenstein, J.; Hjerpe, A.; Kraka, E.; Cremer, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1748. (e) Goldstein, E.; Beno, B. R.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6036. (f) Wiest, O.; Montiel, D. C.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8378.

[81] Jarzecki, A. A.; Gajewski, J.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6928.

[82] Lynch, B.J.; Fast, P.L.; Harris, M.; Truhlar, D.G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 4811.

[83] Torrent, M.; Duran, M.; Solà, M. *SCIENTIA gerundensis*, **1996**, 22, 123.

[84] Schoeller, W. W.; Rozhenko, A.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *Chemistry - A European Journal*, 9, **2003**, 3611.

[85] a) Staroverov, V. N.; Davidson, E. R. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **2001**, 573, 81. b) Davidson, E. R. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 284, 301.

[86] González, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523.

[87] Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.

[88] Menéndez, M. I.; Sordo, J. A.; Sordo, T. L. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1185.

[89] (a) La aplicación AIMPAC es desarrollada en la Universidad de Mc Master por Bader y cols. (b) MORPHY1.0 Popelier, P. L. A. *Comp. Phys. Comm.* **1996**, 93, 212. (c) MORPHY 98, programa escrito por Popelier, P. L. A. con una contribución de Bone, R. G. A. UMIST, Manchester, Inglaterra, UE, **1998**.

[90] AIM2000, Version 2.0, Copyright 2002. Programa diseñado por Biegler-König, F. y Schönbohm, J. Asesoramiento químico por Bader, R. F. W.

[91] NBO versión 3.1; Glendening, E.D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. (incluido en el paquete de programas Gaussian 03).

[92] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[93] Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Computational Materials Science*, **2003**, 28, 222.

- [94] (a) Quirante Sánchez, J. (1985). *Cálculos semiempíricos en reacciones quelotrópicas: descomposición térmica de 3-ciclopentanona y análogos*. (Tesis Doctoral - Universidad de Málaga). (b) FORESMAN, J. B.; FRISCH, A.: *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2ª. edición. Pittsburgh, PA, USA. Gaussian, Inc. **1996**. (c) Suárez Rodríguez, D. (1997). *Mecanismos de formación de ciclos de cuatro, cinco y seis centros. Estudio teórico*. (Tesis Doctoral - Universidad de Oviedo). (d) Calvo Losada, S. (1996). *Estudio DFT de las transposiciones competitivas de Wolff y [1,2] de hidrógeno en compuestos β -oxi- α -diazocarbonílicos*. (Tesis de Licenciatura – Universidad de Oviedo). (e) Del Río Redondo, E. (1999). *Reacciones ión-molécula en la química interestelar y de la combustión: estudio teórico*. (Tesis Doctoral - Universidad de Oviedo). (f) ANDRÉS, J; BERTRÁN, J. (eds.): *Química teórica y computacional*. Castelló de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I. **2000**. (g) HELGAKER, T.; JØRGENSEN P.; OLSEN, J.: *Molecular Electronic-Structure Theory*. Chichester, England. John Wiley & Sons. **2000**. (h) LEVINE, IRA N.: *Química Cuántica*. 5ª. edición. Madrid. Prentice Hall. **2001**. (i) Díaz Fernández, N. (2001). *Hidrólisis y aminólisis de antibióticos β -lactámicos: una aproximación teórica*. (Tesis Doctoral - Universidad de Oviedo). (j) Mori Sánchez, P. (2002). *Densidad electrónica y enlace químico. De la molécula al cristal*. (Tesis Doctoral - Universidad de Oviedo), [en línea]. Dirección URL: <http://www.unioviado.es/qcg/pms/tesis.pdf> (k) Martín Pendás, Á. *Análisis de la densidad electrónica* [en línea]. Universidad de Oviedo, **2005**. Dirección URL: <http://www.unioviado.es/qcg/d-DensEl/anadens2.pdf>. (l) Sáez Cases, J. A. (2007). *Estudio teórico de mecanismos de reacciones orgánicas*. (Tesis Doctoral - Universidad de Valencia), [en línea]. Dirección URL: http://www.tesisenred.net/TESIS_UV/AVAILABLE/TDX-0616108-101932/saez.pdf. (m) ANDRÉS, J; BERTRÁN, J. (eds.): *Theoretical and Computational Chemistry: Foundations, Methods and Techniques*. Castelló de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I. **2007**. (n) Glendening, E.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *What Are NBOs (and Other "Natural"-Type Orbitals)?* [en línea]. Dirección URL: http://www.chem.wisc.edu/~nbo5/web_nbo.htm

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*“Si hay un camino mejor que otro,
éste es el camino de la Naturaleza”.*

Aristóteles.

3.1.- DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL OXETANO

En primer lugar se van a discutir los resultados obtenidos con los métodos monoconfiguracionales, para pasar posteriormente a presentar los relativos a los modelos multiconfiguracionales empleados. Todas las magnitudes están en u.a., a menos que se indique de otra forma.

3.1.1.- MÉTODOS MONOCONFIGURACIONALES

3.1.1.1.- MÉTODOS MP2, B3LYP y MPW1K

Los datos estructurales más importantes de todos los puntos estacionarios localizados (mínimo y estado de transición) en las superficies de energía potencial exploradas MP2/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d), y MPW1K/6-31G(d) están recogidos en la figura 3.1 (en la misma no se incluyen los productos de la reacción). Las geometrías representadas corresponden a los resultados B3LYP/6-31G(d).

La tabla 3.1 muestra las energías electrónicas totales, suma de las energías electrónicas y nucleares, en Hartree/partícula, y las relativas (kcal/mol), referidas al reactivo, calculadas para todos los puntos estacionarios localizados en estas superficies de energía potencial. En cada caso, se indica la energía total obtenida con los niveles de teoría más elevados realizados mediante cálculos puntuales de la energía usando las geometrías optimizadas con los modelos mencionados. También se han incluido los resultados del método aditivo G2 (MP2, SVP). Se ha tenido en cuenta la contribución de la energía de vibración en el cero absoluto (ZPVE), si bien ésta corresponde a la calculada con el método de menor nivel de teoría, en concreto, con el que se llevó a cabo la optimización de la geometría.

Los resultados obtenidos con otros métodos monoconfiguracionales que también se han utilizado en el estudio de esta reacción son presentados y discutidos posteriormente.

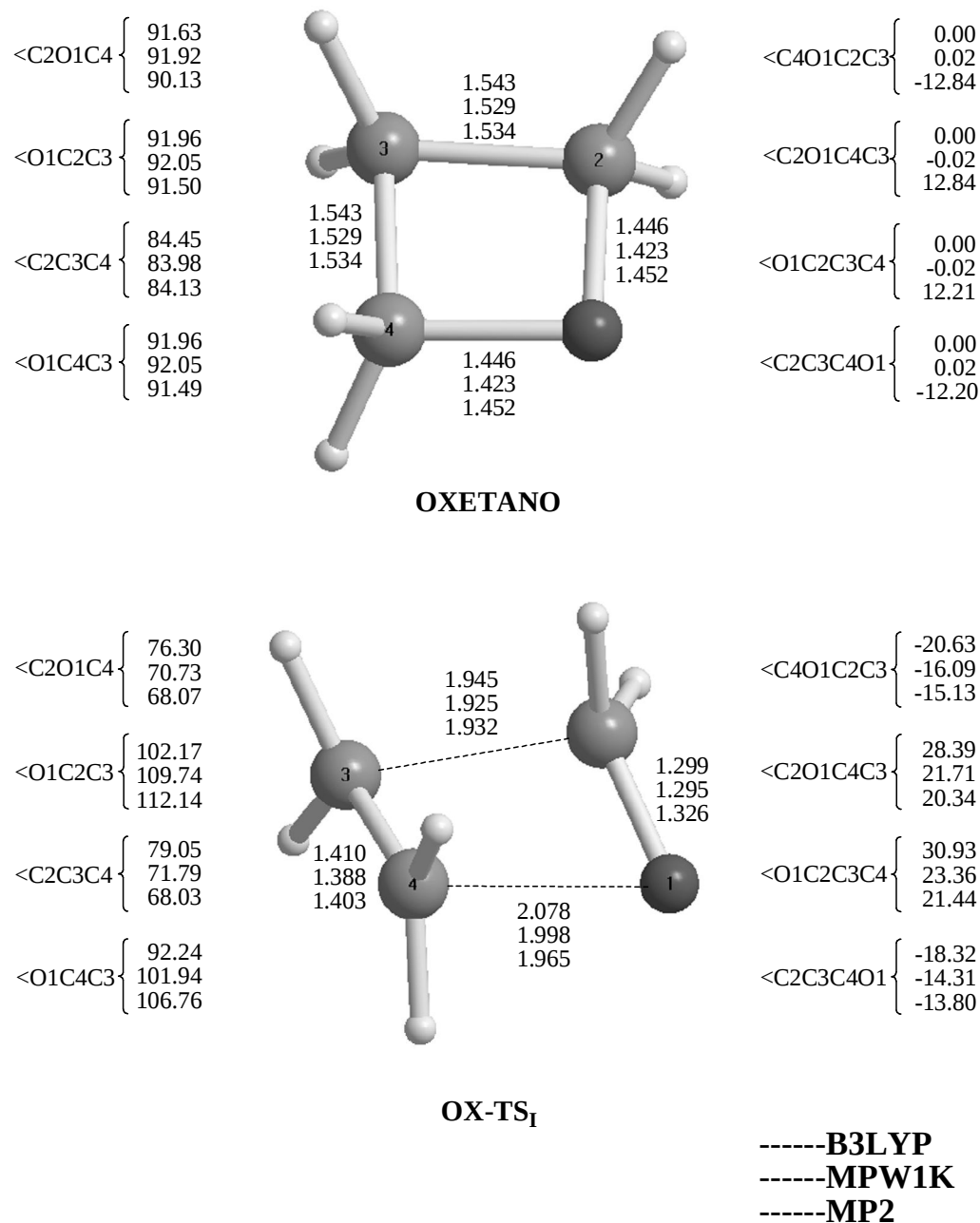


Figura 3.1^a. Descomposición térmica del oxetano. Datos estructurales de todos los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos MPn y DFT. Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

^a Figura realizada con los programas ChemDraw Ultra Versión 9.0 y Chem3D Ultra Versión 9.0.

Para las dos estructuras, OXETANO y OX-TS_I, las formulaciones RB3LYP y UB3LYP dieron los mismos resultados, no mostrando en ningún caso las funciones de onda UB3LYP/6-31G(d) contaminación de espín ($\langle S^2 \rangle = 0$). Conviene recordar que el formalismo UDFT genera un conjunto de orbitales α y otro β de forma análoga al método HF no restringido, y que varios autores han apuntado que la función de onda determinantal de Kohn-Sham podría exhibir alguna contaminación de espín para los sistemas de capa abierta. Sin embargo, en los métodos del funcional de la densidad el énfasis recae sobre la densidad electrónica, que parece ser menos sensible a la contaminación de espín que la función de onda. En consecuencia, los resultados UDFT, en contraste a los UHF, presentan por lo general menor contaminación de espín¹.

Como se puede apreciar en la figura 3.1, con los dos métodos DFT se obtiene un anillo de oxetano plano (todos los ángulos diedros que implican a los carbonos y al oxígeno son 0.0). En el caso MP2, la molécula es alabeada, con un ángulo diedro C(2)-O(1)-C(3)-C(4) de -161.9° . Con la distorsión del heterociclo se reduciría en parte la tensión producida por los seis hidrógenos eclipsados.

El estado de transición OX-TS_I (Figura 3.1) corresponde a una cicloeliminación [2+2] concertada altamente sincrónica del oxetano para formar los productos de reacción eteno y formaldehído (Esquema 1.8, camino de reacción I, pág. 9). Si por ejemplo se consideran los valores de las distancias de enlace O(1)-C(4) y C(3)-C(2) obtenidas con el método B3LYP (2.078 Å y 1.945 Å, respectivamente), éstas indican por un lado que se está produciendo una rotura de los mismos cuando son comparadas con las del heterociclo (1.446 Å y 1.543 Å, respectivamente) y por otro, que ambas disociaciones se están produciendo a la vez aunque con una ligera asincronía, ya que si bien las dos distancias de enlace son muy parecidas en el estado de transición, la del enlace O(1)-C(4) ha crecido en 0.632 Å mientras que en C(2)-C(3) el aumento ha sido ligeramente menor, 0.402 Å. Al contrario, las distancias de enlace O(1)-C(2) y C(3)-C(4) son menores que en el anillo (1.299 Å y 1.410 Å en el estado de transición mientras que son 1.446 Å y 1.543 Å en el oxetano), mostrando que corresponden a la formación de

los dobles enlaces de los productos. Confirmando lo que se acaba de exponer, la IRC realizada en la superficie de energía potencial B3LYP/6-31G(d) muestra que este punto de silla conecta por un lado de la misma con el oxetano y por el otro con los productos de reacción, observándose la cicloeliminación concertada. Como los parámetros estructurales del estado de transición OX-TS_I localizado con el resto de los modelos teóricos citados son muy parecidos a los encontrados con el método DFT (Figura 3.1), se puede considerar que con los métodos MP2 y MPWK también se ha obtenido un estado de transición correspondiente a un mecanismo concertado prácticamente sincrónico.

Considerando el proceso inverso al que aquí se está tratando; es decir, la cicloadición térmica concertada [2+2] entre el formaldehído y el etileno, de acuerdo a las reglas de Woodward-Hoffmann² (véase el apartado 1.1) el proceso sería permitido si se produjera a través de una interacción *supra-antara* en la correspondiente estructura de transición, por lo que se tendría que observar un estado de transición que mostrara el resultado de una aproximación perpendicular de la molécula de formaldehído a la de etileno (Figura 1.2, pág. 10) para permitir así las interacciones favorables entre el HOMO y el LUMO de ambas especies. Sin embargo, ni la geometría de OX-TS_I (Figura 3.1) ni la IRC reflejan tal aproximación relativa de ambos fragmentos, observándose un acercamiento prácticamente paralelo de los mismos, dando idea de que la reacción se está produciendo vía *supra-supra*. La justificación que explica este tipo de reacción, en principio prohibida por simetría, se realizará posteriormente.

La exploración de las regiones asincrónicas (Esquema 1.8, caminos de reacción II y III, pág. 9) con los métodos monoconfiguracionales citados no ha conducido a evidencia alguna sobre estos posibles modos de reacción. Si se han obtenido, sin embargo, puntos estacionarios de carácter birradicalario haciendo uso de otros métodos monoconfiguracionales, resultados a los que nos referiremos más adelante dentro de este mismo apartado.

Método	Modelo	Especie	$E + ZPVE$ (a) (u.a.)	ΔE (kcal/mol)
MPn	MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)// //MP2/6-31G(d)	OX-TS _i	-192.472063	65.5
		OXETANO	-192.576370	0.0
		PRODUCTOS	-192.574219	1.3
G2(MP2,SVP)	G2(MP2, SVP)// //MP2/6-31G(d) (b)	OX-TS _i	-192.581349	64.3
		OXETANO	-192.683833	0.0
		PRODUCTOS	-192.680595	2.0
DFT	B3LYP/6-311+G(d,p)// //B3LYP/6-31G(d)	OX-TS _i	-192.981977	59.5
		OXETANO	-193.076758	0.0
		PRODUCTOS	-193.079137	-1.5
	MPW1K/6-311+G(d,p)// //MPW1K/6-31G(d)	OX-TS _i	-192.900468	69.6
		OXETANO	-193.011328	0.0
		PRODUCTOS	-192.993320	11.3

Tabla 3.1. Descomposición térmica del oxetano. Energías electrónicas totales y relativas calculadas para todos los puntos estacionarios localizados en las diferentes superficies de energía potencial exploradas (298.15 k, 1.00 atm).

(a) *ZPVE* corresponde, en cada caso, al nivel de cálculo de la optimización geométrica. En el método G2 se ha usado la corrección perteneciente al método MP2.

(b) $E[\text{QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)}] \sim E[\text{G2(MP2,SVP)}] =$

$= E[\text{QCISD(T)/6-31G(d)}] + E[\text{MP2/6-311+G(3df,2p)}] - E[\text{MP2/6-31G(d)}]$

Las energías mostradas en la tabla 3.1, correspondientes a los resultados obtenidos con el modelo más alto de teoría dentro de cada método, configuran el perfil energético de la figura 3.2. El método que presenta el estado de transición con mayor energía es el MPW1K (69.6 kcal/mol), siendo también el que tiene los productos con más contenido energético. El otro método DFT presenta el mismo punto de silla con 10.1 kcal/mol menos de energía, correspondiéndole a él el estado de transición más estable. Algo parecido ocurre con los productos de

reacción, siendo la diferencia en este caso de 12.8 kcal/mol, resultando que el signo de la energía de reacción es diferente para ambos métodos DFT. Por lo tanto, no se puede considerar que ambos métodos produzcan resultados similares, a pesar de que el fundamento de ambos se base en la misma teoría³.

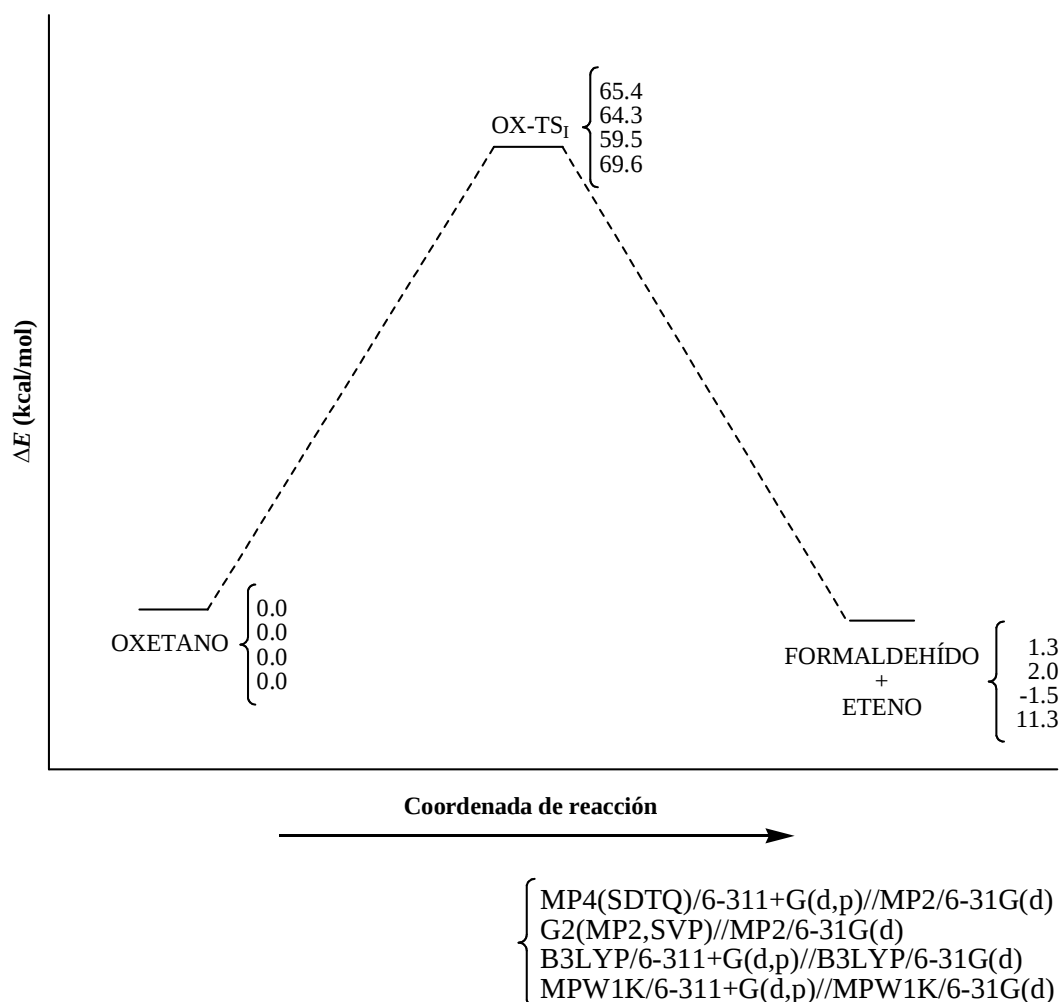


Figura 3.2. Descomposición térmica del oxetano. Perfil energético de la reacción correspondiente a los cálculos G2 y a los mejores cálculos MPn y DFT. Los valores indicados incluyen la corrección ZPVE. La figura está trazada a partir de los resultados B3LYP.

Con todos los métodos, exceptuando el B3LYP, la energía electrónica de los productos es mayor que la correspondiente al reactivo. Sin embargo, las entalpías de reacción obtenidas a 298.15 K y 1.00 atm (Tabla 3.2) indican que en todos los casos la reacción es endotérmica (el procedimiento seguido para obtener

esta magnitud a partir de los resultados producidos por los cálculos realizados con los distintos modelos teóricos empleados se ha llevado a cabo atendiendo a la información contenida en la referencia bibliográfica 4). Para establecer la oportuna comparación, se ha realizado el cálculo de esta magnitud termodinámica a partir de los calores de formación que vienen reflejadas en las tablas termodinámicas⁵;

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{productos}} \Delta_f H^\circ_{\text{prod}} - \sum_{\text{reactivos}} \Delta_f H^\circ_{\text{react}} =$$

$$= [-27.7 + 12.6] - [-19.3] = 4.2 \text{ kcal/mol.}$$

Método	Modelo	Especie	$E + H_{\text{corr}} \text{ (a)}$ (u.a.)	ΔH° (kcal/mol)
MPn	MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)// //MP2/6-31G(d)	OXETANO	-192.571450	3.2
		PRODUCTOS	-192.566430	
G2(MP2,SVP)	G2(MP2, SVP)// //MP2/6-31G(d)	OXETANO	-192.678913	3.8
		PRODUCTOS	-192.672806	
DFT	B3LYP/6-311+G(d,p)// //B3LYP/6-31G(d)	OXETANO	-193.071689	0.2
		PRODUCTOS	-193.071340	
	MPW1K/6-311+G(d,p)// //MPW1K/6-31G(d)	OXETANO	-193.006313	13.0
		PRODUCTOS	-192.985553	

Tabla 3.2. Descomposición térmica del oxetano. Entalpías de reacción obtenidas a 298.15 k y 1.00 atm.

(a) H_{corr} (corrección entálpica de la energía) corresponde, en cada caso, al nivel de cálculo más bajo. En el método G2 se ha usado la corrección perteneciente al modelo MP2/6-31G(d).

El valor obtenido indica que la cicloeliminación es ligeramente endotérmica, por lo que los resultados computacionales concuerdan con los experimentales. Exceptuando al método MPW1K, todos los cálculos se acercan bastante al valor de la entalpía indicado (ya se comentó en el apartado 2.5 que en

cuanto a las energías de reacción, mPW1K no las determina realmente tan bien como el funcional B3LYP), siendo el que presenta una mayor aproximación el cálculo G2 (MP2, SVP). Este hecho confirma lo expuesto en el capítulo 2, donde se indicaba que para la obtención de resultados energéticos dentro de la precisión química como una diferencia de 1-2 kcal/mol respecto a los valores experimentales fiables, es necesario recurrir a este tipo de metodologías aditivas. En este caso, la entalpía de reacción obtenida con el método MPn también entra en ese margen de error.

Modelo	Especie	T = 298.15 k; P = 1.000 atm		T = 698.00 k; P = 0.110 atm	
		$E + H_{\text{corr}}$ (a) (u.a.)	$\Delta^{\#}H^{\circ}$ (kcal/mol)	$E + H_{\text{corr}}$ (a) (u.a.)	$\Delta^{\#}H^{\circ}$ (kcal/mol)
MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)// //MP2/6-31G(d)	OX-TS _I	-192.466680	65.7	-192.450826	66.2
	OXETANO	-192.571450		-192.556288	
G2(MP2,SVP)// //MP2/6-31G(d)	OX-TS _I	-192.575966	64.6	-192.560112	65.0
	OXETANO	-192.678913		-192.663751	
B3LYP/6-311+G(d,p)// //B3LYP/6-31G(d)	OX-TS _I	-192.976401	59.8	-192.960060	60.4
	OXETANO	-193.071689		-193.056281	
MPW1K/6-311+G(d,p)// //MPW1K/6-31G(d)	OX-TS _I	-192.895043	69.8	-192.879254	70.4
	OXETANO	-193.006313		-192.991398	

Tabla 3.3. Descomposición térmica del oxetano. Entalpías de activación obtenidas a 298.15 k y 1.000 atm y a 698.00 k y 0.110 atm.

(a) H_{corr} corresponde, en cada caso, al nivel de cálculo más bajo. En el método G2 se ha usado la corrección perteneciente al modelo MP2/6-31G(d).

La tabla 3.3 muestra las entalpías de activación calculadas para diferentes condiciones de presión y temperatura. Las primeras corresponden a la opción por defecto del programa *Gaussian98* (298.15 k y 1.000 atm) y las segundas a las condiciones de los datos experimentales disponibles⁶ (698.00 k y 0.110 atm). Como se puede observar, a pesar de la diferencia existente entre las presiones y

las temperaturas, en cada caso los valores de $\Delta^{\#}H^{\circ}$ difieren en una pequeña cantidad (un promedio de 0.5 kcal/mol) por lo que en cálculos posteriores, los valores termodinámicos obtenidos con las condiciones que por defecto presentan las versiones 98 y 03 del programa pueden servir para discutir la termodinámica de la reacción. Sin embargo, en lo que sigue sí se van a usar las obtenidas a 698.00 K y 0.110 atm, las cuales quedan ilustradas en la figura 3.3. Como se puede observar, de nuevo el método G2 (MP2, SVP) es el que más se aproxima al valor experimental⁶, existiendo tan sólo 1.9 kcal/mol de diferencia respecto al mismo. Por lo tanto, se puede considerar que este esquema aditivo presenta una alta precisión en sus resultados. Con los métodos B3LYP y MPn también se obtienen valores cercanos al experimental. Curiosamente, los cálculos MPW1K son los que proporcionan peores valores para este sistema, contrariamente a lo indicado en el apartado 2.5 en el que se comentó que respecto al funcional B3LYP, mPW1K proporciona las alturas de las barreras de activación más precisas.

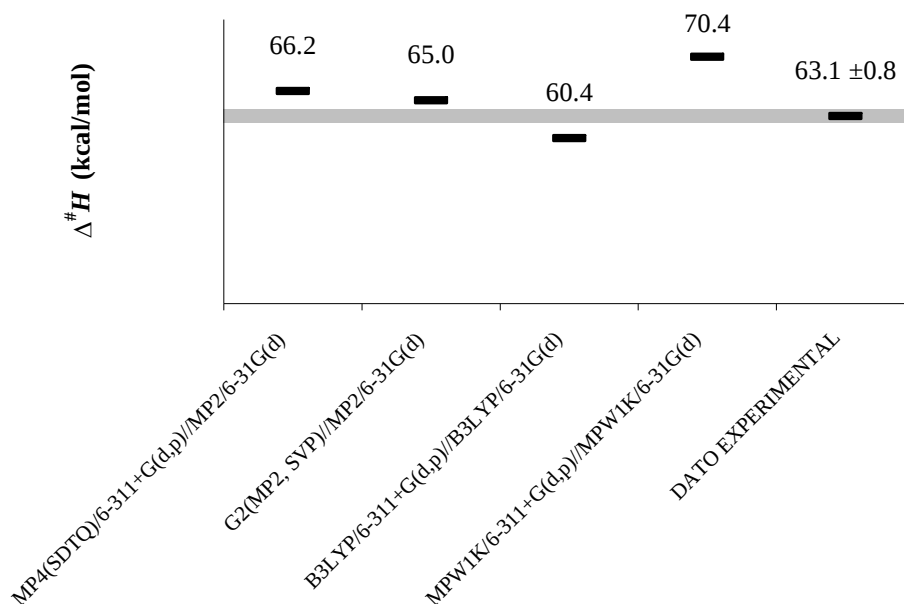


Figura 3.3. Descomposición térmica del oxetano. Entalpías de activación calculadas a 698.00 K y 0.110 atm, siendo comparadas con el dato experimental disponible⁶.

En síntesis, se puede considerar que los métodos monodeterminantales G2 (MP2, SVP), MPn y B3LYP reproducen bien el valor de la entalpía de activación de la reacción, considerando exclusivamente que ésta transcurre directamente a través de un estado de transición que corresponde a un proceso concertado, ya que no se han podido caracterizar especies birradicalarias.

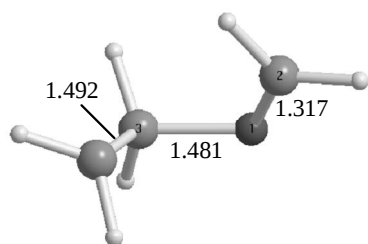
3.1.1.2- MÉTODOS QCISD, “*COUPLED CLUSTER*” Y UB3LYP (USANDO LA OPCIÓN GUESS=MIX)

Para intentar determinar estructuras birradicalarias usando teorías monoconfiguracionales se planteó el empleo de métodos correlacionados que incluyeran más de una configuración o determinante de Slater para expresar la función de onda, como por ejemplo los QCISD o los “*Coupled Cluster*”. El hecho de que en los cálculos QCISD las funciones de onda de cada sistema se construyan teniendo en cuenta tránsitos a estados excitados, nos hizo lanzar la hipótesis de que este método podría permitir la localización de puntos estacionarios correspondientes a especies birradicalarias, es decir las correspondientes a las rutas I y III (Esquema 1.8, pág. 9). Como se puede observar en la figura 3.4, en la superficie QCISD/6-31G(d) se han encontrado los cuatro estados de transición correspondientes a los dos caminos de reacción asincrónicos que transcurren por etapas (OX-TS_{II}, OX-TS_{II}′, OX-TS_{III} y OX-TS_{III}′); sin embargo, los ensayos realizados con el objetivo de localizar los intermediatos birradicalarios OX-INT_{II} y OX-INT_{III} fueron siempre infructuosos (tampoco se pudo encontrar el estado de transición OX-TS_I, perteneciente al proceso concertado sincrónico).

El estado de transición OX-TS_{II} pertenece al canal de reacción que conectaría al oxetano con el intermediato birradicalario OX-INT_{II} (Esquema 1.8, camino de reacción II, pág. 9), que no ha sido localizado con el modelo teórico empleado. La geometría de este intermediato mostraría a un isómero conformacional *gauche* con un ángulo diedro C(2)-O(1)-C(3)-C(4) de aproximadamente -60° (parecido al obtenido con el método CASSCF, presentado

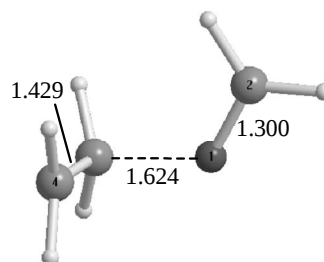
posteriormente en el apartado 3.1.2.1). Atendiendo al valor de este ángulo diedro en OX-TS_{II}, -50.97° , la reacción en el punto de existencia de este estado de transición debe encontrarse muy avanzada respecto a la formación del intermediato. El análisis de la IRC mostró que el punto de silla conectaba por un lado del camino de reacción con el heterociclo, observándose el esperado descenso de la energía; sin embargo, en el caso de la evolución del sistema hacia el intermediato birradicalario, que sólo se pudo realizar con un número de puntos muy pequeño y además recurriendo a un “*stepsize*” también muy bajo para poder distinguir, aunque fuese ligeramente, los cambios a lo largo del camino de reacción, se observó que la energía aumentaba a partir de éste, siendo interpretado por nosotros como que la IRC en este sentido conducía al siguiente punto de silla del camino de reacción, “saltándose” el intermediato birradicalario. Este resultado es justificable teniendo en cuenta lo “plano” que es el perfil energético del camino de reacción (considerando los resultados de Robb y cols.⁷ realizados al nivel CASSCF y a los de esta Tesis Doctoral haciendo uso de la aproximación CASPT2//CASSCF), que incluso motivó la imposibilidad de localizarlo con este modelo teórico. En las IRCs realizadas para el resto de los estados de transición localizados en la superficie de energía potencial QCISD/6-31G(d); OX-TS_{II}′, OX-TS_{III} y OX-TS_{III}′, se repitieron resultados similares al descrito para los caminos de reacción que supuestamente debían conducir a los intermediatos birradicalarios.

OX-TS_{II}′ es el punto de silla que conectaría al intermediato birradicalario OX-INT_{II} con los productos de la reacción. El valor de la distancia de enlace O(1)-C(3) (1.624 Å) muestra que en este estado de transición la reacción no ha avanzado mucho hacia los fragmentos; sin embargo, la IRC reveló que uno de los sentidos del camino de reacción partiendo del punto de silla conducía al eteno y al formaldehído. En el otro se observó lo descrito en el párrafo anterior, en este caso una evolución hacia el estado de transición que conecta con el oxetano con un progresivo aumento de la energía del sistema.



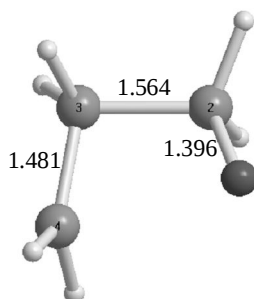
C(4),C(2): 2.643
 C(2)-O(1)-C(3): 109.60
 O(1)-C(3)-C(4): 107.69
 C(2)-O(1)-C(3)-C(4): -50.97
 $E_{el} + ZPVE = -192.397009$ Hartree/partícula

OX-TS_{II}



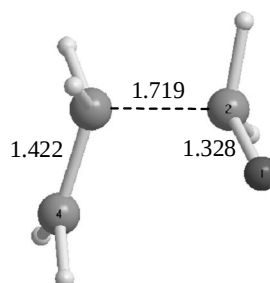
C(4),C(2): 3.102
 C(2)-O(1)-C(3): 114.68
 O(1)-C(3)-C(4): 112.47
 C(2)-O(1)-C(3)-C(4): -73.75
 $E_{el} + ZPVE = -192.396616$ Hartree/partícula

OX-TS_{II}'



O(1),C(4): 2.338
 O(1)-C(2)-C(3): 103.84
 C(2)-C(3)-C(4): 100.03
 O(1)-C(2)-C(3)-C(4): -37.24
 $E_{el} + ZPVE = -192.405818$ Hartree/partícula

OX-TS_{III}



O(1),C(4): 2.907
 O(1)-C(2)-C(3): 108.44
 C(2)-C(3)-C(4): 106.36
 O(1)-C(2)-C(3)-C(4): -65.13
 $E_{el} + ZPVE = -192.414279$ Hartree/partícula

OX-TS_{III}'

Figura 3.4. Descomposición térmica del oxetano. Datos estructurales y energéticos de los estados de transición localizados en la superficie de energía potencial explorada con el modelo QCISD/6-31G(d) (las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados). Los valores $E + ZPVE$ corresponden a los cálculos puntuales de la energía QCISD(T)/cc-pVDZ realizados usando las geometrías optimizadas. La corrección $ZPVE$ se ha calculado con el nivel de teoría usado en la optimización.

OX-TS_{III} (Figura 3.4) es un estado de transición *gauche* que corresponde a la rotura inicial del heterociclo por el enlace O(1)-C(4) (Esquema 1.8, camino III, pág. 9), que debe conducir al intermediato birradicalario *gauche* OX-INT_{III} (no localizado), que presentaría los centros radicalarios en los átomos O(1) y C(2), el cual, a través del estado de transición OX-TS_{III}' (Figura 3.4), correspondiente a la

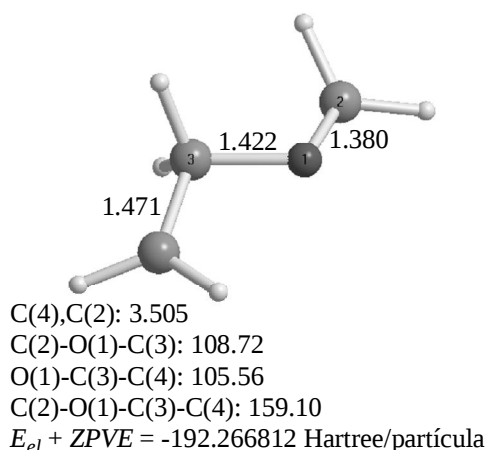
rotura del enlace C(2)-C(3), conduciría a los productos de reacción formaldehído y eteno. En la estructura de OX-TS_{III} se observa que el enlace C(2)-C(3) está completamente formado (1.564 Å) y que el ángulo torsional alrededor de este enlace se encuentra bastante cerrado (-37.24°), pero en una situación intermedia entre los 0° correspondiente al anillo plano y los -60° que “debería” tener el birradical.

En OX-TS_{III}' la longitud del enlace que se está rompiendo para formar los productos, C(3)-C(2), es 1.719 Å. Los centros radicalarios están separados a 2.907 Å, sugiriendo una interacción muy débil entre ellos, descartando la posibilidad de que esta especie corresponda a un proceso concertado.

En la figura 3.4 también se muestran las energías electrónicas totales (u.a.) correspondientes a los cálculos puntuales de la energía con el modelo QCISD(T)/cc-pVDZ realizados utilizando las estructuras optimizadas QCISD/6-31G(d), incluyendo la corrección *ZPVE* calculada a este nivel. La información más importante que se puede extraer de estos datos es que el estado de transición OX-TS_{III} es más estable que el OX-TS_{II}, en concreto 5,53 kcal/mol, por lo que este estudio al nivel de teoría QCISD, aunque no ha permitido analizar la competencia entre las rutas que evolucionan por etapas y las que lo hacen a través de mecanismos concertados, ha demostrado que de entre los caminos asincrónicos (Esquema 1.8, caminos II y III, pág. 9), la que se inicia con una rotura de enlace C-O en el heterociclo es la más favorable energéticamente.

Los métodos “*Coupled Cluster*”, tales como el CCSD(T) también pueden compensar parcialmente las deficiencias de la función de onda monodeterminantal en la descripción de birradicales⁸, de forma que nuestro equipo de investigación también realizó algunos cálculos CCD/6-31G(d) (alternativamente al método CCSD(T), se utilizó este modelo ya que como se comentó en el capítulo 2, el programa *gaussian03* no calcula analíticamente las derivadas segundas de la energía al nivel de teoría CCSD). El resultado fue la localización de un intermediato birradicalario, en concreto el mínimo *trans* correspondiente al ataque

C---O (Figura 3.5). Sin embargo, al intentar localizar otros birradicales o estados de transición que conectasen con los mismos, correspondientes al mecanismo estudiado, no se obtuvieron resultados satisfactorios, por lo que finalmente se optó por no aplicar más esta metodología en este trabajo. Se deja planteado para un estudio posterior a esta Tesis Doctoral las optimizaciones al nivel de teoría CCSD, en las que al menos para las optimizaciones de los estados de transición, el programa *gaussian03* tendrá que recurrir a la lectura de las constantes de fuerza cartesianas de un fichero “*checkpoint*”, resultado de un cálculo de las mismas a un nivel de teoría que sí las obtenga, como por ejemplo uno HF.



Intermediato *trans* (ataque C---O)

Figura 3.5. Descomposición térmica del oxetano. Datos estructurales y energéticos del punto estacionario localizado en la superficie de energía potencial explorada con el método CCD. Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

Por último, una revisión del trabajo realizado por D. Cremer y cols.⁹ respecto a la posibilidad de la descripción de birradicales singletes haciendo uso de la Teoría del Funcional de la Densidad no restringida, nos llevó a plantear de nuevo la exploración de la superficie UB3LYP/6-31G(d), pero usando esta vez la opción GUESS=MIX en la optimización de las geometrías. Este comando demanda que inicialmente los orbitales HOMO y LUMO se mezclen de forma que

se destruyan las simetrías α - β y espacial, siendo útil esta operación para producir funciones de onda UHF en la descripción de estados singletes.

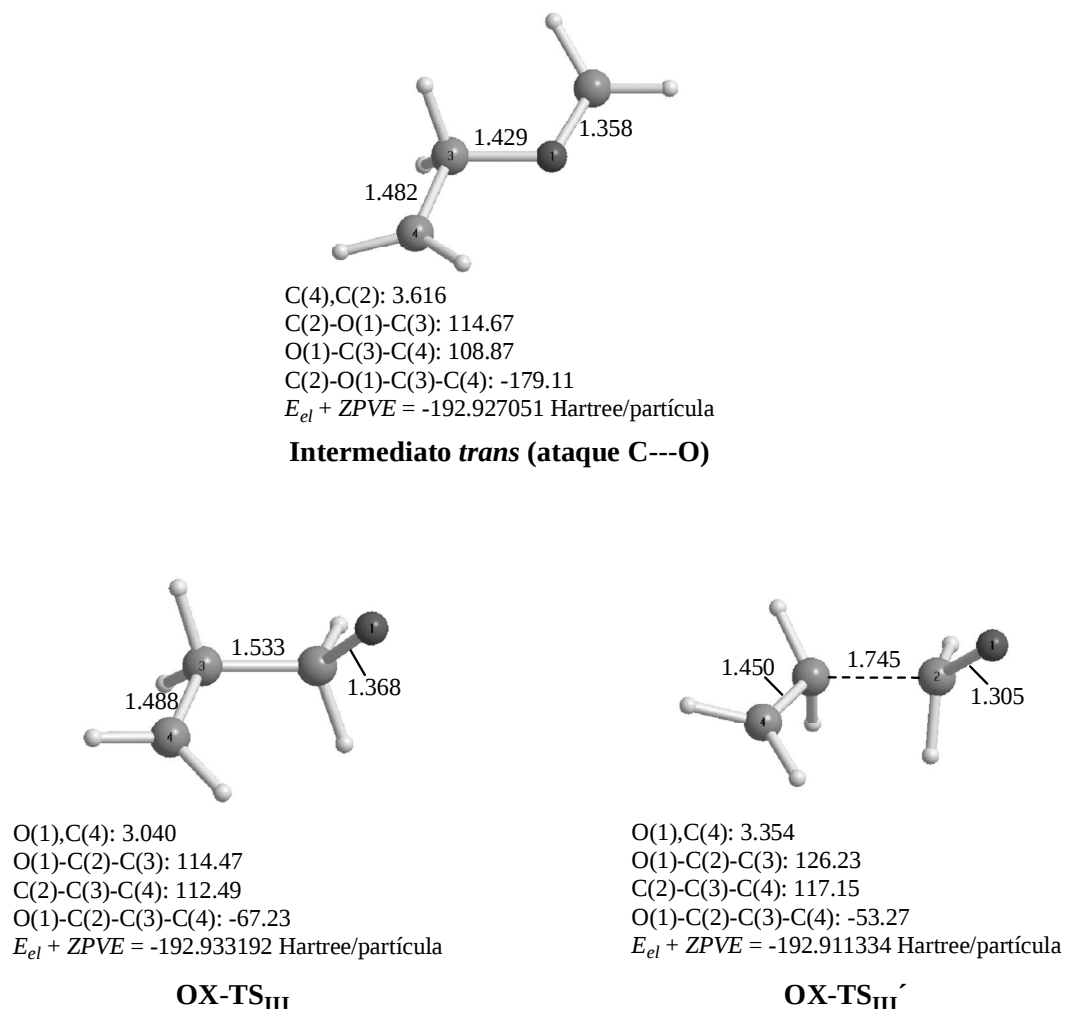


Figura 3.6. Descomposición térmica del oxetano. Datos estructurales y energéticos de todos los puntos estacionarios localizados en la superficie de energía potencial explorada con el método UB3LYP (con la opción GUESS=MIX). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

En esta superficie de energía potencial se ha localizado la especie OX-TS_I, cuya geometría coincide con la obtenida con el modelo B3LYP/6-31G(d), y al contrario que lo sucedido cuando no se usó este recurso, se han hallado distintos estados estacionarios de naturaleza birradicalaria. Éstos están recogidos en la figura 3.6 y como se puede observar, se han caracterizado tanto estados de

transición como el intermediato *trans* correspondiente al ataque C---O. El problema surgido con esta metodología es que muchos de los puntos correspondientes a los caminos por etapas que se intentaron optimizar no lo hicieron y las IRCs de los localizados no permitieron además observar adecuadamente la evolución de los estados de transición, por lo que también se descartó como metodología general para estudiar nuestros sistemas.

Todos estos últimos resultados parecen indicar que estos métodos permiten caracterizar especies birradicalarias, sin embargo, los numerosos problemas encontrados con los mismos como la imposibilidad de localizar algunas especies en las superficies de energía potencial o la dificultad de caracterizar las encontradas, como en el método UB3LYP, no hacen posible el estudio completo de la reacción a través de los caminos que suceden por etapas y por tanto la realización de las oportunas comparaciones con los procesos que suceden sincrónicamente.

3.1.1.3.- ANÁLISIS CONFIGURACIONAL DE LA FUNCIÓN DE ONDA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN OX-TS_I

Para describir la reestructuración electrónica producida en el estado de transición bimolecular OX-TS_I se ha realizado un análisis configuracional de la función de onda del mismo¹⁰. En la tabla 3.4 se exponen los pesos relativos (a partir de los coeficientes c_0 y c_q de la ecuación 2.4.4) de las configuraciones electrónicas más importantes de los fragmentos calculados con el modelo B3LYP/6-31G(d), el valor de la transferencia neta de carga entre éstos y el cálculo de los órdenes de enlace entre fragmentos de Mayer¹¹. Por problemas de recursos computacionales, en todos los cálculos puntuales destinados a obtener las funciones de onda de la supermolécula y de los fragmentos que la componen, que posteriormente son empleadas en los cálculos con ANACAL, no se ha podido emplear la opción `scf = tight`.

Configuraciones (a)	OX-TS _I
AB	1.000
A ⁻ B ⁺	0.507
A ⁺ B ⁻	0.252
A ⁻² B ⁺²	0.093
A ⁺² B ⁻²	0.015
AB [*] /A [*] B	0.133/0.192
AB ^{2*} /A ^{2*} B	0.004/0.020
A ⁻ B ⁺ */A ^{-*} B ⁺	0.000/0.048
A ⁺ B ^{-*} /A ⁺ *B ⁻	0.017/0.000
Transferencia neta de carga	0.20e
Orden de enlace entre fragmentos de Mayer	1.206

Tabla 3.4. Descomposición térmica del oxetano. Pesos relativos de las configuraciones electrónicas más importantes de los fragmentos obtenidos a partir de la función de onda calculada al nivel teórico B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) para el estado de transición concertado altamente sincrónico del proceso de cicloeliminación. (A = H₂CO; B = C₂H₂).

Como se puede observar en la citada tabla, en el estado de transición existe una transferencia neta de carga entre los fragmentos de 0.20e, la cual se produce de B (eteno) a A (formaldehído), y el valor del orden de enlace entre fragmentos de Mayer (1.206) muestra que el punto de silla se encuentra todavía algo retrasado respecto a la evolución del heterociclo hacia los productos. Examinando el peso de las distintas configuraciones después de la AB (cuyo valor es 1.000), se observa que la siguiente que tiene un mayor peso es la A⁻B⁺, correspondiente a la transferencia de carga del eteno al formaldehído, la cual se produce desde el HOMO del alqueno (orbital molecular $\Pi_{C=C}$) al LUMO del formaldehído (orbital molecular $\Pi^*_{C=O}$). Contribuyendo también a esta transferencia de carga entre estos dos orbitales moleculares existe la configuración A⁻²B⁺², que tiene un peso menor

que la anterior (0.093). “Compensando” en cierto modo esta donación de carga, existen migraciones electrónicas desde el HOMO y en menor grado desde el NHOMO del aldehído (orbitales moleculares $n(2pO)$ y $\Pi_{C=O}$) al LUMO del etileno (orbital molecular $\Pi^*_{C=C}$), correspondientes a la configuración A^+B^- , con un peso de 0.252. Los efectos de polarización en los dos fragmentos; es decir, las configuraciones A^*B y AB^* , están causados por mono-excitaciones en los dos fragmentos; $\Pi_{C=O} \rightarrow \Pi^*_{C=O}$ y $n(2pO) \rightarrow \Pi^*_{C=O}$ en el aldehído y $\Pi_{C=C} \rightarrow \Pi^*_{C=C}$ en el eteno, las cuales dificultarían las transferencias de carga desde el otro fragmento, ya que confluirían en el mismo orbital molecular dos fuentes de aumento de carga. Desde el punto de vista de una cicloadición, el papel fundamental de los orbitales $\Pi_{C=C}$ (HOMO del alqueno) y $\Pi^*_{C=O}$ (LUMO del aldehído) en la función de onda sería una consecuencia directa de una aproximación “cuasi-paralela” de ambos fragmentos a lo largo del canal de la reacción. Si a la importancia de estos orbitales le añadimos los relevantes papeles de los orbitales $n(2p)$ del oxígeno y $\Pi_{C=O}$ del formaldehído (HOMO y NHOMO del aldehído respectivamente) y $\Pi^*_{C=C}$ (LUMO del eteno), se está ratificando mediante otra metodología la elección de los espacios activos utilizados en el método CASSCF (véase apartado 3.1.2).

En la figura 3.7 se muestran gráficamente (en forma de flechas con trazo discontinuo) todas las interacciones comentadas entre los orbitales moleculares de ambos fragmentos, expresadas como transferencias electrónicas, así como las configuraciones electrónicas que originan en los fragmentos (entre paréntesis). En la gráfica también se expone la variación que experimenta el valor de la energía de los orbitales moleculares frontera del formaldehído y del eteno desde una situación en la que cada uno se encuentra aislado y la disposición que adquieren (denominados fragmentos A y B) cuando se sitúan en la supermolécula, es decir, en el estado de transición. Como se puede observar, el valor de la energía disminuye en el caso de los orbitales moleculares antienlazantes, aumenta en los enlazantes y prácticamente no varía en el orbital asignado como $n(2pO)$. En la gráfica se aprecia que la configuración electrónica más importante de los fragmentos (A^+B^+), correspondiente a una transferencia de carga del eteno al

formaldehído (que también origina la configuración $A^{-2}B^{+2}$) se produce, comparando los valores de la energía de los orbitales HOMO y LUMO de los fragmentos A (formaldehído) y B (eteno), entre el HOMO de mayor energía (el del alqueno) y el LUMO de menor energía (el del aldehído).

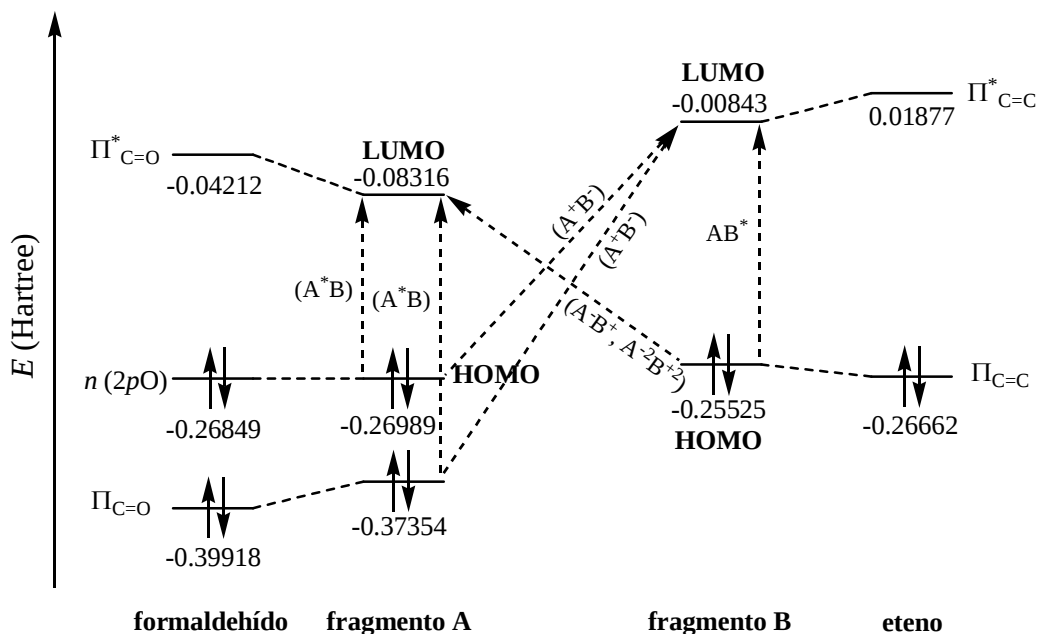


Figura 3.7. Descomposición térmica del oxetano. Valores de la energía de los orbitales moleculares frontera de los productos y de éstos cuando se disponen (considerados como fragmentos) en el estado de transición OX-TS_I, transferencias electrónicas entre los orbitales moleculares (flechas con trazo discontinuo) y configuraciones que originan (entre paréntesis), de acuerdo a los resultados del análisis configuracional de la función de onda realizado usando el modelo B3LYP/6-31G(d).

En la figura 3.8 se pueden observar gráficamente todas las interacciones comentadas entre los orbitales moleculares frontera de cada fragmento, indicando además los orbitales atómicos p que los constituyen y que por lo tanto están implicados en la reacción. En 3.8(a) se representa la interacción más favorable (que origina la configuración de mayor peso AB^+), correspondiente a la HOMO del eteno ($\Pi_{C=C}$) - LUMO del aldehído ($\Pi_{C=O}^*$). Considerando el signo de los lóbulos de los orbitales p involucrados, se puede apreciar que esta interacción sólo es favorable entre el C(3) del eteno y el C(2) del formaldehído, pero no entre el C(4) y el O(1), debido al distinto signo de los lóbulos de los orbitales p que se

enfrentan. Este tipo de interacción hace que el proceso de cicloadición concertada se produzca con una determinada asincronía, comenzando con la formación del enlace entre el C(3) y el C(2) (al comparar la geometría de OX-TS_I en la figura 3.8 con la del oxetano se puede observar que en el estado de transición, el enlace σ_{C3C2} se encuentra algo más formado que el σ_{C4O1}). El hecho de que la interacción entre los fragmentos comience principalmente con la formación del enlace C(2)-C(3), provoca que exista una menor población en O(1) y en C(4), con relación a los fragmentos separados, reduciendo la interacción desestabilizante entre estos dos átomos en el estado de transición.

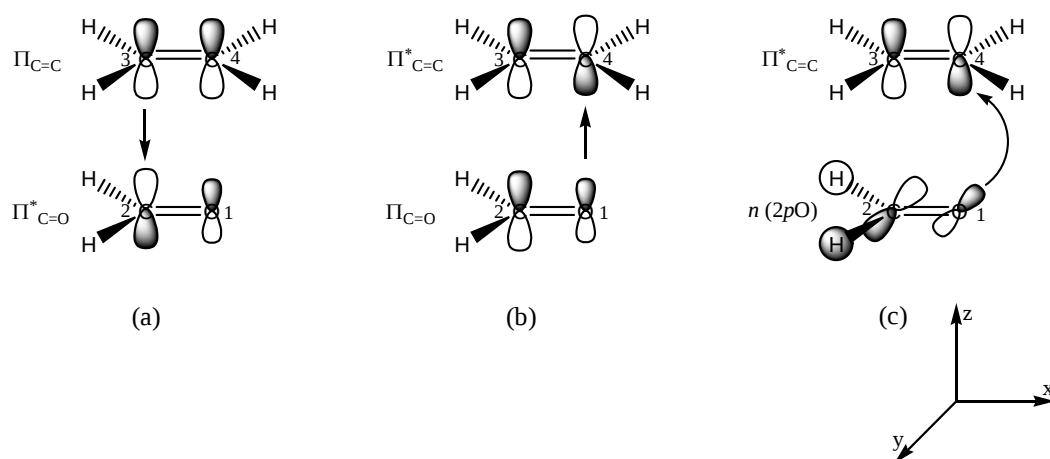


Figura 3.8. Descomposición térmica del oxetano. Interacciones entre orbitales moleculares frontera en OX-TS_I.

La creación del enlace C(2)-C(3) se ve favorecida por otras interacciones entre el O(1) y el C(4), mostradas en la figura 3.8(b), donde se observa la interacción NHOMO del formaldehído ($\pi_{C=O}$) – LUMO del eteno ($\pi_{C=C}^*$), que atendiendo a los signos de los orbitales *p* sólo se puede producir entre estos dos átomos, y en 3.8(c), donde la interacción HOMO del formaldehído ($n(2pO)$) – LUMO del eteno ($\pi_{C=C}^*$), facilitada por la distorsión geométrica existente en el estado de transición, como lo evidencia por ejemplo el ángulo diedro O(1)-C(2)-C(3)-C(4) (30.93°) (este ángulo torsional también permite evitar la interacción desfavorable entre el C(4) y el O(1) correspondiente a la interacción HOMO eteno – LUMO formaldehído). Esta interacción se puede observar en la figura 3.9, que

muestra el orbital molecular 15 del estado de transición, en el que se distingue la combinación del orbital p_z del C(4) del eteno y el p_y del oxígeno (considerando la orientación de los orbitales p atendiendo al eje de coordenadas indicado en la figura 3.8). La interacción entre los orbitales p^Π del C(3) y el C(2) mostrada en la figura 3.8(b) es desfavorable; sin embargo, esta misma interacción es favorable según la expuesta en 3.8(a), la cual corresponde a una configuración de mayor peso. El proceso de formación del enlace σ_{C3C2} origina la destrucción de los enlaces Π en las dos moléculas y la aparición de unos centros radicalarios en O(1) y C(4), que finalmente, sin llegar a constituirse un birradical, forman el enlace σ_{C2O1} .

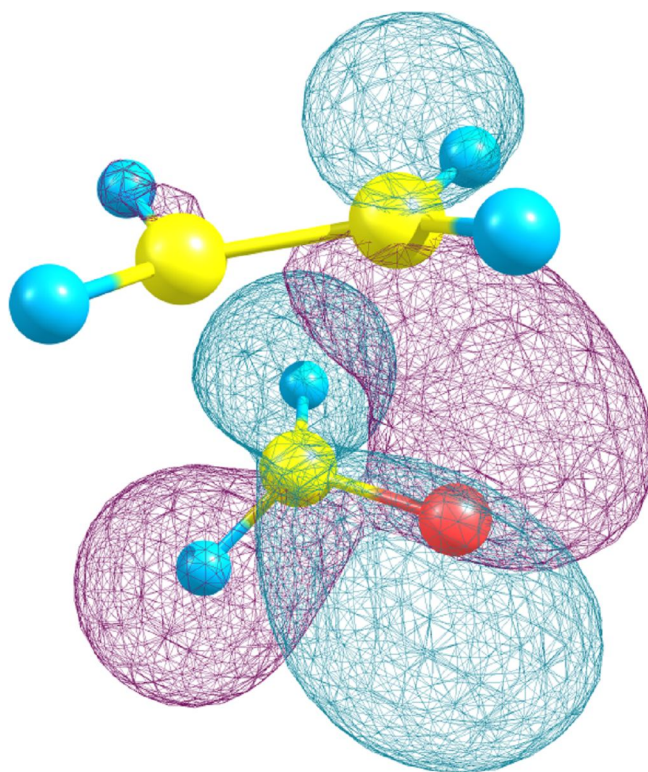


Figura 3.9^a. Descomposición térmica del oxetano. Orbital molecular N° 15 del estado de transición OX-TS_I (calculado con el modelo B3LYP/6-31G(d)).

En resumen, el hecho de que la reacción se produzca con una ligera asincronía (ésta empieza con la formación del enlace C(3)-C(2) y termina con la

^a Figura realizada con el programa Chemcraft Versión 1.6.

constitución del enlace C(4)-O(1)), junto a la distorsión geométrica del estado de transición frente a un acercamiento de estos átomos en un mismo plano, permiten todas las interacciones favorables comentadas (mayores entre los átomos C(3) y C(2) que entre el C(4) y el O(1)), haciendo posible que entre el eteno y el formaldehído se pueda producir una cicloadición térmica $[2_s+2_s]$, prohibida por simetría. La justificación de este proceso de cicloadición también permite explicar la naturaleza de la cicloeliminación térmica $[2_s+2_s]$ del oxetano.

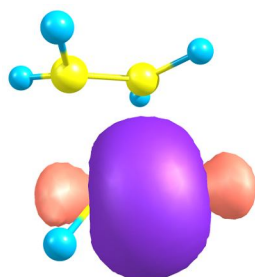
3.1.1.4.- ANÁLISIS NBO DEL ESTADO DE TRANSICIÓN OX-TS_i

El análisis NBO realizado con el modelo B3LYP/6-31G(d) en el estado de transición OX-TS_i ha permitido obtener orbitales localizados a partir de la función de onda, los cuales han podido ser identificados como orbitales de enlace, de antienlace y los correspondientes a pares solitarios de electrones. Además, ha proporcionado información sobre las diferentes estabilidades existentes en el estado de transición en términos de interacciones donador-aceptor entre los diferentes orbitales localizados, mediante el cálculo de la energía perturbativa de segundo orden (Ecuación 2.4.28). Al igual que en el subapartado anterior, los resultados obtenidos se van a analizar pensando en el proceso de cicloadición concertada.

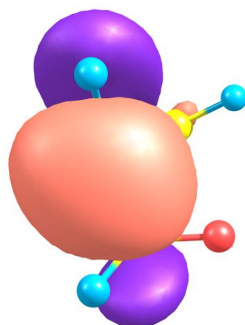
En la figura 3.10 se han representado los NBOs más significativos del estado de transición OX-TS_i, mostrando que no existe una localización de electrones en los enlaces Π del eteno y el formaldehído (aunque los ordenes de enlace de Wiberg entre los átomos que constituyen los fragmentos de formaldehído y eteno son 1.30 entre los átomos C(2) y O(1) y 1.32 entre el C(4) y el C(3), revelando aún una cierta presencia de doble enlace en los mismos). Además, se observa la existencia de un enlace σ entre el C(2) y el C(3), con una población de 1.68 electrones, y que aún no hay un enlace σ entre el C(4) y el O(1), aunque ya muestra un orden de enlace de Wiberg de 0.36 entre estos dos átomos (0.49 en el enlace σ_{C2C3}). Estas observaciones fortalecen las conclusiones expuestas en el análisis configuracional de la función de onda donde se determinó

que el estado de transición muestra la formación del oxetano a partir del aldehído y el eteno de forma concertada pero con una cierta asincronía, a través de una interacción inicial entre el C(3) y el C(2) (la cual era favorable atendiendo al signo de los lóbulos de los orbitales p enfrentados, como se mostró en la figura 3.8(a)). Uno de los orbitales definidos como par solitario (“*Lonely pair*”, LP), $LP(2)_{O1}$, corresponde (según el eje de coordenadas indicado en la figura 3.8) al orbital p_z del oxígeno (con población electrónica 1.75) y el orbital asignado como LP^*_{C4} , cuya población electrónica es 0.60e, es el orbital p_z del C(4), asumiendo que la excitación se refiere a la existente en la hibridación del C(4) (confirmado al analizar su configuración electrónica: $[core]2s(1.12)2p(2.98)3p(0.01)$). De acuerdo al signo de los lóbulos de ambos orbitales p enfrentados, acorde a la figura 3.8(b), estos podrían solapar para formar el enlace C(4)-O(1). El orbital $LP(3)_{O1}$, (que correspondía a uno de los híbridos sp^2 del formaldehído con dos electrones solitarios) es el orbital p_y del oxígeno, prácticamente perpendicular al orbital p_z del C(4), cuya interacción con el mismo, como también se dijo en el apartado 3.1.1.3, estabiliza el estado de transición OX-TS_I (ver figuras 3.8(c) y 3.9). El orbital $LP(1)_{O1}$ (el segundo par de electrones solitarios que existía en el otro orbital híbrido sp^2 del oxígeno del formaldehído) no interviene en la reacción.

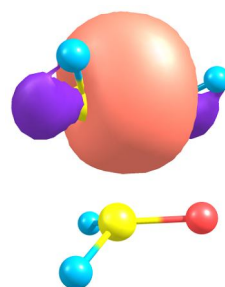
Como se acaba de exponer, el análisis NBO está totalmente de acuerdo al análisis de configuraciones de fragmentos realizado anteriormente en el apartado 3.1.1.3. Esta concordancia de resultados se puede extender más aún si se tienen en cuenta los correspondientes al cálculo de la energía perturbativa de segundo orden, mostrados en la tabla 3.5, donde se observa que las interacciones que se describieron como favorables en el estado de transición entre el átomo de oxígeno y el C(4) según los signos de los lóbulos de los orbitales representados en la figura 3.8(b); $LP(2)_{O1} \rightarrow LP^*_{C4}$; es decir, $p_zO(1) \rightarrow p_zC(4)$ y en la figura 3.8(c); $LP(3)_{O1} \rightarrow LP^*_{C4}$, equivalente a $p_yO(1) \rightarrow p_zC(4)$, muestran elevadas energías de estabilización (42.5 kcal/mol y 85.6 kcal/mol respectivamente). Además, el cálculo reveló la existencia de otras estabilizaciones; una $\sigma_{C2C3} \rightarrow LP^*_{C4}$ (93.8 kcal/mol) y otra $LP(2)_{O1} \rightarrow \sigma^*_{C2C3}$ (50.6 kcal/mol).



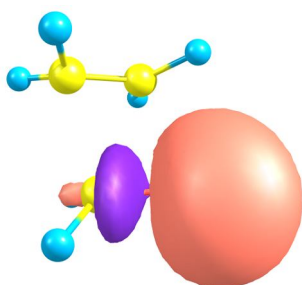
NBO N° 1: σ_{C2O1}
(ocupación: 2.00)



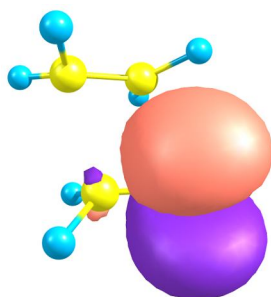
NBO N° 2: σ_{C2C3}
(ocupación: 1.68)



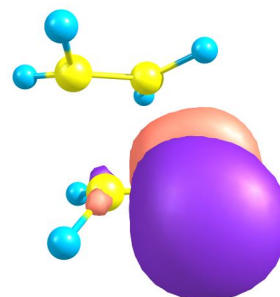
NBO N° 5: σ_{C3C4}
(ocupación: 1.99)



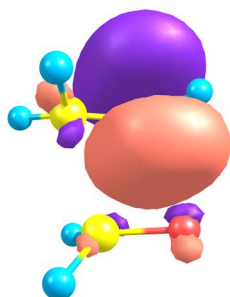
NBO N° 14: $LP(1)_{O1}$
(ocupación: 1.98)



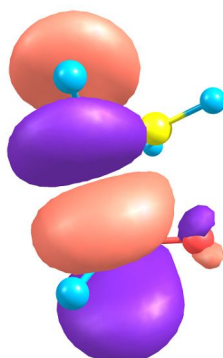
NBO N° 15: $LP(2)_{O1}$
(ocupación: 1.75)



NBO N° 16: $LP(3)_{O1}$
(ocupación: 1.65)



NBO N° 17: LP^*_{C4}
(ocupación: 0.60)



NBO N° 65: σ^*_{C2C3}
(ocupación: 0.23)

Figura 3.10^a. Representación de los NBOs más significativos del estado de transición OX-TS_I y población electrónica de los mismos, correspondiente a los cálculos realizados con el modelo B3LYP/6-31G(d) (LP: par solitario, *: excitación).

^a Figura realizada con el programa Chemcraft Versión 1.6.

donor	aceptor	$E^{(2)}$ (kcal/mol)
σ_{C2C3}	LP^*_{C4}	93.8
$LP(3)_{O1}$	LP^*_{C4}	85.6
$LP(2)_{O1}$	σ^*_{C2C3}	50.6
$LP(2)_{O1}$	LP^*_{C4}	42.5

Tabla 3.5. Energías de estabilización, $E^{(2)}$, en el estado de transición OX-TS_I obtenidas con el modelo B3LYP/6-31G(d) mediante el análisis de la teoría de perturbación de segundo orden de la matriz de Fock usando el método NBO.

El hecho de que los resultados obtenidos en el análisis configuracional de la función de onda (apartado 3.1.1.3) realizados en el estado de transición concertado OX-TS_I al nivel de teoría B3LYP han sido muy parecidos a los producidos en el análisis NBO, motivó que en general, estimáramos suficiente considerar sólo el primero de ellos para el estudio de los puntos de silla correspondientes a los caminos de reacción concertados del resto de los sistemas (salvo para los resultados CASSCF, a los que el programa ANACAL no se puede aplicar, al menos en la versión disponible por nosotros).

3.1.2.- MÉTODOS MULTICONFIGURACIONALES

3.1.2.1.- MÉTODO CASSCF

Con el método CASSCF ha sido posible localizar todas las especies propuestas en el esquema 1.8 (pág. 9), que refleja las posibles vías de reacción en la descomposición térmica del oxetano. Debido a la simetría del anillo, el reactivo puede experimentar dos modos de fragmentación equivalentes, por lo que sólo se han considerado los que implican a los enlaces C(2)-C(3) y O(1)-C(4). Las energías de todas estas especies quedan recogidas en la tabla 3.6 y sus correspondientes geometrías en la figura 3.11.

De acuerdo a lo comentado en el apartado 2.4, para realizar los cálculos, el espacio activo que se ha seleccionado en el eteno ha sido 2x2 (dos electrones en

dos orbitales); correspondiente a los orbitales moleculares $\Pi_{C=C}$ y $\Pi_{C=C}^*$, y para el formaldehído se ha elegido uno 4×3 ; es decir, cuatro electrones incluidos en los tres orbitales $\Pi_{C=O}$, $n(2pO)$ y $\Pi_{C=O}^*$. Atendiendo a lo expuesto en el apartado 2, en el birradical OX-INT_{II}, es posible cambiar entre superficies de energía potencial mediante una simple *rotación geométrica* del grupo metilénico terminal, por lo que es muy posible que las funciones de onda que describan a las especies involucradas en la ruta de reacción II (donde es lógico que existan tales giros) tengan ciertas contribuciones de estados excitados. En el caso del camino III puede suceder lo mismo, pero esta vez a través de una *rotación orbital* en el oxígeno. El hecho de que el orbital p solitario de este átomo esté involucrado en estas transiciones electrónicas, es lo que obligó a considerarlo también en el espacio activo. La estimación de todos estos orbitales para los productos implicó la realización de cálculos CASSCF(6,5) en el resto de los puntos estacionarios, seleccionando además del mencionado orbital p del oxígeno, los implicados en la formación de enlaces σ entre los fragmentos (Figura 2.2). En el apéndice 4 se muestran los espacios activos de todas las especies localizadas en la superficie de energía potencial CASSCF(6,5)/6-31G(d), así como la matriz que permite determinar; observando su diagonal, la población de los orbitales del espacio activo.

OX-TS_I es el estado de transición que corresponde al mecanismo de reacción concertado (Esquema 1.8, camino I, pág. 9), en el cual los enlaces C-C y C-O del oxetano se rompen prácticamente de un modo sincrónico evolucionando hacia la formación de formaldehído y eteno. Robb y cols.⁷, no informan en su estudio de la existencia de este punto estacionario. Las características energéticas y geométricas de esta especie serán discutidas posteriormente.

Respecto a los caminos por etapas (Esquema 1.8, caminos II y III, pág. 9), se han encontrado los birradicales OX-INT_{II} y OX-INT_{III}, especies que proceden de una primera rotura de enlace en el oxetano; C-C en el primer caso y C-O en el segundo. Además, también se localizaron los correspondientes estados de transición que conectan ambos birradicales con el reactivo y con los productos de

reacción. Todas estas especies son confórmeros *gauche* (atendiendo a la posición relativa de un centro radicalario respecto al otro), los únicos que se pueden obtener directamente de una primera rotura en el anillo. En ambos casos, en lugar de evolucionar hacia los productos de reacción, se podría producir una rotación de fragmentos para pasar a los correspondientes confórmeros *anti*, los cuales, darían lugar a los mismos productos. Aunque Robb y cols.⁷ sí presentan en su estudio tales especies, en el presente trabajo, no se ha profundizado en estas otras posibles vías. Ello es debido a que el camino *anti* sencillamente representa una ruta indirecta que conduce a los mismos productos finales.

Existe un promedio de 0.00031 Hartree/partícula (0.2 kcal/mol) de diferencia entre los valores energéticos aportados por Robb y cols.⁷ y los expuestos en este estudio para las mismas especies investigadas. Es decir, los resultados energéticos obtenidos en ambos trabajos son prácticamente idénticos, ratificándonos además este resultado que los espacios activos elegidos en nuestros cálculos estaban bien seleccionados. Recuérdese que el primer objetivo era reproducir los resultados de Robb y cols. relativos a las especies involucradas en los caminos de reacción que se producen en la superficie de energía potencial correspondiente al estado fundamental, para posteriormente ampliarlos usando métodos que estimen la correlación electrónica dinámica (así como buscar un camino de reacción concertado). Para realizar la media indicada no se ha considerado el oxetano, ya que existen diferencias bastante significativas entre el reactivo localizado en este trabajo y el que se expone en el usado como referencia. Sin embargo, no se ha intentado afinar el cálculo para tal especie porque la que se ha obtenido en esta investigación es más estable (10.0 kcal/mol) y además, la obtenida por Robb y cols. posee unas asimetrías en el anillo del heterociclo que no se aprecian en ninguno de los oxetanos obtenidos en este estudio con cualquiera de los otros métodos empleados, incluido el CASSCF. De todas formas, que exista una diferencia entre los reactivos localizados en los dos trabajos no tiene trascendencia cara a las conclusiones puesto que lo que interesa son las diferencias entre las barreras energéticas que se deben superar en cada una de las rutas de reacción, partiendo todas de la misma especie. Para hacer tal promedio

tampoco se ha tenido en cuenta el estado de transición OX-TS_I, que, como se ha indicado, no fue caracterizado por Robb y cols.

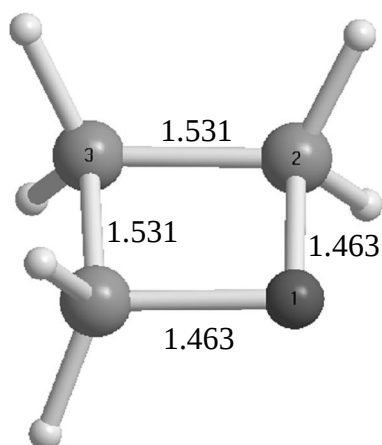
Además de la comparación entre las energías, también se van a discutir brevemente las diferencias encontradas en las geometrías. En la figura 3.11 se pueden observar las estructuras calculadas para el reactivo y los productos, el estado de transición concertado y las especies *gauche* correspondientes a los caminos en etapas que comienzan con la rotura de los enlaces C(2)-C(3) o C(4)-O(1).

Respecto a las distancias y ángulos obtenidos en el estudio de la reacción de Paternò-Büchi⁷, el promedio del valor absoluto de las diferencias entre los valores indicados en el mismo y los conseguidos en este trabajo (excluyendo al oxetano y a OX-TS_I) resultó de 0.00 Å con relación a las distancias de enlace y de 0° en cuanto a los ángulos de enlace.

Por lo tanto, atendiendo a las proximidades existentes entre los valores energéticos y geométricos, se puede considerar que se han reproducido los resultados de Robb y cols.⁷ respecto a los caminos de reacción que transcurren por etapas en la superficie de energía potencial del estado fundamental (desde el punto de vista inverso, puesto que en ese trabajo se estudia el proceso de cicloadición). Hay que hacer constar que los cálculos CASSCF no son tipo “*black-box*” (caja negra), es decir, que con la mínima información de posiciones atómicas y estado correctos tengan la convergencia asegurada, sino que precisan una cuidadosa y correcta elección de los orbitales moleculares que intervienen en el cálculo para alcanzar la convergencia deseada y las energías correctas. Estas consideraciones aportan el justo valor que tienen los resultados aquí expuestos y no cabe duda que la destreza adquirida en la realización de los cálculos CASSCF al reproducir los resultados de Robb y cols. nos ha permitido abordar el estudio de otros sistemas relacionados también contemplados en esta Tesis Doctoral con un mejor conocimiento de esta herramienta teórica y por tanto con una mejor disposición de partida en la aplicación de los mismos.

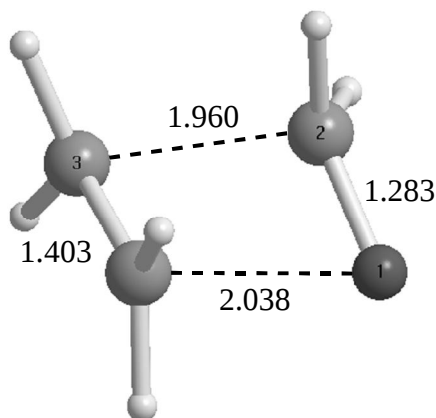
	Especie	CASSCF(6,5)/6-31G(d)// //CASSCF(6,5)/6-31G(d)		CASSCF(8,8)/cc-pVDZ// //CASSCF(6,5)/6-31G(d)	
		<i>E</i> (u.a)	ΔE (kcal/mol)	<i>E</i> (u.a.)	ΔE (kcal/mol)
Productos y reactivo	FORMAL- DEHÍDO + ETENO	-191.961922	2.3	-192.052087	-10.6
	OXETANO	-191.965516	0.0	-192.035151	0.0
Mecanismo concertado	OX-TS _I	-191.836031	81.3	-191.913318	76.5
Rotura inicial C-C	OX-TS _{II}	-191.852395	71.0	-191.937874	61.0
	OX-INT _{II}	-191.858368	67.2	-191.943010	57.8
	OX-TS _{II} '	-191.855371	69.1	-191.939723	59.9
Rotura inicial C-O	OX-TS _{III}	-191.869668	60.1	-191.936565	61.9
	OX-INT _{III}	-191.871526	59.0	-191.942763	58.0
	OX-TS _{III} '	-191.871205	59.2	-191.946631	55.5

Tabla 3.6. Descomposición térmica del oxetano. Energías electrónicas totales y relativas correspondientes a los puntos estacionarios localizados en la superficie de energía potencial explorada con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d) y a los cálculos puntuales de la energía CASSCF(8,8)/cc-pVDZ realizados utilizando las estructuras optimizadas CASSCF(6,5)/6-31G(d).



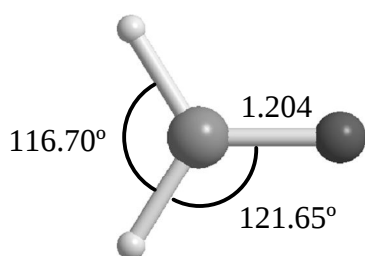
C(2)-O(1)-C(4): 90.65
 O(1)-C(2)-C(3): 91.88
 C(2)-C(3)-C(4): 85.61
 O(1)-C(4)-C(3): 91.85
 O(1)-C(2)-C(3)-C(4): 0.66

Oxetano

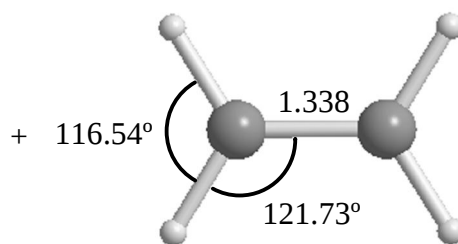


C(2)-O(1)-C(4): 76.29
 O(1)-C(2)-C(3): 103.68
 C(2)-C(3)-C(4): 76.85
 O(1)-C(4)-C(3): 95.59
 O(1)-C(2)-C(3)-C(4): 26.47

OX-TS_I



Formaldehído



Eteno

Figura 3.11. Descomposición térmica del oxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

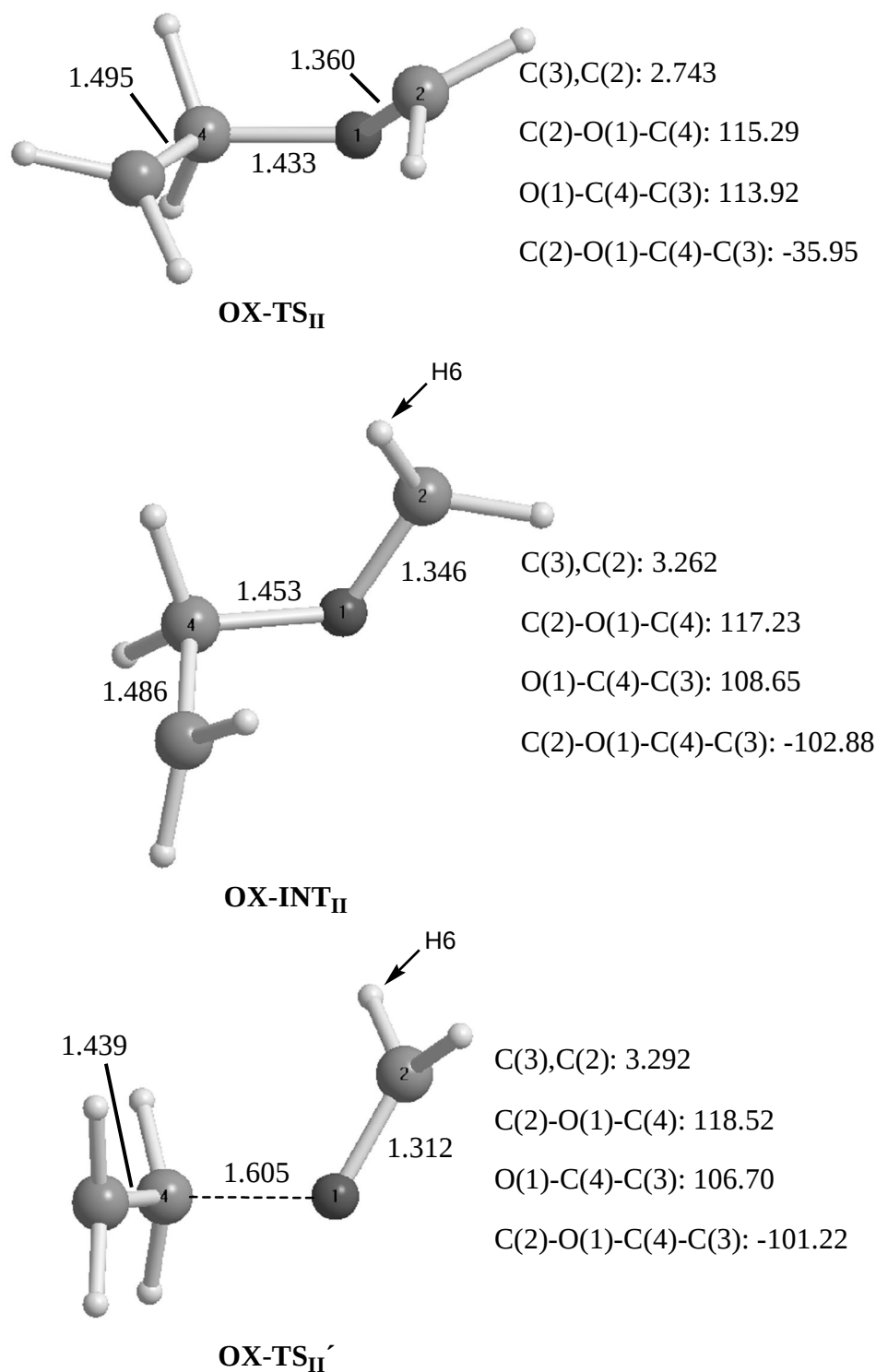
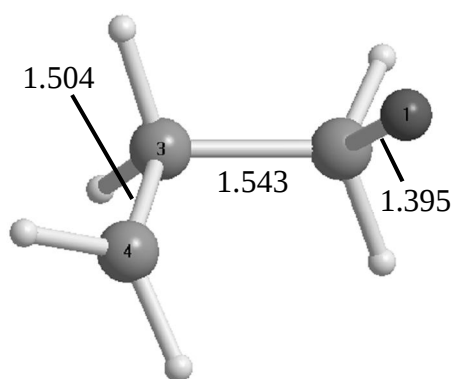
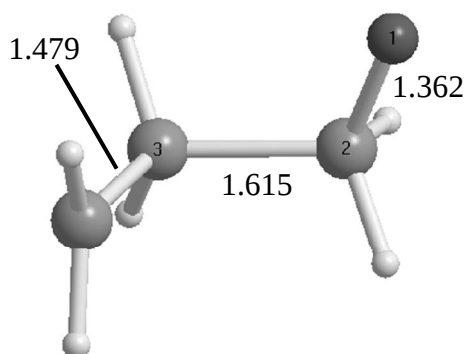


Figura 3.11 (continuación). Descomposición térmica del oxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.



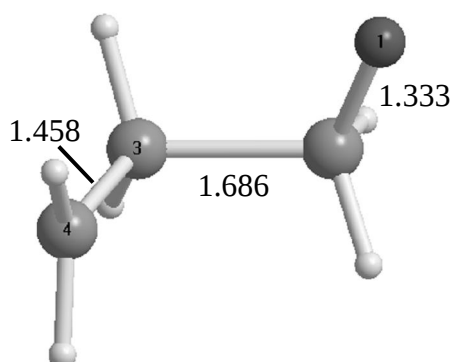
OX-TS_{III}

O(1),C(4): 2.638
 O(1)-C(2)-C(3): 106.51
 C(2)-C(3)-C(4): 106.30
 O(1)-C(2)-C(3)-C(4): -49.88



OX-INT_{III}

O(1),C(4): 3.091
 O(1)-C(2)-C(3): 108.24
 C(2)-C(3)-C(4): 114.74
 O(1)-C(2)-C(3)-C(4): -73.32



OX-TS_{III}'

O(1),C(4): 3.159
 O(1)-C(2)-C(3): 107.88
 C(2)-C(3)-C(4): 114.63
 O(1)-C(2)-C(3)-C(4): -78.07

Figura 3.11 (continuación). Descomposición térmica del oxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

Pasamos a examinar en detalle cada una de las rutas de reacción.

a) Camino de reacción I

El primer mecanismo que se va a discutir corresponde a la posibilidad de que se produzca una cicloeliminación directa del reactivo hacia los productos (Esquema 1.8, pág. 9, oxetano $\rightarrow$ OX-TS_I $\rightarrow$ eteno + formaldehído). Holbrook y cols.⁶ indicaron que si bien el mecanismo birradicalario parece encajar todos los hechos observados acerca de la pirólisis del oxetano, un proceso concertado permitido $\sigma_{2S}+\sigma_{2A}$ no puede excluirse rigurosamente; y aunque, como se ha comentado anteriormente, no se hace mención a este canal de reacción en los estudios teóricos que han precedido a este trabajo⁷, una exploración de la superficie de energía potencial nos ha permitido localizar un estado de transición que se corresponde a tal tipo de vía directa de reacción. El análisis de la estructura muestra que, respecto al oxetano, en el punto de silla se produce simultáneamente una separación entre los átomos C(2) y C(3) (1.960 Å) y entre O(1) y C(4) (2.038 Å), mientras que las distancias de enlace C(3)-C(4) (1.403 Å) y O(1)-C(2) (1.283 Å) se acortan. De acuerdo a la semejanza existente entre la estructura de este estado de transición y el obtenido con los métodos monoconfiguracionales (Figura 3.1), se pueden establecer las mismas conclusiones, indicando que el punto de silla OX-TS_I corresponde a un mecanismo concertado para el proceso de cicloeliminación [2+2], en el cual los dos enlaces se están rompiendo prácticamente de forma simultánea. OX-TS_I también corresponde a un mecanismo concertado para el proceso inverso de cicloadición térmica [2+2], con una aproximación prácticamente paralela de los planos moleculares que no muestra evidencia de interacciones *supra-antara* entre los fragmentos (Figura 1.2), pero sí exhibe unas distancias C(2)---C(3) y O(1)---C(4) y un ángulo diedro O(1)-C(2)-C(3)-C(4), de valor 26.47°, que permiten las interacciones más favorables entre los orbitales de los mismos para que ésta tenga lugar a través de interacciones *supra-supra* entre éstos (véase el análisis de configuraciones realizado con el método B3LYP en el apartado 3.1.2.3), incluyendo, la existente entre el orbital *n*

($2pO$) y el p^{II} del C(4), la cual se puede intuir en la constitución del orbital molecular HOMO (véase el apéndice 4).

La dimerización térmica “cabeza-a-cola” del fomaldehído muestra algunas similitudes con la reacción investigada en este trabajo. En un amplio estudio sobre la cicloadición polar [2+2] al nivel MCSCF/4-31G, Bernardi y cols.¹² concluyeron que la polaridad de los reactivos parecía modificar la región concertada de la superficie de energía potencial (con relación a las correspondientes a cicloadiciones entre especies apolares) introduciendo la posibilidad de un camino concertado en competencia con los birradicalarios. De hecho, Bernardi y cols. obtuvieron para dicha reacción una estructura de transición que era muy similar a OX-TS_I. Sin embargo, el estado de transición concertado de Bernardi tenía una geometría rectangular distorsionada C_{2h} y exhibía una segunda frecuencia imaginaria pequeña que correspondía a la rotación de los dos fragmentos interactuantes alrededor de los puntos medios de sus dos enlaces C-O. El camino concertado a través de esta estructura de transición resultó aproximadamente 2 kcal/mol superior en energía que la del birradical (calculada al nivel MCSCF/6-31G(d)//MCSCF/4-31G). En el estado de transición que nosotros hemos obtenido, esta segunda frecuencia imaginaria de carácter torsional no aparece, y el primer modo normal de vibración tiene una frecuencia con un valor de 1347.8 i cm^{-1} , bastante mayor que la que corresponde a una mera rotación de grupos. Además, el autovalor asociado mueve la geometría del estado de transición hacia las situaciones límites de reactivos o productos, por lo que se está ante el auténtico estado de transición para el posible camino concertado de reacción.

b) Camino de reacción II

El segundo mecanismo que se va a discutir es el que corresponde a la rotura inicial del enlace C-C (Esquema 1.8, pag. 9, oxetano $\rightarrow$ OX-TS_{II} $\rightarrow$ OX-INT_{II} $\rightarrow$ OX-TS_{II}' $\rightarrow$ eteno + fomaldehído), que conduce inicialmente a la formación de una especie birradicalaria con centros radicalarios en los dos carbonos de los extremos de la molécula (Esquema 1.8, OX-INT_{II}). Desde el

punto de vista de la reacción inversa; es decir, considerando la formación de un enlace C-O, nos encontraríamos con un ataque del oxígeno carbonílico al etileno.

OX-TS_{II}' es el punto de silla que corresponde a la fragmentación a partir del mínimo OX-INT_{II} hacia los productos, el cual presenta una distancia de enlace carbono-oxígeno de 1.605 Å (1.463 Å en oxetano). Como se puede observar en la figura 3.11, el ángulo diedro C(2)-O(1)-C(4)-C(3) tiene un valor de -101.22°, por lo que se trata de un estado de transición *gauche*. Desde el punto de vista de una cicloadición, OX-TS_{II}' es el punto de silla por donde transcurre la formación del mínimo OX-INT_{II}, también *gauche*, debido al ataque del oxígeno del aldehído a un átomo de carbono del eteno (en este caso, el C(4)). En esta estructura, el valor del ángulo diedro C(4)-O(1)-C(2)-H(6) es -37.28°, indicando una disposición de los fragmentos interactuantes que es intermedia entre la posibilidad de un ataque del formaldehído al eteno con una aproximación paralela de ambos fragmentos (aunque no se encuentren los orbitales Π en un mismo plano), en la cual este diedro valdría -90°, y un acercamiento de los mismos en una orientación perpendicular, siendo en este caso el diedro 0°. En la primera de las situaciones, el orbital p^Π del oxígeno interaccionaría con un orbital p^Π de uno de los dos átomos de carbono del eteno (Esquema 1.12, estructura VB I, pág. 15), y en la segunda se facilita el ataque del orbital n semilleno del oxígeno en un estado excitado $n-\Pi^*$ del aldehído (Esquema 1.12, estructura VB II, pág.15). Por lo tanto, aunque este estado de transición corresponde a la superficie de energía potencial de más baja energía, en la función de onda CASSCF de esta estructura, a parte de la configuración correspondiente al estado fundamental (la de mayor peso), existirá otra configuración con un peso relevante, la relativa a la reacción con el aldehído en un estado excitado $n-\Pi^*$. Así, debido a que el punto estacionario se encuentra en el camino de reacción en un máximo relativo de la superficie de energía potencial singlete, pero presenta características de una especie correspondiente a la superficie de energía potencial de un estado excitado, ambas superficies deben encontrarse muy próximas alrededor de ese máximo relativo, por lo que este estado de transición que conecta el mínimo *gauche* con los productos debe

corresponder a un *cruce* evitado, como previamente fue encontrado en el estudio MCSCF de la reacción de Paternò-Büchi⁷.

En la estructura del birradical *gauche* OX-INT_{II} el fragmento de formaldehído es prácticamente perpendicular al de etileno (C(2)-O(1)-C(4)-C(3): -102.88° y C(4)-O(1)-C(2)-H(6): 13.91°), indicando que tiene una configuración electrónica que se corresponde con el estado excitado reflejado en la estructura VB II del esquema 1.12 (pág. 15) y así se correlaciona adiabáticamente con un estado excitado $n\text{-}\Pi^*$ C-O y un estado fundamental C=C⁷ (correspondiendo OX-INT_{II} a la superficie de energía potencial del estado fundamental, la solución de más baja energía del problema *full*-CI dentro del espacio activo 6x5, es una función de onda cuya configuración de mayor peso, atendiendo a la forma de la geometría, es la de un estado excitado). Respecto al oxetano, el ángulo torsional C(2)-O(1)-C(4)-C(3) se ha abierto desde 0.69° hasta -102.88°.

OX-TS_{II} es el estado de transición asociado a la primera apertura del oxetano. En la geometría de esta especie (Figura 3.11) se observa que los centros radicalarios que en OX-INT_{II} se situarán en C(2) y C(3) ya se encuentran ampliamente separados (2.743 Å) y que el ángulo torsional de los fragmentos etilénicos y carbonílicos alrededor del enlace C(4)-O(1) ha aumentado desde los aproximadamente 0° en el oxetano hasta -35.95°. De nuevo, debido a la torsión del metileno alrededor del enlace C(2)-O(1) del carbonilo, se puede considerar que esta estructura de transición corresponde en parte a un *cruce evitado*.

Resumiendo, el hecho de que en estas especies exista una rotación del grupo metileno terminal alrededor del enlace C-O del carbonilo (respecto a una disposición paralela de los fragmentos involucrados) implica en todos los casos una determinada contribución de estados excitados en la función de onda multirreferencial, la cual, como se dijo anteriormente, queda reflejada en las matrices de densidades electrónicas (Apéndice 4) donde se observa una cierta población en el primer orbital virtual.

c) Camino de reacción III

El tercer modo posible de evolución del sistema es a través de la formación del birradical OX-INT_{III} (Esquema 1.8, pág. 9, oxetano → OX-TS_{III} → OX-INT_{III} → OX-TS_{III}' → etileno + formaldehído), que presenta los centros radicalarios en un carbono y en el oxígeno.

OX-TS_{III}' (Figura 3.11) es el estado de transición de fragmentación, de nuevo *gauche*, y tiene una longitud de enlace C(3)-C(2) de 1.686 Å, que es 0.071 Å mayor que la correspondiente al intermediato OX-INT_{III}.

OX-INT_{III} es el intermediato birradicalario *gauche* que presenta los centros radicalarios en el carbono C(4) y en el O(1), los cuales están bien separados, a 3.091 Å.

OX-TS_{III} muestra el estado de transición correspondiente a la primera rotura de enlace en el anillo, en este caso C(4)-O(1), el cual conecta el reactivo con el intermediato *gauche*. En esta estructura el ángulo torsional alrededor del enlace C(2)-C(3) se encuentra aún muy cerrado (-49.88°), y la distancia entre el átomo de oxígeno y el del carbono C(4) es de 2.638 Å, sugiriendo ya una interacción débil entre los electrones desapareados.

d) Análisis del perfil energético de la reacción

En la figura 3.12 se ha realizado una representación de las energías electrónicas totales, siempre relativas a la del oxetano. Se puede observar que en las regiones birradicalarias los perfiles energéticos son muy “planos”. Partiendo de los intermediatos, las barreras energéticas que se deben superar en ambos casos para evolucionar hacia formaldehído y eteno (desde el punto de vista de la cicloeliminación) y para formar el oxetano (considerando la cicloadición) deben ser atribuidas a los ligeros cambios rotacionales en torno a los enlaces C-O, en OX-INT_{II} y C-C, en OX-INT_{III}.

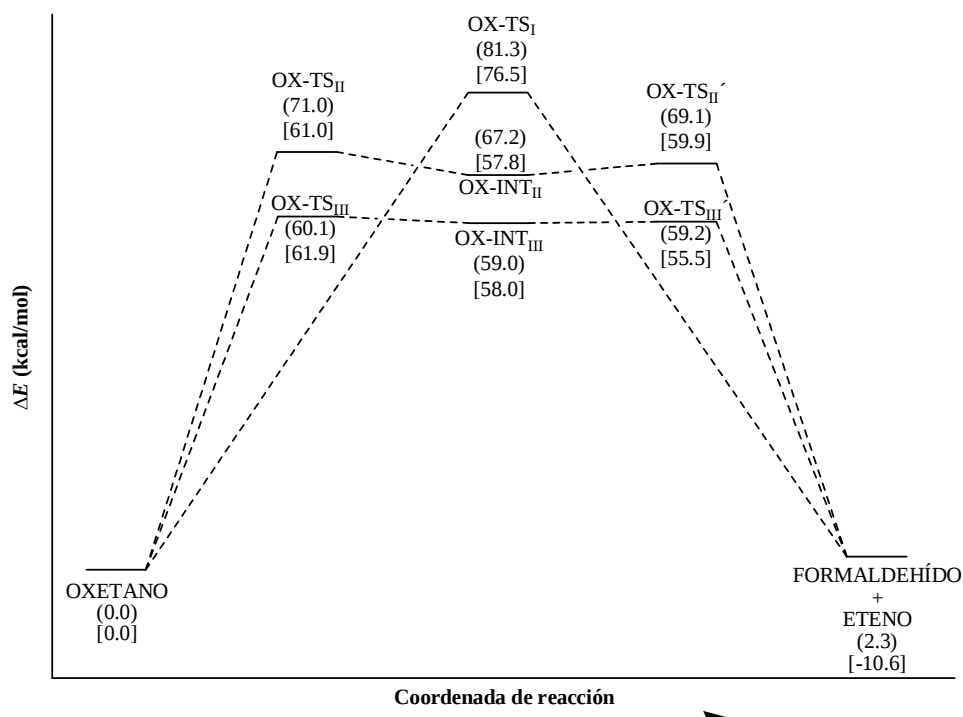


Figura 3.12. Descomposición térmica del oxetano. Perfiles energéticos de la reacción correspondientes a los cálculos CASSCF(6,5)/6-31G(d)//CASSCF(6,5)/6-31G(d) (entre paréntesis) y CASSCF(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d) (entre corchetes). La figura está trazada a partir de los resultados CASSCF(6,5).

La ruta por etapas de menor energía es la que corresponde a la rotura inicial del enlace C-O (Oxetano $\rightarrow$ OX-TS_{III} $\rightarrow$ OX-INT_{III} $\rightarrow$ OX-TS_{III}' $\rightarrow$ Productos), existiendo una diferencia entre los birradicales OX-INT_{III} y OX-INT_{II} de 8.2 kcal/mol. La especie correspondiente al estado de transición concertado es el que presenta el mayor contenido energético en este modelo teórico (81.3 kcal/mol).

Observando los valores de la energía obtenida con los cálculos puntuales CASSCF(8,8)/cc-pVDZ sobre las geometrías optimizadas en la superficie de energía potencial CASSCF(6,5)/6-31G(d), realizados con el programa MOLCAS como paso previo a la obtención de la energía de estas especies al nivel de teoría CASPT2 (cuyos resultados serán analizados en el apartado 3.1.2.2), se puede apreciar que el valor de la energía de OX-INT_{III} (58.0 kcal/mol) es mayor que la de OX-TS_{III}' (55.6 kcal/mol). Este resultado, en principio “anómalo”, se puede

interpretar diciendo que como el perfil energético en la región birradicalaria es tan plano en la superficie de energía potencial CASSCF(6,5)/6-31G(d), el error cometido al realizar cálculos puntuales de la energía ampliando el espacio activo y mejorando la base al nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ, de unas geometrías que seguramente no serán puntos estacionarios de la superficie de energía potencial correspondiente a este modelo (aunque presuntamente próximos), origina que en la misma, la energía electrónica de la geometría de OX-INT_{III} estará algo por encima tanto de la del “verdadero” intermediato birradicalario OX-INT_{III} como de la correspondiente a la geometría de OX-TS_{III}’ en esta misma superficie (con el fin de evitar este error se volvieron a optimizar las especies OX-INT_{III} y OX-TS_{III}’ con el modelo CASSCF(8,8)/cc-pVDZ; sin embargo, el primer intermediato no se pudo localizar). En definitiva, lo que sí se puede asumir es que una vez formado el intermediato, la siguiente barrera energética que lleva a los fragmentos es prácticamente inexistente, evolucionando rápidamente hacia los mismos, asemejándose el perfil de la reacción a un “hombro de reacción”. Dicho de otra forma, el perfil energético del camino asincrónico de estos procesos es tal que una vez superada la barrera de activación (debida fundamentalmente a la rotura del primero de los enlaces) éste discurre a través de una meseta en la que el intermediato es un mínimo muy poco profundo, no llegando tan siquiera a aparecer o poder caracterizar con algunos métodos de cálculo. Desde este punto de vista, la reacción acabaría siendo concertada asincrónica.

e) Análisis de la población de los orbitales del espacio activo y de las configuraciones con mayor peso

El análisis de la población de los orbitales del espacio activo, determinada mediante el examen de la diagonal de la matriz presentada junto al espacio activo de cada punto estacionario localizado al nivel CASSCF (Apéndice 4), muestra que existe una determinada ocupación electrónica en los orbitales virtuales, siendo mayor en las especies correspondientes a los canales de reacción II y III (Esquema 1.8, pág. 9), confirmando que en las funciones de onda de las mismas, las configuraciones correspondientes a estados excitados tienen un peso que no se

puede despreciar, de ahí la importancia del empleo de métodos multiconfiguracionales para el estudio de esta reacción. Los cálculos puntuales de la energía realizados con el modelo CASSCF(8,8)/cc-pVDZ sobre las estructuras optimizadas en la superficie de energía potencial CASSCF(6,5)/6-31G(d) también muestran una determinada población en los orbitales virtuales del espacio activo (Tabla 3.7), indicándose en la tabla 3.8 los pesos de las configuraciones con coeficientes CI mayores que 0.5.

	OM 17 (ocupado)	OM 18 (ocupado)	OM 19 (ocupado)	OM 20 HOMO	OM 21 LUMO	OM 22 (virtual)	OM 23 (virtual)	OM 24 (virtual)
OXETANO	1.982	1.968	1.970	1.981	0.030	0.031	0.019	0.018
OX-TS _I	1.978	1.976	1.970	1.949	0.055	0.035	0.024	0.012
OX-TS _{II}	1.977	1.975	1.981	1.268	0.735	0.025	0.023	0.015
OX-INT _{II}	1.976	1.974	1.979	1.275	0.732	0.026	0.024	0.014
OX-TS _{II} '	1.977	1.960	1.975	1.539	0.469	0.040	0.024	0.015
OX-TS _{III}	1.981	1.973	1.986	1.319	0.681	0.020	0.027	0.013
OX-INT _{III}	1.976	1.972	1.984	1.351	0.651	0.024	0.028	0.015
OX-TS _{III} '	1.974	1.967	1.983	1.506	0.497	0.030	0.027	0.016

Tabla 3.7. Ocupación de los orbitales moleculares naturales (OM) calculados con el modelo CASSCF(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d).

Al analizar la tabla 3.8 se aprecia que en el oxetano y en OX-TS_I no hay otras configuraciones con un peso importante en comparación con el correspondiente al estado fundamental (configuración 22220000), lo que quiere decir que OX-TS_I es una especie que puede ser estudiada perfectamente con métodos monoconfiguracionales, tal y como así ha sido. En el resto de los puntos estacionarios la configuración que describe al estado fundamental también es la más importante; sin embargo, además se observan otras configuraciones con un peso significativo, como las excitaciones del HOMO al LUMO, bielectrónicas en todas las especies birradicalarias y monoelectrónicas también en algunas de ellas.

Ocupación de los orbitales moleculares activos en las distintas configuraciones (a)	Oxetano	OX-TS _I	OX-TS _{II}	OX-INT _{II}	OX-TS _{II} '	OX-TS _{III}	OX-INT _{III}	OX-TS _{III} '
22220000	0.95199	0.93706	0.58075	0.49785	0.69863	0.42814	0.47571	0.64723
22202000	---	0.00896	0.32858	0.26474	0.19526	0.17990	0.19476	0.18962
222 $\alpha\beta$ 000	---	---	0.05490	0.19898	0.05359	0.35502	0.28379	---
2220 $\alpha\beta$ 00	---	0.00359	---	---	---	---	---	0.11153
22200002	0.00306	---	---	---	---	---	---	---
2 α 2 β 2000	---	0.00418	---	---	---	---	---	---
22022000	0.00294	---	---	---	---	---	---	---
22020200	---	0.00348	---	---	---	---	---	---
20222000	---	0.00253	---	---	---	---	---	---
02220020	---	0.00319	---	---	0.00299	---	0.00282	0.00364
2 α 22 β 000	---	---	---	---	---	---	0.00457	0.00347
2 α 2 $\beta\alpha\beta$ 00	---	---	---	---	---	---	0.00489	0.00921
20220200	0.00473	---	---	---	0.00556	---	---	0.00310
2 α 2 $\alpha\beta\beta$ 00	---	---	---	---	0.00328	---	0.00287	0.00467
u2d2u0d0	0.00376	---	---	---	---	---	---	---

Tabla 3.8. Pesos de las configuraciones con coeficientes CI mayores que 0.5 correspondientes a los cálculos puntuales de la energía CASSCF(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d).

(a) 2: orbital molecular doblemente ocupado, 0: orbital molecular vacío, α : orbital molecular con un electrón con espín α y β : orbital molecular con un electrón con espín β .

3.1.2.2.- CÁLCULOS PUNTUALES CASSCF MP2 Y CASPT2

Con objeto de determinar los modelos cuánticos que permiten tener en cuenta la correlación dinámica en este sistema de forma que se obtengan los resultados más coherentes con las evidencias experimentales, se han ensayado dos esquemas, ambos a base de cálculos puntuales de la energía con diferentes niveles de teoría, pero en los dos casos introduciendo los efectos de correlación dinámica, sobre las geometrías obtenidas a nivel CASSCF. En la tabla 3.9 se presentan las energías electrónicas totales (u.a.) y relativas (kcal/mol) correspondientes a cada una de las especies involucradas en la reacción. También se muestra el peso del valor de la energía correspondiente a los cálculos CASSCF(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d) (Tabla 3.8), denominada “energía de referencia”, en la energía CASPT2(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d), siendo el promedio de 0.88, indicando que la contribución de la correlación electrónica dinámica es importante.

En la tabla 3.9 llama la atención que en los cálculos CASSCF MP2 el intermedio OX-INT_{III} presenta mayor energía que los dos estados de transición con los que se asocia y que el punto de silla OX-TS_{II} tiene menos energía que el birradical OX-INT_{II}. También resalta el importante descenso de la energía que experimenta OX-TS_I cuando se comparan los resultados CASSCF con los CASSCF MP2 (de 81.3 a 59.2 kcal/mol), de forma que en este nivel de cálculo el mecanismo concertado aparece como la ruta de reacción de más baja energía. Los resultados indicados en la primera observación nos llevaron a no volver a plantear estos tipos de cálculos puntuales para estimar los efectos de la correlación electrónica dinámica en el resto de los sistemas estudiados.

Respecto a la aproximación CASPT2//CASSCF, en la tabla 3.9 se observa que los intermedios birradicalarios *gauche* aparecen en los dos casos con mayor energía que los estados de transición correspondientes a la segunda etapa de la fragmentación, pudiéndose interpretar este hecho de forma análoga a lo comentado en el apartado 3.1.2.1.3; es decir, los valores de la energía

CASPT2(8,8)/cc-pVDZ no corresponden a los de puntos estacionarios de esa superficie de energía potencial (aunque presuntamente estén muy próximos), siendo este error significativo en los valores de la energía correspondientes al segundo paso de los caminos de reacción II y III. Sin embargo, en ambos mecanismos este resultado no se observa en la etapa determinante de la reacción, correspondiente a la primera fragmentación del oxetano.

Atendiendo a los cálculos CASPT2 (Tabla 3.9), la energía de activación de estado de transición perteneciente al proceso concertado, OX-TS_I, es mucho mayor que la correspondiente a cualquiera de las dos barreras de activación que conducen a los dos posibles intermediatos birradicalarios (74.9 kcal/mol de OX-TS_I, frente a 58.9 kcal/mol de OX-TS_{III} y 64.5 kcal/mol de OX-TS_{II}), siendo el canal de reacción que presenta un menor contenido energético el que corresponde a la rotura asincrónica de los enlaces O(1)-C(4) y C(2)-C(3) del oxetano en dos etapas; es decir, el que se produce en pasos a través de la formación de un intermediato birradicalario que procede de una rotura inicial del enlace C-O del anillo de oxetano (Esquema 2, oxetano → OX-TS_{III} → OX-INT_{III} → OX-TS_{III}' → productos), a pesar de las puntualizaciones de Holbrook y cols.⁶, en el sentido de que no debía existir prioridad respecto a qué enlace se rompía antes en el heterociclo. Desde el punto de vista inverso; es decir, considerando la cicloadición, encontramos un proceso muy similar al expuesto cuando se realizó el análisis configuracional de la función de onda del estado de transición OX-TS_I en el camino concertado prácticamente sincrónico (Apartado 3.1.1.3); es decir; la reacción comenzaría debido a la interacción favorable existente entre los orbitales p^{Π} de los átomos de carbono C(3) y C(2) (Figura 3.8(a)) pero en este caso con los fragmentos de eteno y formaldehído acercándose de forma que en el estado de transición OX-TS_{III}' el ángulo diedro O(1)-C(2)-C(3)-C(4) (78.07°, en valor absoluto) es mayor que en el punto de silla OX-TS_I (26.47°), evitándose así más aún la interacción desfavorable existente entre el C(4) y el O(1) en este ataque del HOMO del eteno al LUMO del formaldehído. Debido a la distancia entre el C(4) y el O(1), 3.159 Å, la reacción no prosigue de forma concertada, sino que se

constituye el birradical OX-INT_{III}, el cuál, a través de una barrera energética mínima (4.7 kcal/mol), evoluciona hacia el oxetano.

Especie	CASSCF(6,5) MP2/6-31G(d)// //CASSCF(6,5)/6-31G(d)		CASPT2(8,8)/cc-pVDZ// //CASSCF(6,5)/6-31G(d)		
	E (u.a.)	ΔE (kcal/mol)	E (u.a.)	ΔE (kcal/mol)	Peso de la referencia (a)
FORMALDEHÍDO + ETENO	-192.436190	9.4	-192.517464	8.1	0.94724/ 0.92063
OXETANO	-192.451174	0.0	-192.530292	0.0	0.86920
OX-TS _I	-192.356848	59.2	-192.410942	74.9	0.86447
OX-TS _{II}	-192.339925	69.8	-192.427545	64.5	0.86537
OX-INT _{II}	-192.334716	73.1	-192.433179	60.9	0.86499
OX-TS _{II} '	-192.334222	73.4	-192.435408	59.5	0.86180
OX-TS _{III}	-192.356056	59.7	-192.436366	58.9	0.86276
OX-INT _{III}	-192.354311	60.8	-192.443911	54.2	0.86207
OX-TS _{III} '	-192.355000	60.4	-192.447963	51.7	0.86146

Tabla 3.9. Descomposición térmica del oxetano. Energías electrónicas totales y relativas correspondientes a los cálculos puntuales CASSCF(6,5) MP2/6-31G(d) y CASPT2(8,8)/cc-pVDZ, realizados utilizando las estructuras optimizadas CASSCF(6,5)/6-31G(d).

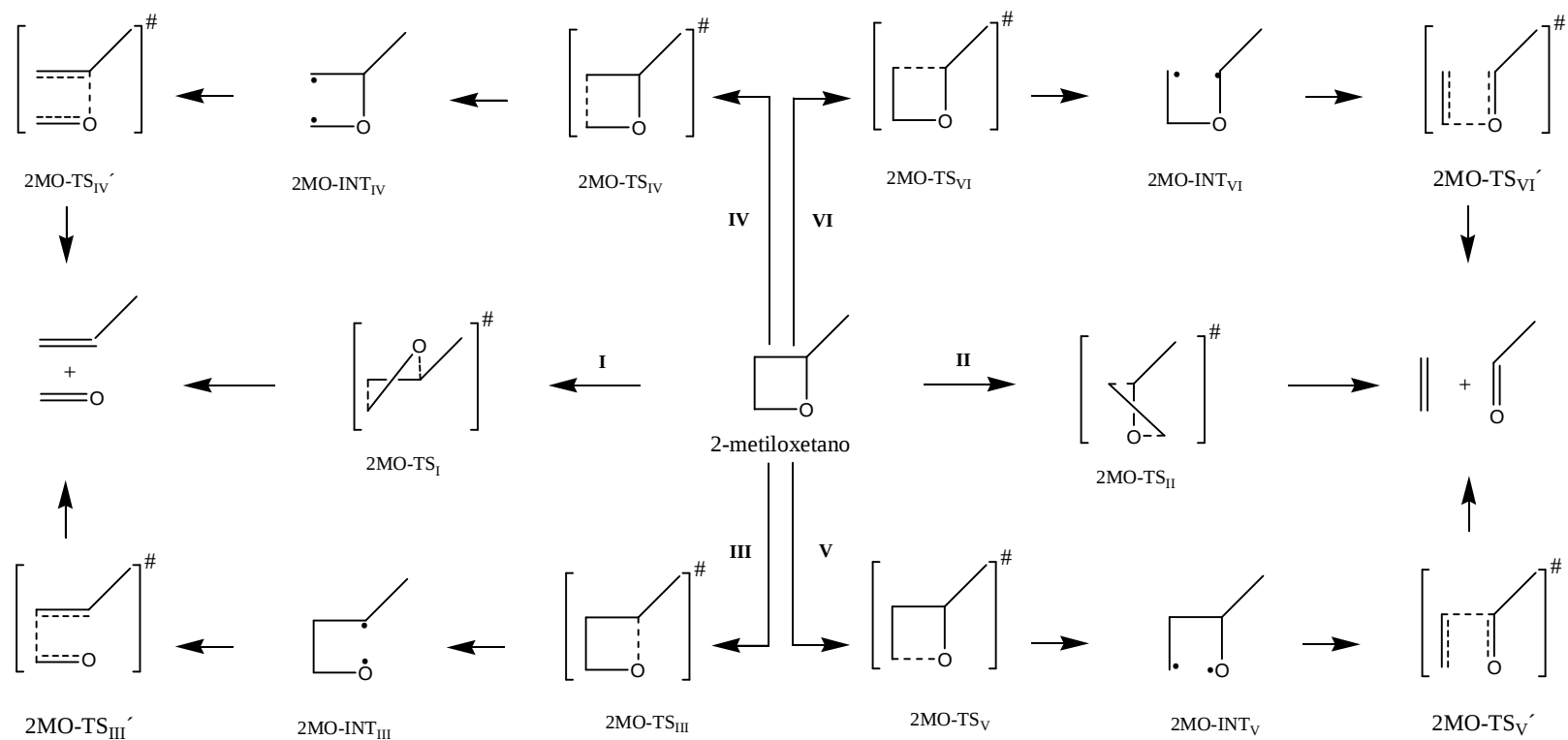
(a) El peso de la referencia es el correspondiente a la energía CASSCF(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d) (energía de referencia); mostrada en la tabla 3.7, en la energía CASPT2(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d).

3.2.- DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL 2-METILOXETANO

En este apartado se van a exponer los resultados obtenidos en el estudio DFT, MPn, QCISD y CASSCF realizado sobre la descomposición térmica del 2-metiloxetano, en el que se han analizado los dos canales competitivos de reacción que se producen cuando existe una sustitución asimétrica en el oxetano (Esquema 1.10, pág. 13). En el esquema 3.1 se representan los posibles caminos de reacción. Tanto el proceso concertado I, como los que se producen por etapas, III y IV, conducen a la formación de formaldehído y propeno. Mediante el mecanismo concertado II o los canales de reacción V y VI, que tienen lugar a través de birradicales, se obtiene eteno y etanal.

Debido a la asimetría del reactivo, los caminos de reacción III, IV, V y VI se pueden dividir a su vez en dos rutas distintas que pueden proceder a través de la formación de isómeros conformacionales diferentes de los intermediatos indicados. En el esquema 3.2 se presentan, en proyección de Newman, los dos rotámeros posibles de los birradicales que se pueden formar al producirse una primera rotura de enlace en el 2-metiloxetano (la numeración de los átomos en los mismos se puede deducir fácilmente teniendo en cuenta que el oxígeno tiene asignado el número 1 y que el grupo metilo está enlazado al átomo de carbono C(2)). La terminología empleada; *gauche-in/gauche-out/anti*, es una referencia descriptiva de la situación relativa del grupo metilo respecto a uno de los centros radicalarios.

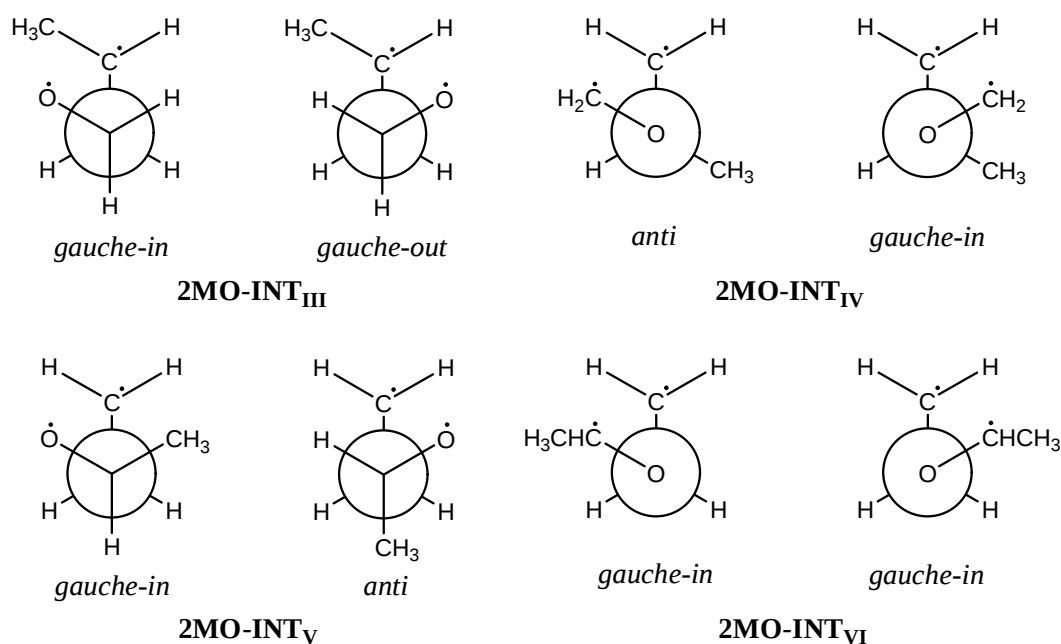
Existen dos isómeros conformacionales de 2MO-INT_{III}; uno *gauche-in*, que se formaría abriéndose el anillo de manera que se sitúe el átomo de oxígeno en el lado donde se encuentra el grupo metilo, y otro *gauche-out*, en la zona opuesta. Ambas especies han sido investigadas en las superficies de energía potencial exploradas. 2MO-INT_{IV} se puede formar a partir del 2-metiloxetano con el fragmento metilénico terminal enlazado al átomo de oxígeno en posición *anti* respecto al sustituyente metilo (rotámero *anti*) o en el lado donde se encuentra éste



Esquema 3.1.- Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Posibles rutas en la descomposición térmica del 2-metiloxetano.

(confórmero *gauche-in*). Tanto de 2MO-INT_{IV} como de 2MO-INT_V, en el que también hay isómeros conformacionales *gauche-in* y *anti*, sólo se han investigado los confórmeros *anti* debido a los previsibles menores impedimentos estéricos en los mismos con relación a los otros rotámeros, por tener el grupo metilo situado en posición *anti* respecto al fragmento metilénico terminal. En el caso del 2MO-TS_{VI}, los dos confórmeros a considerar, *gauche-in*, son equivalentes.

En lo que sigue, no se va a hacer más alusión en la denominación de los distintos puntos estacionarios del tipo de confórmero al que nos estamos refiriendo, ya que sólo se ha estudiado en cada caso uno de los dos posibles; exceptuando los del camino de reacción III, en el que sí se ha explorado tanto el camino de reacción que se produce a través del isómero *gauche-in* como el que transcurre por el *gauche-out*.



Esquema 3.2. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Proyecciones de Newman de los posibles intermediatos birradicalarios que se pueden formar después de una primera rotura de enlace en el 2-metiloxetano.

3.2.1.- MÉTODOS MONOCONFIGURACIONALES

3.2.1.1.- MÉTODOS MP2, B3LYP y MPW1K

La figura 3.13 recoge los datos estructurales más importantes de todos los puntos estacionarios localizados (exceptuando a los productos de la reacción) en las superficies de energía potencial exploradas MP2/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d) y MPW1K/6-31G(d). Las geometrías representadas corresponden al modelo B3LYP/6-31G(d).

La tabla 3.10 expone las energías electrónicas totales (Hartree/partícula) y las relativas (kcal/mol), referidas al reactivo, calculadas para todos los puntos estacionarios localizados. En cada caso, se indica la energía total obtenida con los niveles de teoría más elevados realizados mediante cálculos puntuales de la energía usando las geometrías optimizadas con los modelos mencionados. Se ha tenido en cuenta la contribución de la energía de vibración en el cero absoluto (ZPVE), si bien ésta corresponde a la calculada con el método de menor nivel de teoría, en concreto, con el que se llevó a cabo la optimización de la geometría.

Al igual que sucedió con el estudio de la fragmentación térmica del oxetano, para estas estructuras las formulaciones RB3LYP y UB3LYP produjeron los mismos resultados y en ningún caso las funciones de onda UB3LYP/6-31G(d) mostraron contaminación de espín ($\langle S^2 \rangle = 0$).

Los estados de transición 2MO-TS_I y 2MO-TS_{II}, representados en la figura 3.13 (véase también esquema 3.1), corresponden a roturas notablemente sincrónicas del 2-metiloxetano, observándose en ambos casos que el enlace C-O se encuentra algo más roto que el C-C, si se comparan la geometrías de las dos especies con la del 2-metiloxetano (por ejemplo, observando los valores obtenidos con el funcional B3LYP, el aumento de la distancia de enlace C-O es de 0.831 Å en 2MO-TS_I y de 0.574 Å en 2MO-TS_{II}, mientras que el enlace C-C ha crecido 0.191 Å en el primer caso y 0.454 Å en el segundo), dando muestras de una ligera asincronía del proceso en los dos casos, al igual que en OX-TS_I (Figura 3.1).

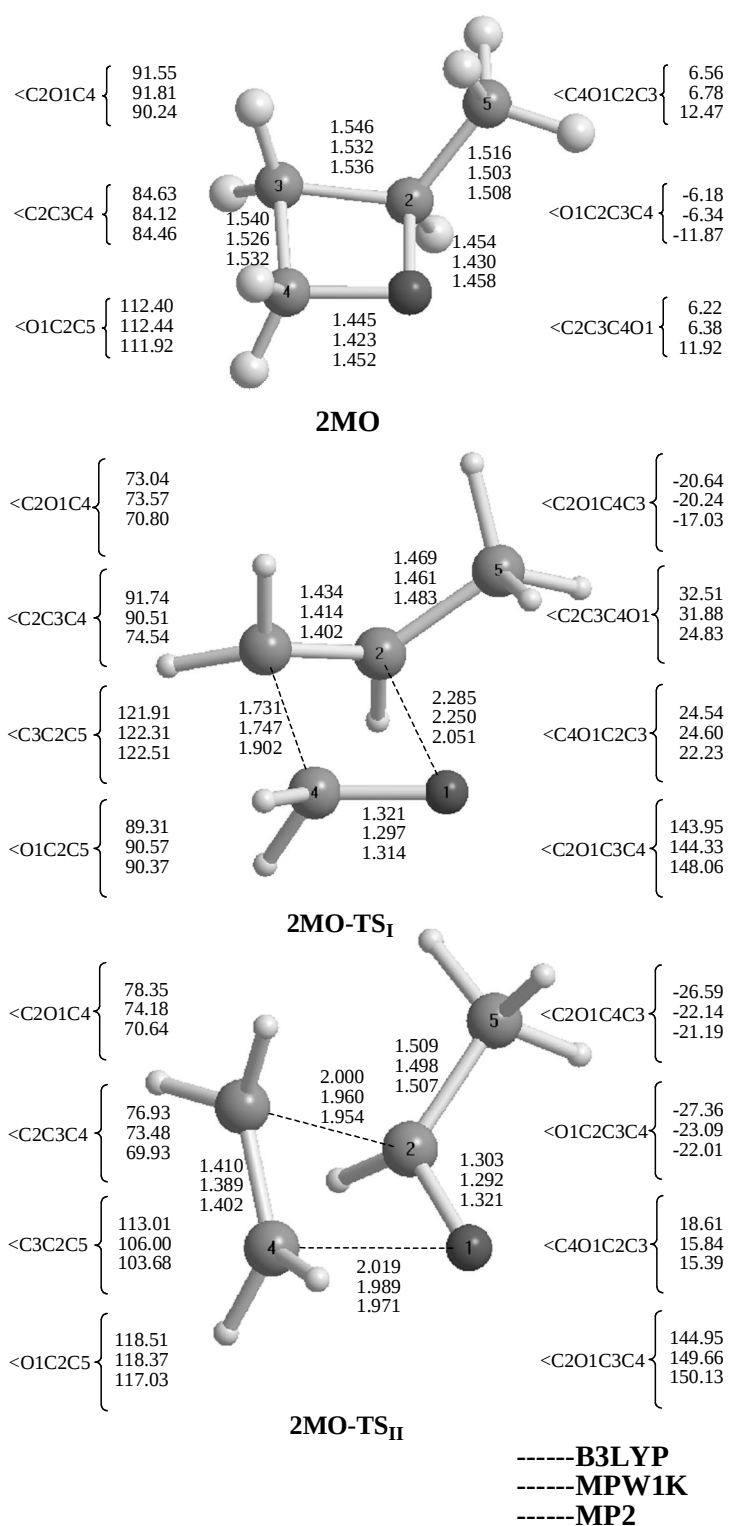


Figura 3.13. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Datos estructurales de todos los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos MP2 y DFT. Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

Método	Modelo	Especie	$E + ZPVE$ (u.a.)	ΔE (kcal/mol)
MPn	MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)// //MP2/6-31G(d)	2MO-TS _I	-231.671274	62.0
		2MO-TS _{II}	-231.670819	62.3
		2MO	-231.770042	0.0
		FORMALDEHÍDO + + PROPENO	-231.761867	5.1
		ETENO + ETANAL	-231.770125	-0.1
DFT	B3LYP/6-311+G(d,p)// //B3LYP/6-31G(d)	2MO-TS _I	-232.293992	54.7
		2MO-TS _{II}	-232.291755	56.1
		2MO	-232.381109	0.0
		FORMALDEHÍDO + + PROPENO	-232.380321	0.5
		ETENO + ETANAL	-232.390514	-5.9
	MPW1K/6-311+G(d,p)// //MPW1K/6-31G(d)	2MO-TS _I	-232.201853	65.2
		2MO-TS _{II}	-232.199819	66.4
		2MO	-232.305684	0.0
		FORMALDEHÍDO + + PROPENO	-232.284526	13.3
		ETENO + ETANAL	-232.294389	7.1
Mixto	QCISD(T)-FC/cc-pVDZ// //B3LYP/6-31G(d)	2MO-TS _I	-231.572170	65.0
		2MO-TS _{II}	-231.573639	64.1
		2MO	-231.675733	0.0
		FORMALDEHÍDO + + PROPENO	-231.669653	3.8
		ETENO + ETANAL	-231.677673	-1.2
	QCISD(T)-FC/cc-pVDZ// //MPW1K/6-31G(d)	2MO-TS _I	-231.568356	63.4
		2MO-TS _{II}	-231.566074	64.9
		2MO	-231.669432	0.0
		FORMALDEHÍDO + + PROPENO	-231.663716	3.6
		ETENO + ETANAL	-231.671799	-1.5

Tabla 3.10. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Energías electrónicas totales y relativas calculadas para todos los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos MP2, B3LYP y MPW1K.

Las IRCs realizadas en las superficies de energía potencial B3LYP/6-31G(d) confirmaron que estos puntos de silla conectan por un lado con el reactivo y por el otro con los correspondientes productos de reacción, correspondiendo en ambos casos a una cicloeliminación [2+2] concertada. Al igual que se describió en el caso de OX-TS_I, desde el punto de vista de una cicloadición, al comparar la situación cuasi-paralela de los fragmentos alqueno y aldehído en los estados de transición 2MO-TS_I y 2MO-TS_{II} frente a la disposición perpendicular que tendrían en el caso de producirse entre ellos una interacción *supra-antara* (Figura 1.2), se descarta la misma en los dos los puntos de silla.

La exploración con los métodos monoconfiguracionales citados de las regiones asincrónicas correspondientes a procesos concertados tampoco ha conducido en este sistema a evidencia alguna sobre estos posibles modos de reacción. A estos niveles de cálculo tampoco se localizó ninguna especie con carácter birradicalario correspondiente a alguna de las rutas III, IV, V o VI (Esquema 3.1).

Como se puede observar en la tabla 3.10, con todos los modelos, exceptuando el QCISD(T)-FC/cc-pVDZ//B3LYP/6-31G(d), se obtiene que el estado de transición 2MO-TS_I presenta un contenido energético menor que 2MO-TS_{II}, lo cual está de acuerdo a lo observado experimentalmente¹³, ya que el camino que pasa a través de 2MO-TS_I, que presenta una menor barrera energética, resultó ser el canal principal de la reacción.

El método que presenta los estados de transición con mayor energía es el MPW1K (65.2 kcal/mol en el caso de 2MO-TS_I y 66.4 kcal/mol en 2MO-TS_{II}), siendo también el que tiene los productos con más contenido energético. El método B3LYP presenta los mismos puntos de silla con aproximadamente 10.0 kcal/mol menos de energía, correspondiéndole a él los estados de transición más estables. Las diferencias en cuanto a los resultados que procuraron ambos funcionales se hacen más palpables si se consideran los productos de reacción y sus energías. Concretamente, mientras que B3LYP predice una descomposición exotérmica (-5.9 kcal/mol), MPW1K la revela endotérmica (7.1 kcal/mol), con

una diferencia neta de 13.0 kcal/mol en cuanto a las energías de reacción. Estos resultados prácticamente coinciden con los obtenidos con los mismos métodos para la termólisis del oxetano (véase apartado 3.1.1), confirmando la conclusión de que en estos sistemas no se puede considerar que los funcionales B3LYP y MPW1K produzcan resultados similares, a pesar de que el fundamento de ambos se base en la misma teoría³. El método MPW1K ya no se ha usado más en esta Tesis Doctoral.

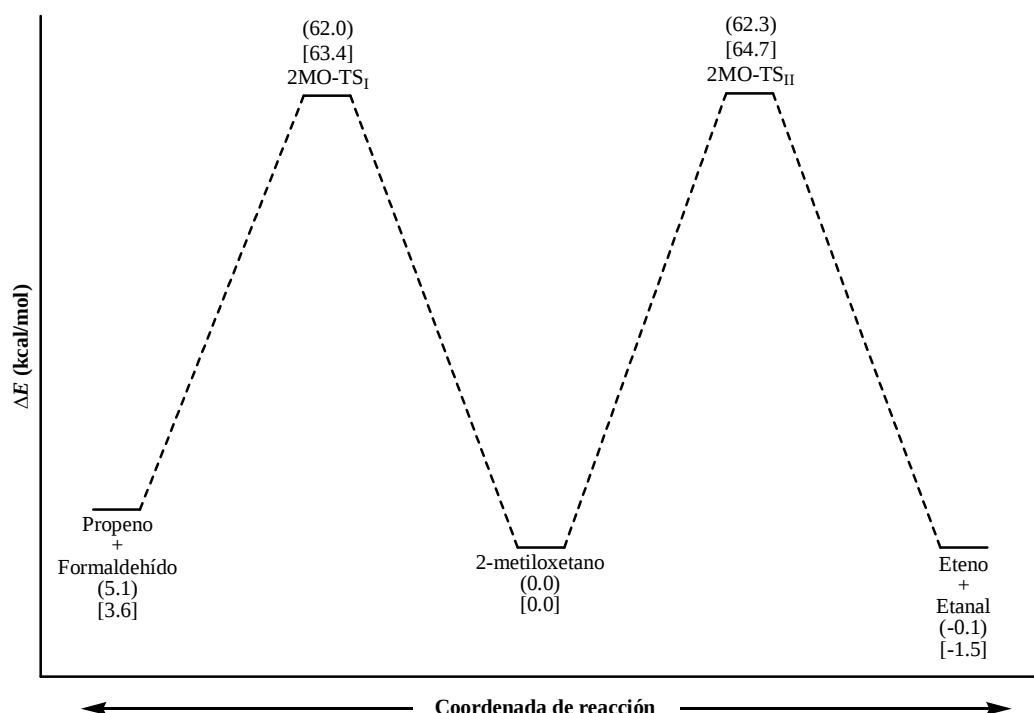


Figura 3.14. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Perfiles energéticos de la reacción correspondiente a los cálculos MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)//MP2/6-31G(d) (entre paréntesis) y QCISD(T)/cc-pVDZ/MPW1K/6-31G(d) (entre corchetes). Los valores incluyen la corrección *ZPVE*.

Los mejores cálculos MP4 y QCISD, que están incluidos en la tabla 3.10, quedan representados en la figura 3.14. Como se ha expuesto anteriormente, con ambos métodos se obtiene también que la especie 2MO-TS_I tiene menor contenido energético que 2MO-TS_{II}, presentando por lo tanto la evolución del reactivo hacia propeno y formaldehído una barrera energética menor, camino que

experimentalmente constituye el canal de reacción mayoritario frente a los dos modos posibles de fragmentación del 2-metiloxetano¹³.

Método	Modelo	Especie	$E + H_{corr}$ (a) (u.a.)	$\Delta^{\#}H^{\circ}$ (kcal/mol)
MPn	MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)// //MP2/6-31G(d)	2MO-TS _I	-231.664573	62.3
		2MO-TS _{II}	-231.664184	62.5
		2MO	-231.763863	
DFT	B3LYP/6-311+G(d,p)// //B3LYP/6-31G(d)	2MO-TS _I	-232.287196	55.0
		2MO-TS _{II}	-232.284793	56.5
		2MO	-232.374847	
	MPW1K/6-311+G(d,p)// //MPW1K/6-31G(d)	2MO-TS _I	-232.195079	65.5
		2MO-TS _{II}	-232.193107	66.8
		2MO	-232.299519	
Mixto	QCISD(T)-FC/cc-pVDZ// //B3LYP/6-31G(d)	2MO-TS _I	-231.565374	65.3
		2MO-TS _{II}	-231.566677	64.5
		2MO	-231.669471	
	QCISD(T)-FC/cc-pVDZ// //MPW1K/6-31G(d)	2MO-TS _I	-231.561582	63.8
		2MO-TS _{II}	-231.559362	65.2
		2MO	-231.663267	

Tabla 3.11.- Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Entalpías de activación.

(a) H_{corr} corresponde, en cada caso, al nivel de cálculo más bajo.

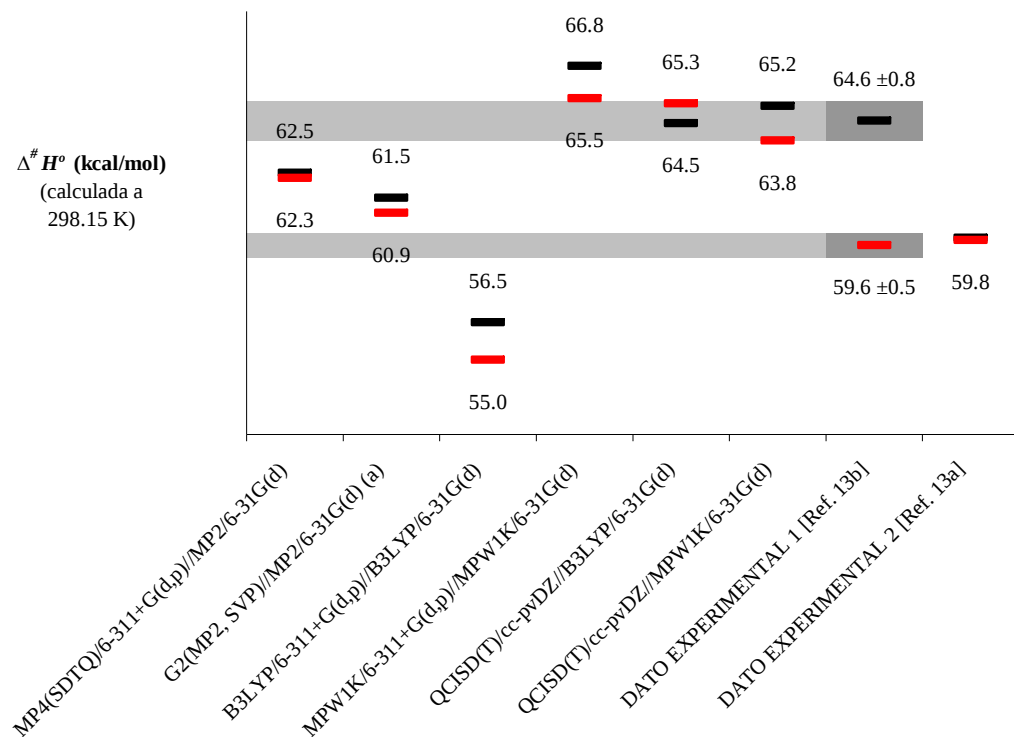


Figura 3.15. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Comparación entre las entalpías de activación estándar calculadas a 298.15 K y los valores experimentales disponibles¹³. Las líneas de color rojo corresponden a los valores de la entalpía de activación estándar del 2MO-TS_I y las que están en negro a los del 2MO-TS_{II}.

(a) Cuando fue calculada a 700.00 K y 0.015 Atm. (condiciones de los datos experimentales) también se obtuvieron estos valores aproximadamente.

La tabla 3.11 muestra las entalpías de activación obtenidas con todos los métodos empleados y en la figura 3.15 se representan estos valores, incluyendo también los datos experimentales¹³. Los cálculos se realizaron con las condiciones de temperatura y presión que establecen por defecto los programas *Gaussian98* y *Gaussian03* (298.15 k y 1.000 atm) y también en las de los datos experimentales (700 k y 0.015 atm) en el caso de los cálculos G2 (Tabla 3.12).

Método	Condiciones de temperatura y presión	Especie	$E + H_{corr}$ (u.a.)	$\Delta^{\#}H$ (kcal/mol)
G2(MP2,SVP)	700 k 0,015 Atm	2MO-TS _I	-231.774615	61.3
		2MO-TS _{II}	-231.773573	61.9
		2MO	-231.872226	
	298,15 k 1,000 Atm	2MO-TS _I	-231.795690	60.9
		2MO-TS _{II}	-231.794747	61.5
		2MO	-231.892720	

Tabla 3.12. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Entalpías de activación obtenidas a 700 k y 0.015 atm (condiciones de los datos experimentales) y a 298.15 k y 1.000 atm.

(a) H_{corr} corresponde al modelo MP2/6-31G(d).

Todos los modelos teóricos tratados condujeron a energías de activación muy cercanas para ambos canales de descomposición, siendo estos resultados consistentes con los datos experimentales aportados por Holbrook^{13a}. En todos los niveles teóricos usados (con la excepción del QCISD(T)-FC/cc-pVDZ//B3LYP/6-31G(d)) la energía del estado de transición asociado al camino I (Esquema 3.1 y Figura 3.13) resultó ser ligeramente inferior a la del correspondiente a la ruta II, lo cual está de acuerdo a la relación $k_1^{(\infty)}/k_2^{(\infty)}$ observada experimentalmente^{13b}, que aunque es dependiente de la temperatura, es siempre mayor que 1.

Hay que hacer notar que también se ha comprobado que los cálculos puntuales QCISD(T) sobre las geometrías obtenidas al nivel DFT condujeron a un

orden de energía 2MO-TS_I/2MO-TS_{II} diferente, dependiendo del funcional seleccionado, lo que puede cuestionar la validez general de tales esquemas de cálculo para discriminar, energéticamente hablando, entre mecanismos de reacción similares. Su uso debería ser chequeado en cada caso concreto.

Modelo	$\Delta^{\#}H^{\circ}$ (kcal/mol)		MUE
	2MO-TS _I	2MO-TS _{II}	
MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)//MP2/6-31G(d)	62.3	62.5	2.4
G2(MP2) 700 K 0.015 Atm	61.3	61.9	2.2
G2(MP2) 298.15 K 1.000 Atm	60.9	61.5	2.2
B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)	55.0	56.5	6.4
MPW1K/6-311+G(d,p)//MPW1K/6-31G(d)	65.5	66.8	4.1
QCISD(T)/cc-pVDZ//B3LYP/6-31G(d)	65.3	64.5	2.9
QCISD(T)/cc-pVDZ//MPW1K/6-31G(d)	63.8	65.2	2.4
DATO EXPERIMENTAL 1 ^{13b}	59.6	64.6	0.0

Tabla 3.13. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Cálculo del parámetro MUE (“Mean Unsigned Error”).

Se ha calculado el parámetro MUE “Mean Unsigned Error” (Tabla 3.13), puesto que permite estimar en término medio la aproximación de las parejas de valores de la entalpía de activación obtenidas teóricamente con los correspondientes datos experimentales. Como se puede observar, de nuevo el método G2 (MP2, SVP) es el que más se aproxima a los datos obtenidos de forma experimental, no existiendo diferencias significativas entre los valores de este parámetro calculados en las dos condiciones de presión y temperatura comentadas anteriormente. Las semejanzas entre los resultados obtenidos cuando los cálculos se realizaron en distintas condiciones de presión y temperatura, tanto en esta reacción como en la pirólisis del oxetano, nos permiten que en el resto de esta

Tesis Doctoral sólo se empleen las que por defecto vienen implementadas en los programas *gaussian98* o *gaussian03*. Con el método MPn y los cálculos QCISD realizados sobre las geometrías optimizadas con la teoría DFT también se obtienen valores cercanos al experimental. Sin embargo, los cálculos B3LYP y MPW1K “puros” son los que proporcionan peores resultados, aunque en este sistema, al contrario de lo que se observó en el estudio del oxetano (Figura 3.3), sí se cumple lo expuesto en el apartado 2.5 en el que se comentó que respecto al B3LYP, el funcional mPW1K proporciona las alturas de las barreras de activación más precisas.

En síntesis, para las dos posibles rutas de fragmentación (Esquema 3.1), con los métodos monoconfiguracionales MP2, B3LYP, y MPW1K se obtuvieron exclusivamente mecanismos concertados altamente sincrónicos (Esquema 3.1, caminos I y II) resultando unos valores de las entalpías de activación próximos a los experimentales¹³ (de nuevo, al igual que en la termólisis del oxetano, considerando exclusivamente que ambas reacciones se producen directamente, sin la participación de birradicales). Con todos los modelos empleados, exceptuando el QCISD(T)-FC/cc-pVDZ//B3LYP/6-31G(d), la energía del estado de transición asociado al camino I (Esquema 3.1 y Figura 3.14) resultó ser ligeramente inferior a la del correspondiente a la ruta II, lo cual está de acuerdo a los resultados experimentales¹³, que indican que el canal I es el principal de la reacción. Las expresiones de Arrhenius correspondientes a los dos canales de reacción determinados por Hoolbrok y cols.^{13a} mostraban un mismo valor de la entalpía de activación, diferenciándose tan sólo en el factor preexponencial A. En nuestro estudio se han obtenido dos entalpías de activación distintas, lo cual no deja de estar de acuerdo a la evidencia planteada en este trabajo experimental de que el canal de reacción I (Esquema 3.1) es el mayoritario. En relación con los resultados alcanzados por Zalotai y cols.^{13b} sí se ha obtenido (salvo la excepción indicada anteriormente) un orden de entalpías de activación que está de acuerdo al propuesto por estos autores.

3.2.1.2.- MÉTODO QCISD

En el estudio de la fragmentación térmica del oxetano (Apartado 3.1.1) se usaron algunos métodos correlacionados que incluyen más de una configuración o determinante de Slater para expresar la función de onda. Los resultados obtenidos nos han inducido a explorar en la superficie QCISD/6-31G(d), además de los procesos concertados sincrónicos, las rutas de reacción III (en este caso sólo la que se produce a través del intermediato 2MO-INT_{III} (*gauche-in*)) y V (Esquema 3.1), que atendiendo a los resultados obtenidos con el método CASSCF (Apartado 3.2.2) son los dos caminos de reacción energéticamente más favorables. En esta superficie se han localizado los estados de transición 2MO-TS_{III} (*gauche-in*), 2MO-TS_{III}' (*gauche-in*), 2MO-TS_V y 2MO-TS_V', cuyas estructuras quedan representadas en la Figura 3.16. Al igual que sucedió en el estudio de la fragmentación del oxetano, no se han podido localizar los intermediatos birradicalarios con los que conectan estos puntos de silla en los correspondientes caminos de reacción; 2MO-INT_{III} (*gauche-in*) y 2MO-TS_V, ni los estados de transición 2MO-TS_I y 2MO-TS_{II}, concernientes a los procesos concertados.

2MO-TS_{III} (*gauche-in*) es un estado de transición que corresponde a la rotura inicial del heterociclo por el enlace O(1)-C(2) (Esquema 3.1, camino III) en el que la apertura del anillo se está produciendo hacia el lado donde está el grupo metilo (Figura 3.16), que debe conducir al intermediato birradicalario 2MO-INT_{III} (*gauche-in*), no localizado, que presentaría los centros radicalarios en el O(1) y el C(2), el cual, a través del estado de transición 2MO-TS_{III}' (*gauche-in*) (Figura 3.16), correspondiente a la rotura del enlace C(3)-C(4), conduciría a los productos de reacción, formaldehído y propeno. 2MO-TS_V es un punto de silla en el que también se observa una rotura de enlace C-O en el anillo, en esta ocasión el O(1)-C(4) (Esquema 3.1, camino V), y en el que el grupo metilo tiende a situarse en posición *anti* respecto al centro radicalario situado en el C(4)), conduciendo al intermediato birradicalario 2MO-INT_V; tampoco localizado, que tendría los centros radicalarios en los átomos O(1) y C(4), y que mediante el estado de transición 2MO-TS_V' (Figura 3.16), llevaría los productos etanal y eteno.

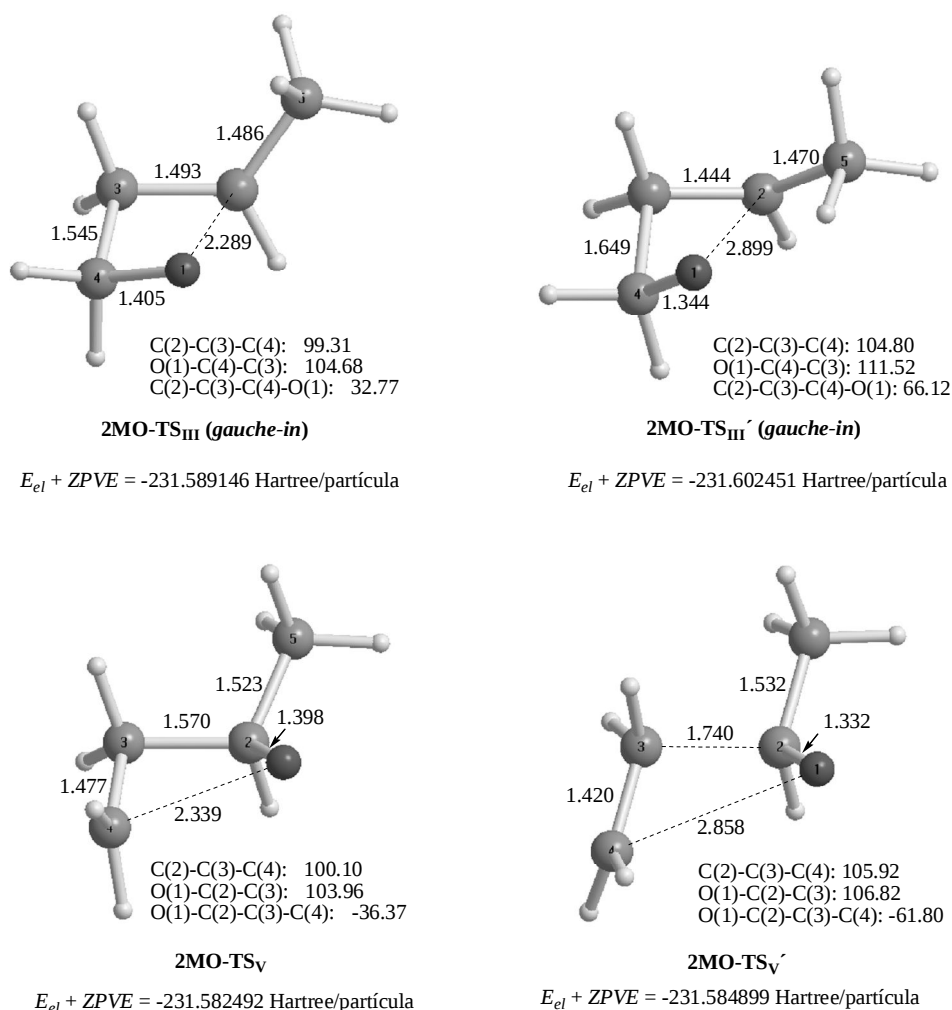


Figura 3.16. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Datos estructurales y energéticos de los estados de transición localizados en la superficie de energía potencial explorada con el modelo QCISD/6-31G(d) (las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados). Los valores $E + ZPVE$ corresponden a los cálculos puntuales de la energía QCISD(T)/cc-pVDZ realizados usando las geometrías optimizadas. La corrección $ZPVE$ se ha calculado con el nivel de teoría usado en la optimización. Entre paréntesis se indica la situación relativa del grupo metilo respecto a O(1) en 2MO-TS_{III} (*gauche-in*) y 2MO-TS_{III'} (*gauche-in*) y respecto a C(4) en 2MO-TS_V y 2MO-TS_{V'}.

En las estructuras de 2MO-TS_{III} (*gauche-in*) y de 2MO-TS_V el enlace C-C está completamente formado; 1.545 Å en 2MO-TS_{III} (*gauche-in*) y 1.570 Å en 2MO-TS_V, el ángulo torsional alrededor del enlace C-C se encuentra aún muy cerrado en los dos casos (32.77° y -36.37°, respectivamente) y la distancia entre los centros radicalarios son aproximadamente de 2.289 Å en el primer caso y

2.339 Å en el segundo, sugiriendo que la interacción entre los electrones desapareados no es débil.

En los estados de transición 2MO-TS_{III}' (*gauche-in*) y 2MO-TS_V' la longitud del enlace C-C ha aumentado a 1.649 Å en el primer caso y a 1.740 Å en el segundo. Al igual que en el análisis realizado sobre la especie OX-TS_{III}', obtenida con este mismo modelo teórico (Apartado 3.1.1.2), también se puede considerar que estos dos puntos de silla no corresponden a procesos concertados, atendiendo a las distancias que existen entre los centros radicalarios situados en los átomos de oxígeno y de carbono, 2.899 Å en 2MO-TS_{III}' (*gauche-in*) y 2.858 Å en 2MO-TS_V', que apuntan a una interacción muy débil entre éstos.

El análisis de las IRCs realizadas en los estados de transición con el modelo utilizado en la optimización muestra la evolución de los mismos hacia el 2-metiloxetano en 2MO-TS_{III} (*gauche-in*) y 2MO-TS_V o hacia los productos de la reacción en 2MO-TS_{III}' (*gauche-in*) y 2MO-TS_V'. Sin embargo, al igual que sucedió en la termólisis del oxetano a estos niveles de teoría, en el caso de la transformación de estos puntos de silla hacia los intermediatos birradicalarios, las IRCs sólo han podido optimizar un número muy pequeño de pasos en los caminos de reacción, teniendo que recurrir de nuevo a un “tamaño de paso” también muy pequeño para poder observar, aunque sea ligeramente, los cambios en los mismos. Otra vez, resultó que la energía aumentaba a partir de los estados de transición, indicando que las IRCs conducen al siguiente estado de transición del camino de reacción, “saltándose” el intermediato birradicalario.

En la figura 3.16 también se muestran las energías electrónicas totales (u.a.) correspondientes a los cálculos puntuales de la energía con el modelo QCISD(T)/cc-pVDZ realizados utilizando las estructuras optimizadas QCISD/6-31G(d), incluyendo la corrección *ZPVE* calculada a este nivel de teoría. La información más importante que se puede extraer de estos datos es que el estado de transición 2MO-TS_{III} (*gauche-in*) es más estable que el 2MO-TS_V, en concreto 4.18 kcal/mol, por lo que este estudio al nivel de teoría QCISD, aunque de nuevo

no ha permitido analizar la competencia entre los procesos que evolucionan por etapas y los que lo hacen a través de mecanismos concertados, ha demostrado que de entre las rutas por etapas que se inician con una rotura de enlace C-O en el heterociclo la más favorable, desde el punto de vista energético, es la que conduce a los productos formaldehído y propeno, aquellos que experimentalmente¹³ corresponden al canal de reacción mayoritario, estando también de acuerdo a los resultados obtenidos con el resto de los métodos monoconfiguracionales utilizados en esta investigación. Analizando el valor de la energía electrónica en las dos rutas estudiadas en este nivel de teoría (Esquema 3.1, caminos III y V), se puede observar que en ambos casos el estado de transición correspondiente a la primera rotura por el enlace C-O tiene un contenido energético mayor que el del punto de silla asociado a la segunda rotura de enlace (C-C). Exactamente, 2MO-TS_{III'} (*gauche-in*) es 8.35 kcal/mol más estable que 2MO-TS_{III} (*gauche-in*) y el estado de transición 2MO-TS_{V'} tiene 1.57 kcal/mol menos de energía que 2MO-TS_V. Estos resultados están de acuerdo a los obtenidos en el caso del oxetano en el estudio CASPT2//CASSCF (Tabla 3.9) donde también se observó que el segundo estado de transición es más estable que el primero, lo cual unido a la imposibilidad de localizar los intermediatos birradicalarios, hace pensar que de nuevo nos encontramos en la situación de perfiles energéticos similares a “hombros de reacción”.

3.2.1.3.- ANÁLISIS CONFIGURACIONAL DE LA FUNCIÓN DE ONDA DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN 2MO-TS_I y 2MO-TS_{II}

La tabla 3.14 recoge los pesos relativos de las configuraciones electrónicas más importantes de los fragmentos calculados con el modelo B3LYP/6-31G(d), el valor de la transferencia de carga neta entre los fragmentos, la cual se produce en ambos casos de B (alqueno) a A (aldehído) y los órdenes de enlace entre fragmentos de Mayer¹¹, los cuales muestran que 2MO-TS_I está más retrasado en la evolución hacia los productos que 2MO-TS_{II} (1.377 frente a 1.204).

Configuraciones	2MO-TS _I (a)	2MO-TS _{II} (b)
AB	1.000	1.000
A ⁻ B ⁺	0.724	0.459
A ⁺ B ⁻	0.277	0.253
A ⁻² B ⁺²	0.170	0.080
A ⁺² B ⁻²	0.018	0.015
AB [*] /A [*] B	0.170/0.181	0.135/0.171
AB ^{2*} /A ^{2*} B	0.007/0.020	0.005/0.018
A ⁻ B ⁺ */A [*] B ⁺	0.001/0.063	0.000/0.039
A ⁺ B ⁻ */A ⁺ B ⁻	0.022/0.000	0.017/0.000
Transferencia neta de carga	0.28e	0.15e
Orden de enlace entre fragmentos de Mayer	1.377	1.204

Tabla 3.14. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Pesos relativos de las configuraciones electrónicas más importantes de los fragmentos obtenidos a partir de las funciones de onda calculadas al nivel teórico B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) para los estados de transición de los procesos de cicloeliminación.

(a) A = H₂CO; B = CH₂CHCH₃.

(b) A = CH₃CHO; B = CH₂CH₂

En los dos puntos de silla, la configuración electrónica más importante entre los fragmentos corresponde a una transferencia de carga del alqueno al aldehído (principalmente configuraciones A⁻B⁺, aunque también A⁻²B⁺²) a través de una interacción orbital HOMO (alqueno; $\Pi_{C=C}$) $\rightarrow$ LUMO (aldehído; $\Pi^*_{C=O}$), pero en el caso del 2MO-TS_I, debido al efecto inductivo +I del grupo metilo en el alqueno, esta transferencia se encuentra beneficiada, haciendo que la transferencia neta de carga sea una cantidad doble que en el 2MO-TS_{II} (0.28e en 2MO-TS_I respecto a 0.15e en 2MO-TS_{II}). Esta mayor interacción estabilizante en 2MO-TS_I respecto a 2MO-TS_{II} implica que la energía del primer estado de transición es

menor que la del segundo, lo cual explica lo observado experimentalmente (si no se consideran los mecanismos que transcurren a través de birradicales). Aparte, en los estados de transición tiene lugar una cierta donación secundaria, en este caso del aldehído al alqueno, vía HOMO (aldehído; $n(2pO)$) $\rightarrow$ LUMO (alqueno; $\Pi_{C=C}^*$). Desde el punto de vista de una cicloadición, la menor distancia del enlace C-C que se está formando en los dos estados de transición respecto a la C-O, además de la distorsión geométrica de éstos, como lo evidencian, el ángulo diedro C(2)-C(3)-C(4)-O(1) en 2MO-TS_I (32.51°) y el C(2)-O(1)-C(4)-C(3) (-26.59°) en 2MO-TS_{II} (Figura 3.13), así como la piramidalización de los átomos C(2), C(3) y C(4), favorecen estas interacciones electrónicas y eventualmente hacen posible la cicloadición $[2_s+2_s]$ prohibida por simetría (un análisis más detallado de estas interacciones se realizó en el apartado 1.1.1.3). Los leves efectos de polarización del fragmento A (es decir, la configuración A^*B) están causados por mono-excitaciones en los aldehídos ($\Pi_{C=O} \rightarrow \Pi_{C=O}^*$ y $n(2pO) \rightarrow \Pi_{C=O}^*$); y los del fragmento B (configuración AB^*), ligeramente menores a los anteriores, corresponden a mono-excitaciones en los alquenos ($\Pi_{C=C} \rightarrow \Pi_{C=C}^*$). Las polarizaciones en cada fragmento no deben facilitar las transferencias de carga desde el otro fragmento al coincidir en un mismo orbital molecular la carga electrónica procedente de dos orbitales distintos.

En la figura 3.17 se muestran gráficamente todas las transferencias electrónicas comentadas, así como las configuraciones electrónicas correspondientes. También se expone la variación que experimenta el valor de la energía de los orbitales moleculares frontera del aldehído y el alqueno desde una situación en la que cada uno se encuentra aislado y la disposición que adquieren (denominados fragmentos A y B) cuando se sitúan en la supermolécula, es decir, en el estado de transición. Al igual que en el estudio de OX-TS_I (Figura 3.7), la energía de los orbitales moleculares antienlazantes disminuye, en los enlazantes aumenta y prácticamente no varía en el orbital $n(2pO)$. En la gráfica se aprecia que la configuración electrónica más importante entre los fragmentos (A^+B^+), correspondiente a una transferencia de carga del alqueno al aldehído (que también origina la configuración $A^{-2}B^{+2}$) se produce entre el HOMO de mayor energía (el

del alqueno) y el LUMO de menor energía (el del aldehído), siendo la diferencia energética entre ambos orbitales menor en el caso del 2MO-TS_I, estado de transición más estable.

Comparando 2MO-TS_I con OX-TS_I, el efecto inductivo +I debido al grupo metilo existente en el alqueno favorece la transferencia de carga principal de este fragmento al formaldehído, correspondiente a la interacción HOMO (propeno) → LUMO (formaldehído), pero dificulta las donaciones secundarias desde el formaldehído al propeno (de hecho sólo se observa la interacción HOMO (formaldehído; *n* (2pO)) → LUMO (propeno)), manifestándose en una desproporción de las distancias en los enlaces que se están formando C(3)-C(4) y C(2)-O(1), comparados con los enlaces C-C y C-O que se están constituyendo en el estado de transición de referencia, OX-TS_I. En 2MO-TS_{II} no se observa esta desproporción, dado que al no ser el metilo un grupo sustituyente del alqueno, no favorece la transferencia de carga principal del eteno al etanal (más bien la dificulta al encontrarse en el aldehído), ni es un impedimento para las secundarias desde el etanal hacia la olefina. Estas diferencias en las distancias de enlace C-C y C-O en el 2MO-TS_I respecto a las de OX-TS_I y 2MO-TS_{II} se pueden apreciar en las figuras 3.1 y 3.13; en 2MO-TS_I, la distancia de enlace C-C (1.731 Å) es mucho menor que en OX-TS_I (1.945 Å) y en 2MO-TS_{II} (2.000), mientras que la distancia de enlace C-O es mucho mayor en 2MO-TS_I (2.285 Å) que en OX-TS_I (2.078 Å) y en 2MO-TS_{II} (2.019).

Estos resultados apuntan a que existe una mayor asincronía del proceso concertado cuando tiene lugar a través de 2MO-TS_I, siendo esta conclusión apoyada mediante la observación en este estado de transición de una mayor piramidalización de los átomos C(3) y C(4) respecto al C(2), dando idea de un considerable carácter sp² en este átomo. De hecho, el análisis NBO realizado en esta especie reveló por ejemplo, que en el enlace σ_{C2C3}, el C(3) tiene una hibridación sp^{2.47}, mientras que en el C(2) es sp^{1.82}. Sin embargo, en este ataque del formaldehído al propeno, no llega a constituirse el birradical, ya que finalmente, antes de que esto tenga lugar, se enlazan los átomos C(2) y O(1).

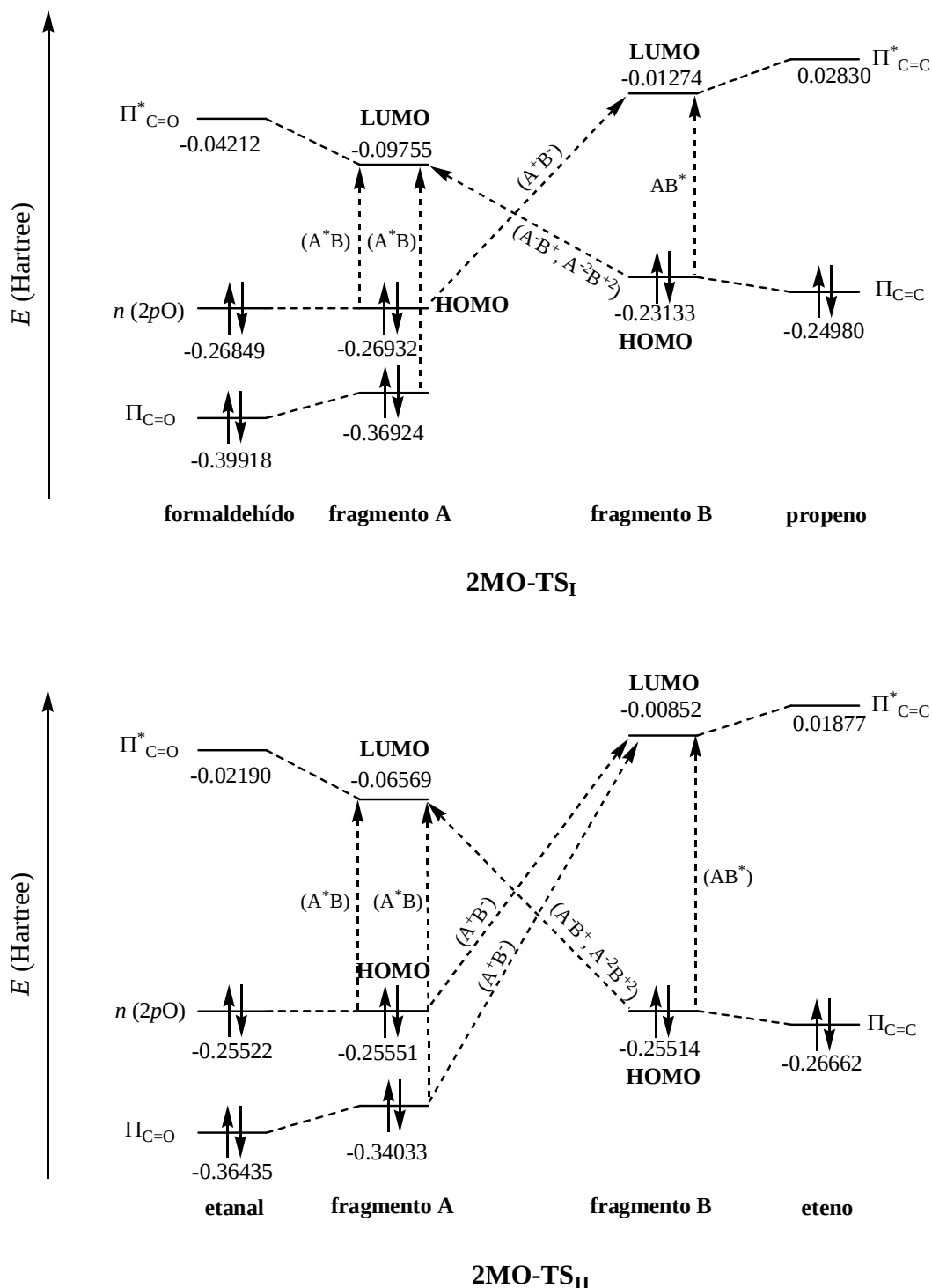


Figura 3.17. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Valores de la energía de los orbitales moleculares frontera de los productos y de éstos cuando se disponen (considerados como fragmentos) en los estados de transición 2MO-TS_I y 2MO-TS_{II}, transferencias electrónicas entre los orbitales moleculares (flechas con trazo discontinuo) y configuraciones que originan (entre paréntesis), de acuerdo a los resultados del análisis configuracional de las funciones de onda realizado usando el modelo B3LYP/6-31G(d).

3.2.2.- MÉTODOS MULTICONFIGURACIONALES

Como ya se indicó, debido a la asimetría del anillo, el reactivo puede experimentar dos modos de fragmentación no equivalentes, que conducen a productos distintos. Por un lado, los caminos I, III y IV (Esquema 3.1); aquellos en los que se rompen los enlaces C(3)-C(4) y O(1)-C(2), llevan a la formación de formaldehído y propeno, y por otro, las roturas que implican a los enlaces C(2)-C(3) y O(1)-C(4), es decir, las rutas II, V y VI conducen a los productos eteno y etanal (Esquema 3.1). Con el método CASSCF, empleando el espacio activo 6x5 (6 electrones en 5 orbitales) se han localizado todas las especies propuestas en el esquema 3.1, en el que se representan las posibles rutas que pueden existir en la termólisis del 2-metiloxetano, teniendo en cuenta que en cada uno de estos caminos de reacción se escogieron para estudio una selección de los posibles isómeros conformacionales de los intermedios birradicalarios que se forman en los mismos y por lo tanto de los estados de transición asociados a éstos. Todas las especies fueron localizadas en la superficie de energía potencial CASSCF(6,5)/6-31G(d), exceptuando el estado de transición 2MO-TS_{III'} (*gauche-in*), que se ha obtenido con niveles de cálculo ligeramente inferiores.

Como se comentó en el apartado 2.4, y de forma similar a como se hizo en el estudio de la termólisis del oxetano, para realizar los cálculos, el espacio activo se seleccionó de forma que involucran a los orbitales Π y Π^* de los productos, además del orbital p no enlazante del oxígeno del carbonilo, n ($2pO$). Los orbitales moleculares que componen los espacios activos de todas las especies localizadas en la superficie de energía potencial CASSCF(6,5)/6-31G(d) se muestran en el apéndice 4, exponiéndose también en cada caso la población de los mismos.

Aunque en este sistema el análisis del vector de reacción de los distintos puntos de silla localizados, el que corresponde a la frecuencia de vibración imaginaria, reveló claramente la naturaleza de los mismos, para confirmarla, se siguieron en algunos casos los caminos de reacción en las superficies de energía

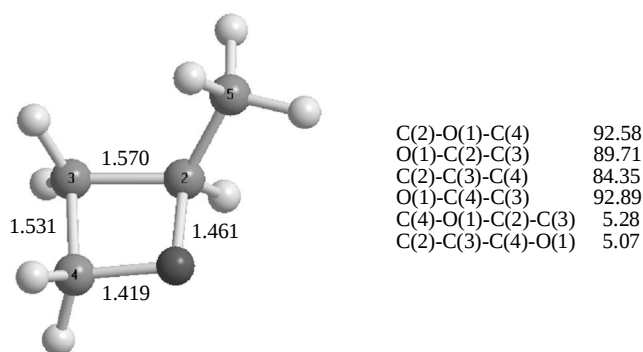
potencial pasando a través de los estados de transición por cálculos de la IRC (en el análisis realizado sobre la fragmentación térmica del oxetano con el método CASSCF no fue necesario, ya que las geometrías de los puntos de silla localizados son iguales a las obtenidas por Robb y cols.⁷). El resultado fue sin embargo, que en los cálculos se produjeron permutaciones entre los orbitales del espacio activo elegido y otros que no lo eran en las especies por las que transcurría la IRC, dando lugar a numerosos problemas, como por ejemplo la no-convergencia de la función de onda o la evolución incoherente de la geometría analizada. Para observar si estos inconvenientes se producían también en los puntos de silla correspondientes a la termólisis del oxetano, también se hicieron en algunos de ellos cálculos de la IRC, produciéndose las mismas contrariedades en algunos casos. Algunos cálculos más se podrían hacer necesarios en este sentido para la clasificación definitiva de los estados de transición propuestos.

La tabla 3.15 expone las energías electrónicas totales (Hartree/partícula) y las relativas (kcal/mol), referidas al reactivo, calculadas para todos los puntos estacionarios localizados, tanto en el nivel de optimización geométrica, como las obtenidas con cálculos puntuales de la energía CASPT2 realizados sobre las estructuras obtenidas para considerar los efectos de correlación dinámica.

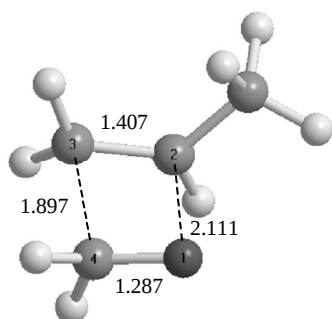
Pasamos a continuación a realizar un análisis de los parámetros geométricos más significativos de los puntos estacionarios correspondientes a los canales de reacción en los que se produce la rotura concertada de los enlaces C-C y C-O del heterociclo.

3.2.2.1.- MECANISMOS CONCERTADOS

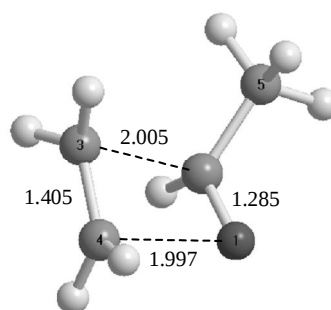
Respecto a los estados de transición característicos de las reacciones concertadas, se localizaron las dos especies correspondientes a los caminos de reacción I y II (Esquema 3.1); es decir, 2MO-TS_I y 2MO-TS_{II}. Los datos estructurales más importantes de los dos puntos estacionarios están recogidos en la figura 3.18.



2-metiloxetano



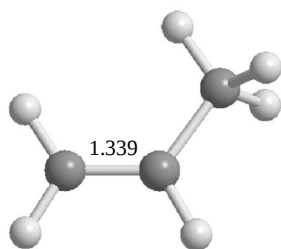
2MO-TS_I



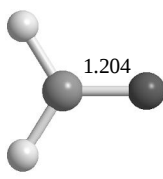
2MO-TS_{II}

C(2)-O(1)-C(4)	74.91	C(2)-O(1)-C(4)-C(3)	-16.45
C(2)-C(3)-C(4)	80.53	C(2)-C(3)-C(4)-O(1)	24.59
C(3)-C(2)-C(5)	123.96	C(4)-O(1)-C(2)-C(3)	21.50
O(1)-C(2)-C(5)	91.85	C(2)-O(1)-C(3)-C(4)	149.92

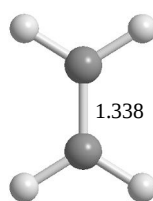
C(2)-O(1)-C(4)	79.11	C(2)-O(1)-C(4)-C(3)	-24.50
C(2)-C(3)-C(4)	76.43	C(2)-C(3)-C(4)-O(1)	15.58
C(3)-C(2)-C(5)	111.26	C(4)-O(1)-C(2)-C(3)	17.08
O(1)-C(2)-C(5)	119.13	C(2)-O(1)-C(3)-C(4)	147.87



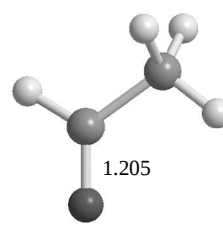
Propeno



Formaldehído



Eteno



Etanal

Figura 3.18. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

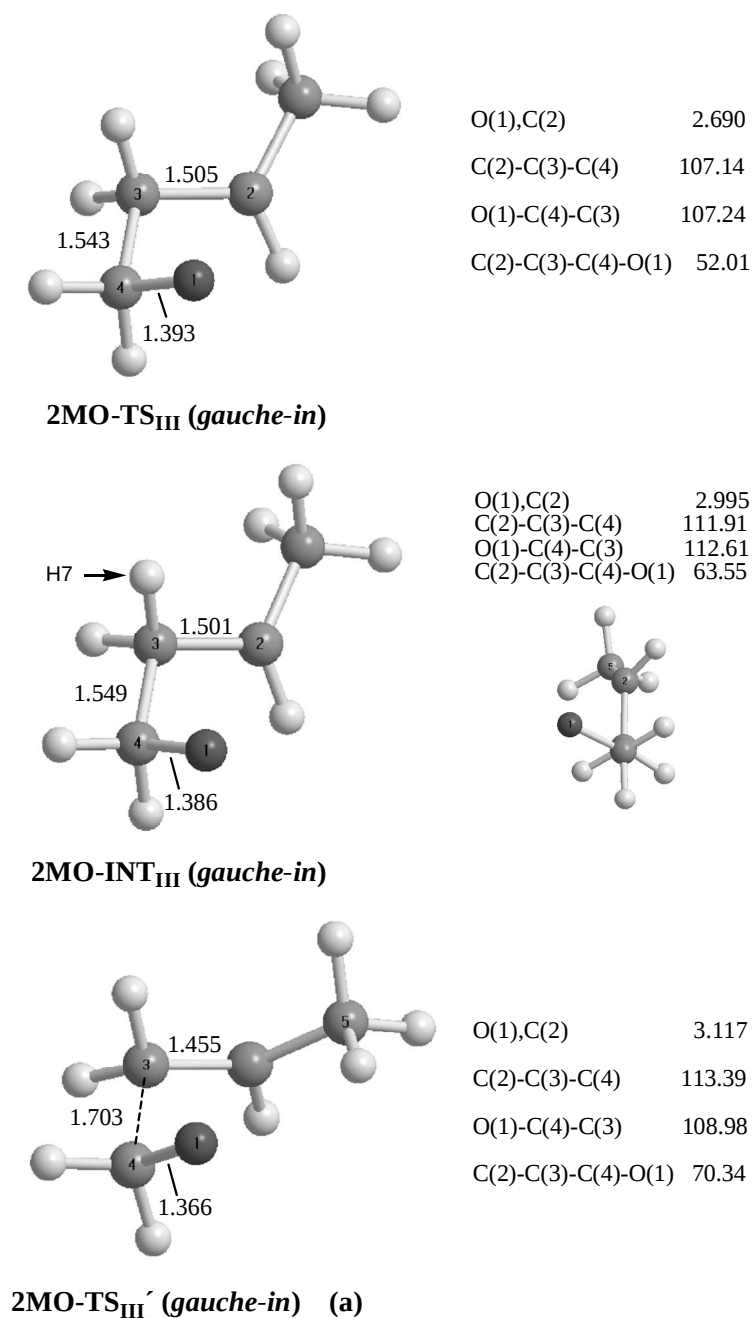
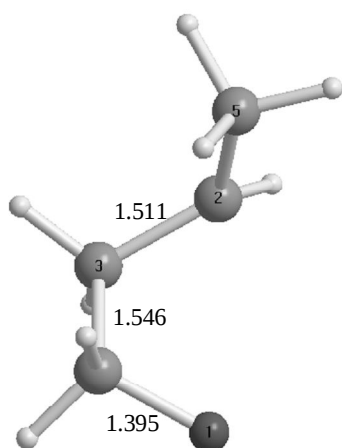
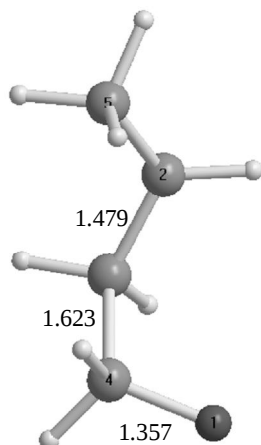


Figura 3.18 (continuación). Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados. Entre paréntesis se indica la situación relativa del grupo metilo respecto a O(1). (a) Los parámetros expresados para la especie 2MO-TS_{III}' corresponden al modelo CASSCF(6,5)/6-31G.

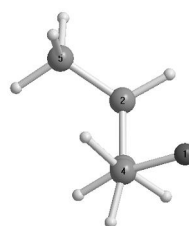


O(1),C(2)	2.677
C(2)-C(3)-C(4)	107.40
O(1)-C(4)-C(3)	107.60
C(2)-C(3)-C(4)-O(1)	-48.62

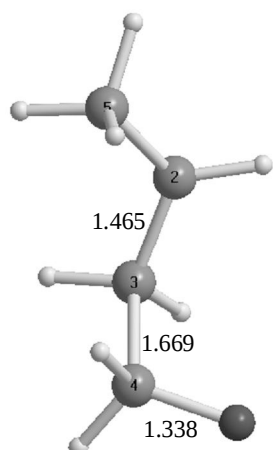
2MO-TS_{III} (*gauche-out*)



O(1),C(2)	3.111
C(2)-C(3)-C(4)	115.05
O(1)-C(4)-C(3)	108.46
C(2)-C(3)-C(4)-O(1)	-73.95



2MO-TS_{III} (*gauche-out*)



O(1),C(2)	3.156
C(2)-C(3)-C(4)	114.92
O(1)-C(4)-C(3)	108.27
C(2)-C(3)-C(4)-O(1)	-77.29

2MO-TS_{III}' (*gauche-out*)

Figura 3.18 (continuación). Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

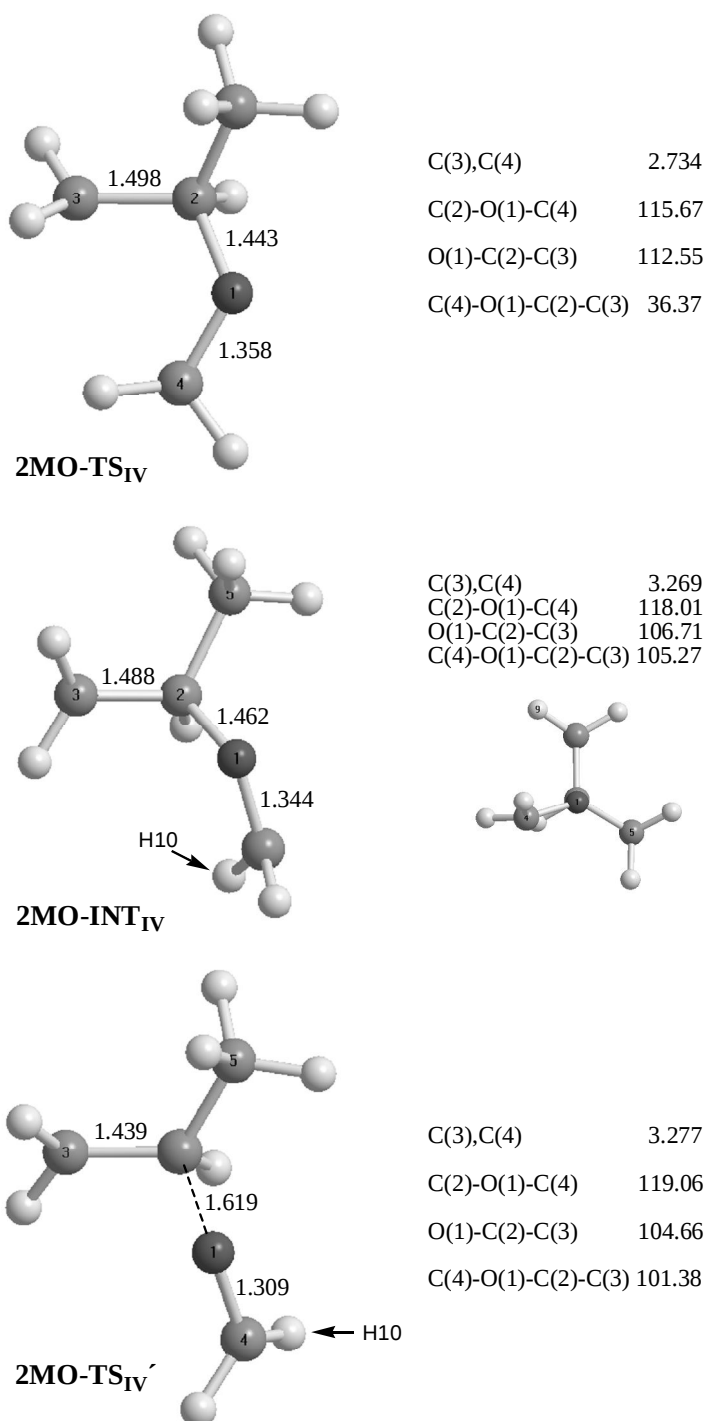
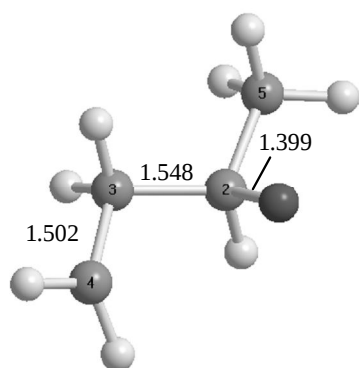
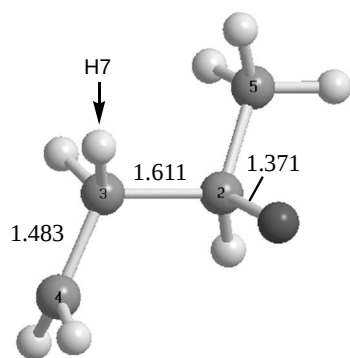


Figura 3.18 (continuación). Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.



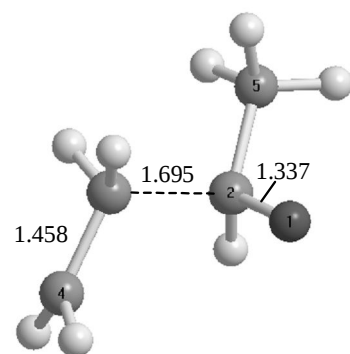
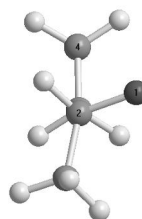
2MO-TS_V

O(1),C(4)	2.724
C(2)-C(3)-C(4)	108.48
O(1)-C(2)-C(3)	107.03
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-52.43



2MO-INT_V

O(1),C(4)	3.042
C(2)-C(3)-C(4)	114.86
O(1)-C(2)-C(3)	106.38
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-71.01



2MO-TS_{V'}

O(1),C(4)	3.129
C(2)-C(3)-C(4)	114.96
O(1)-C(2)-C(3)	105.58
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-77.51

Figura 3.18 (continuación). Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

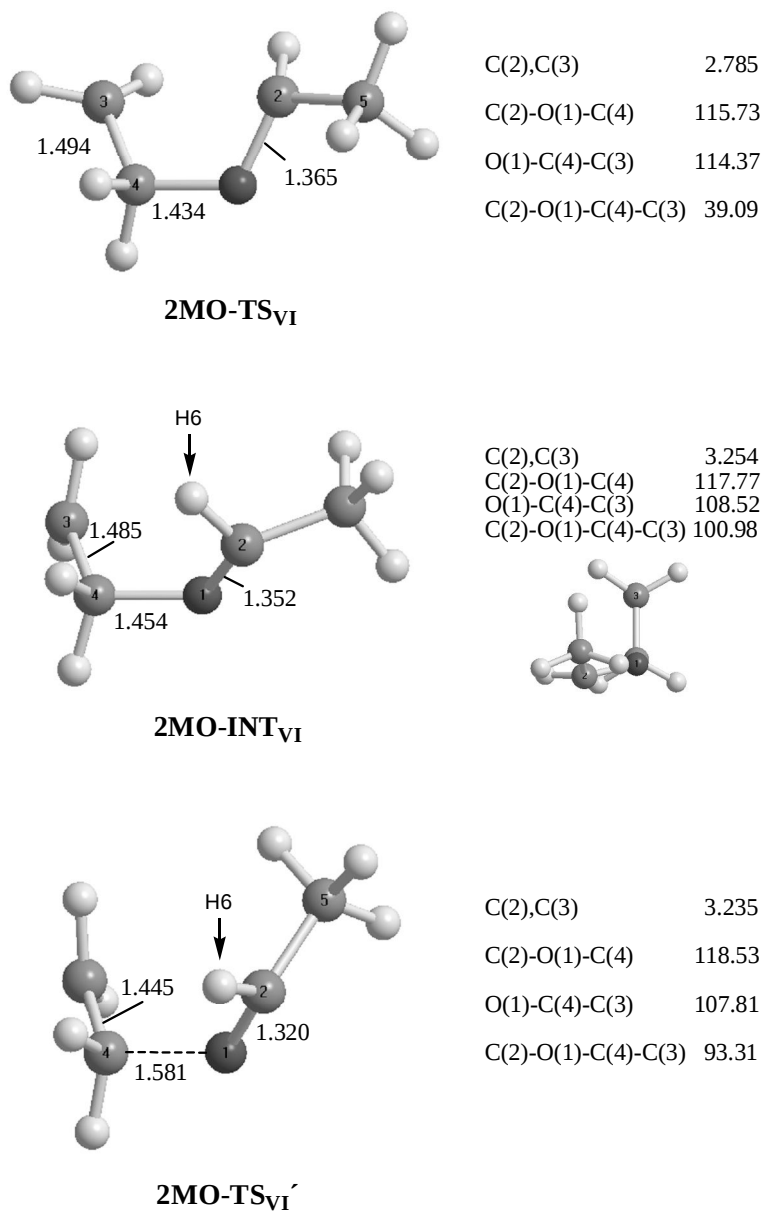


Figura 3.18 (continuación). Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

Debido a las semejanzas existentes entre las geometrías de las dos especies con las obtenidas con los métodos monoconfiguracionales (Figura 3.13), se considera que, al igual que se concluyó en el análisis de éstas, ambos puntos de silla corresponden a cicloeliminaciones $[2_s+2_s]$ concertadas del 2-metiloxetano (recuérdese que Robb y cols. no hicieron alusión en su estudio sobre la fotocicloaddición de Paternò-Büchi de la existencia de puntos estacionarios con naturaleza concertada⁷). Como se puede observar en la figura 3.18, respecto al 2-metiloxetano, en el caso del 2MO-TS_I, los enlaces O(1)-C(2) y C(3)-C(4) se están rompiendo prácticamente a la vez, aunque con una ligera asincronía, separándose antes el O(1) y el C(2), mientras que los otros dos enlaces del anillo; O(1)-C(4) y C(2)-C(3), se están acortando. En la especie 2MO-TS_{II}, son los enlaces O(1)-C(4) y C(2)-C(3) los que se están escindiendo prácticamente de forma simultánea, aunque también con una ligera asincronía, ya que mientras que la distancia del enlace C(4)-O(1) ha aumentado 0.578 Å, la del enlace C(3)-C(2) ha crecido menos, 0.435 Å.

Como se puede observar en la tabla 3.15, con el modelo con el que se realizó la optimización, se obtiene que el estado de transición 2MO-TS_I presenta un contenido energético menor que 2MO-TS_{II}, lo cual está de acuerdo a lo observado experimentalmente¹³ y con los resultados obtenidos con los métodos monodeterminantes, discutidos anteriormente. Sin embargo, al introducir los efectos de correlación electrónica dinámica, el orden de energías se invierte. Este resultado contrario es irrelevante, como veremos a continuación, sobre todo si se tiene en cuenta que no serán los estados de transición concertados los que permitan justificar cuál es el canal mayoritario de reacción.

3.2.2.2.- MECANISMOS POR ETAPAS

Con el método CASSCF se han caracterizado todas las especies propuestas en los distintos cursos de la reacción que transcurren por etapas (Esquema 3.1, caminos III, IV, V y VI), teniendo en cuenta, como se mencionó al comienzo de esta sección, que en cada una de estas vías de reacción no se ha estimado oportuno

analizar en todos los casos los dos posibles isómeros conformacionales de los birradicales que se forman en los mismos, si no una selección de éstos (véanse los comentarios relativos al esquema 3.2 en las páginas 173 y 175), así como los estados de transición asociados a los mismos. Como también se ha comentado anteriormente, todas las especies fueron localizadas en la superficie de energía potencial CASSCF(6,5)/6-31G(d), exceptuando el estado de transición denominado 2MO-TS_{III'} (*gauche-in*), que se ha obtenido con niveles de cálculo ligeramente inferiores. Las energías de todas estas especies quedan recogidas en la tabla 3.15 y sus correspondientes geometrías en la figura 3.18.

De acuerdo a lo expuesto en el apartado 2 y a los resultados obtenidos en la termólisis del oxetano (Apartado 3.1.2), en los birradicales 2MO-INT_{IV} y 2MO-INT_{VI} es posible cambiar entre superficies de energía potencial mediante una *rotación geométrica* del grupo metileno terminal enlazado al átomo de oxígeno, por lo que es muy probable que las funciones de onda que describan a las especies involucradas en las rutas de reacción IV y VI tengan ciertas contribuciones de estados excitados. En los casos de los caminos III y V puede suceder lo mismo, pero esta vez a través de una *rotación orbital* en el oxígeno.

Respecto a la existencia de birradicales en la superficie de energía potencial explorada, se han encontrado las especies 2MO-INT_{IV}, 2MO-INT_{VI}, 2MO-INT_{III} (*gauche-in*), 2MO-INT_{III} (*gauche-out*) y 2MO-INT_V. Las dos primeras especies proceden de una primera rotura del enlace C-C en el 2-metiloxetano y del C-O en las tres últimas. También se localizaron los correspondientes estados de transición que conectan estos birradicales con el reactivo y con los productos de la reacción, quedando recogidas todas las estructuras mencionadas en la figura 3.18. Considerando la situación relativa de los centros radicalarios, todas estas especies son confórmeros *gauche*, los únicos que se pueden obtener directamente de una primera rotura en el anillo. En los cuatro casos, en lugar de evolucionar hacia los productos de la reacción, se podría producir una rotación de fragmentos para pasar a los correspondientes confórmeros *anti*, los cuales, darían lugar a los mismos productos. Aunque Robb

y cols. sí presentan en su estudio tales especies para el caso del oxetano⁷, al igual que en el estudio de la fragmentación de esta especie en el presente trabajo, no se ha profundizado en estas otras posibles vías de reacción.

A continuación se van a estudiar con más detalle cada uno de los caminos de la reacción.

Caminos de reacción IV y VI

Los primeros mecanismos que se van a discutir son los que corresponden a la rotura inicial del enlace C-C. El camino IV (Esquema 3.1, 2-metiloxetano $\rightarrow$ 2MO-TS_{IV} $\rightarrow$ 2MO-INT_{IV} $\rightarrow$ 2MO-TS_{IV'} $\rightarrow$ propeno + formaldehído) corresponde al canal principal de la reacción atendiendo a los datos experimentales¹³ y el camino VI (Esquema 3.1, 2-metiloxetano $\rightarrow$ 2MO-TS_{VI} $\rightarrow$ 2MO-INT_{VI} $\rightarrow$ 2MO-TS_{VI'} $\rightarrow$ eteno + etanal) es la otra alternativa de fragmentación. En ambos procesos se forman inicialmente una especie birradicalaria con centros radicales en dos carbonos (Esquema 3.1, 2MO-INT_{IV} y 2MO-INT_{VI}).

2MO-TS_{IV'} y 2MO-TS_{VI'} son los puntos de silla por donde transcurre la fragmentación de los mínimos 2MO-INT_{IV} y 2MO-INT_{VI}. Estas especies presentan una distancia de enlace carbono-oxígeno de 1.619 Å en el primer estado de transición y de 1.581 Å en el segundo. Considerando en los dos casos las reacciones inversas; es decir, la formación de un enlace C-O, se observaría un ataque del oxígeno carbonílico al alqueno, pero con los orbitales Π de ambos fragmentos sin situarse en un mismo plano, como lo demuestran los ángulos diedros C(4)-O(1)-C(2)-C(3) = 101.38° en 2MO-TS_{IV'} y C(2)-O(1)-C(4)-C(3) = 93.31° en 2MO-TS_{VI'}. La configuración electrónica del fragmento carbonílico se correlaciona con una mezcla del mismo en los estados fundamental y excitado (el ángulo diedro C(2)-O(1)-C(4)-H(10) es 35.19° en el primer caso y el C(4)-O(1)-C(2)-H(6) es 41.04° en el segundo). Si tuvieran exclusivamente contribución del estado fundamental deberían ser ambos de 90°). Así, debido a que los dos puntos

estacionarios se encuentran en el camino de reacción en un máximo relativo de la superficie de energía potencial singlete, pero presentan características de una especie correspondiente a la superficie de energía potencial de un estado excitado, en los dos casos, ambas superficies deben encontrarse muy próximas alrededor de esos máximos relativos, por lo que los estados de transición que conectan los mínimos *gauche* con los productos corresponderían también a un *cruce* evitado, de forma similar a los resultados obtenidos en el caso del oxetano, tanto en este trabajo como en el estudio MCSCF de la reacción de Paternò-Büchi ⁷.

En las estructuras de los mínimos birradicalarios *gauche* (2MO-INT_{IV} y 2MO-INT_{VI}) el grupo metileno del fragmento carbonílico tampoco se dispone de forma paralela al plano del alqueno (el ángulo diedro C(2)-O(1)-C(4)-H(10) tiene un valor de -12.79° en la primera especie y el C(4)-O(1)-C(2)-H(6) es -9.24° en la segunda), indicando también que ambos tienen una configuración electrónica que tiene contribuciones de estado excitado y de fundamental. En 2MO-INT_{IV} el ángulo torsional C(4)-O(1)-C(2)-C(3) ha crecido desde 36.37° en 2MO-TS_{IV} hasta 105.27° y en 2MO-INT_{VI} el diedro C(2)-O(1)-C(4)-C(3) también ha aumentado desde 39.09° en 2MO-TS_{VI} hasta 100.98°.

2MO-TS_{IV} y 2MO-TS_{VI} son los estados de transición que corresponden a la primera apertura del 2-metiloxetano mediante una rotura de enlace C-C. En las geometrías de estas especies se observa que los centros radicalarios ya se encuentran ampliamente separados, 2.734 Å en el primer punto de silla y 2.785 en el segundo, y que el ángulo torsional de los fragmentos etilénicos y carbonílicos alrededor del enlace C-O ha aumentado desde 5.28° en el 2-metiloxetano hasta 36.37° en 2MO-TS_{IV} y desde -5.42° hasta 39.09° en 2MO-TS_{VI}. De nuevo, debido a la torsión alrededor del enlace C-O del carbonilo, en el primer caso del metileno y en el segundo del etileno, se puede considerar que estas estructuras de transición corresponden en parte a un *cruce evitado*.

En síntesis, al igual que sucedió en el estudio de la termólisis del oxetano, el hecho de que en 2MO-TS_{IV} y en 2MO-TS_{IV}' exista una rotación del fragmento

metileno terminal alrededor del enlace C-O del carbonilo, y en 2MO-TS_{VI} y en 2MO-TS_{VI}' del fragmento etileno terminal, también alrededor de este enlace (respecto a una separación de los fragmentos involucrados de forma paralela) implica una determinada contribución de estados excitados, lo cual se refleja en las matrices de densidades electrónicas (Apéndice 4), en las cuales se observa una cierta población en el primer orbital virtual.

Caminos de reacción III y V

Otras alternativas de evolución del proceso de fragmentación a partir del reactivo son aquellas que transcurren través de la formación de los birradicales que presentan los centros radicalarios en un carbono y en el oxígeno. Es decir, 2MO-INT_{III} (Esquema 3.1, 2-metiloxetano → 2MO-TS_{III} → 2MO-INT_{III} → 2MO-TS_{III}' → propeno + formaldehído) y 2MO-INT_V (Esquema 3.1, 2-metiloxetano → 2MO-TS_V → 2MO-INT_V → 2MO-TS_V' → eteno + etanal). Como en los casos anteriores, se han localizado en la superficie de energía potencial los isómeros conformacionales *gauche* (considerando la situación de un centro radicalario respecto al otro), aquellos que se obtendrían directamente a partir de una rotura inicial de enlace C-O en el 2-metiloxetano. Recuérdese que los caminos de reacción III y V comprenden realmente dos rutas distintas de reacción, pasando cada una de ellas por un isómero conformacional diferente (Esquema 3.2), y que en el caso concreto del camino de reacción III se decidió investigar ambas rutas; es decir, teniendo en cuenta la situación del átomo de oxígeno respecto al grupo metilo, la que se produce a través de isómeros *gauche-in* y la que procede mediante conformeros *gauche-out*. Todas las especies involucradas en estas tres vías de reacción han sido localizadas en la superficie de energía potencial CASSCF(6,5)/6-31G(d), exceptuando el estado de transición 2MO-TS_{III}' (*gauche-in*) que fue optimizado con el mismo método pero con la base 6-31G.

Como se verá en el apartado 3.2.2.4, el camino de reacción III que implica a los isómeros conformacionales *gauche-in* tiene un perfil energético menor que el que involucra a los *gauche-out*, por lo que la siguiente descripción geométrica de

esta ruta de reacción se va a realizar considerando sólo a las especies *gauche-in* (la figura 3.18 también incluye las geometrías *gauche-out*).

2MO-TS_{III'} (*gauche-in*) y 2MO-TS_{V'} son los estados de transición de fragmentación por el enlace C-C de los intermediatos birradicalarios 2MO-INT_{III} (*gauche-in*) y 2MO-INT_V, respectivamente. Estos puntos de silla tienen una longitud de enlace C-C de 1.703 Å en el primer caso y 1.695 Å en el segundo, que son mayores que las correspondientes a los intermediatos de los que proceden. Los centros radicalarios están muy separados, a 3.117 Å en 2MO-TS_{III'} y a 3.129 Å en 2MO-TS_{V'}, sugiriendo una interacción prácticamente inexistente entre ellos.

2MO-INT_{III} (*gauche-in*) y 2MO-INT_V son los intermediatos birradicalarios correspondientes a la primera rotura de enlace C-O en el 2-metiloxetano. Al observar la geometría de ambas especies se puede apreciar que el ángulo diedro C(5)-C(2)-C(3)-H(7) ha cambiado desde -5.80° en el 2-metiloxetano hasta -45.01° en 2MO-INT_{III} (*gauche-in*) y -68.73° en 2MO-INT_V evitando así el eclipsamiento existente en el heterociclo entre el grupo metilo y el átomo H(7).

2MO-TS_{III} (*gauche-in*) y 2MO-TS_V muestran los estados de transición correspondientes a la primera rotura del enlace C-O en el anillo, los cuales conectan el reactivo con los intermediatos 2MO-INT_{III} (*gauche-in*) y 2MO-INT_V. En estas estructuras el ángulo torsional alrededor del enlace C-C se encuentra aún muy cerrado (52.01° y -52.43°, respectivamente), aunque la distancia entre los centros radicalarios son aproximadamente de 2.700 Å, sugiriendo una interacción débil entre los electrones desapareados.

3.2.2.3.- ANÁLISIS DE LOS PERFILES ENERGÉTICOS DE LA REACCIÓN

En la tabla 3.15 se presentan las energías electrónicas totales (u.a.) y relativas (kcal/mol) correspondientes a los cálculos CASSCF(6,5)/6-31G(d) y de los cálculos puntuales de la energía CASPT2(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d). Los valores de las energías electrónicas relativas se han representado en

la figura 3.19, exceptuando los de las especies 2MO-TS_{III} (*gauche-out*), 2MO-INT_{III} (*gauche-out*) y 2MO-TS_{III}' (*gauche-out*), al ser las dos primeras menos estables que los correspondientes isómeros *gauche-in* (Tabla 3.15). Como se puede observar en esta figura, los estados de transición asociados a los procesos concertados (2MO-TS_I y 2MO-TS_{II}) tienen un valor de la energía mayor que cualquiera de las especies involucradas en los caminos por etapas, por lo que atendiendo a estos resultados, se llega a la conclusión de que el proceso de descomposición del 2-metiloxetano se debe producir principalmente en etapas, a través de la formación de intermediatos birradicalarios. También se puede apreciar en la gráfica que cuando se consideran en estos niveles los efectos de correlación dinámica, los intermediatos birradicalarios aparecen en todos los casos con mayor energía que los estados de transición correspondientes a la segunda etapa de la reacción (para la fragmentación de 2MO-INT_{III} (*gauche-in*) este resultado no se ha podido determinar, ya que no se localizó el punto de silla 2MO-TS_{III}' (*gauche-in*)). Este hecho ya se produjo en el estudio de la fragmentación térmica del oxetano donde se interpretó diciendo que una vez formados los intermediatos, la siguiente barrera energética que lleva a los productos es inexistente, evolucionando rápidamente hacia los mismos; es decir, el perfil de la reacción en estas rutas se asemeja a un “hombro de reacción”. De nuevo, se aprecia que en estas regiones birradicalarias los perfiles energéticos son muy “planos”, siendo estos resultados también similares a los obtenidos con el oxetano. Partiendo de los intermediatos birradicalarios, las barreras que se deben superar en ambos sentidos deben ser atribuidas a los ligeros cambios estéricos que existen mientras el sistema rota alrededor de los enlaces C-O, en 2MO-INT_{IV} y 2MO-INT_{VI} y C-C, en 2MO-INT_{III} y 2MO-INT_V. Estos resultados también están de acuerdo a las observaciones de Holbrook y cols. para el caso del oxetano⁶, los cuales indicaron que el paso cinético determinante de la reacción que transcurre por etapas es el que conlleva la formación de los birradicales.

	CASSCF(6,5)/6-31G(d)// //CASSCF(6,5)/6-31G(d)		CASPT2(8,8)/cc-pVDZ// //CASSCF(6,5)/6-31G(d)	
	<i>E</i> + ZPVE (u.a.)	ΔE (kcal/mol)	<i>E</i> + ZPVE (u.a.)	ΔE (kcal/mol)
formaldehído + propeno	-231.000938	-4.6	-231.704249	10.9
etanal + eteno	-231.009430	-9.9	-231.712323	5.9
2-metiloxetano	-230.993664	0.0	-231.721681	0.0
2MO-TS_I	-230.884207	68.7	-231.607594	71.6
2MO-TS_{II}	-230.883247	69.3	-231.609520	70.4
2MO-TS_{III} (<i>gauche-in</i>)	-230.909388	52.9	-231.625703	60.2
2MO-INT_{III} (<i>gauche-in</i>)	-230.910138	52.4	-231.625118	60.6
2MO-TS_{III}' (<i>gauche-in</i>)	---	---	---	---
2MO-TS_{III} (<i>gauche-out</i>)	-230.907340	54.2	-231.623267	61.8
2MO-INT_{III} (<i>gauche-out</i>)	-230.910407	52.2	-231.633583	55.3
2MO-TS_{III}' (<i>gauche-out</i>)	-230.910319	52.3	-231.636624	53.4
2MO-TS_{IV}	-230.893601	62.8	-231.616716	65.9
2MO-INT_{IV}	-230.898639	59.6	-231.623442	61.6
2MO-TS_{IV}'	-230.895483	61.6	-231.626230	59.9
2MO-TS_V	-230.909555	52.8	-231.624733	60.8
2MO-INT_V	-230.910977	51.9	-231.632058	56.2
2MO-TS_V'	-230.910681	52.1	-231.637273	53.0
2MO-TS_{VI}	-230.897005	60.7	-231.618076	65.0
2MO-INT_{VI}	-230.901000	58.1	-231.623603	61.5
2MO-TS_{VI}'	-230.899737	58.9	-231.623433	61.7

Tabla 3.15. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Energías electrónicas totales y relativas correspondientes a los puntos estacionarios localizados en la superficie de energía potencial explorada con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d) y a los cálculos puntuales de la energía CASPT2(8,8)/cc-pVDZ realizados utilizando las estructuras optimizadas CASSCF(6,5)/6-31G(d).

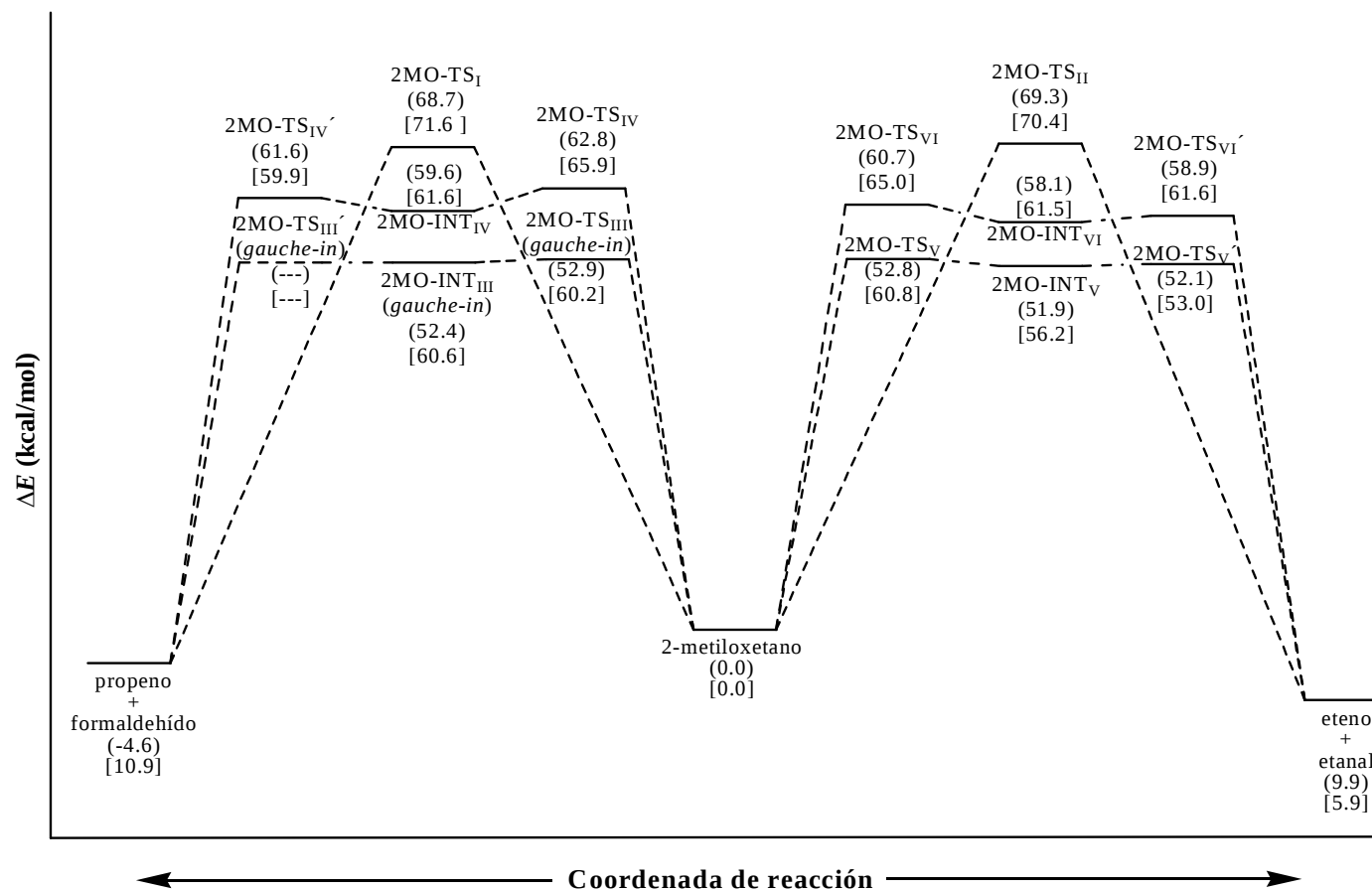


Figura 3.19. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Perfiles energéticos de la reacción correspondientes a los cálculos CASSCF(6,5)/6-31G(d)//CASSCF(6,5)/6-31G(d) (entre paréntesis) y CASPT2(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d) (entre corchetes). La figura está trazada a partir de los resultados CASSCF(6,5).

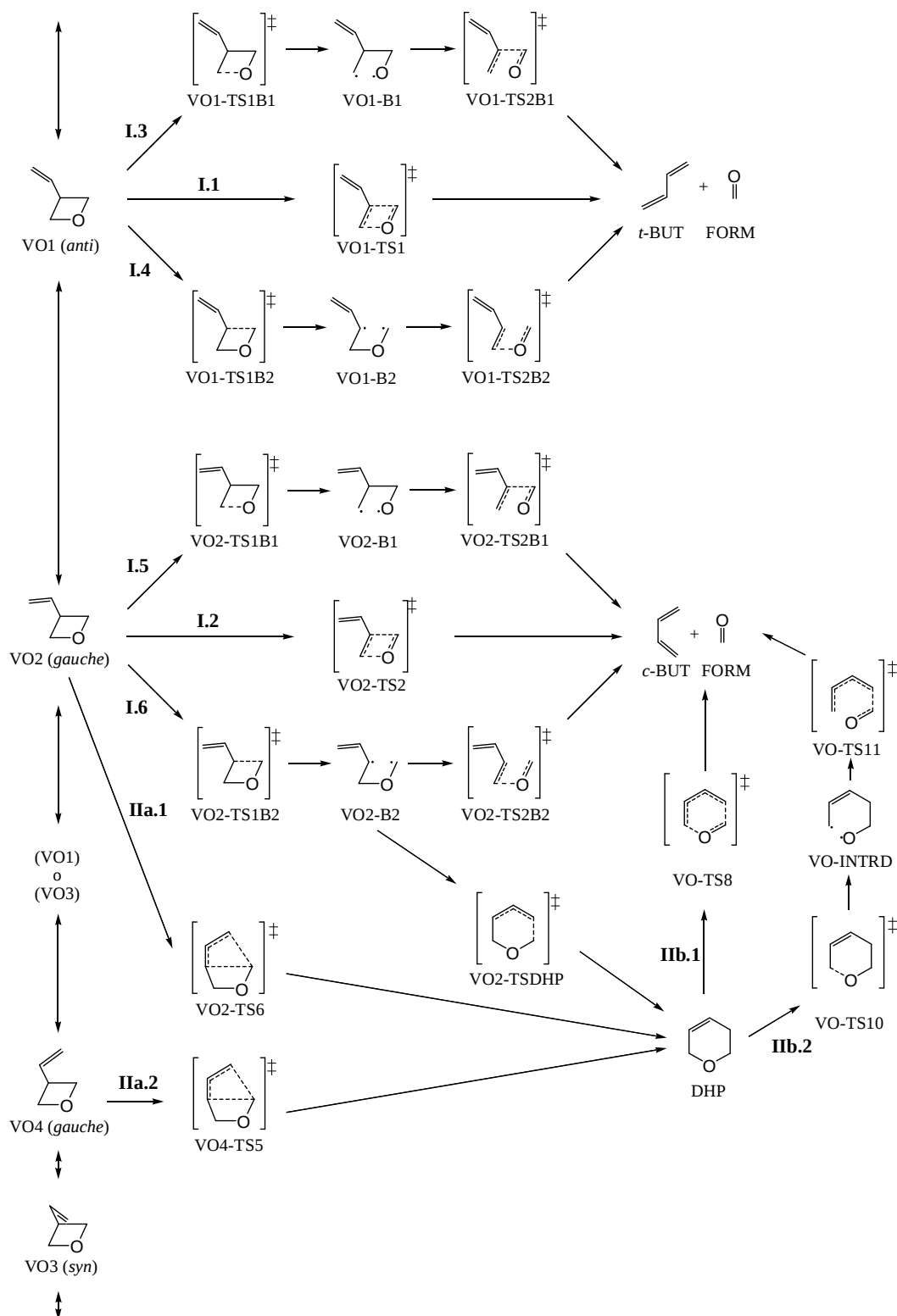
En la figura 3.19 se puede apreciar que las rutas por etapas de menor energía son las que corresponden a una rotura inicial en el 2-metiloxetano del enlace C-O, siendo ligeramente menor la energía del estado de transición 2MO-TS_{III} (*gauche-in*), en el que se produce la rotura del enlace C(2)-O(1), que la de 2MO-TS_V, donde se rompe el enlace C(4)-O(1) (en concreto, se diferencian en 0.6 kcal/mol). Uno de los motivos que puede originar que los caminos de reacción III y V sean más estables que el IV y el VI es que en los intermediatos birradicalarios 2MO-INT_{IV} y 2MO-INT_{VI} (Figura 3.18) hay un eclipsamiento del centro radicalario enlazado al oxígeno (fragmento metileno en el primer intermediato y etileno en el segundo) y el átomo de hidrógeno enlazado al C(2) en el primer caso y uno de los átomos de hidrógeno unido al C(4) en el segundo, siendo este eclipsamiento inexistente en los birradicales 2MO-INT_{III} (*gauche-in*) y 2MO-INT_V. Respecto a por qué el camino de reacción III es más estable que el V se puede argumentar desde el punto de vista de la reacción inversa; es decir, considerando el ataque C--C, diciendo que se favorece el ataque del propeno al formaldehído respecto al del eteno al etanal porque el efecto inductivo +I debido al sustituyente metilo “perjudica” en este caso el ataque del alqueno al aldehído (véase discusión para 2MO-TS_I y 2MO-TS_{II} en la sección 3.2.1.3); además, el intermediato que se forma en el primer caso, 2MO-INT_{III} (*gauche-in*) es más estable que 2MO-INT_V por efectos de hiperconjugación, ya que el sustituyente metilo enlazado al carbono C(2) estabiliza al centro birradicalario situado en el mismo. Por otro lado, este intermediato tiene menos impedimentos estéricos.

En síntesis, de todas los posibles caminos que conducen a la fragmentación del 2-metiloxetano (Esquema 3.1), el que presenta una primera barrera de activación menor es la que lleva, a través de 2MO-TS_{III} (*gauche-in*), al intermediato birradicalario 2MO-INT_{III} (*gauche-in*), el cual, evoluciona hacia propeno y formaldehído, productos que, experimentalmente se han mostrado como los correspondientes al canal mayoritario de reacción¹³.

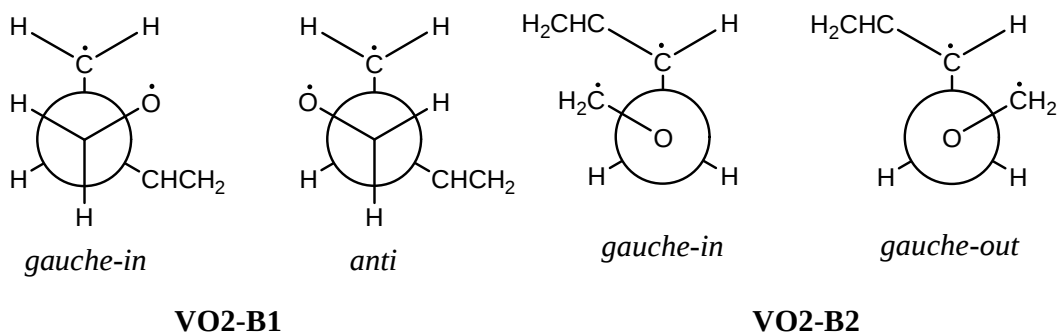
3.3.- DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL 3-VINILOXETANO

El esquema 3.3 muestra las posibles rutas de la fragmentación térmica del 3-viniloxetano para dar formaldehído y *cis*-1,3-butadieno (*c*-BUT) o *trans*-1,3-butadieno (*t*-BUT). Como se puede observar, y a pesar de la simetría del reactivo, las posibilidades de evolución del mismo son variadas hasta llegar a los productos, no siendo consideradas aquellas especies que serían equivalentes a las expuestas. Para la formación directa de los productos (Esquema 1.9, reacción I, pág. 12) existen varios canales de reacción: los caminos I.1 y I.2 son sincrónicos (o prácticamente lo son) y los procesos I.3, I.4, I.5 y I.6 son asincrónicos, transcurriendo por etapas a través de la formación de intermediatos birradicalarios. Sin embargo, estos cuatro procesos también podrían tener lugar en una sola etapa, tratándose entonces de caminos asincrónicos concertados. Para la reacción IIa del esquema 1.9 (formalmente una transposición sigmatrópica [1,3] intramolecular) se observan en el esquema 3.3 los canales de reacción IIa.1 y IIa.2 para dar 3,6-dihidro-2H-pirano (DHP), que corresponden a los cursos estereoquímicos permitidos para esta transposición pericíclica; concretamente los caminos *s-i* (*supra* con inversión de configuración) y *a-r* (*antara* con retención de configuración). El camino I.6 también es una vía para la obtención de este anillo). Finalmente, también se puede observar la fragmentación del DHP hacia los productos (Esquema 1.9, IIb, pág. 12) que puede ser concertada (Esquema 3.3, IIb.1) o transcurrir por etapas (Esquema 3.3, IIb.2).

Al igual que sucedió en la termólisis del 2-metiloxetano, existe la posibilidad de que los canales de reacción que transcurren a través de los intermediatos birradicalarios; las rutas I.3, I.4, I.5 y I.6, se puedan dividir cada una de ellas en vías distintas que pueden derivar de la formación de isómeros conformacionales diferentes de los intermediatos involucrados. Por ejemplo, en el esquema 3.4 se presentan, en proyección de Newman, los dos confórmeros de los birradicales correspondientes a los caminos de reacción I.5 y I.6. La terminología *gauche-in/gauche-out/anti* describe la situación relativa del grupo sustituyente en el oxetano, en este caso uno vinilo respecto a uno de los centros radicalarios.



Esquema 3.3. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Posibles rutas en la descomposición térmica del 3-viniloxetano.



Esquema 3.4. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Proyecciones de Newman de los posibles intermediatos birradicalarios que se pueden formar después de una primera rotura de enlace en el 3-viniloxetano.

En la parte izquierda del esquema 3.4 se pueden observar los dos isómeros conformacionales de VO2-B1; uno es *gauche-in*, que se formaría abriéndose el anillo de manera que se sitúe el O(1) en el lado donde se encuentra el grupo vinilo, y el otro es *anti*, por encontrarse en la zona opuesta (las dos especies han sido investigadas en la superficie de energía potencial CASSCF(8,7)/6-31G(d,p)). Respecto a VO2-B2, de los dos rotámeros posibles; *gauche-in* y *gauche-out*, representados en la zona derecha del esquema 3.4, el primero ha sido el único que se ha investigado, ya que aunque es muy posible que el mismo presente mayores impedimentos estéricos, pensamos que es el intermediato que tiene unas disposiciones del átomo de carbono terminal del grupo radical alilo que se forma en VO2-B2 y del átomo de carbono del metileno del fragmento carbonilo más favorable para que se produzca una interacción entre éstos y, a través de la especie VO2-TSDHP sea otra vía de formación de DHP. En las especies analizadas correspondientes al camino I.6 no se va a acompañar al nombre del punto estacionario localizado la referencia al tipo de conformero que se está tratando puesto que todos serán *gauche-in*.

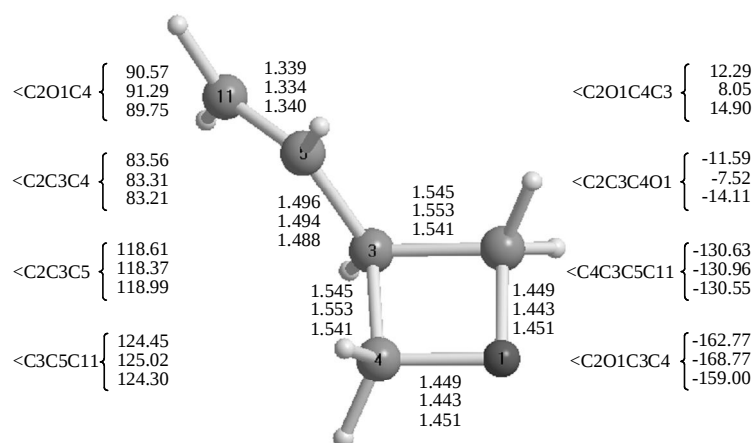
A continuación, se van a analizar en el apartado 3.3.1 los resultados obtenidos en el estudio DFT, MPn y QCISD realizado en el sistema planteado en el esquema 3.3, y en el apartado 3.3.2, los producidos por la aproximación CASPT2//CASSCF.

3.3.1.- MÉTODOS MONOCONFIGURACIONALES

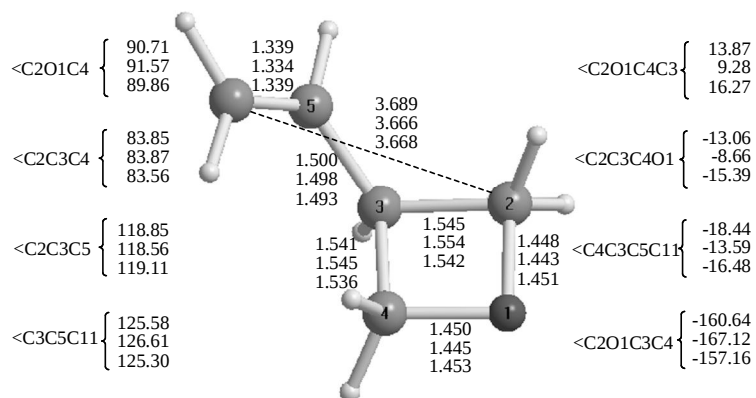
Los datos estructurales más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies B3LYP/6-31G(d), MP2/6-31G(d) y QCISD/6-31G(d) se resumen en la figura 3.20. Las geometrías representadas corresponden a las obtenidas con el método DFT, exceptuando la de VO2-TS6. Debido al tamaño relativamente grande del sistema (14 átomos) las optimizaciones QCISD/6-31G(d) sólo se llevaron a cabo en algunas estructuras dudosas obtenidas con el modelo B3LYP/6-31G(d) y para la obtención de los estados de transición correspondientes al canal de reacción 1.5 (Esquema 3.3). Por la misma razón, en los subsecuentes refinamientos de la energía a niveles altos con el modelo QCISD(T)/cc-pVDZ//QCISD/6-31G(d) la corrección *ZPVE* se obtuvo con el modelo B3LYP/6-31G(d) usando las geometrías localizadas en la superficie de energía potencial QCISD/6-31G(d). Como se puede observar en la figura 3.20 las estructuras calculadas en este nivel de teoría resultaron muy similares a las obtenidas con el método DFT (de hecho, el modelo teórico QCISD(T)/cc-pVDZ//B3LYP/6-31G(d) se ha mostrado como una buena alternativa para estudiar los procesos de reactividad porque representa una combinación de correcciones de la energía a alto nivel con optimizaciones de la geometría fiables a la vez que poco costosas).

Los aspectos más importantes de estos caminos se presentarán separadamente en las siguientes tres secciones, dedicándose las dos últimas al análisis configuracional de las funciones de onda de los estados de transición y en este sistema también al análisis de la densidad electrónica, siguiendo el esquema basado en la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM).

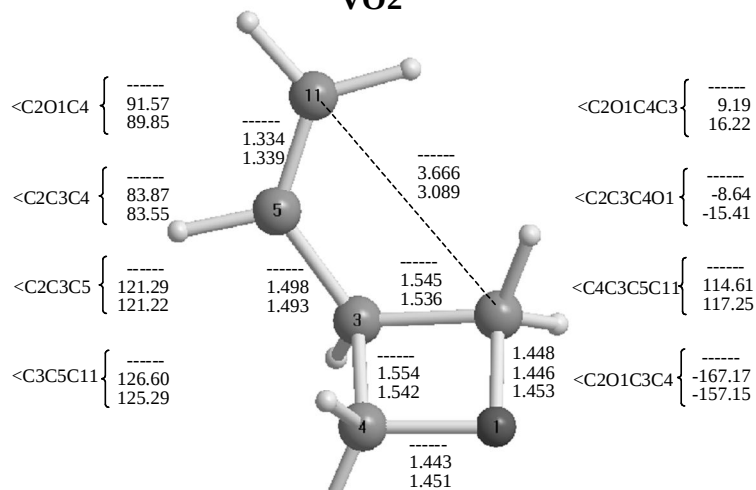
De nuevo, para las estructuras presentadas en este estudio, las funciones de onda UB3LYP/6-31G(d) no mostraron contaminación de espín ($\langle S^2 \rangle = 0$) y las formulaciones RB3LYP y UB3LYP produjeron los mismos resultados.



VO1



VO2



VO4

-----QCISD
 -----B3LYP
 -----MP2

Figura 3.20. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos QCISD, B3LYP y MP2. Las distancias de enlaces están dadas en Å y los ángulos en grados.

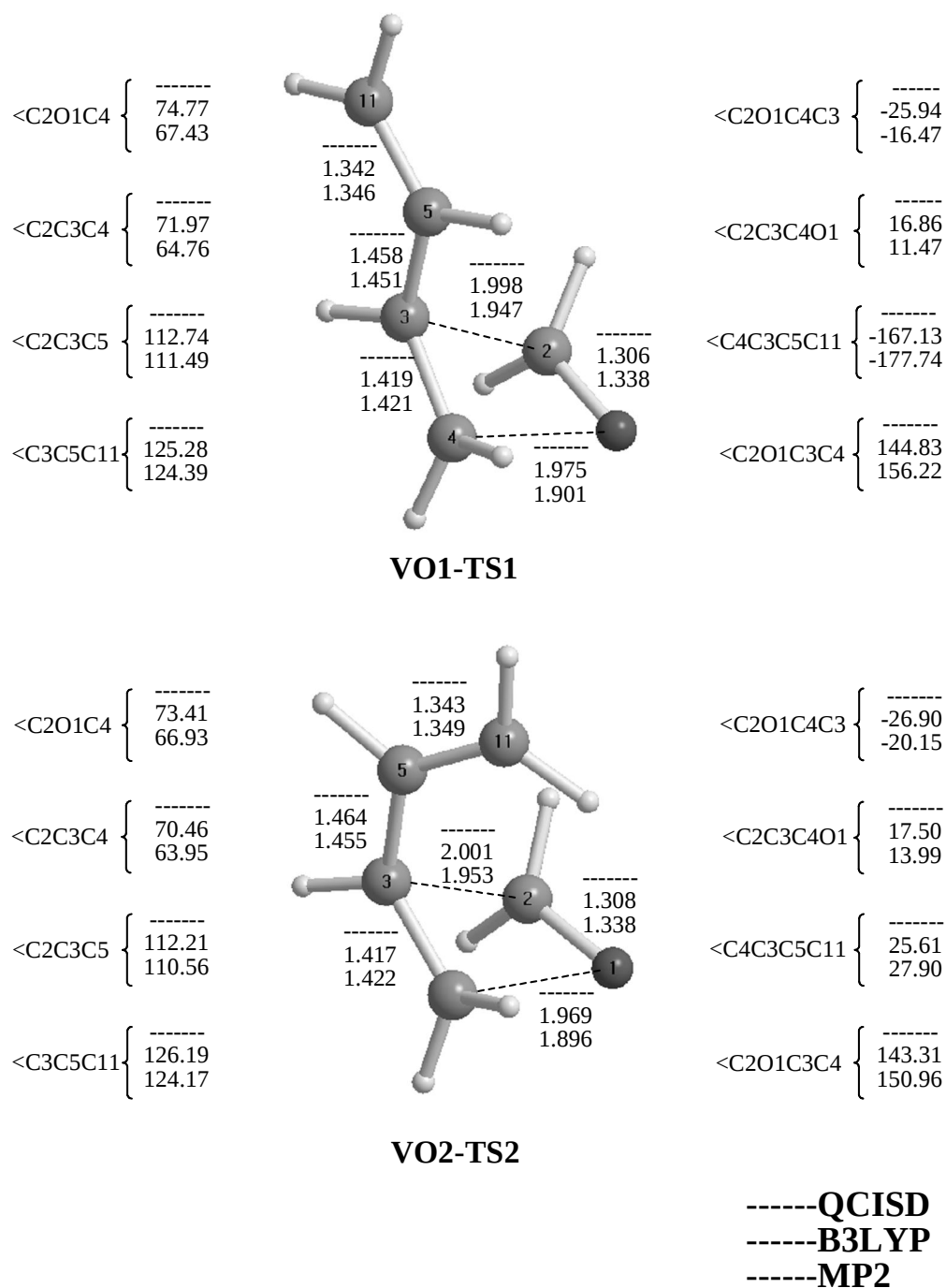
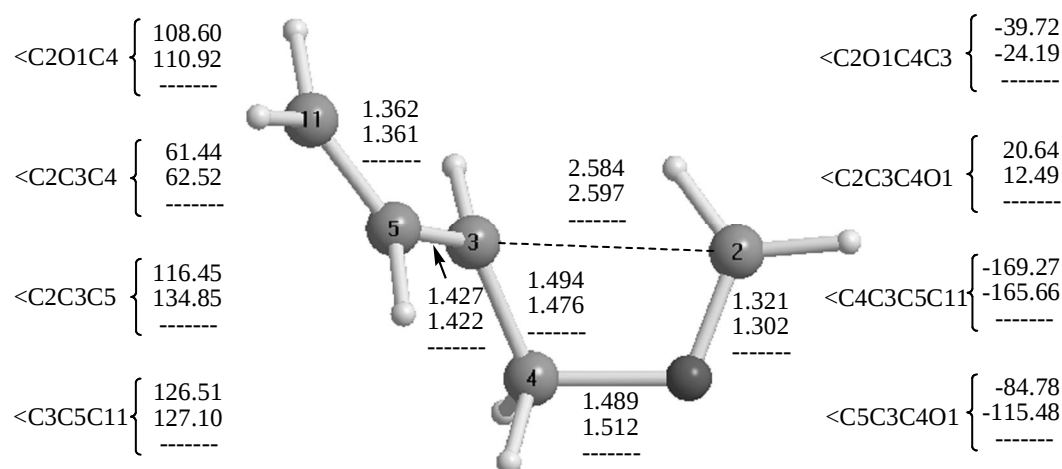
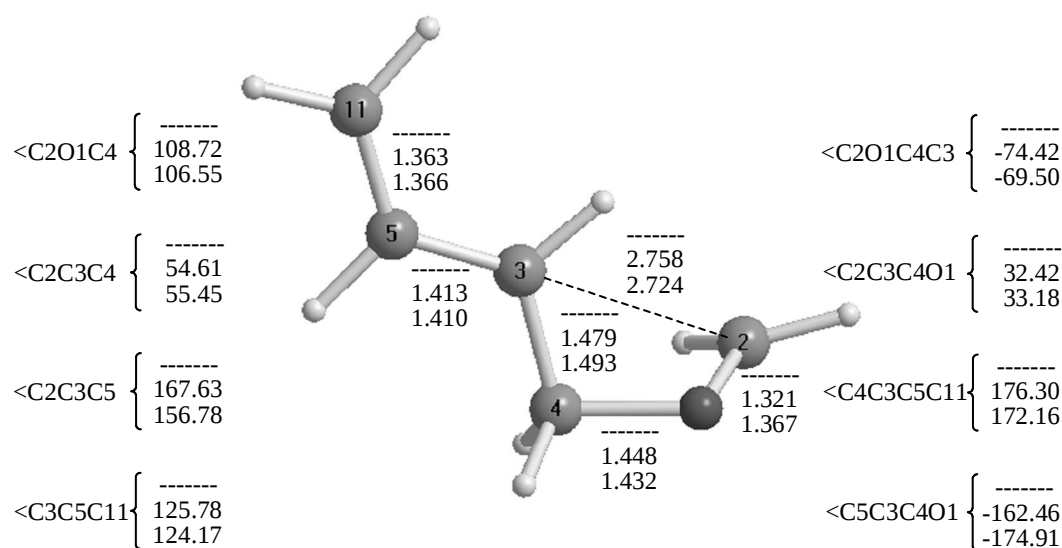


Figura 3.20 (continuación). Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos QCISD, B3LYP y MP2. Las distancias de enlaces están dadas en Å y los ángulos en grados.



VO1-TS3



TS4

-----QCISD
 -----B3LYP
 -----MP2

Figura 3.20 (continuación). Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos QCISD, B3LYP y MP2. Las distancias de enlaces están dadas en Å y los ángulos en grados.

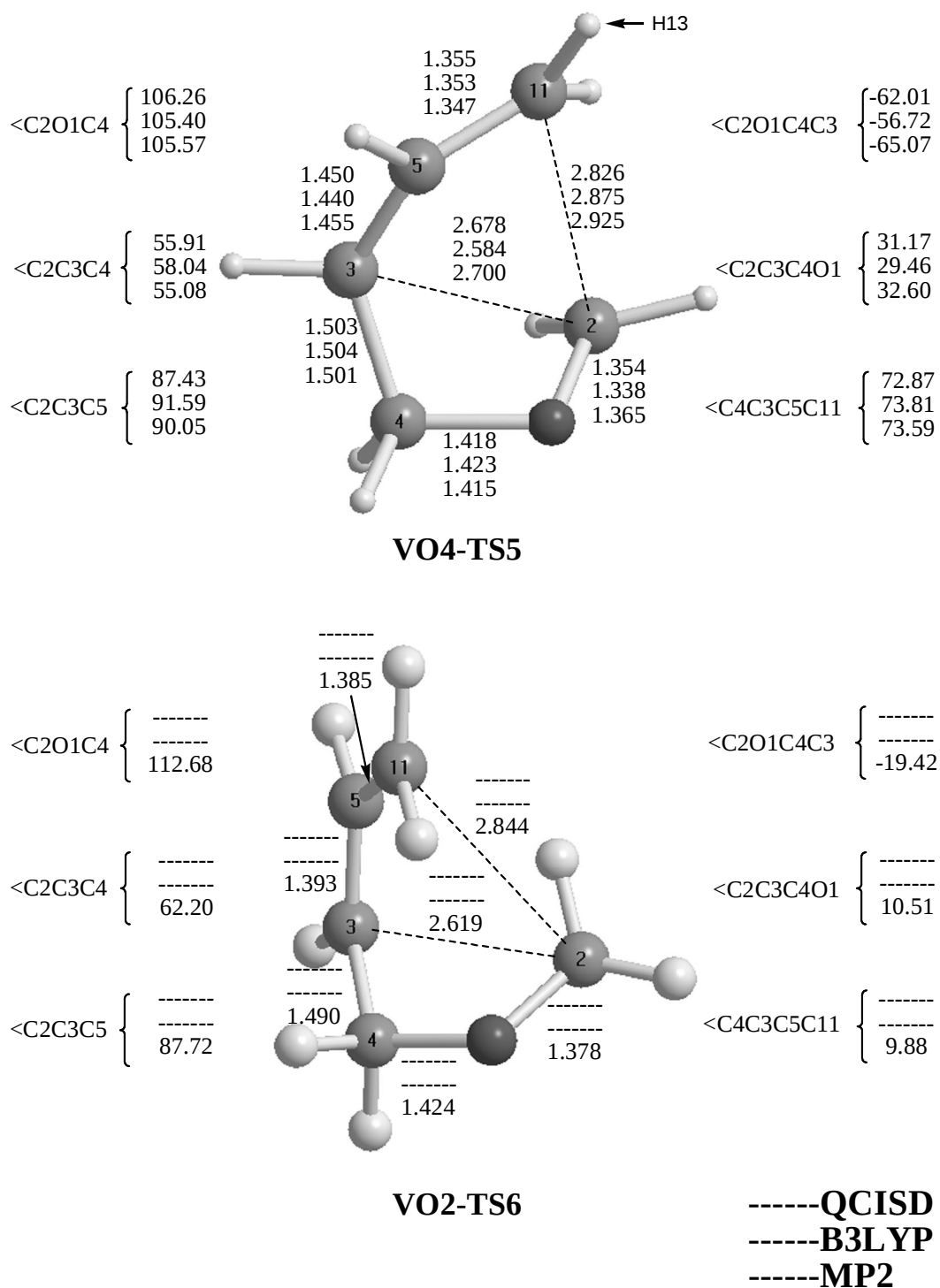


Figura 3.20 (continuación). Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos QCISD, B3LYP y MP2. Las distancias de enlaces están dadas en Å y los ángulos en grados.

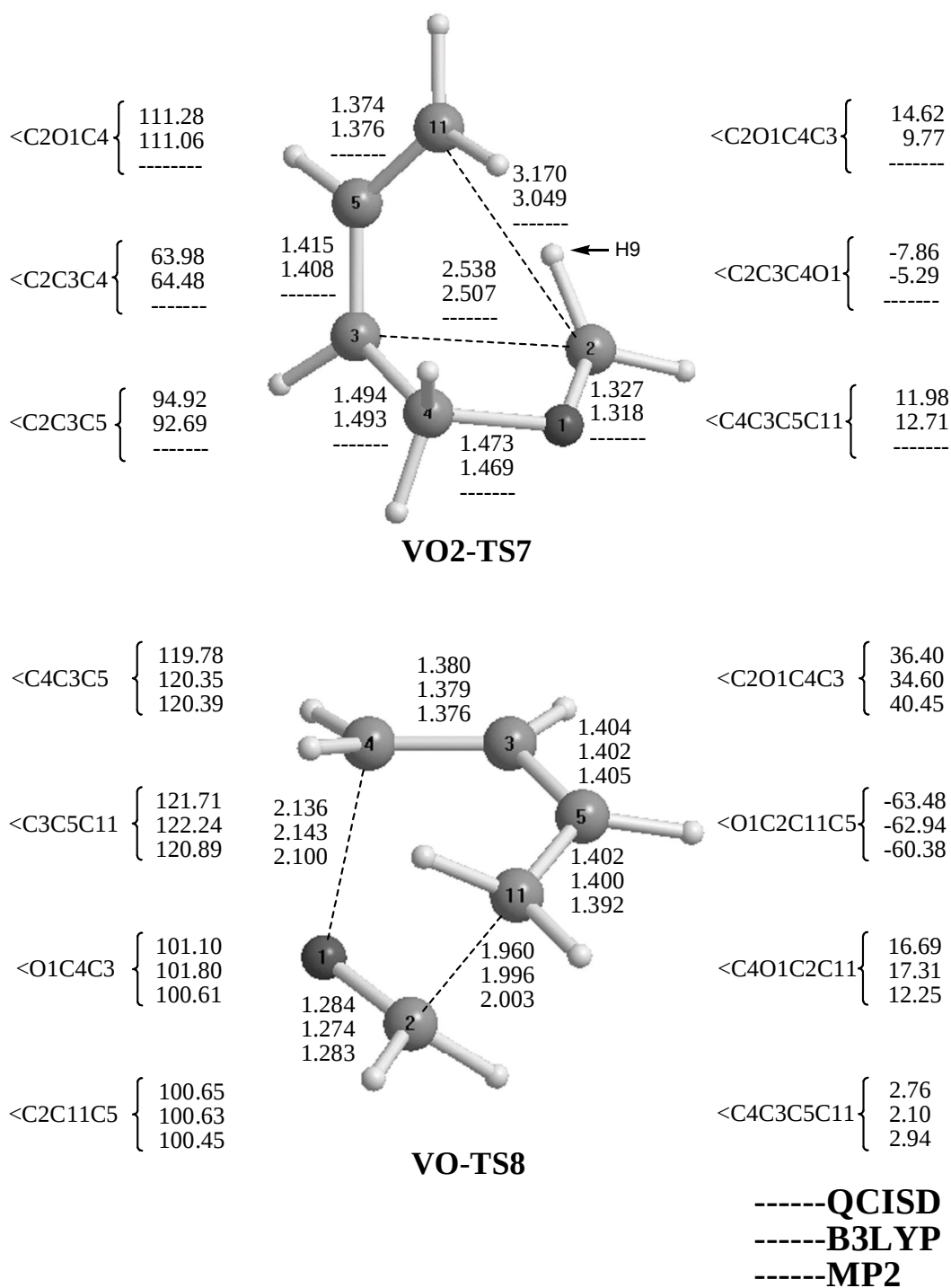


Figura 3.20 (continuación). Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos QCISD, B3LYP y MP2. Las distancias de enlaces están dadas en Å y los ángulos en grados.

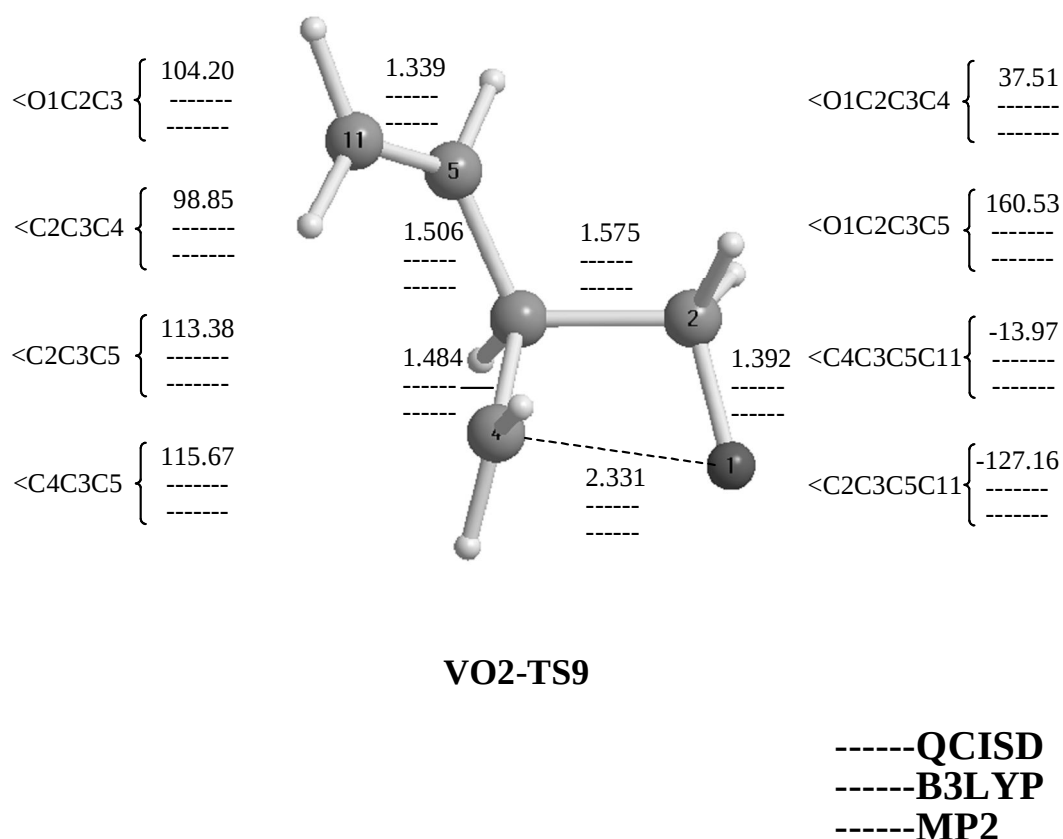


Figura 3.20 (continuación). Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos QCISD, B3LYP y MP2. Las distancias de enlaces están dadas en Å y los ángulos en grados.

Debido a la simetría de la molécula, el 3-viniloxetano puede sufrir dos modos de fragmentación equivalentes, por lo que sólo se ha considerado la que implica a los enlaces C(3)-C(2) y C(4)-O(1). La tabla 3.16 recoge las energías relativas referidas a la geometría del 3-viniloxetano, calculadas con los métodos B3LYP, MPn y QCISD(T). Los aspectos energéticos que se van a discutir a continuación se refieren a los obtenidos con el modelo B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d), a no ser que se indique expresamente que nos estamos refiriendo a otro tipo de teoría. De igual modo, las IRCs realizadas a los distintos estados de transición localizados corresponden a las calculadas con el modelo B3LYP/6-31G(d), siempre que no se señale que se han obtenido con otro nivel de teoría.

3.3.1.1.- CAMINOS ALTAMENTE SINCRÓNICOS

Los estados de transición VO1-TS1 y VO2-TS2 (Figura 3.20) corresponden a la fragmentación prácticamente sincrónica del 3-viniloxetano. VO1-TS1 conecta la forma *anti* del reactivo (Figura 3.20, VO1) con el canal de productos *trans*-1,3-butadieno y formaldehído, mientras que VO2-TS2 conecta un rotámero *gauche* del reactivo (Figura 3.20, VO2) con los productos de reacción de *cis*-1,3-butadieno y formaldehído. Considerando sus parámetros estructurales, VO1-TS1 y VO2-TS2 representan un mecanismo concertado para el proceso de cicloeliminación [2+2] en el que los dos enlaces se están rompiendo prácticamente de forma simultánea. De acuerdo al principio de reversibilidad microscópico, VO1-TS1 y VO2-TS2 también corresponderían a un mecanismo concertado para el proceso inverso de cicloadición térmica [2+2], con una aproximación cuasi-paralela de los planos moleculares que permiten las interacciones más favorables entre los orbitales de los fragmentos, las cuales serán analizadas en el apartado 3.3.1.5.

3.3.1.2.- CAMINOS ASINCRÓNICOS

En las superficies de energía potencial B3LYP/6-31G(d) y UB3LYP/6-31G(d) no se encontró ninguna evidencia de caminos asincrónicos para el ataque C---C; sin embargo, para el C---O se localizaron para este sistema tres estructuras de transición de naturaleza muy asincrónica; VO1-TS3, TS4 y VO2-TS7 (Figura 3.20), las cuales no aparecen en el esquema 3.3.

Puesto que no fue localizado ningún intermedio birradicalario, VO1-TS3 (554.6 i cm^{-1}) y TS4 (186.5 i cm^{-1}) parecían “a priori” estados de transición para la formación directa de los productos. Como se muestra en la tabla 3.16, VO1-TS3 está 0.3 kcal/mol en energía por debajo de TS4 y aproximadamente 1.6 kcal/mol y 2.9 kcal/mol también por debajo de las especies altamente sincrónicas VO1-TS1 y VO2-TS2, respectivamente. El cálculo posterior de la IRC confirmó que VO1-TS3 conecta el mínimo VO1 con el valle de productos *trans* y que ningún otro

mínimo local y ninguna otra estructura de transición estaban presentes en el perfil de energía calculado, el cual tiene una zona ligeramente llana alrededor de la región del estado de transición. Considerado la dirección de la reacción inversa; es decir, una cicloadición, el mecanismo a través de VO1-TS3 corresponde a un ataque *gauche* del átomo de oxígeno del formaldehído a un átomo de carbono terminal del *trans*-1,3-butadieno con una aproximación “perpendicular” del reactivo que causa la piramidalización del grupo metilénico terminal en C(4). A lo largo del canal de la IRC se observa un ángulo diedro C(3)-C(4)-O(1)-C(2) prácticamente constante de aproximadamente -24° , que permite la ciclación directa a la estructura VO1. Al contrario que en los otros dos sistemas estudiados hasta el momento, se puede observar que el camino *gauche* correspondiente al ataque C---O ha requerido siempre de una segunda estructura de transición correspondiente a un movimiento de rotación interno para la ciclación del intermediato (atendiendo a los resultados obtenidos al nivel de teoría CASSCF). El proceso de adición a través de VO1-TS3 resultó suprafacial con respecto a ambos reactivos (es decir, una cicloadición $[2_s+2_s]$). Al nivel MP2/6-31G(d) la estructura VO1-TS3 no fue encontrada.

Las contribuciones más importantes al vector de transición de TS4 son las torsiones fuertemente acopladas alrededor de los enlaces C(3)-C(4) y O(1)-C(4). El metileno terminal atacado del *trans*-1,3-butadieno sufre una piramidalización y una rotación interna de aproximadamente 90° a partir de la planaridad original del fragmento de *trans*-1,3-butadieno. Este metileno rotado sugiere que esta estructura debe correlacionar adiabáticamente con los estados excitados del reactivo y/o productos. De hecho, los cálculos de la IRC de TS4 no conectaron con los mínimos estables esperados, sino con estructuras abiertas de alta energía que no eran estables bajo la posterior optimización en la superficie de energía potencial del estado fundamental. Por consiguiente, se ha descartado TS4 como un estado de transición para la fragmentación directa del 3-viniloxetano, por lo que será necesario llevar a cabo otras investigaciones para aclarar la naturaleza de esta especie.

Los caminos de la IRC a partir de VO2-TS7 revelaron que este estado de transición, muy similar a VO2-TS6 (analizado a continuación), conecta directamente el confórmero VO2 del 3-viniloxetano con el valle de formaldehído y *cis*-1,3-butadieno. VO2-TS7 es la estructura de transición de energía más baja que conecta estos mínimos, y por tanto sería así el verdadero estado de transición para la fragmentación del 3-viniloxetano, al nivel B3LYP/6-31G(d). Desde el punto de vista energético, nuestros mejores resultados QCISD (QCISD(T)/cc-pVDZ//QCISD/6-31G(d)) también predicen esta fragmentación directa como el canal de reacción más favorable para la termólisis del 3-viniloxetano, siendo esta conclusión consistente con los resultados experimentales de Charless y cols.¹⁴. Los cálculos QCISD también revelaron que algunas estructuras, como VO2-TS7, son sumamente sensibles a la calidad de la base usada. Por ejemplo, la estructura calculada para VO2-TS7 al nivel QCISD/6-31G (no incluyendo funciones de polarización) resultó muy cercana a la MP2 calculada para VO2-TS6.

Cuando se intentó localizar la especie VO2-TS1B2 (Esquema 3.3), obtenida con el método CASSCF (véase el siguiente apartado), al nivel de teoría QCISD, condujo a VO2-TS7, lo cual es lógico, ya que a este nivel, el camino asincrónico por etapas correspondiente a la primera apertura C-C (Esquema 3.3, camino de reacción I.6) “colapsa” en uno asincrónico. Por este motivo, ni VO2-B2 ni VO2-TS2B2 tampoco deberían ser localizados en la superficie de energía potencial QCISD/6-31G(d) (y así ha sido, por ejemplo cuando se intentó optimizar el intermediato). Del mismo modo, cuando se trató de localizar con este modelo el estado de transición VO2-TS1B1, perteneciente al camino por etapas I.5 (Esquema 3.3), se encontró un punto de silla, al que se ha denominado VO2-TS9 (Figura 3.20), que corresponde a la rotura concertada asincrónica de los enlaces C(4)-O(1) y C(2)-C(3) del 3-viniloxetano, observándose un mayor grado de rotura en el primero de ellos (2.331 Å respecto a 1.575 Å). La imposibilidad de localización del estado de transición VO2-TS2B1 en esta superficie de energía potencial junto a la información mostrada por la IRC, corroboraron la naturaleza de esta especie.

	B3LYP/6-311+G(d,p)// //B3LYP/6-31G(d)		MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)// //MP2/6-31G(d)		QCISD(T)-FC/cc-pVDZ// //QCISD-FC/6-31G(d)	
	<i>E</i> + ZPVE (u.a.)	ΔE (kcal/mol)	<i>E</i> + ZPVE (u.a.)	ΔE (kcal/mol)	<i>E</i> + ZPVE (a) (u.a.)	ΔE (kcal/mol)
VO1-TS1	-270.370586	56.0	-269.649390	61.2	-----	-----
VO2-TS2	-270.368464	57.4	-269.648641	61.7	-----	-----
VO1-TS3	-270.373076	54.5	-----	-----	-269.555506	53.5
TS4	-270.372626	54.8	-269.668228	49.4	-----	-----
VO4-TS5	-270.354813	65.9	-269.649090	61.4	-269.543286	61.2
VO2-TS6	-----	-----	-269.663480	52.4	-----	-----
VO2-TS7	-270.380287	49.9	-----	-----	-269.557762	52.1
VO-TS8	-270.425962	21.3	-269.694730	32.8	-269.596956	27.5
VO2-TS9	-----	-----	-----	-----	-269,547681	58.4
VO1	-270.459884	0.0	-269.746976	0.0	-269.640764	0.0
VO2	-270.457562	1.5	-269.745204	1.1	-269.638721	1.3
DHP	-270.493041	-20.8	-269.780179	-20.8	-269.675620	-21.9
FORM + <i>t</i> -BUT	-270.470162	-6.4	-269.748720	-1.1	-269.645406	-2.9
FORM + <i>c</i> -BUT	-270.464684	-3.0	-269.744554	1.5	-269.640812	0.0

Tabla 3.16. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Energías electrónicas totales y relativas calculadas para todos los puntos estacionarios localizados en las diferentes superficies de energía potencial exploradas.

(a) ZPVE calculado al nivel B3LYP/6-31G(d)

3.3.1.3.- MECANISMO POR ETAPAS A TRAVÉS DE DHP: EL CAMINO DE REACCIÓN CON EXPANSIÓN DE CICLO

La expansión de ciclo del 3-viniloxetano para formar el heterociclo de seis miembros, DHP, es una transposición sigmatrópica [1,3] intramolecular del grupo metileno del fragmento de formaldehído (en el átomo C(2)) desde el C(3) hasta el C(11) (Figura 3.20, VO2). Los estados de transición VO4-TS5 (Figura 3.20); localizado con todos los modelos teóricos usados, y VO2-TS6 (Figura 3.20); sólo encontrado al nivel MP2, corresponden a los dos modos estereoquímicos permitidos de Woodward-Hoffman de este desplazamiento sigmatrópico [1,3]. VO4-TS5 conecta el mínimo VO4 (Figura 3.20) con la estructura de DHP a través de un ataque antarafacial (relativo al sistema conjugado Π del grupo vinilo) sin cambio de configuración en el átomo que emigra, el C(2); el llamado camino “*a-r*” de Woodward-Hoffman. Por el contrario, VO2-TS6 conecta VO2 con DHP y corresponde a un curso de reacción suprafacial con inversión de configuración del átomo C(2); es decir, la denominada ruta “*s-i*”. El análisis de las geometrías intermedias de los respectivos caminos de la IRC han mostrado que a lo largo de la coordenada de reacción *a-r*, la supermolécula adopta sucesivas conformaciones de tipo *semibote*, y para el canal de reacción *s-i* (la IRC fue calculada al nivel MP2), las geometrías de los sucesivos puntos se asemejan a la estructura de equilibrio DHP, es decir, una conformación de “cuasi” semisilla.

Sorprendentemente, no se encontró una estructura tipo VO2-TS6 en las superficies B3LYP/6-31G(d) o UB3LYP/6-31G(d). Para estos modelos teóricos, las rutinas “*saddle-searching*” convergieron en el punto VO2-TS7, descrito anteriormente. En este nivel sólo se localizó una estructura de transición para el camino de expansión sigmatrópico, que corresponde a la mencionada ruta *a-r* (VO4-TS5).

Finalmente, fue localizado otro punto de la silla, VO-TS8 (Esquema 3.3 y Figura 3.20), posteriormente asignado al paso IIb.1 del esquema 3.3 mediante cálculos de la IRC. El vector de transición para VO-TS8 describe el proceso de

cicloeliminación concertado para originar *cis*-1,3-butadieno y formaldehído, o al contrario, la cicloadición $[4_s+2_s]$ térmica concertada de *cis*-1,3-butadieno y formaldehído con una aproximación “cuasi-paralela”, con una ligera asincronía, de los fragmentos interactuantes.

3.3.1.4.- ANÁLISIS DE LOS PERFILES ENERGÉTICOS DE LA REACCIÓN

En la figura 3.21 están representados los perfiles energéticos de las posibles reacciones competitivas por las que puede producirse la pirólisis del 3-viniloxetano, representada a partir de nuestras mejores estimaciones de la energía a nivel DFT. De acuerdo a los hechos experimentalmente verificados¹⁴, nuestros resultados DFT señalaron que el mecanismo de expansión de ciclo debe descartarse como el origen del efecto cinético 3-vinilo, siendo estos resultados coincidentes a los mejores valores QCISD. Por el contrario, los cálculos MPn han conducido a conclusiones incorrectas a este respecto. De hecho, los caminos asincrónicos para la escisión (o formación) del 3-viniloxetano están ausentes al nivel MPn.

De los dos caminos de fragmentación concertados altamente sincrónicos, el que se produce a través del estado de transición VO1-TS1 es el que se obtuvo con una energía de activación menor, en concreto con una barrera de 56.0 kcal/mol, resultando el proceso global ligeramente exotérmico (-6.5 kcal/mol).

Los puntos estacionarios VO2-TS7 y VO1-TS3 son los estados de estados de transición correspondientes a dos caminos asincrónicos que difieren en la orientación relativa del grupo de vinilo en la supermolécula (*cis* en VO2-TS7 y *trans* en VO1-TS3), de una manera similar a como ocurre con VO1-TS1 y VO2-TS2, para el camino altamente sincrónico. Sin embargo, para el par VO1-TS3 / VO2-TS7, resultó especialmente favorecido el rotámero *cis* en 4.5 kcal/mol, contrariamente a lo obtenido para el par VO1-TS1 / VO2-TS2, con el rotámero *trans* ligeramente estabilizado (1.4 kcal/mol). Esta estabilización extra de VO2-

TS7 podría ser la clave para una explicación correcta del efecto cinético estudiado en la termólisis del 3-viniloxetano y se analizará con profundidad en una sección posterior de este subapartado.

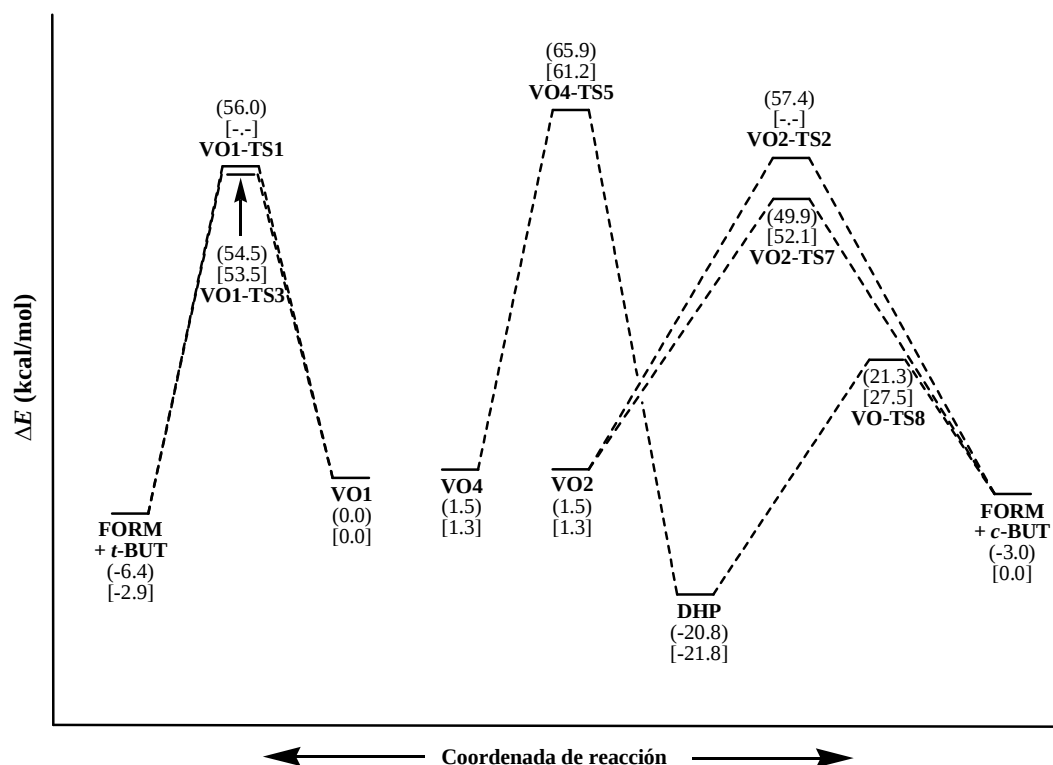


Figura 3.21. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Perfiles energéticos de la reacción dibujados a partir de nuestros mejores resultados DFT. En corchetes se indican también los mejores valores QCISD de las especies indicadas. Se incluyen las correcciones ZPVE, calculadas en ambos casos al nivel B3LYP/6-31G(d).

La barrera de energía de activación DFT mejor estimada asciende a 50.0 kcal/mol (52.1 kcal/mol en el mejor resultado QCISD). Los únicos datos experimentales disponibles para verificar estos valores corresponden al derivado 2,4-dimetilo (47.9 ± 1.8 kcal/mol, para el *cis*-2,4-dimetil-*trans*-3-viniloxetano¹⁴). Así, nuestros resultados teóricos se ajustan relativamente bien a los experimentales, sobre todo si se considera que la presencia de un grupo alquilo en la posición C(2) también contribuye a la disminución de la barrera de energía de activación para la fragmentación del oxetano en unas 4.0 kcal/mol¹⁴.

En esta reacción llama la atención que, a pesar de que en las dos termólisis estudiadas hasta el momento; las del oxetano y del 2-metiloxetano, la primera apertura del heterociclo por el enlace C-O es energéticamente más favorable que por el C-C, en este sistema no lo es; al nivel de teoría QCISD, la energía de VO2-TS7 (52.1 kcal/mol) es menor que la de VO2-TS9 (58.4 kcal/mol), lo cual se puede explicar atendiendo a que mientras se está rompiendo el enlace O(1)-C(4) en VO2-TS7, el electrón correspondiente al orbital p del C(3) involucrado en la rotura del enlace C(2)-C(3) se encuentra muy deslocalizado en tres posibles regiones que se están modificando en el estado de transición: el enlace σ_{C3C2} que se está rompiendo, un sistema alílico situado entre los átomos C(3), C(5) y C(11), y finalmente el sistema Π que se constituirá en el 1,3-*cis*-butadieno.

3.3.1.4.- ANÁLISIS CONFIGURACIONAL DE LAS FUNCIONES DE ONDA DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN

En este sistema este análisis se llevó a cabo en las estructuras de transición bimoleculares VO1-TS1, VO2-TS2, VO1-TS3, VO2-TS7 y VO-TS8 al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p). Como se muestra en la tabla 3.17 hay diferencias notables entre los pesos de las distintas configuraciones electrónicas de los estados de transición sincrónicos y asincrónicos.

Las funciones de onda de los estados de transición sincrónicos (VO1-TS1, VO2-TS2 y VO-TS8) están claramente dominadas por la configuración cero AB (A = formaldehído, B = 1,3-butadieno) revelando así su carácter “*product-like*” desde el punto de vista del proceso de fragmentación. La interacción electrónica más importante entre los fragmentos (que origina la configuración A^+B^-) corresponde a la transferencia de carga del 1,3-butadieno al formaldehído (~ 0.18 e), principalmente a través de una interacción orbital HOMO (1,3-butadieno; Π_2) $\rightarrow$ LUMO (formaldehído; $\Pi_{C=O}^*$), aunque al igual que se observó en los análisis de OX-TS_I (Tabla 3.4) y 2MO-TS_{II} (Tabla 3.14), en los estados de transición también tiene lugar una cierta donación secundaria vía NHOMO (formaldehído; $\Pi_{C=O}$) $\rightarrow$ LUMO (1,3-butadieno; Π_3). La distorsión geométrica de los fragmentos

interactuantes en VO1-TS1 y VO2-TS2, como lo evidencian los ángulos diedros C(4)-C(3)-C(5)-C11, C(2)-O(1)-C(4)-C(3) y O(1)-C(4)-C(3)-C(2) (Figura 3.20), así como la piramidalización de los átomos C(2) y C(4), favorecen estas interacciones electrónicas y eventualmente hacen posible la cicloadición $[2_s+2_s]$ prohibida por simetría. Los leves efectos de polarización mutua de los fragmentos (es decir, las configuraciones A^+B y AB^+); las cuales dificultan las transferencias de carga, están presentes en VO1-TS1 o VO2-TS2, causadas por mono-excitaciones. Estos efectos son de cantidad similar en ambos puntos de silla y despreciables en VO-TS8, probablemente debido a la mayor distancia entre los fragmentos en la última especie (Figura 3.20), como también se refleja en los órdenes de enlace entre fragmentos de Mayer¹¹ (Tabla 3.17). De nuevo, se puede concluir que el papel relevante de los orbitales moleculares del aldehído $\Pi_{C=O}$ (NHOMO) y $\Pi_{C=O}^*$ (LUMO), en este sistema en las funciones de onda de VO1-TS1, VO2-TS2 y VO-TS8, sería una consecuencia directa de una aproximación “cuasi-paralela” de los fragmentos a lo largo de sus canales de la reacción respectivos.

En las estructuras de transición asincrónicas, VO1-TS3 y VO2-TS7, el valor de la transferencia neta de carga entre fragmentos es pequeño en ambos puntos estacionarios, indicando que la carga cedida del 1,3-butadieno al formaldehído es equilibrada por una transferencia en sentido inverso, observándose además que el orden de enlace entre fragmentos de Mayer es mayor que el de los puntos de silla altamente sincrónicos, VO1-TS1, VO2-TS2 y VO-TS8. Las funciones de onda de VO1-TS3 y VO2-TS7 exhiben en la mono-transferencia A^-B^+ los pesos 1.189 y 1.570, respectivamente; así, el carácter electrónico de estos estados de transición sugiere que el método DFT (UB3LYP/6-31G(d)) tiene en cuenta contribuciones de estados excitados singletes que se parecen a esta configuración dominante, A^-B^+ (los estados triplete no contribuirían dado que $\langle S^2 \rangle = 0$ para todos los casos). Recuérdese que la región asincrónica para la rotura (o formación) del oxetano (Apartado 3.1.2) y del 2-metiloxetano (Apartado 3.2.2) exhiben cruces evitados debido a la proximidad de las superficies S_1 y S_0 . Otras configuraciones como la A^+B^- , la $A^{-2}B^{+2}$, las

polarizadas simples (AB^* o A^*B) y la A^+B^{+*} (sólo para VO2-TS7), también presentan unos pesos relativamente grandes, dominando la polarización del 1,3-butadieno sobre la del formaldehído. De estas configuraciones, las correspondientes a excitaciones no fueron observadas anteriormente de forma tan significativa en ninguno de los análisis realizados en los estados de transición pertenecientes a los procesos concertados altamente sincrónicos; es decir, OX-TS_I (Tabla 3.4), 2MO-TS_I y 2MO-TS_{II} (Tabla 3.14) y VO1-TS1, VO2-TS2 y VO-TS8 (Tabla 3.17).

Configuraciones	VO1-TS1	VO2-TS2	VO1-TS3	VO2-TS7	VO-TS8
AB	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
A^+B^+	0.547	0.541	1.189	1.570	0.356
A^+B^-	0.302	0.306	0.619	0.848	0.121
$A^{-2}B^{+2}$	0.098	0.097	0.677	0.625	0.031
$A^{+2}B^{-2}$	0.020	0.021	0.075	0.151	0.003
AB^*/A^*B	0.188/0.219	0.193/0.207	0.559/0.395	1.076/0.633	0.004/0.043
$AB^{2*}/A^{2*}B$	0.008/0.028	0.008/0.028	0.067/0.111	0.266/0.107	0.000/0.000
$A^+B^{+*}/A^{-*}B^+$	0.007/0.060	0.006/0.056	0.006/0.243	0.825/0.518	0.002/0.001
$A^+B^*/A^{+*}B^-$	0.021/0.003	0.022/0.003	0.150/0.008	0.426/0.154	0.002/0.000
Transferencia neta de carga	0.18e	0.18e	0.04e	0.06e	0.18e
Orden de enlace entre fragmentos de Mayer	1.306	1.330	1.655	1.760	1.042

Tabla 3.17. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Pesos relativos de las configuraciones electrónicas más importantes de los fragmentos obtenidos a partir de las funciones de onda calculadas al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d)//UB3LYP/6-31G(d) para los estados de transición de los procesos de cicloeliminación. (A = H₂CO; B = C₄H₆).

En todas las configuraciones, los pesos de VO2-TS7 son generalmente más grandes que los de VO1-TS3, observándose las mayores diferencias en las diexcitaciones, principalmente en la configuración mono-polarizada y mono-transferida, A^+B^{+*} (aunque también, en una menor cuantía, en las configuraciones

$A^{+*}B^{-}$, $A^{+}B^{*-}$ y $A^{-*}B^{+}$). Así, los efectos de transferencia de carga (en ambas direcciones) y los efectos de polarización mutua, contribuyen para estabilizar la estructura VO2-TS7. El diagrama de niveles de los orbitales moleculares frontera correspondiente a este punto de silla, similar a los realizados para los otros estados de transición de naturaleza concertada correspondientes a las fragmentaciones térmicas del oxetano y del 2-metiloxetano (Figuras 3.7 y 3.17, respectivamente) se muestra en la figura 3.22.

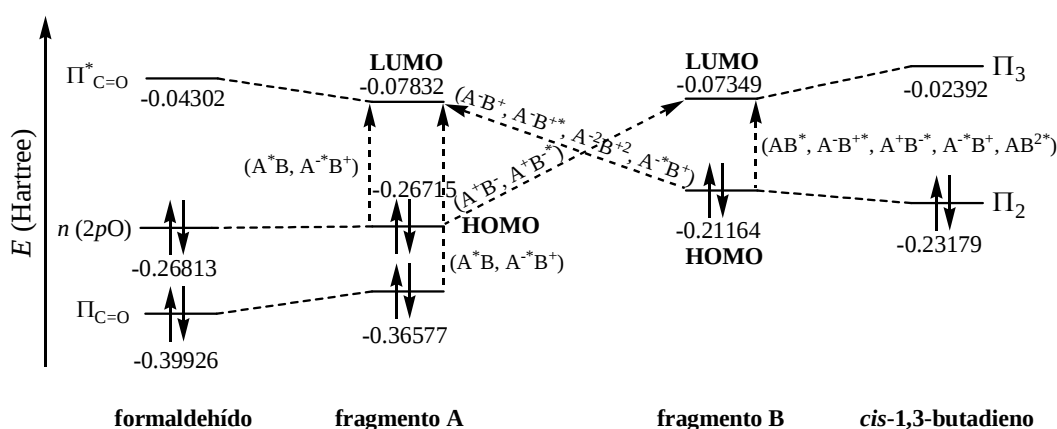


Figura 3.22. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Valores de la energía de los orbitales moleculares frontera de los productos y de éstos cuando se disponen (considerados como fragmentos) en el estado de transición VO2-TS7, transferencias electrónicas entre los orbitales moleculares (flechas con trazo discontinuo) y configuraciones que originan (entre paréntesis), de acuerdo a los resultados del análisis configuracional de la función de onda realizado usando el modelo UB3LYP/6-31G(d,p). Π_2 y Π_3 pertenecen al conjunto de orbitales moleculares Π construidos a partir de los cuatro orbitales atómicos p alineados perpendicularmente al plano molecular del cis-1,3-butadieno.

En las estructuras asincrónicas VO1-TS3 y VO2-TS7, los orbitales moleculares implicados son principalmente el HOMO del 1,3-butadieno (Π_2) y el LUMO del formaldehído ($\Pi_{C=O}^*$); sin embargo, la donación de carga que origina la configuración $A^{+}B^{-}$, la opuesta a la transferencia electrónica del 1,3-butadieno al formaldehído, se produce desde el orbital $n(2pO)$ (HOMO del formaldehído) al LUMO del 1,3-butadieno (Π_3). Estas interacciones orbitales son consistentes con una aproximación “perpendicular” de los fragmentos en las estructuras VO1-TS3 y VO2-TS7.

3.3.1.5.- ANÁLISIS TOPOLÓGICO DE LA DENSIDAD DE CARGA ELECTRÓNICA

Las tablas 3.18 y 3.19 recogen los valores obtenidos para la densidad de carga, $\rho(\vec{r})$, y otras magnitudes relacionadas, calculadas al nivel B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d), en cada BCP y en cada RCP para las estructuras consideradas en el presente estudio.

Para VO1 es interesante anotar que los valores de $\rho(\vec{r})$, $\nabla^2\rho(\vec{r})$ y los valores propios λ_1 y λ_2 son muy similares para los enlaces que forman el anillo de cuatro miembros. Es más, los valores parecidos de λ_1 y λ_2 , que indican una acumulación preferencial de densidad de carga en los planos perpendiculares al camino de enlace, conllevan una baja elipticidad, ε . El valor propio λ_3 , que denota una contracción de carga a lo largo del camino de enlace hacia los núcleos, es más bajo que λ_1 y λ_2 , confirmando así este razonamiento. El enlace más fuerte, según la medida de la *densidad de energía local*, $H(\vec{r}) = -K(\vec{r})$, es el doble enlace terminal del grupo vinilo, seguido por los enlaces C-O. Los enlaces C-C del anillo son un poco menos fuertes que el enlace C-C adyacente. Estos resultados son consistentes con las geometrías de los estados de transición asincrónicos calculados (Figura 3.20), en los que el enlace C-C está roto en una extensión mayor que el enlace C-O (aunque también es válido para los sincrónicos).

La topología de $\rho(\vec{r})$ en VO1-TS1 y VO2-TS2 exhibe un RCP para ambos estados de transición. Las enlaces rotos están bien caracterizados por la aparición de los correspondientes BCPs en la línea de interacción entre los núcleos. Los valores de $\rho(\vec{r})$ y las magnitudes relacionadas aumentan para el enlace C(2)-O(1) del fragmento de formaldehído. Particularmente interesantes son la elipticidad y el valor propio λ_3 para el BCP del enlace C(2)-O(1), aunque el mismo todavía no presenta los valores característicos de un típico doble enlace C=O. En comparación con el reactivo, la elipticidad de todos los enlaces ha aumentado, exceptuando la del enlace terminal del grupo vinilo, indicando una

reorganización de densidad Π en el estado de transición. Notablemente, las elipticidades de los enlaces rotos en VO2-TS2 (C(4)-O(1) y C(2)-C(3) en Figura 3.20) son mayores que en VO1-TS1.

En VO1-TS3 y VO2-TS7 la topología de $\rho(\vec{r})$ no presenta ningún RCP y tampoco ningún BCP entre los núcleos C(3) y C(2), probablemente debido a la larga distancia que existe entre ellos (2.597 Å en el primer caso y 2.507 Å en el segundo). Comparando estos estados de transición con los sincrónicos, es decir, VO1-TS1 y VO2-TS2, se observa que la naturaleza del doble enlace C=O que va a ser formado es diferente, exhibiendo un bajo valor de $\nabla^2\rho(\vec{r})$, un elevado de λ_3 (1.24 y 1.13, respectivamente) y también unos valores similares de K_c y G_c . Estos valores son característicos del enlace carbonilo; por uno lado existe una interacción compartida fuerte (los valores de $-K_c$ son -0.49193 y -0.46574, respectivamente), teniendo así un ρ_c alto (0.30849 y 0.31301, respectivamente) y al mismo tiempo la carga también se “empuja” hacia los núcleos (o al átomo de oxígeno) a lo largo del camino de enlace (indicado por grandes λ_3 y G_c). Por consiguiente, la carga experimenta una tensión en la superficie interatómica, dando cuenta así de la polarización generalmente atribuida a este enlace (gráficamente: $C=O \leftrightarrow C^+-O^-$). Por consiguiente, tomando como criterio el grado de formación del doble enlace C=O, los estados de transición asincrónicos se “forman” más tarde que los sincrónicos.

Para la estructura VO2-TS7 aparece en $\rho(\vec{r})$ una inesperada interacción de tipo “puente de hidrógeno”, que es necesaria para cumplir la relación de Poincaré-Hopf (Ecuación 2.4.9). El BCP correspondiente está en la línea de interacción entre el átomo H(9) (unido al C(2)) y el átomo C(11) (al nivel B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) aparecen un RCP y un BCP extras que desaparecen al nivel B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)). El camino de enlace que conecta los dos núcleos implicados se obtuvo analíticamente con el programa EXT94b.

		ρ_c	$\nabla^2 \rho_c$	λ_1	λ_2	λ_3	ε	$-K_c$	G_c
VO1	C(2)-O(1)	0.25142	-0.54113	-0.47433	-0.45706	0.39025	0.03777	-0.31381	0.17853
	C(4)-O(1)	0.25142	-0.54112	-0.47433	-0.45706	0.39025	0.03777	-0.31381	0.17853
	C(3)-C(2)	0.23547	-0.50891	-0.44225	-0.43528	0.36863	0.01602	-0.18286	0.05563
	C(4)-C(3)	0.23548	-0.50892	-0.44226	-0.43529	0.36863	0.01602	-0.18286	0.05563
	C(5)-C(3)	0.25857	-0.62892	-0.50247	-0.48331	0.35686	0.03964	-0.21856	0.06133
	C(11)-C(5)	0.34108	-1.00586	-0.74121	-0.55218	0.28753	0.34235	-0.38750	0.13604
	RCP	0.09024	0.42891	-0.13310	0.25944	0.30257			
VO1-TS1	C(2)-O(1)	0.34528	-0.76877	-0.83433	-0.74071	0.80627	0.12639	-0.53113	0.33894
	C(4)-O(1)	0.06881	0.16970	-0.8126	-0.03541	0.28636	1.29498	-0.00932	0.05174
	C(3)-C(2)	0.08775	0.03394	-0.11366	-0.06637	0.21398	0.71246	-0.02891	0.03739
	C(4)-C(3)	0.29457	-0.78515	-0.60194	-0.50345	0.32025	0.19563	-0.29458	0.09829
	C(5)-C(3)	0.27271	-0.68852	-0.54855	-0.48644	0.34647	0.12768	-0.24481	0.07268
	C(11)-C(5)	0.33535	-0.97566	-0.72426	-0.54320	0.29179	0.33333	-0.37531	0.13140
	RCP	0.06679	0.17533	-0.08284	0.03068	0.22749			
VO2-TS2	C(2)-O(1)	0.34379	-0.77557	-0.82609	-0.73500	0.78552	0.12393	-0.52715	0.33326
	C(4)-O(1)	0.07018	0.17473	-0.08398	-0.02132	0.28003	2.93876	-0.00952	0.05320
	C(3)-C(2)	0.08808	0.04097	-0.11687	-0.05360	0.21144	1.18056	-0.02821	0.03846
	C(4)-C(3)	0.29543	-0.78862	-0.60399	-0.50440	0.31928	0.19645	-0.29706	0.09991
	C(5)-C(3)	0.26979	-0.67320	-0.54097	-0.47911	0.34688	0.12913	-0.23959	0.07129
	C(11)-C(5)	0.33413	-0.96703	-0.71893	-0.54038	0.29228	0.33042	-0.37298	0.13122
	RCP	0.06975	0.17621	-0.08656	0.01970	0.24308			
VO1-TS3	C(2)-O(1)	0.32522	-0.18053	-0.74277	-0.67411	1.23635	0.10185	-0.49193	0.44680
	C(4)-O(1)	0.20131	-0.27255	-0.32741	-0.30988	0.36473	0.05657	-0.21422	0.14608
	C(4)-C(3)	0.26621	-0.65047	-0.51995	-0.47699	0.34647	0.09005	-0.23530	0.07269
	C(5)-C(3)	0.29009	-0.76093	-0.59660	-0.50079	0.33647	0.19130	-0.27831	0.08808
	C(11)-C(5)	0.32414	-0.92326	-0.69171	-0.53594	0.30439	0.29064	-0.35014	0.11932
	RCP								

Tabla 3.18. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Valores de la densidad de carga, $\rho(r)$, y magnitudes relacionadas calculadas al nivel B3LYP/6-311+G(d,p)/B3LYP/6-31G(d) evaluados en los BCPs y en los RCPs para las estructuras VO1, VO1-TS1, VO2-TS2 y VO1-TS3. ρ_c , $\nabla^2 \rho_c$, E_c y G_c representan la densidad de carga, la laplaciana, la densidad de energía electrónica (que es igual que el opuesto de la densidad de energía cinética, $-K_c$) y la densidad de energía cinética, respectivamente, evaluados en el correspondiente BCP. λ_1 , λ_2 y λ_3 son los valores propios de la matriz Hessiana de $\rho(r)$ evaluados en el BCP y ε es la elipticidad, definida como $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$. Todas las cantidades están expresadas en unidades atómicas.

Igualmente, otra interacción “puente de hidrógeno” aparece en $\rho(\vec{r})$ para la estructura de transición de expansión de ciclo VO4-TS5. Sin embargo, este BCP adicional se encuentra en la línea de la interacción entre el átomo H(13) (unido al C(11)) y el átomo C(2) (Figura 3.20). Como muestran los valores de $\rho(\vec{r})$ y $\nabla^2\rho(\vec{r})$ en los BCPs correspondientes, esta interacción en VO2-TS7 es más fuerte que en VO4-TS5 (estos valores son 0.02396 y 0.07187 en VO2-TS7, mientras que en VO4-TS5 son 0.01973 y 0.04772).

Por lo tanto, la fragmentación asincrónica directa (vía VO2-TS7) y el proceso de expansión de ciclo que conduce al anillo de seis miembros (vía VO4-TS5) son favorecidas por las respectivas interacciones de “enlace de hidrógeno” que se acaban de describir.

Una visualización de la evolución de las interacciones existentes entre estos átomos se puede obtener observando los cambios geométricos de las dos estructuras de transición a lo largo de las IRCs respectivas. En el camino de VO2-TS7, el átomo de hidrógeno H(9) (unido al C(2)) pasa cerca del sistema Π del grupo vinilo, interaccionando y favoreciendo así la fragmentación directa. Por otra parte, el grupo vinilo se reestructura en VO4-TS5 para formar la interacción de hidrógeno (compárense los valores del ángulo diedro C(4)-C(3)-C(5)-C(11) en la Figura 3.20) rompiendo la conjugación alílica en el grupo vinilo (ε para el enlace C(3)-C(5) vale sólo 0.12671 en VO4-TS5, siendo 0.21572 para VO2-TS7) justificándose así la cantidad extra de energía necesitada (Figura 3.21).

Para una mejor comprobación de estos supuestos, el grupo de vinilo se sustituyó por uno formilo, esperando de esta forma para el análogo VO2-TS7 un enlace de hidrógeno más fuerte entre el H-(CO) y el oxígeno del grupo del formilo. En efecto, éste fue el caso y la interacción resultante exhibió mayores valores de $\rho(\vec{r})$ y de $\nabla^2\rho(\vec{r})$, en valor absoluto (esta comprobación fue evaluada sólo al nivel B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)).

		ρ_c	$\nabla^2 \rho_c$	λ_1	λ_2	λ_3	ε	$-K_c$	G_c
VO4-TS5	C(2)-O(1)	0.30203	-0.27872	-0.62985	-0.59617	0.94730	0.05650	-0.44251	0.37283
	C(4)-O(1)	0.24955	-0.36515	-0.45288	-0.42560	0.51333	0.06410	-0.32998	0.23870
	C(4)-C(3)	0.25431	-0.59180	-0.50275	-0.45483	0.36577	0.10535	-0.21154	0.06359
	C(5)-C(3)	0.28053	-0.71637	-0.50678	-0.49771	-0.34212	0.12671	-0.26004	0.08095
	C(11)-C(5)	0.33005	-0.95788	-0.71248	-0.54852	0.30312	0.29891	-0.36190	0.12243
	H(13)-C(2)	0.01973	0.04772	-0.01638	-0.01297	0.07707	0.26289	+0.00122	0.01071
	RCP	0.01482	0.05462	-0.00810	0.01754	0.04518			
VO2-TS7	C(2)-O(1)	0.31301	-0.20413	-0.68822	-0.64620	1.13028	0.06503	-0.46574	0.41470
	C(4)-O(1)	0.22183	-0.31530	-0.36568	-0.34520	0.39558	0.05931	-0.26817	0.18934
	C(4)-C(3)	0.26056	-0.63099	-0.50716	-0.47870	0.35488	0.05944	-0.22333	0.06558
	C(5)-C(3)	0.298801	-0.79829	-0.62007	-0.51004	0.33181	0.21572	-0.29504	0.09547
	C(11)-C(5)	0.31514	-0.87336	-0.66263	-0.52289	0.31216	0.26724	-0.33072	0.11238
	H(9)-C(11)	0.02396	0.07187	-0.02585	-0.01114	0.10886	1.32025	+0.00212	0.01585
	RCP	0.02180	0.09503	-0.02251	0.00969	0.10785			
VO-TS8	C(2)-O(1)	0.35455	-0.34309	-0.81947	-0.79994	1.27632	0.02441	-0.55948	0.47371
	C(4)-O(1)	0.04985	0.12229	-0.06081	-0.04393	0.22703	0.38417	-0.00192	0.03250
	C(11)-C(2)	0.08350	0.01250	-0.10799	-0.09634	0.21683	0.12092	-0.02664	0.02977
	C(4)-C(3)	0.31715	-0.90358	-0.66804	-0.55189	0.31634	0.21046	-0.33391	0.10801
	C(5)-C(3)	0.30311	-0.83369	-0.63269	-0.53118	0.33018	0.19109	-0.30447	0.09605
	C(11)-C(5)	0.30464	-0.83649	-0.63137	-0.53366	0.32854	0.18310	-0.30725	0.09813
	RCP	0.01432	0.08286	-0.00772	0.03528	0.05530			
DHP	C(2)-O(1)	0.25470	-0.47206	-0.46660	-0.45994	0.45447	0.01448	-0.33069	0.21268
	C(4)-O(1)	0.25784	-0.49884	-0.48314	-0.47043	0.45472	0.02702	-0.33632	0.21161
	C(11)-C(5)	0.25075	-0.59172	-0.48030	-0.46361	0.35219	0.03600	-0.20742	0.05949
	C(11)-C(2)	0.24599	-0.56714	-0.47529	-0.46050	0.36864	0.03212	-0.3212	0.19698
	C(4)-C(3)	0.25636	-0.62153	-0.50950	-0.47598	0.36395	0.07043	-0.21428	0.05889
	C(5)-C(3)	0.34034	-0.98869	-0.73654	-0.54042	0.28827	0.36292	-0.38590	0.13873
	RCP	0.02055	0.13881	-0.01373	0.06849	0.08405			

Tabla 3.19. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Valores de la densidad de carga, $\rho(r)$, y magnitudes relacionadas calculadas al nivel B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) evaluados en los BCPs y en los RCPs para las estructuras VO4-TS5, VO2-TS7, VO-TS8 y DHP. ρ_c , $\nabla^2 \rho_c$, E_c y G_c representan la densidad de carga, la laplaciana, la densidad de energía electrónica (que es igual que el opuesto de la densidad de energía cinética, $-K_c$) y la densidad de energía cinética, respectivamente, evaluados en el correspondiente BCP. λ_1 , λ_2 y λ_3 son los valores propios de la matriz Hessiana de $\rho(r)$ evaluados en el BCP y ε es la elipticidad, definida como $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$. Todas las cantidades están expresadas en unidades atómicas.

3.3.2.- MÉTODOS MULTICONFIGURACIONALES

El mecanismo de la reacción de fragmentación térmica del 3-viniloxetano propuesto en el esquema 3.3, partiendo de los diferentes isómeros conformacionales del reactivo, involucra a un número de especies muy elevado si además de considerar los puntos estacionarios que corresponden a los procesos concertados (caracterizados en el apartado 3.3.1) se contemplan todos aquellos que están implicados en los caminos que se producen por etapas y que, atendiendo a los resultados obtenidos en el estudio de la fragmentación del oxetano y del 2-metiloxetano, es muy probable que la mayoría de los mismos sean localizados con el método CASSCF. Por este motivo se ha estimado conveniente hacer las simplificaciones que se van a razonar a continuación.

En primer lugar, se han investigado exclusivamente aquellas especies que se pueden obtener a partir del isómero *gauche* VO2, ya que iniciándose la fragmentación desde VO1 (*anti*), el mecanismo sería en parte equivalente (Esquema 3.3). Por ejemplo, el camino I.3 es muy parecido al I.5, sólo variando la orientación del sustituyente vinílico, sucediendo lo mismo con otras vías de reacción. Sin embargo, a partir del isómero *anti* VO1 no puede transcurrir la reacción directamente a través del intermediato DHP (Esquema 3.3, caminos IIa.1 y I.6). Por otro lado, de los estados de transición que conectan el 3-viniloxetano con DHP mediante una transposición sigmatrópica [1,3] intramolecular (Esquema 3.3, caminos IIa.1 y IIa.2), con la participación de los puntos de silla VO2-TS6 (*a-i*) o VO-TS5 (*a-r*), sólo se ha intentado localizar el primero, por considerarse que es más estable que el último (atendiendo a los resultados MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)//MP2/6-31G(d) de la sección 3.3.1, que son los únicos que nos permiten hacer la comparación energética entre ambos puntos de silla).

Tanto en VO2-B1 como en VO2-B2 (ambos confórmeros *gauche*, atendiendo a la situación relativa de un centro radicalario respecto al otro), en lugar de evolucionar hacia los productos de reacción, se podría producir una rotación de fragmentos para pasar a los correspondientes confórmeros *anti*, los

cuales, sin embargo, darían lugar finalmente a los mismos productos. Al igual que en los estudios de las fragmentaciones térmicas del oxetano y del 2-metiloxetano realizados en esta Tesis Doctoral (Apartados 3.1 y 3.2, respectivamente) no se ha profundizado en estas otras posibles vías de reacción.

Finalmente, como se dijo al inicio del apartado 3.3 (véanse las observaciones que hacen referencia al esquema 3.4 en las páginas 212 y 214), en el estudio de la ruta de reacción I.5 se han investigado los dos isómeros conformacionales de la especie VO1-B1; *gauche-in* y *anti* (ahora esta terminología indica la situación relativa del grupo vinilo respecto a uno de los centros radicalarios), pero con relación al intermediato VO2-B2, el conformero *gauche-out* ha sido sólo el único que se ha explorado. También se han intentado caracterizar los estados de transición con los que conectan estos mínimos locales.

Los datos estructurales más importantes de los puntos estacionarios localizados en la superficie CASSCF(8,7)/6-31G(d,p) se resumen en la figura 3.23. Se presentan a continuación los detalles más importantes de los caminos de reacción estudiados.

3.3.2.1.- CAMINOS ALTAMENTE SINCRÓNICOS

En la superficie de energía potencial explorada no se ha localizado el estado de transición que corresponde al proceso concertado altamente sincrónico hallado con los métodos de configuración simple, VO2-TS2. Los problemas en la optimización geométrica se debieron sobre todo a las dificultades de convergencia de las funciones de onda, con el espacio activo elegido, de las geometrías por las que transcurre la optimización. Por este motivo, se realizaron ensayos con otros espacios activos que involucrasen más orbitales, como uno 8x8, (incluyendo un orbital 3p del oxígeno), uno 10x8 (añadiendo además del anterior, el orbital enlazante σ correspondiente al enlace entre el oxígeno y el carbono del fragmento carbonílico) y uno 10x9 (considerando además de este orbital enlazante σ , el correspondiente antienlazante). En todos estos casos tampoco convergió la

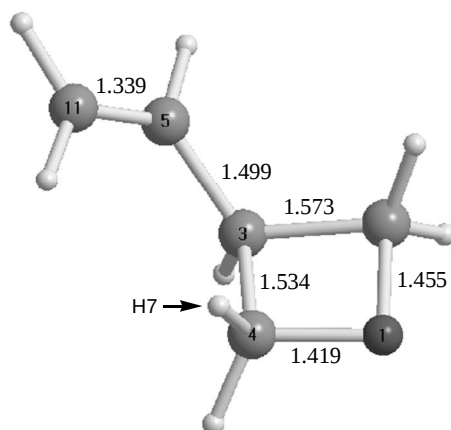
función de onda, bien antes de proceder a optimizar el sistema, o bien en la misma optimización. No se pudo evaluar el espacio activo 10x10 debido al alto coste computacional del mismo. Estos resultados adversos impidieron que con la aproximación CASPT2//CASSCF no se pudiera estudiar la competencia existente entre los caminos que se producen asincrónicamente y los que cursan directamente en un proceso concertado altamente sincrónico.

3.3.2.2.- CAMINOS ASINCRÓNICOS

Con el método CASSCF se han localizado en la superficie de energía potencial explorada las especies correspondientes a los dos cursos de la reacción que transcurren por etapas (Esquema 3.3, caminos I.5 y I.6). Respecto a la ruta I.5, sólo se han localizado los intermediatos birradicalarios (tanto el isómero conformacional *anti* como el *gauche-in*) y el estado de transición VO2-TS1B1 (*anti*). Los cálculos realizados para intentar localizar el punto de silla VO2-TS1B1 (*gauche-in*) condujeron a un estado de transición correspondiente a la rotación del fragmento metileno enlazado al átomo de carbono C(3) del intermediato birradicalario VO2-B1 (*gauche-in*) (Figura 3.23) en torno al enlace C(4)-C(3). No se ha incluido en este subapartado el estudio del mecanismo de reacción que también transcurre por etapas correspondiente a la cicloeliminación del DHP (Esquema 3.3, camino de reacción IIb.2).

Los mismos problemas de convergencia de la función de onda con el espacio activo utilizado (8 electrones en 7 orbitales) que se tuvieron al intentar localizar la especie VO2-TS2 se repitieron cuando se trató de optimizar la geometría de VO2-TS7 obtenida con los métodos monoconfiguracionales. Sin embargo, en este caso el problema es menor puesto que atendiendo a los resultados monoconfiguracionales, esta especie resultó ser la representativa del camino de reacción I.6 (Esquema 3.3), pero con los multiconfiguracionales se han localizado algunas de las especies birradicalarias que se plantearon inicialmente para el mismo.

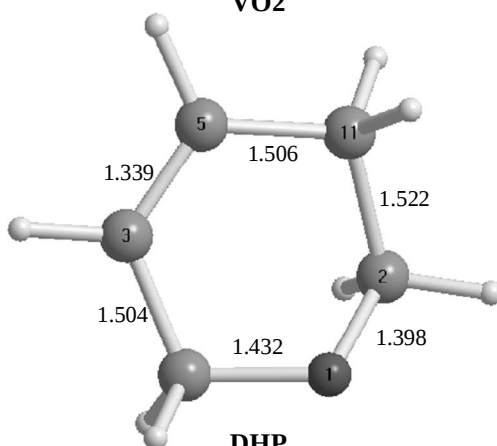
C(2),C(11): 3.718
 C(2)-O(1)-C(4): 92.19
 C(3)-C(2)-O(1): 89.72
 C(2)-C(3)-C(4): 83.59
 C(2)-C(3)-C(5): 118.55
 C(5)-C(3)-C(4): 121.39
 C(3)-C(4)-O(1): 92.63
 C(3)-C(5)-C(11):126.33



C(2)-O(1)-C(4)-C(3): 10.87
 O(1)-C(2)-C(3)-C(4): 9.84
 O(1)-C(2)-C(3)-C(5): 132.23
 O(1)-C(4)-C(3)-C(2): -10.10
 O(1)-C(4)-C(3)-C(5): -129.76
 C(11)-C(5)-C(3)-C(2):-119.90
 C(11)-C(5)-C(3)-C(4): -19.35

VO2

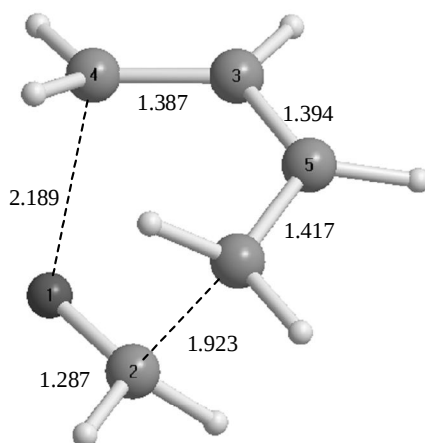
C(4)-C(3)-C(5): 122.26
 C(3)-C(5)-C(11):121.46
 O(1)-C(4)-C(3): 112.47
 C(2)-C(11)-C(5):109.35
 C(11)-C(2)-O(1):111.07
 C(2)-O(1)-C(4): 112.75



C(2)-O(1)-C(4)-C(3): -46.48
 O(1)-C(2)-C(11)-C(5): -47.93
 C(4)-O(1)-C(2)-C(11): 65.78
 C(4)-C(3)-C(5)-C(11): 1.37

DHP

C(4)-C(3)-C(5): 120.54
 C(3)-C(5)-C(11):120.71
 O(1)-C(4)-C(3): 100.73
 C(2)-C(11)-C(5):104.39
 C(11)-C(2)-O(1):111.26
 C(2)-O(1)-C(4): 111.57

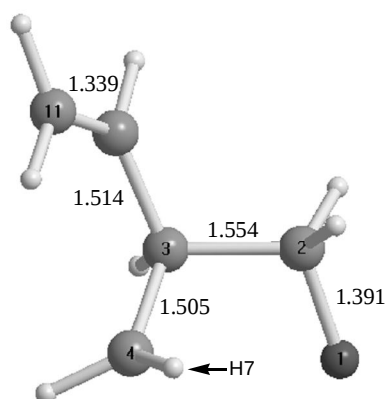


C(2)-O(1)-C(4)-C(3): 40.19
 O(1)-C(2)-C(11)-C(5): -58.66
 C(4)-O(1)-C(2)-C(11): 10.98
 C(4)-C(3)-C(5)-C(11): 3.62

VO-TS8

Figura 3.23. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(8,7)/6-31G(d,p). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

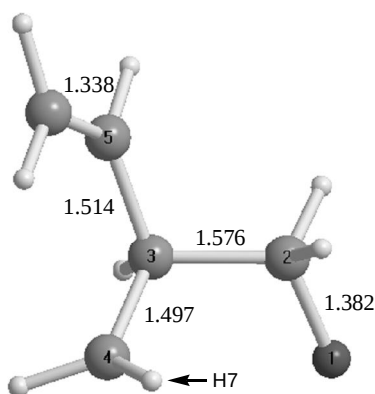
O(1),C(4): 2.692
 O(1)-C(2)-C(3): 107.79
 C(2)-C(3)-C(4): 106.08
 C(2)-C(3)-C(5): 111.74
 C(4)-C(3)-C(5): 115.88
 C(3)-C(5)-C(11):124.37



VO2-TS1B1 (*anti*)

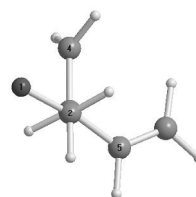
O(1)-C(2)-C(3)-C(4): 52.35
 O(1)-C(2)-C(3)-C(5): 179.51
 C(2)-C(3)-C(5)-C(11): -115.07
 C(4)-C(3)-C(5)-C(11): 6.59

O(1),C(4): 2.932
 O(1)-C(2)-C(3): 112.37
 C(2)-C(3)-C(4): 109.57
 C(2)-C(3)-C(5): 109.67
 C(4)-C(3)-C(5): 115.01
 C(3)-C(5)-C(11):126.56

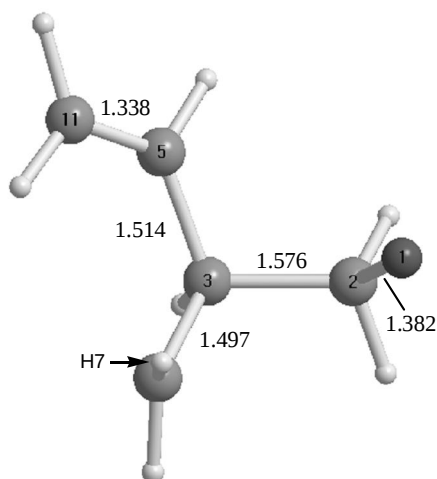


VO2-B1 (*anti*)

O(1)-C(2)-C(3)-C(4): 61.18
 O(1)-C(2)-C(3)-C(5): -171.69
 C(2)-C(3)-C(5)-C(11): -115.02
 C(4)-C(3)-C(5)-C(11): 8.98



O(1),C(4): 2.963
 O(1)-C(2)-C(3): 112.63
 C(2)-C(3)-C(4): 110.82
 C(2)-C(3)-C(5): 109.57
 C(4)-C(3)-C(5): 114.57
 C(3)-C(5)-C(11):126.71



VO2-B1 (*gauche-in*)

O(1)-C(2)-C(3)-C(4): -60.12
 O(1)-C(2)-C(3)-C(5): 67.27
 C(2)-C(3)-C(5)-C(11): -135.19
 C(4)-C(3)-C(5)-C(11): -9.93

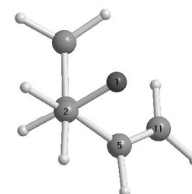
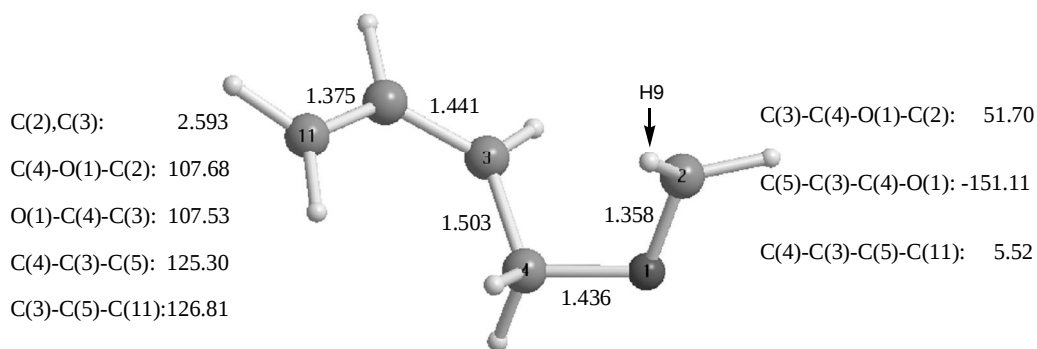
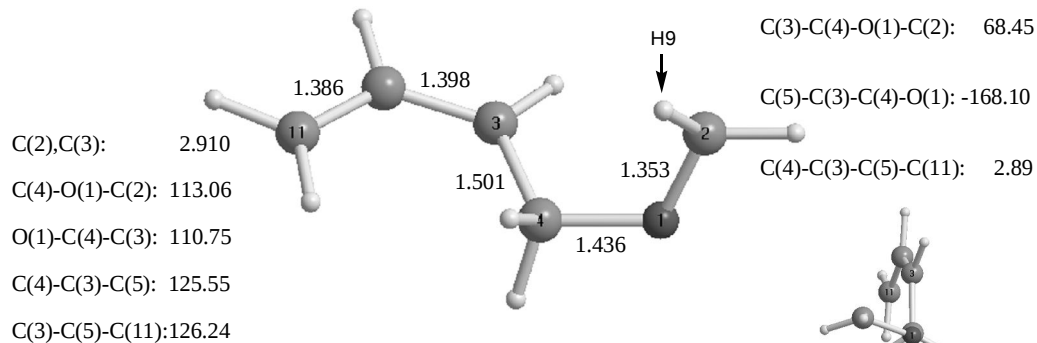


Figura 3.23 (continuación). Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(8,7)/6-31G(d,p). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.



VO2-TS1B2



VO2-B2

Figura 3.23 (continuación). Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(8,7)/6-31G(d,p). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

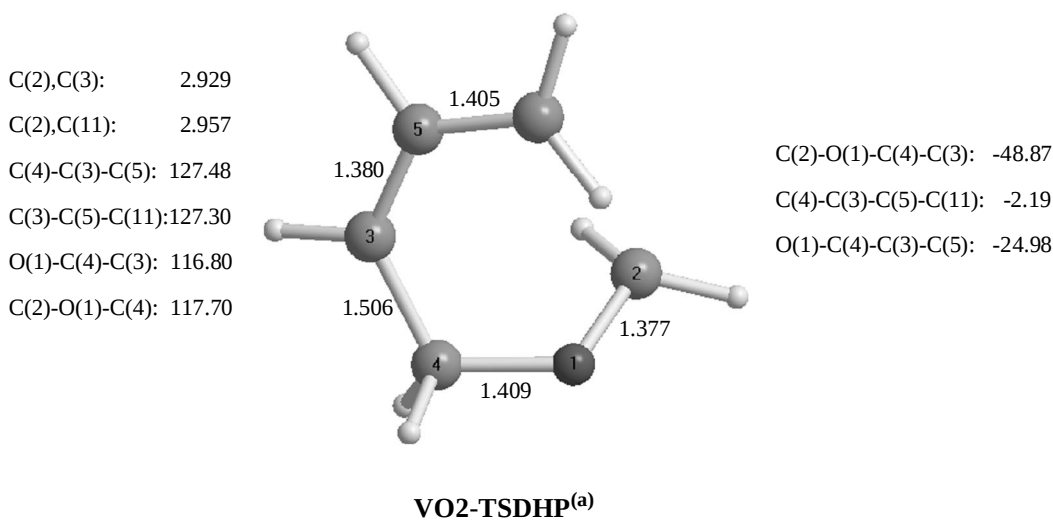
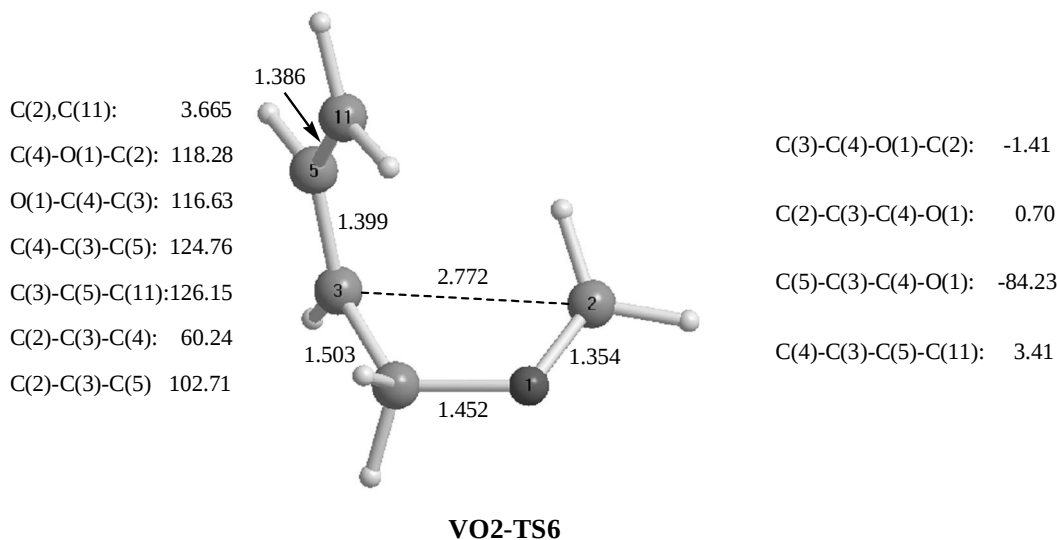


Figura 3.23 (continuación). Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(8,7)/6-31G(d,p). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

(a) Los orbitales del espacio activo utilizado en VO2-TSDHP no coinciden en su totalidad con el del resto de las especies.

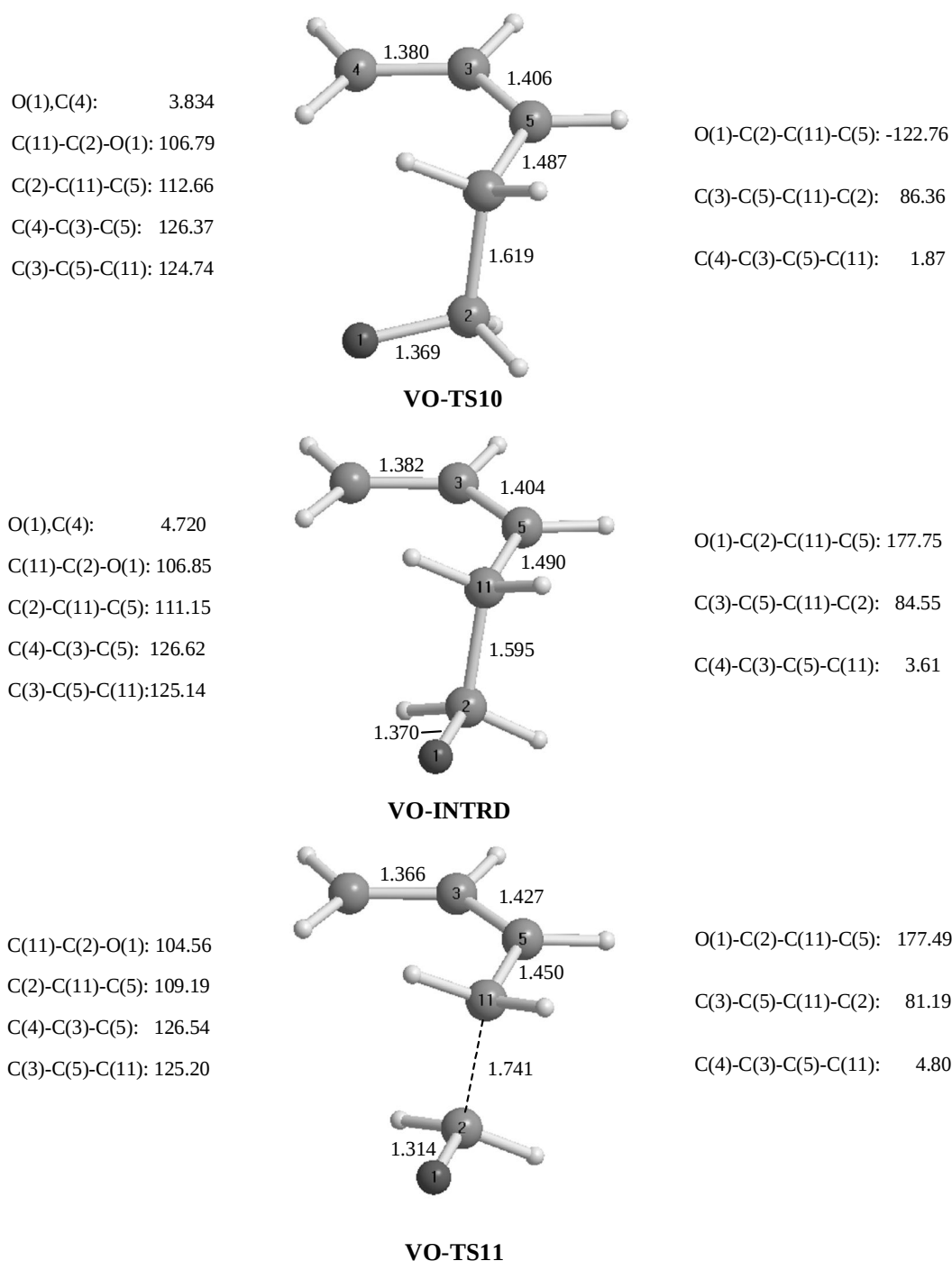


Figura 3.23 (continuación). Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(8,7)/6-31G(d,p). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

Como se ha comentado anteriormente, respecto a la existencia de especies con carácter birradicalario en la superficie de energía potencial explorada, se han encontrado los puntos estacionarios VO2-TS1B1 (*anti*), VO2-B1 (tanto el isómero rotacional *anti* como el *gauche-in*), VO2-TS1B2 y VO2-B2 (Figura 3.23). Exceptuando a la especie VO2-TS1B1 (*anti*), caracterizada también al nivel de teoría QCISD, ninguna de estas estructuras fue localizada con los métodos monoconfiguracionales empleados (Apartado 3.3.1). Las dos primeras especies proceden de una primera rotura del enlace C(4)-O(1) en el VO2 y del C(3)-C(2) en las dos últimas. No se localizaron los estados de transición que conectan los birradicales VO2-B1 y VO2-B2 con los productos de reacción, sugiriendo en ambos casos (de acuerdo a los resultados obtenidos en las fragmentaciones del oxetano y del 2-metiloxetano) que la barrera energética que deben superar ambas especies para evolucionar hacia los productos es tan pequeña que impide que los correspondientes puntos de silla sean localizados con el algoritmo de búsqueda empleado, implicando que el perfil energético de la reacción en ambos casos se asemejaría de nuevo a un “hombro de reacción”.

A continuación se van a analizar más detalladamente estas rutas de reacción.

Camino de reacción I.5

Esta vía de reacción corresponde a una evolución del proceso de fragmentación a partir del reactivo (VO2) transcurriendo a través de la formación de un birradical que presenta los centros radicalarios en el carbono C(4) y en el oxígeno O(1). Es decir, se ha estudiado el camino de reacción VO2 (*gauche*) → VO2-TS1B1 → VO2-B1 → VO2-TS2B1 → *cis*-1,3-butadieno + formaldehído (Esquema 3.3). De VO2-B1 se han caracterizado los dos isómeros conformacionales *anti* y *gauche-in* (considerando la posición relativa del O(1) respecto al grupo vinilo). En la superficie de energía potencial explorada no fueron localizadas las especies VO2-TS1B1 (*gauche-in*) y VO2-TS2B1 (ninguno de los dos conformeros planteados).

VO2-B1 (Figura 3.23) es el intermediato birradicalario que se obtiene de la rotura del enlace C(4)-O(1) del anillo, el cual conecta con el reactivo a través del punto de silla VO2-TS1B1 y con los productos, *cis*-1,3-butadieno y formaldehído, mediante el estado de transición VO2-TS2B1 (no localizado). Como se puede observar en la figura 3.23, todas las distancias de enlace indicadas son iguales en los dos isómeros conformacionales representados (*anti* y *gauche-in*) y los ángulos de enlace son muy parecidos. Una de las diferencias más significativas entre ambos isómeros se encuentra, como era de esperar, en el ángulo diedro O(1)-C(2)-C(3)-C(5) (-171.69° en el rotámero *anti* y 67.27° en el *gauche-in*). También se observa que es diferente la disposición del grupo metileno situado en C(4); en VO2-B1 (*anti*) el ángulo diedro H(7)-C(4)-C(3)-C(2) vale 39.40° , mientras que en VO2-B1 (*gauche-in*) este ángulo es 74.79° .

En la estructura del estado de transición VO2-TS1B1 (*anti*), el ángulo torsional alrededor del enlace C(2)-C(3) (52.35°) es próximo al del correspondiente intermediato (61.18°). La distancia entre los centros radicalarios O(1) y C(4) es de 2.692 Å, sugiriendo ya una interacción débil entre los electrones desapareados. Esta geometría, sin considerar al sustituyente, es similar a la estructura 2MO-TS_{III} (*gauche-in*) de la termólisis del 2-metiloxetano (Figura 3.18). El ángulo diedro H(7)-C(4)-C(3)-C(2) (45.79°) corresponde a la evolución del giro del fragmento metilénico enlazado al C(3) alrededor del enlace C(4)-C(3) desde una situación casi perpendicular al plano formado por los átomos C(4), C(3) y C(2) en VO2 (donde este ángulo diedro vale 104.54°) hasta la orientación que adquiere en VO2-B1 (*anti*), comentada en el párrafo anterior.

Camino de reacción I.6

El camino I.6 (Esquema 3.3, VO2 (*gauche*) $\rightarrow$ VO2-TS1B2 $\rightarrow$ VO2-B2 $\rightarrow$ VO2-TS2B2 $\rightarrow$ *cis*-1,3-butadieno + formaldehído) corresponde a la rotura inicial en el heterociclo del enlace C(2)-C(3). En el proceso se forma en primer lugar una especie birradicalaria con centros radicales en los carbonos C(2) y C(3) (Figura 3.23, VO2-B2). Considerando la reacción inversa; es decir, la formación

de un enlace C-O, correspondería a un ataque del oxígeno carbonílico a uno de los dos dobles enlaces del *cis*-1,3-butadieno.

En la estructura de la especie VO2-B2 (Figura 3.23), correspondiente a un mínimo birradicalario *gauche-in* (considerando la situación relativa del centro radicalario situado en el C(2) respecto al sustituyente vinilo que existía en VO2) se puede observar que el ángulo torsional C(2)-O(1)-C(4)-C(3) ha crecido desde 10.87° en VO2 hasta 68.45°. Lo más destacable de la estructura es que se aprecia la existencia de un grupo radical alilo situado entre los átomos C(3), C(5) y C(11). La situación en un mismo plano de éstos átomos de carbono, de los átomos de hidrógeno con los que se enlazan y del átomo C(4), unido al C(3) (el ángulo diedro C(4)-C(3)-C(5)-C(11) tiene un valor de 2.89°) permite las interacciones favorables entre los orbitales *p* de los átomos de carbono implicados (perpendiculares al plano mencionado). En la geometría representada también se puede observar que el átomo de carbono C(4), que posteriormente corresponderá a un metileno terminal del *cis*-1,3-butadieno, se encuentra muy piramidalizado y que en la segunda etapa de la reacción de fragmentación deberá sufrir una rotación interna hasta adquirir la planaridad final del dieno (en el birradical el diedro C(5)-C(3)-C(4)-O(1) es -168.10°, lo que permite evitar los impedimentos estéricos existentes entre el grupo metileno terminal enlazado al oxígeno y el radical alilo). En la estructura también se puede apreciar que el fragmento carbonílico es prácticamente paralelo al enlace σ entre el O(1) y el C(4) (el diedro C(4)-O(1)-C(2)-H(9) vale 39.21°), apuntando esta disposición a que la estructura debe correlacionarse adiabáticamente con un estado excitado $n\text{-}\Pi^*$ del formaldehído y el fundamental del *cis*-1,3-butadieno. Por último, en este punto de silla, la distancia entre el C(11) y el H(9) es de 4.669 Å, no sugiriendo que exista una interacción tipo “puente de hidrógeno” entre estos átomos como el observado en VO2-TS7 (véase el apartado 3.3.1.5), donde esta distancia era de 2.177 Å (atendiendo a los resultados obtenidos con el funcional B3LYP).

VO2-TS1B2 es el estado de transición correspondiente a la rotura del enlace C(2)-C(3) del heterociclo. En la geometría de esta especie (Figura 3.23) se

observa que la distancia de enlace C(4)-O(1) es la misma que en VO2-B2, siendo ligeramente superior que en VO2 (1.419 Å); que los centros radicalarios ya se encuentran bastante separados, a 2.593 Å, distancia ligeramente menor que en los puntos de silla OX-TS_{II} (Figura 3.11) y 2MO-TS_{IV} y 2MO-TS_{VI} (Figura 3.18); y que el ángulo torsional C(3)-C(4)-O(1)-C(2) ha aumentado desde 10.87° en el VO2 hasta 51.70°. De nuevo, debido a la torsión del metileno alrededor del enlace C(2)-O(1) se puede considerar que esta estructura de transición corresponde en parte a un *cruce evitado* (véanse los apartados 3.1.2 y 3.2.2). Tampoco en este punto estacionario parece que exista un puente de hidrógeno entre los átomos C(11) y H(9), al ser la distancia entre éstos de 4.140 Å.

Al igual que sucedió en el estudio de la termólisis del oxetano (apartado 3.1.2) y del 2-metiloxetano (apartado 3.2.2), el hecho de que en estas dos especies exista una rotación del metileno del fragmento carbonilo, respecto a una apertura del anillo con el 1,3-butadieno y el formaldehído dispuestos en planos paralelos, implica una determinada contribución de estados excitados en la función de onda, lo cual se refleja en las matrices de densidades electrónicas, en las que se observa una cierta población en el primer orbital virtual (Apéndice 4). En el caso del camino I.5 podía suceder lo mismo, pero esta vez a través de una *rotación orbital* en el oxígeno.

3.3.2.3.- MECANISMO POR ETAPAS A TRAVÉS DE DHP: EL CAMINO DE REACCIÓN CON EXPANSIÓN DE CICLO

La optimización con el modelo CASSCF/6-31G(d,p) de la geometría del estado de transición VO2-TS6 localizado al nivel MP2 (Figura 3.20), correspondiente a la transposición sigmatrópica [1,3] del grupo metileno del fragmento de formaldehído (en el átomo C(2)) del C(3) al C(11) para formar DHP, condujo a un punto de silla, al que también se ha denominado VO2-TS6 (Figura 3.23). Aunque la distancia entre los átomos C(2) y C(11) en el enlace que se está formando es distinta para la especie localizada con los dos métodos (2.844 Å al nivel MP2 respecto a 3.665 Å correspondiente a los cálculos CASSCF), las

semejanzas existentes en el resto de las distancias de enlace, en los ángulos de enlace y en los valores de la frecuencia imaginaria del primer modo normal de vibración (171.3 i cm^{-1} obtenido al nivel MP2 y 149.9 i cm^{-1} con el método CASSCF), cuando son comparados ambos estados de transición parecen indicar que se trata de la misma especie. Sin embargo, la evolución del punto de silla obtenido al nivel CASSCF no se pudo estudiar mediante el análisis de la correspondiente IRC, de nuevo debido a fallos de convergencia de la función de onda MCSCF en los primeros puntos de la optimización; ni siquiera cuando se realizó la IRC al nivel CASSCF(6,5)/6-31g(d,p) con la estructura de nuevo optimizada con este modelo teórico, no incluyendo en el espacio activo los orbitales σ_{C4O1} enlazante y antienlazante que no participan directamente en la formación de DHP a partir de VO2. Por lo tanto, se precisa más investigación al respecto para asegurar la naturaleza definitiva de esta estructura con dicho nivel de cálculo.

Como se puede observar en el esquema 3.3 existe otra manera alternativa de obtener DHP partiendo de VO2. Una vez creado el birradical VO2-B2 (Esquema 3.3, camino I.6), en lugar de romperse en éste el enlace C(4)-O(1) y evolucionar hacia los productos, existe la posibilidad de que se enlacen los átomos C(11) y C(2) y se forme el DHP a través del estado de transición VO2-TSDHP. Este proceso alternativo fue planteado en el esquema 3.3, pero lo cierto es que la gran distancia entre los átomos C(2) y C(11) en VO2-B2 ($4.909 \text{ \AA}$) parece indicar que tal enlace posiblemente no se produzca entre estos átomos a partir de este intermedio, al menos directamente. Sin embargo, en la superficie de energía potencial CASSCF(8,7)/6-31G(d,p) fue localizado un estado de transición correspondiente a la formación de este enlace (entre el C(2) y el C(11)), al que se le ha denominado VO2-TSDHP. El espacio activo utilizado en la optimización geométrica de este punto de silla coincide parcialmente con el usado en el resto de las especies, ya que como la inclusión en el mismo de los orbitales σ_{C4O1} enlazante y antienlazante (que no participan directamente en la formación de DHP a partir de VO2) provocó que la función de onda no convergiera, no se tuvieron en cuenta, considerándose en su lugar los orbitales σ_{C2O1} enlazante y antienlazante,

que tampoco participan en la formación del citado enlace pero que sí permitieron la convergencia de la función de onda. Aunque de nuevo, en el cálculo del primer punto de la IRC a ambos lados del camino de reacción partiendo del estado de transición la función de onda no convergió con el espacio activo empleado en la optimización geométrica, la activación del primer modo normal de vibración ($162,62 \text{ i cm}^{-1}$) reveló claramente la formación/destrucción del enlace C(2)-C(11). Todo parece apuntar que en VO2-B2 debe existir un giro del fragmento de formaldehído en torno al enlace C(4)-C(3) (el ángulo diedro C(5)-C(3)-C(4)-O(1) tiene un valor de -168.1° en el birradical) que conduzca a un confórmero de éste en el que este diedro sea aproximadamente -60° , acercándose así los átomos de carbono C(2) y C(11), entre los cuales, a través de VO2-TSDHP (donde el diedro indicado vale -24.98°) se produciría el enlace entre los mismos formándose el DHP. Puesto que los rotámeros de los birradicales vienen apareciendo con energías muy próximas (atendiendo a los resultados obtenidos al nivel de teoría CASSCF, existe una diferencia de energía entre los confórmeros *gauche-in* y *gauche-out* del 2MO-INT_{III} de 0.2 kcal/mol (Tabla 3.15) y entre el *gauche-in* y el *anti* del VO2-B1 de 0.5 kcal/mol (Tabla 3.20)), no se ha considerado crucial la localización de los estados de transición correspondientes al movimiento de rotación interna del birradical, ni por tanto la búsqueda de todos los isómeros conformacionales posibles, especialmente en este sistema donde su número sería muy elevado.

La fragmentación de DHP para formar *cis*-1,3-butadieno y formaldehído es la reacción inversa a una hetero-Diels-Alder entre ambas sustancias. Los mecanismos concertados y en pasos de esta reacción (procesos inversos a los caminos IIb.1 y IIb.2, representados en el esquema 3.3), así como también con tioformaldehído como dienófilo, ya han sido estudiados previamente por Sakai¹⁵ con el mismo modelo teórico y espacio activo que el empleado en este estudio (exceptuando alguna especie que fue localizada escogiendo un espacio activo de 6 electrones en 6 orbitales, correspondientes a los orbitales Π y Π^* de los fragmentos). De hecho, la elección del modelo teórico utilizado en esta Tesis Doctoral para el sistema que estamos analizando se realizó atendiendo al usado en

este trabajo teórico para poder así comprobar de nuevo, como se hizo en la termólisis del oxetano, que el método CASSCF lo estábamos empleando adecuadamente, al localizar las mismas especies que fueron caracterizadas en este trabajo teórico¹⁵ para esta región de la superficie de energía potencial (posteriormente, también lo hemos aplicado al siguiente sistema).

El punto de la silla VO-TS8 (Figura 3.23) es el estado de transición correspondiente al proceso de cicloeliminación concertado para originar los productos finales, o al contrario, la cicloadición $[4_s+2_s]$ térmica concertada de *cis*-1,3-butadieno y formaldehído con la aproximación prácticamente “paralela”, aunque con una ligera asincronía, de los fragmentos interactuantes.

Respecto al camino por etapas, el primer paso produce el intermediato birradicalario VO-INTRD (Figura 3.23), especie que procede de una primera rotura de enlace C-O en el heterociclo. En esta estructura aparece el fragmento de formaldehído prácticamente paralelo al enlace C(5)-C(11), que posteriormente formará parte del *cis*-1,3-butadieno (el ángulo diedro O(1)-C(2)-C(11)-C(5) tiene un valor de 177.75°). En este intermediato birradicalario también se forma un sistema alílico entre los átomos C(4), C(3) y C(5).

También se localizó el estado de transición que conecta el birradical VO-INTRD con DHP. Como se puede observar en la figura 3.23, en este punto de silla, denominado VO-TS10, los centros radicalarios aparecen muy separados (la distancia entre el O(1) y el C(4) es de 3.834 Å). Tanto por el valor de la frecuencia imaginaria del primer modo de vibración (108.3 i cm⁻¹) como por los valores de los parámetros geométricos, comparados con los de VO-INTRD, y a pesar de coincidir en buena medida con lo publicado por Sakai¹⁵, a la hora de cerrar esta memoria queda cierta duda sobre si realmente se trata de un estado de transición rotacional del VO-INTRD en lugar del correspondiente a la formación del enlace C(4)-O(1) para formar el DHP, donde esta distancia es 1.421 Å. No obstante, no se ha investigado más sobre este asunto puesto que el cálculo de estos tres puntos

estacionarios tenía como objeto la mera comprobación de la realización efectiva de los cálculos CASSCF en este sistema.

La segunda etapa del camino de reacción IIb.2 (Esquema 3.3) es la fragmentación del birradical para producir los productos, procediendo a través el punto de silla VO-TS11 (Figura 3.23), el cual presenta una distancia de enlace C(2)-C(11) de 1.741 Å (1.419 Å en el DHP y 1.595 Å en VO-INTRD).

3.3.2.4.- ANÁLISIS DE LOS PERFILES DE ENERGÉTICOS DE LA REACCIÓN

En la tabla 3.20 se presentan las energías electrónicas totales (u.a.) y relativas (kcal/mol) correspondientes a los puntos estacionarios localizados en la superficie de energía potencial CASSCF(8,7)/6-31G(d,p) y a los cálculos puntuales de la energía CASPT2(10,10)/cc-pVDZ, realizados utilizando estas estructuras optimizadas. La energía de los productos (formaldehído y *cis*-1,3-butadieno) se ha obtenido sumando las correspondientes a cada molécula optimizada individualmente, utilizando en conjunto un espacio activo 8x7.

Los valores de las energías electrónicas relativas se han representado en la figura 3.24. De las especies pertenecientes al camino de reacción I.5 (Esquema 3.3) sólo se han incluido las correspondientes a los isómeros conformacionales *anti*, ya que no fue localizado el estado de transición VO2-TS1B1 (*gauche-in*) y además, el isómero conformacional *anti* del intermediato birradicalario VO2-B1 es más estable que el *gauche-in* (al nivel de teoría CASPT2(10,10) este último presenta un valor de la energía electrónica total relativamente muy alto, debiéndose estudiar con más profundidad los motivos que originan este resultado).

	CASSCF(8,7)/6-31G(d,p)// CASSCF(8,7)/6-31G(d,p)		CASPT2(10,10)/cc-pVDZ// CASSCF(8,7)/6-31G(d,p)	
	<i>E</i> (u.a.)	ΔE (kcal/mol)	<i>E</i> (u.a.)	ΔE (kcal/mol)
FORM + <i>c</i> -BUT	-268.886736	-10.4	-269.671895	6.8
VO2	-268.870175	0.0	-269.682756	0.0
VO2-TS1B1 (<i>anti</i>)	-268.787859	51.7	-269.589135	58.7
VO2-B1 (<i>anti</i>)	-268.788376	51.3	-269.588915	58.9
VO2-TS2B1 (<i>anti</i>)	-----	-----	-----	-----
VO2-TS1B1 (<i>gauche-in</i>)	-----	-----	-----	-----
VO2-B1 (<i>gauche-in</i>)	-268.787644	51.8	-269.567972	72.0
VO2-TS2B1 (<i>gauche-in</i>)	-----	-----	-----	-----
VO2-TS2	-----	-----	-----	-----
VO2-TS1B2	-268.799461	44.4	-269.612612	44.0
VO2-B2	-268.800369	43.8	-269.612858	43.9
VO2-TS2B2	-----	-----	-----	-----
VO2-TSDHP ^(a)	-268.798242	45.1	-----	-----
VO2-TS6	-268.793034	48.4	-269.605717	48.3
DHP	-268.906268	-22.6	-269.722592	-25.0
VO-TS8	-268.810573	37.4	-269.640786	26.3
VO-TS10	-268.807913	39.1	-269.617947	40.7
VO-INTRD	-268.812844	36.0	-269.622150	38.0
VO-TS11	-268.810626	37.4	-269.626455	35.3

Tabla 3.20. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Energías electrónicas totales y relativas correspondientes a los cálculos CASSCF(8,7)/6-31G(d,p) y a los cálculos puntuales de la energía CASPT2(10,10)/cc-pVDZ realizados utilizando las estructuras optimizadas CASSCF(8,7)/6-31G(d,p).

(a) Los orbitales del espacio activo utilizado en VO2-TSDHP no coinciden en su totalidad con el del resto de las especies.

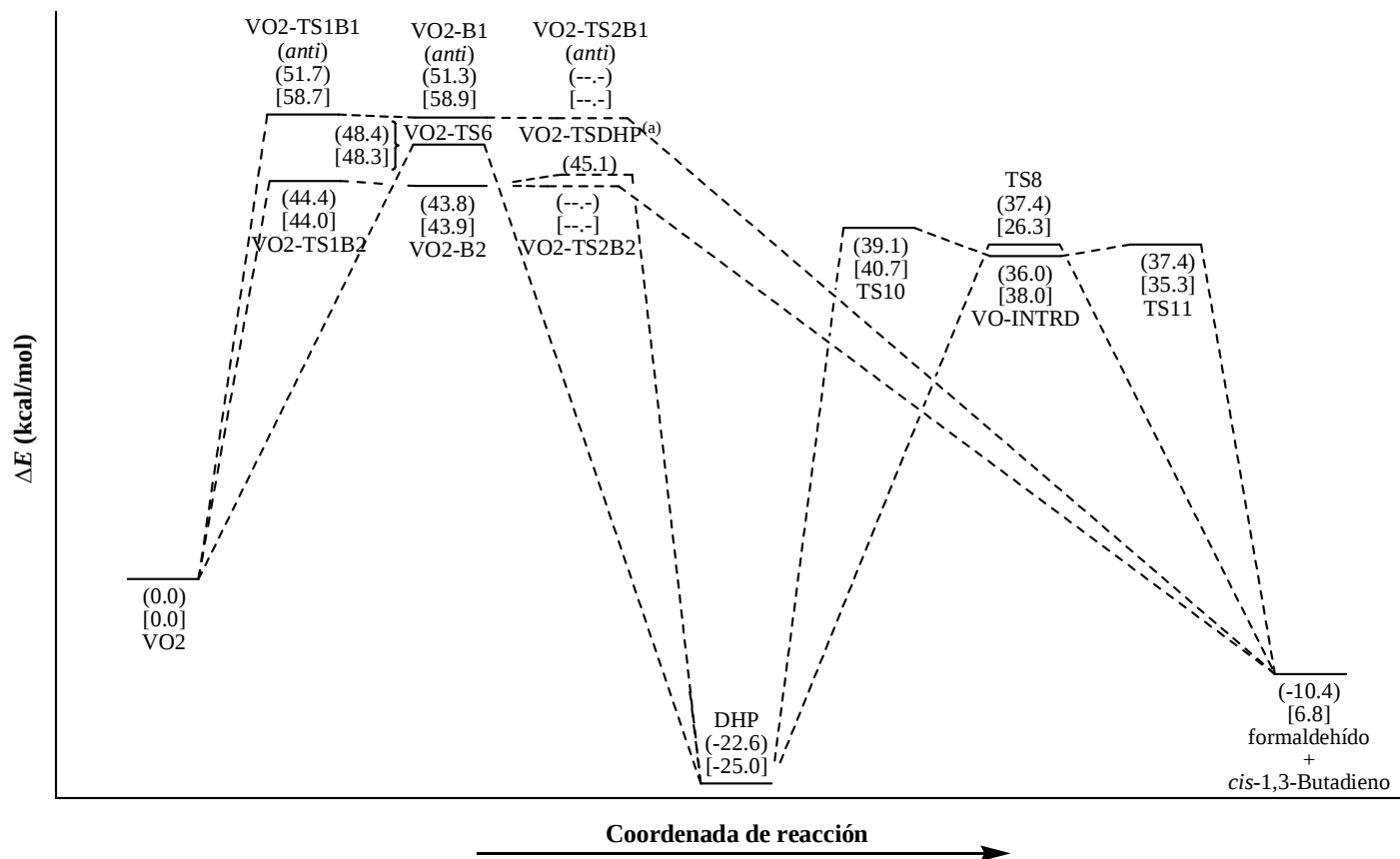


Figura 3.24. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Perfiles energéticos de la reacción correspondientes a los cálculos CASSCF(8,7)/6-31G(d,p)//CASSCF(8,7)/6-31G(d,p) (entre paréntesis) y CASPT2(10,10)/cc-pVDZ//CASSCF(8,7)/6-31G(d,p) (entre corchetes). La figura está trazada a partir de los resultados CASSCF(8,7).

(a) Los orbitales del espacio activo utilizado en VO2-TSDHP no coinciden en su totalidad con el del resto de las especies.

Al igual que en el estudio con la aproximación CASPT2//CASSCF de las fragmentaciones térmicas del oxetano y del 2-metiloxetano (Apartados 3.1.2 y 3.2.2, respectivamente), cuando se consideran en estos niveles los efectos de correlación dinámica (cálculos CASPT2), los intermediatos birradicalarios aparecen con un contenido energético mayor que alguno de los estados de transición con los que conectan. Consideramos que estos resultados saldrían correctamente si la optimización de las estructuras se realizase con el modelo CASPT2(10,10)/cc-pVDZ, cálculos que ahora mismo nos parecen inviables.

Los resultados obtenidos en las fragmentaciones de los otros dos heterociclos mostraron que en las regiones birradicalarias correspondientes a la fragmentación en dos pasos del anillo los perfiles energéticos son muy “planos”. En este sistema, de nuevo se aprecia que existe muy poca diferencia entre la energía de los birradicales y la de los estados de transición que les preceden; sin embargo, no disponemos de los valores correspondientes a los puntos de silla correspondientes a la rotura de los mismos para formar los productos. En el camino IIb.2, correspondiente a la fragmentación del DHP se aprecia algo más de profundidad en el valle correspondiente al intermediato, debido posiblemente a la relativa estabilidad del mismo por la existencia en la estructura del grupo radical alilo.

Al igual que se obtuvo con los métodos monoconfiguracionales, el camino de reacción energéticamente más favorable es el I.6 (Esquema 3.3), en este caso produciéndose por etapas la rotura asincrónica de los enlaces del reactivo (aunque próximo a la rotura en un solo paso, atendiendo al perfil energético correspondiente a los resultados CASPT2), comenzando por el C(2)-C(3), siendo VO2-TS1B2, el estado de transición que se ha obtenido con menor energía (14.7 kcal/mol más estable que VO2-TS1B1 (*anti*)). La energía electrónica total del estado de transición VO2-TS1B1 (*gauche-in*) también sería mayor que la de VO2-TS1B2, al serlo la del intermediato VO2-B1 (*gauche-in*). De nuevo, al contrario de los resultados correspondientes a las termólisis del oxetano y del 2-metiloxetano (Apartados 3.1 y 3.2, respectivamente), la primera apertura del

heterociclo por el enlace C-C es energéticamente más favorable que por el C-O, lo cual se puede explicar teniendo en cuenta que en el intermediato VO2-B2 también existe un grupo radical alilo, situado entre los átomos C(3), C(5) y C(11), que debe proporcionar una determinada estabilidad a la molécula.

Debido a que no se ha localizado en la superficie de energía potencial explorada el estado de transición implicado en la rotura de los dos enlaces del reactivo en un proceso sincrónico concertado (Esquema 3.3, VO2-TS2), en estos niveles de teoría no se han podido realizar las comparaciones energéticas que permiten discriminar si la fragmentación del 3-viniloxetano se produce sincrónicamente o asincrónicamente (aunque sí se llevó a cabo con los métodos monoconfiguracionales). Sin embargo, hemos obtenido un resultado importante, ya que coincidiendo con los correspondientes a los métodos monodeterminantes (Apartado 3.3.1), nuestros resultados CASPT2//CASSCF señalaron que el mecanismo de expansión de ciclo debe descartarse de nuevo como el origen principal del efecto cinético característico que induce el sustituyente vinílico en la posición 3, ya que la barrera energética correspondiente a la formación directa del DHP (Esquema 3.3, camino de reacción IIa.1) es superior en 4.3 kcal/mol a la de la formación del birradical VO2-B2 (Esquema 3.3, camino de reacción I.6), siendo esta reacción elemental la etapa determinante de la fragmentación de VO2. Sin embargo, la participación de DHP puede contribuir, en parte, a que aumente la velocidad de la reacción por el hecho de que en el canal de reacción energéticamente más favorable (el camino I.6) VO2-B2 tenga además dos posibilidades de evolución; una directamente hacia los productos, superando una barrera energética en cualquier caso mínima, atendiendo a los resultados obtenidos para los canales de reacción birradicalarios correspondientes a las fragmentaciones térmicas del oxetano y del 2-metiloxetano (Apartados 3.1.2 y 3.2.2, respectivamente); y otra hacia DHP, superando una barrera de aproximadamente 1.3 kcal/mol (recuérdese que VO2-TSDHP se ha obtenido al nivel de teoría CASSCF(8,7) con un espacio activo que no coincide en su totalidad con el utilizado para el resto de las especies). Sin embargo, la aparición de más canales de reacción que supone la formación de DHP no parece suficiente

para explicar el drástico aumento de la velocidad de reacción de la fragmentación térmica cuando es comparada con la del oxetano y con la del resto de sus derivados alquilo (Tabla 1.2, pág. 11). El origen de éste está más bien en una disminución de la barrera energética del canal de reacción más favorable por la presencia del grupo vinílico (al nivel de teoría CASPT2, la menor barrera de activación tiene un valor de 58.9 kcal/mol para la fragmentación del oxetano, mientras que para la del 3-viniloxetano es de 44.0 kcal/mol). Sin embargo, los resultados de los diferentes métodos (mono- y multiconfiguracionales) divergen al señalar cual es la naturaleza del efecto que estabiliza el estado de transición de la etapa determinante del camino de reacción de menor energía.

El valor de la menor energía de activación, 44.0 kcal/mol, se diferencia poco del obtenido en el caso de los resultados DFT (Apartado 3.3.1), 50.0 kcal/mol, ambos correspondientes a un mismo proceso, la rotura asincrónica del 3-viniloxetano empezando por el enlace C(3)-C(2) (en el caso de los métodos multiconfiguracionales en etapas). Como se comentó en el estudio del sistema con los métodos monoconfiguracionales, los únicos datos experimentales disponibles para verificar estos valores corresponden al derivado *cis*-2,4-dimetil-*trans*-3-viniloxetano¹⁴ (47.9 ± 1.8 kcal/mol). Así, nuestros resultados teóricos realizados con la aproximación CASPT2//CASSCF también se ajustan relativamente bien a los experimentales, aunque para poder establecer mejores comparaciones habría que tener en cuenta la influencia de los grupos metilo y de la contribución de la corrección *ZPVE* en los cálculos de la energía.

En el trabajo teórico realizado sobre la reacción de hetero-Diels-Alder¹⁵, correspondiente a la cicloadición del *cis*-1,3-butadieno y formaldehído para formar DHP, los cálculos puntuales con mayor nivel de teoría fueron hechos con el método CASSCF MP2 usando las estructuras CASSCF optimizadas. Según los resultados expuestos en este artículo, en la formación del DHP el camino concertado es energéticamente más favorable que el que se produce por etapas. En nuestro caso, con los cálculos CASPT2, se obtienen resultados similares

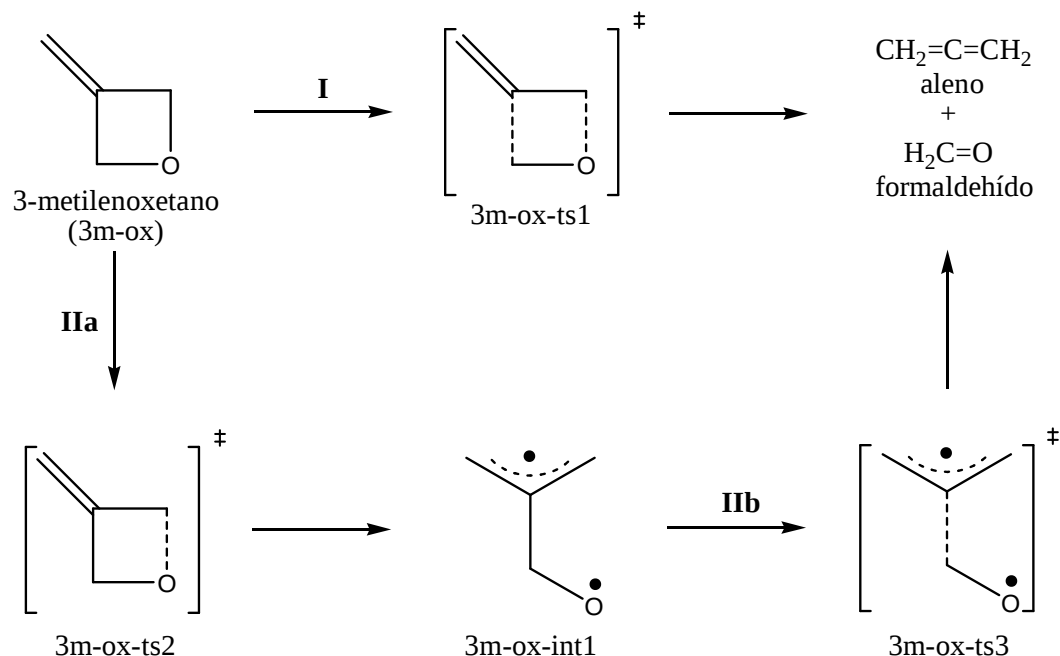
considerando la reacción de fragmentación del DHP (también lo serían para la inversa).

3.4.- DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL 3-METILENOXETANO

El principal objetivo del análisis de esta parte del presente trabajo fue comprobar que en el estudio del mecanismo de reacción de la termólisis de derivados del oxetano que transcurren, entre otras alternativas, a través de intermediatos birradicalarios “a priori” estabilizados, por ejemplo por permitir sus estructuras diferentes formas resonantes, es posible el uso de métodos monoconfiguracionales tales como QCISD y los correspondientes a la teoría DFT para la caracterización de tales especies. En este caso se ha optado por examinar la fragmentación térmica del 3-metilenoxetano (3m-ox), que podría transcurrir a través de dos canales alternativos de reacción; una fragmentación sincrónica directa (Esquema 3.5, camino de reacción I) y otra asincrónica, que comenzaría con una primera rotura de enlace C-O (Esquema 3.5, IIa) originando un intermediato birradicalario (3m-ox-int1), que tendría una determinada estabilidad relativa debido a los efectos de resonancia en el grupo radical alilo existente en su estructura, que tras una rotura de enlace C-C (Esquema 3.5, IIb) se obtendrían los productos de la reacción: aleno (1,2-propadieno) y formaldehído. También existe la posibilidad de que el camino asincrónico se produzca directamente de forma concertada. Al igual que en el caso del 3-viniloxetano, existe una simetría en el anillo, pudiendo el reactivo experimentar dos modos de fragmentación equivalentes, considerándose como se ha venido realizando en esta memoria sólo una de ellas.

Desde el punto de vista experimental, no se ha encontrado ningún estudio que trate la fragmentación térmica (o síntesis vía fotoquímica) del 3-metilenoxetano o de alguno de sus derivados, tan sólo se han hallado varios trabajos realizados sobre sistemas que tienen características algo similares; por ejemplo, una investigación de la reacción de Paternò-Büchi entre aldehídos alifáticos y alenos para preparar 2-alquiledenoxetanos¹⁶, un estudio teórico del

mecanismo de la descarboxilación térmica de 2-oxetanonas^{17a} y otro del proceso inverso a éste; es decir, de la cicloadición [2+2] entre cetena y formaldehído^{17b}.



Esquema 3.5. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Posibles mecanismos de reacción para la cicloeliminación [2+2] del 3-metilenoxetano.

Para caracterizar las especies propuestas en el esquema 3.5 se han utilizado los métodos monoconfiguracionales QCISD y CISD, por una parte, UB3LYP y USVWN entre las técnicas DFT y finalmente los métodos multiconfiguracionales CASSCF y CASPT2//CASSCF.

En la tabla 3.21 se exponen las energías electrónicas totales (Hartree/partícula) y las energías relativas (kcal/mol), referidas al reactivo (3m-ox), calculadas para todos los puntos estacionarios localizados con los métodos monoconfiguracionales, y en la tabla 3.22 se recogen los valores de estas magnitudes calculadas con los modelos multiconfiguracionales. En el caso del método QCISD se indica la energía total obtenida al nivel QCISD(T) mediante cálculos puntuales de la energía usando las geometrías optimizadas con el modelo QCISD/6-31G(d). Análogamente, en la tabla 3.22 se incluyen los resultados de los cálculos puntuales de la energía al nivel de teoría CASPT2 realizados sobre las

estructuras obtenidas con el método CASSCF para considerar los efectos de correlación dinámica. Exceptuando los valores de la energía electrónica correspondientes a los cálculos CASSCF y CASPT2 (Tabla 3.22), en todos los casos se ha tenido en cuenta la contribución de la energía de vibración en el cero absoluto (*ZPVE*) calculada con el nivel de teoría usado en la optimización.

Los datos estructurales más importantes de todos los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas se muestran en la figura 3.25. Las geometrías representadas corresponden a los resultados QCISD/6-31G(d), exceptuando la de 3m-ox-ts4, que es la estructura obtenida con el modelo CISD/6-31G(d).

Respecto a los procesos asincrónicos, hay métodos con los que se obtuvieron los puntos estacionarios correspondientes a los caminos de reacción que se producen en etapas (QCISD, USVWN y CASSCF) y otros que describen el proceso mediante un solo estado de transición concertado asincrónico (CISD y UB3LYP). Con ninguno de los métodos se obtuvieron, además del estado de transición concertado asincrónico, puntos estacionarios correspondientes a los procesos por etapas. Atendiendo a estos resultados, se puede considerar que con los métodos monoconfiguracionales el camino asincrónico se resuelve en un solo paso cinético o en dos según el método empleado.

Así, en la superficie QCISD/6-31G(d) se ha localizado el birradical 3m-ox-int1, especie que procede de la rotura del enlace C(4)-O(1) en el 3-metilenoxetano. Si bien la multiplicidad de la misma corresponde a un estado singlete, parece que realmente sería un estado excitado del intermediato (posteriormente se comentarán con más detalle los resultados obtenidos para esta especie), por lo que para realizar comparaciones, también se hicieron cálculos para encontrar este punto estacionario en la superficie de energía potencial correspondiente a un estado excitado con multiplicidad triplete en todos los niveles de teoría donde fue localizado en estado singlete. También se halló el correspondiente estado de transición que conecta el birradical con los productos

de reacción, el punto de silla 3m-ox-ts3; sin embargo, del estado de transición 3m-ox-ts2 sólo se ha podido contar con la aproximación que al mismo proporcionó un cálculo con el *método de transito sincrónico*, QST2, por tanto energéticamente por encima del correspondiente punto. Respecto al estado de transición concertado sincrónico 3m-ox-ts1, se ha dado por buena una estructura con dos de los cuatro “YES” para los criterios de convergencia del Programa *Gaussian03*, estando los otros dos criterios a punto de cumplirse cuando aparecieron los problemas de convergencia que impidieron finalizar el cálculo. Los valores de los umbrales no satisfechos fueron 0.000663 para “*Maximum Force*” y 0.002887 para “*Maximum Displacement*”, frente a los respectivos valores de 0.000450 y 0.001800. Este punto exhibió dos frecuencias de vibración imaginarias ($1575.96 i \text{ cm}^{-1}$ y $232.59 i \text{ cm}^{-1}$) y dado que se puede demostrar que en la vecindad de un punto de silla de orden dos siempre existe un punto de silla de orden uno con menor energía¹⁸ dicho punto se ha considerado como tal en las comparaciones con el resto de las especies localizadas en la superficie de energía potencial QCISD/6-31G(d), considerando que tanto los parámetros geométricos como el valor de la energía electrónica de esta estructura realmente son próximos a la que realmente se estaba buscando. Por último, la exploración de un posible estado de transición correspondiente a un proceso asincrónico concertado (Esquema 3.5, camino de reacción IIa) no produjo ningún resultado positivo.

Con el método CISD se han localizado dos estados de transición concertados; 3m-ox-ts1 y un punto de silla que se ha denominado 3m-ox-ts4, correspondiente a una rotura asincrónica del heterociclo, no hallado sin embargo con el nivel de teoría QCISD. CISD no resultó adecuado para caracterizar ninguna de las especies del camino de reacción que transcurre en dos pasos (Esquema 3.5, IIa y IIb). Es decir, mientras que con el nivel de teoría QCISD se consiguen determinar las tres estructuras correspondientes al camino por etapas, en el caso del método CISD estas tres especies aparecen “colapsadas” en un solo punto estacionario, el 3m-ox-ts4.

	QCISD(T)/cc-pVDZ// //QCISD/6-31G(d)		CISD/6-31G(d)// //CISD/6-31G(d)		UB3LYP/6-31G(d)// //UB3LYP/6-31G(d)		USVWN/6-31+G(d)// //USVWN/6-31+G(d)	
	<i>E</i> + <i>ZPVE</i> (a) (u.a.)	ΔE (kcal/mol)	<i>E</i> + <i>ZPVE</i> (a) (u.a.)	ΔE (kcal/mol)	<i>E</i> + <i>ZPVE</i> (a) (u.a.)	ΔE (kcal/mol)	<i>E</i> + <i>ZPVE</i> (a) (u.a.)	ΔE (kcal/mol)
3m-ox	-230.467520	0.0	-230.264577	0.0	-231.093231	0.00	-229.852648	0.0
formaldehído + + aleno	-230.452628	9.3	-230.296154	-19.8	-231.075824	10.9	-229.803078	31.1
3m-ox-ts1	-230.335043	~83.1	-230.121476	89.8	-----	-----	-229.735346	73.6
3m-ox-ts2 (b)	-230.393684	46.3	-----	-----	-----	-----	-229.773861	49.4
3m-ox-int1 (c)	-230.331819	85.2	-----	-----	-----	-----	-229.776072	48.1
	-230.489413	40.0					-229.770207	51.7
3m-ox-ts3	-230.391259	47.9	-----	-----	-----	-----	-229.775909	48.2
3m-ox-ts4	-----	-----	-230.142870	76.4	-231.007466	53.8	-----	-----

Tabla 3.21. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Energías electrónicas totales y relativas calculadas para todos los puntos estacionarios localizados en las diferentes superficies de energía potencial exploradas correspondientes a métodos monoconfiguracionales.

El valor considerado de *ZPVE* es el obtenido, en cada caso, al nivel de cálculo de la optimización geométrica.

(a) *ZPVE* corresponde, en cada caso, al nivel de cálculo de la optimización geométrica.

(b) Al nivel de teoría QCISD, la especie 3m-ox-ts2 sólo fue localizada con el método de tránsito sincrónico QST2.

(c) El valor superior hace referencia a cálculos con multiplicidad singlete y el inferior con triplete.

	CASSCF(8,7)/6-31G(d,p)// //CASSCF(8,7)/6-31G(d,p)		CASPT2(10,10)/cc-pVDZ// //CASSCF(8,7)/6-31G(d,p)	
	<i>E</i> (u.a.)	ΔE (kcal/mol)	<i>E</i> (u.a.)	ΔE (kcal/mol)
3m-ox	-229.832560	0.0	-230.484880	0.0
formaldehído + + aleno	-229.827140	3.4	-230.462234	14.2
3m-ox-ts1 (a)	-229.701625	82.2	-230.064011	264.1
3m-ox-ts2	-229.763971	43.0	-230.408821	47.7
3m-ox-int1 (b)	-229.775947 -229.770369	35.5 39.0	-230.414227 -----	44.3 -----
3m-ox-ts3	-229.753352	49.7	-230.402474	51.7
3m-ox-ts4	-----	-----	-----	-----

Tabla 3.22. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Energías electrónicas totales y relativas correspondientes a los cálculos CASSCF(8,7)/6-31G(d,p) y a los cálculos puntuales de la energía CASPT2(10,10)/cc-pVDZ, realizados utilizando las estructuras optimizadas CASSCF(8,7)/6-31G(d,p).

(a) Los orbitales del espacio activo utilizado en 3m-ox-ts1 no coinciden en su totalidad con el del resto de las especies en el método CASSCF.

(b) El valor superior hace referencia a cálculos con multiplicidad singlete y el inferior con triplete.

En cuanto a los resultados DFT, el método UB3LYP únicamente ha permitido localizar el estado de transición 3m-ox-ts4; sin embargo, con el modelo USVWN/6-31+G(d) se ha caracterizado completamente el camino de reacción que transcurre por etapas, así como la especie concertada altamente sincrónica 3m-ox-ts1. El éxito del funcional USVWN en la localización de todas las estructuras tuvo mucha utilidad al tomarlas como punto de partida para su optimización en los niveles de teoría QCISD y CASSCF. Como se puede observar, la base empleada para realizar los cálculos con el método USVWN incluye funciones difusas. Cuando éstas no se estimaron en algunos ensayos realizados en el intermedio 3m-ox-int1, no se optimizó la geometría. Del mismo modo, cuando se emplearon este tipo de funciones de base en el método UB3LYP, cualitativamente se obtuvieron los mismos resultados.

Por su parte, en la superficie de energía potencial CASSCF(8,7)/6-31G(d) se localizaron todas las especies propuestas en el esquema 3.5, pero de nuevo debido a problemas de convergencia de la función de onda, en el punto de silla 3m-ox-ts1 se tuvo que emplear un espacio activo que no coincidió totalmente con el usado en el resto de las especies (Apéndice 4). En el caso de los productos, al igual que en el resto de los sistemas estudiados en este trabajo, el espacio activo que se seleccionó en el aleno corresponde a los orbitales Π y Π^* , en este caso 4x4 (cuatro electrones en cuatro orbitales) y para el formaldehído, al igual que en los anteriores sistemas estudiados en esta Tesis Doctoral, se consideraron los cuatro electrones incluidos en los tres orbitales Π , n y Π^* ; es decir, un espacio activo 4x3.

A continuación, pasamos a examinar las rutas de reacción planteadas.

3.4.1.- CAMINO DE REACCIÓN ALTAMENTE SINCRÓNICO

El primer mecanismo que se va a discutir corresponde a la posibilidad de que se produzca una cicloeliminación directa del reactivo hacia los productos a través de un estado de transición en el que se rompan los dos enlaces del heterociclo de forma concertada y relativamente sincrónica (Esquema 3.5, camino de reacción I). En la especie 3m-ox-ts1, obtenida con los niveles de teoría QCISD, CISD, USVWN y CASSCF (Figura 3.25), tanto la activación del primer modo normal de vibración como la comparación de los valores de las distancias de enlace existentes en el anillo en el proceso de fragmentación respecto al reactivo, 3m-ox (Figura 3.25), indican que se trata de un estado de transición que conecta con el 3-metilenoxetano por una lado de la superficie de energía potencial y con los productos por el otro, correspondiendo a un mecanismo concertado para el proceso de cicloeliminación [2+2], en el cual los enlaces O(1)-C(4) y C(2)-C(3) se están rompiendo de forma simultánea, aunque se puede observar que la distancia del enlace O(1)-C(4) ha aumentado prácticamente el doble que la del C(2)-C(3), dando idea de que existe una cierta asincronía en el proceso de fragmentación, al igual que sucedió en los tres sistemas estudiados anteriormente.

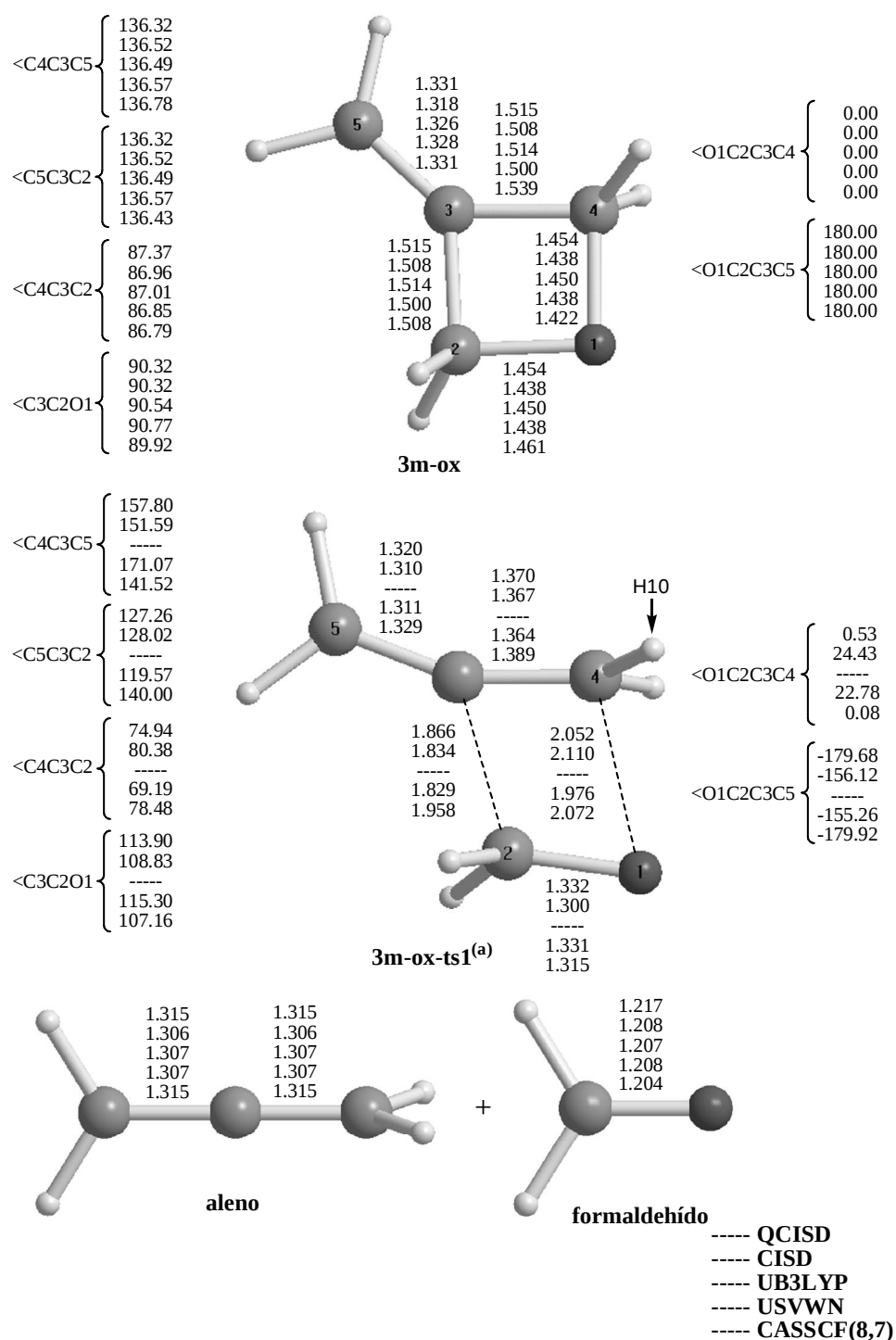


Figura 3.25. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos QCISD, CISD, UB3LYP, USVWN y CASSCF. Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

(a) Los orbitales del espacio activo utilizado en 3m-ox-ts1 no coinciden en su totalidad con el del resto de las especies (ver apéndice 4).

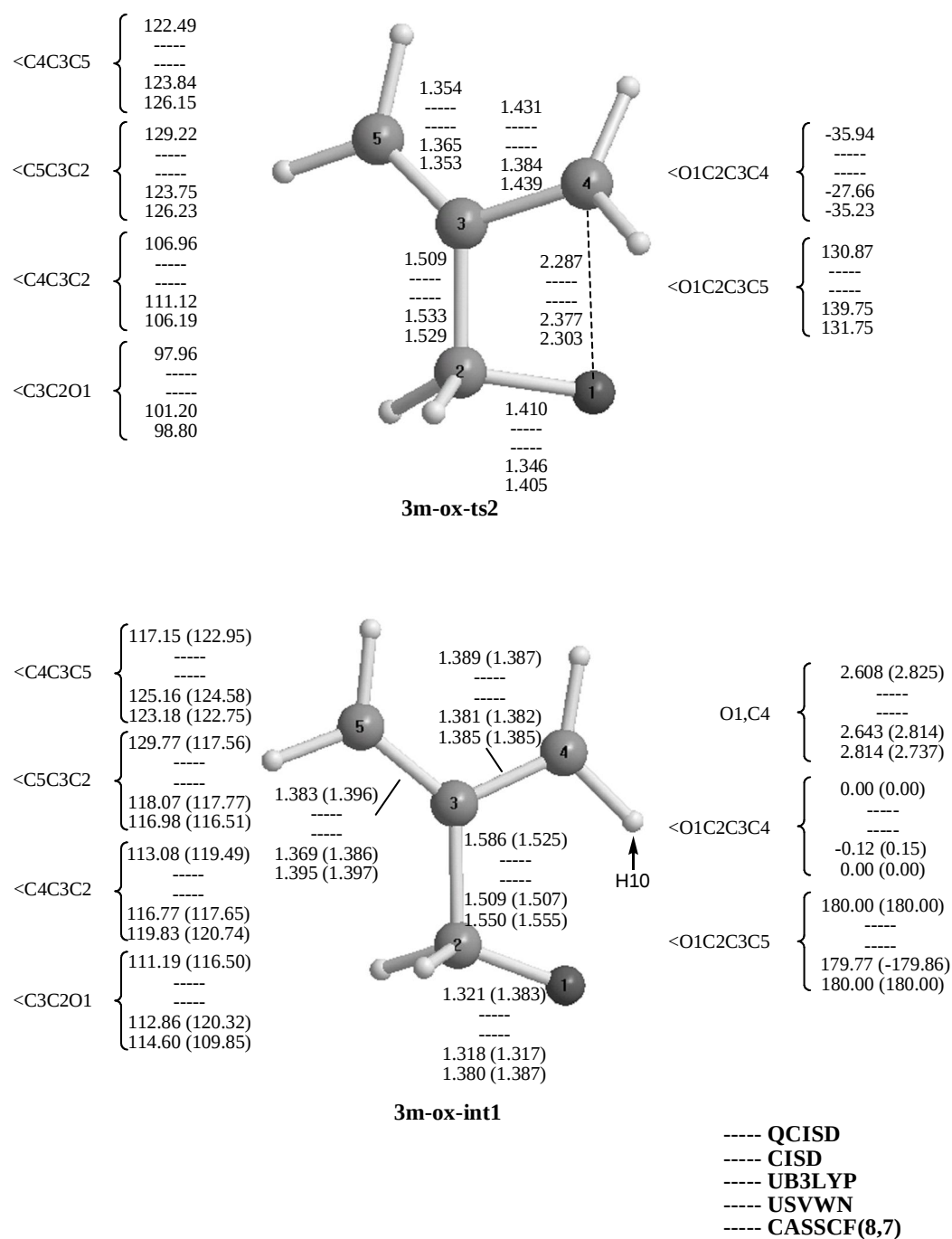
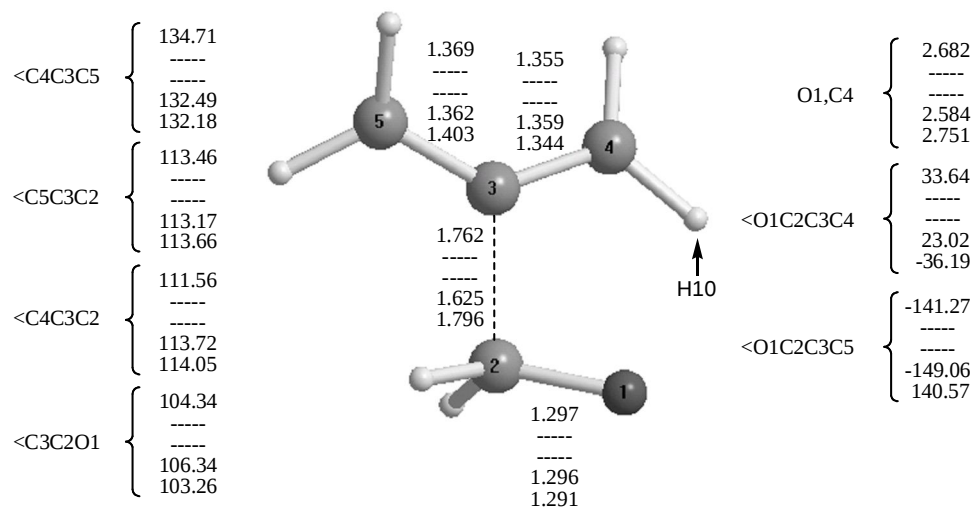
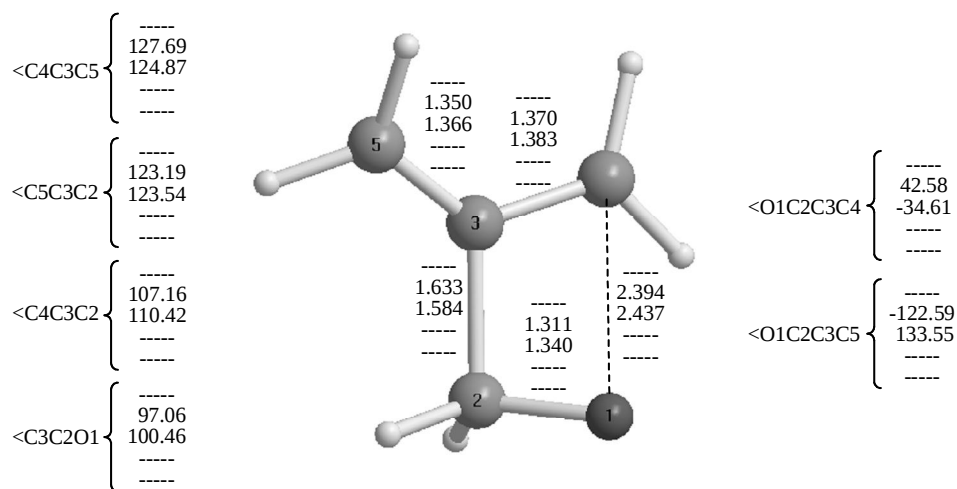


Figura 3.25 (continuación). Descomposición térmica del 3-metilenotetrahidro-2H-pirano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos QCISD, CISD, UB3LYP, USVWN y CASSCF. Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados. Entre paréntesis se muestran para 3m-ox-int1 los valores correspondientes al estado triplete.



3m-ox-ts3



3m-ox-ts4

----- QCISD
 ----- CISD
 ----- UB3LYP
 ----- USVWN
 ----- CASSCF(8,7)

Figura 3.25 (continuación). Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos QCISD, CISD, UB3LYP, USVWN y CASSCF. Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.

3.4.2.- CAMINO DE REACCIÓN ASINCRÓNICO

El segundo mecanismo que se va a discutir es el que corresponde a la rotura inicial de un enlace C-O en el heterociclo, en este caso el C(4)-O(1) para formar el birradical 3m-ox-int1 (Figura 3.25), estabilizado por la resonancia existente en el fragmento alílico presente en su estructura formado por los átomos de carbono C(5), C(3) y C(4), el cual evoluciona posteriormente hacia los productos (Esquema 3.5, 3m-ox $\rightarrow$ 3m-ox-ts2 $\rightarrow$ 3m-ox-int1 $\rightarrow$ 3m-ox-ts3 $\rightarrow$ aleno + formaldehído). De nuevo se vuelve a recordar que en los caminos de reacción que transcurren por etapas correspondientes a una primera rotura del heterociclo por el enlace C-O, las funciones de onda del birradical y de los estados de transición que conectan con el mismo pueden tener contribuciones correspondientes a estados excitados.

3m-ox-ts2 es el estado de transición que conecta el 3-metilenoxetano con 3m-ox-int1, correspondiente a la primera rotura de enlace en el anillo, en concreto el C(4)-O(1). Atendiendo a los resultados obtenidos con el método QCISD (muy similares a los producidos por los niveles de teoría USVWN y CASSCF), en esta estructura el enlace C(2)-C(3) se mantiene completamente formado (1.509 Å) y el ángulo torsional alrededor del enlace C(2)-C(3) aumenta ligeramente respecto al heterociclo (desde 0.53° hasta -35.94°). La distancia entre los centros radicalarios es de 2.287 Å, sugiriendo aún una ligera interacción entre los electrones desapareados.

Respecto a 3m-ox-int1, se han localizado con los métodos QCISD, USVWN y CASSCF las estructuras correspondientes a la especie con multiplicidad singlete y triplete. Aunque los parámetros geométricos son parecidos, destacando en todos los casos que tanto el oxígeno como los cuatro átomos de carbono se encuentran en un mismo plano ($\text{O(1)-C(2)-C(3)-C(4)} = 0^\circ$ y $\text{O(1)-C(2)-C(3)-C(5)} = 180^\circ$), en las primeras hay una distancia menor entre los átomos C(4) y O(1) (exceptuando las correspondientes al método multiconfiguracional) y en el caso de la geometría obtenida con el método QCISD

(multiplicidad singlete) se observa una distancia de enlace C(3)-C(2) algo mayor que en el resto de los casos. La comparación de la disposición de los átomos en un mismo plano con la del reactivo y la del estado de transición 3m-ox-ts2 indica que en el camino de reacción correspondiente al estado fundamental, la fragmentación del enlace C(4)-O(1) se realiza rompiendo temporalmente la situación coplanaria de los átomos de carbono y de oxígeno que existe en el heterociclo (Figura 3.25, 3-metilenoxetano), recuperándose cuando se forma el intermediato. Finalmente, en la estructura llama la atención la disposición del átomo de hidrógeno H(10), también situado en el mismo plano que el esqueleto de oxígeno y de carbonos, a una distancia de 2.004 Å respecto al átomo O(1), atendiendo a los resultados QCISD correspondientes al estado singlete (a 2.176 Å según los USVWN y algo mayor en los CASSCF, 2.463 Å), sugiriendo que podría existir una interacción tipo puente de hidrógeno entre este átomo y el de oxígeno. Al realizar cálculos QTAIM con los modelos QCISD/6-311+G(d,p)//QCISD/6-31G(d) y USVWN/6-311+G(d,p)//USVWN/6-31G(d) usando la geometría correspondiente al estado singlete se obtuvo en el segundo caso un BCP en la línea de interacción entre ambos átomos, dando cuenta de esta posibilidad. Este BCP también apareció, esta vez con los dos modelos, en 3m-ox-ts3 (analizado a continuación), pero no en 3m-ox-ts1 y tampoco en 3m-ox-ts2.

3m-ox-ts3 es el estado de transición correspondiente a la fragmentación del birradical 3m-ox-int1. En el átomo de carbono C(3) de este estado de transición se está produciendo una conversión de un orbital sp^2 del intermediato a hibridación sp en el aleno, mientras que en el 3m-ox-ts1 la transformación en este carbono se produce partiendo de una hibridación sp^3 cuando forma parte del heterociclo. 3m-ox-ts3 presenta en las geometrías localizadas con los métodos QCISD, USVWN y CASSCF una longitud de enlace C(2)-C(3) algo superior a la que le corresponde al intermediato, estando más retrasada en la evolución hacia los productos la especie correspondiente al método USVWN, atendiendo al valor de esta distancia de enlace. Los centros radicalarios están separados prácticamente a la distancia que existe entre ellos en el birradical, observándose en las geometrías correspondientes a los métodos USVWN y CASSCF que la distancia

entre los átomos O(1) y C(4) es menor en 3m-ox-ts3 que en 3m-ox-int1, indicando que mientras se rompe el enlace C(2)-C(3) existe una aproximación entre los átomos O(1) y C(4). El análisis de la IRC muestra que el plano formado por los carbonos C(3) y C(4) y los dos átomos de hidrógeno enlazados a éste último no gira apenas durante el proceso de fragmentación, siendo el grupo metileno cuyo átomo de carbono es el C(5) el que rota alrededor del enlace C(3)-C(5) hasta adquirir la estructura característica del aleno con ambos metilenos situados perpendicularmente. Este resultado es importante ya que desde el punto de vista inverso; es decir, considerando el ataque del aleno al formaldehído, el orbital $\Pi_{C=C}$ del aleno que interacciona con el formaldehído es distinto, dependiendo de si la reacción va a conducir al intermediato 3m-ox-int1 a través de 3m-ox-ts3 o al heterociclo mediante 3m-ox-ts1, tal como se ve en la figura 3.26. En el 3m-ox-ts3 se produce un ataque del orbital $\Pi_{C=C}$ que existe entre los carbonos C(3) y C(5) en el aleno, de manera que el metileno que tiene el carbono en C(4) se encuentra perpendicular al plano del formaldehído, mientras que en el 3m-ox-ts1, es el orbital $\Pi_{C=C}$ entre el carbono C(3) y el C(4) el que ataca al formaldehído, situándose el mencionado metileno en este caso paralelo al formaldehído. Todas las interacciones que se acaban de comentar serán analizadas con más detalle en el apartado 3.4.4.

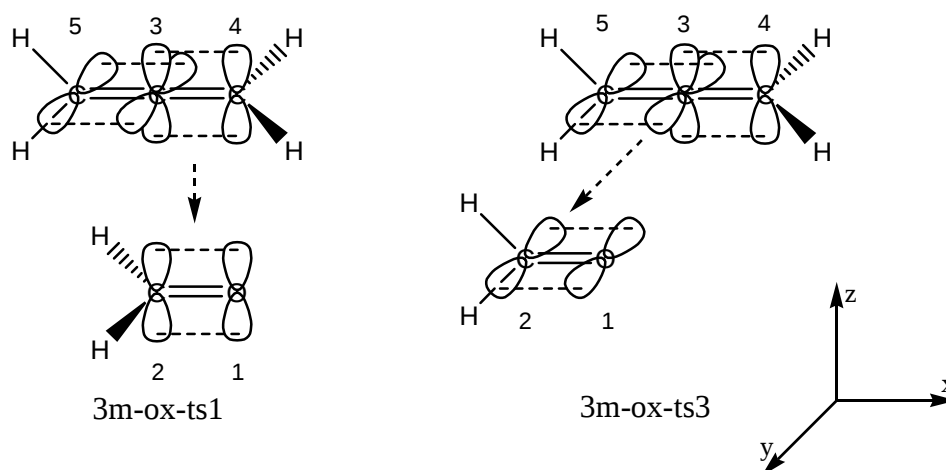


Figura 3.26. Posibles interacciones entre orbitales en 3m-ox-ts3 y 3m-ox-ts1.

Respecto a la posibilidad de que el camino asincrónico se produzca en un solo paso, se ha localizado en las superficies CISD/6-31G(d) y UB3LYP/6-31G(d) la especie 3m-ox-ts4 (Figura 3.25, 3m-ox-ts4). Tanto la figura 3.25 como el análisis de la IRC revelan que el enlace O(1)-C(4) ya se encuentra muy roto cuando el C(2)-C(3) se empieza a fragmentar apreciablemente.

3.4.3.- ANÁLISIS DE LOS PERFILES ENERGÉTICOS DE LA REACCIÓN

Pasamos a continuación a analizar los valores de las energías electrónicas relativas calculadas con los distintos métodos empleados (Tablas 3.21 y 3.22), las cuales se han representado en la figura 3.27 (la gráfica está hecha a escala respecto a los valores obtenidos con el método USVWN, exceptuando el dato correspondiente al 3m-ox-ts4 que se ha representado usando el valor correspondiente al método UB3LYP).

Como se puede observar en las tablas 3.21 y 3.22, para el intermedio 3m-ox-int1 se han indicado los valores de la energía correspondientes a la estructura optimizada en los estados singlete y triplete. Los cálculos con multiplicidad 3 se han realizado en esta especie porque en el nivel de teoría QCISD la energía de este intermedio en estado singlete es mucho mayor que la de los estados de transición con los que conecta (3m-ox-ts2 y 3m-ox-ts3). Los cálculos con ambas multiplicidades condujeron a que exclusivamente con el método QCISD, la especie en estado triplete es más estable que la correspondiente al estado singlete y que 3m-ox-ts2 y 3m-ox-ts3 (también en estado singlete), sugiriendo que el punto estacionario 3m-ox-int1 singlete realmente corresponde a un estado excitado, que en el estado fundamental no se ha podido localizar a este intermedio y que existe un cruce entre las superficies de energía potencial triplete y singlete. A la vista de los valores de la energía, estas hipótesis parecen bastante razonables, sin embargo, deben ser debidamente comprobadas tras un estudio más amplio que tenga en cuenta todos los principales estados excitados y

los diferentes procesos fotoquímicos que puedan tener lugar en ellos, lo que cae fuera de los objetivos marcados para la presente Tesis Doctoral.

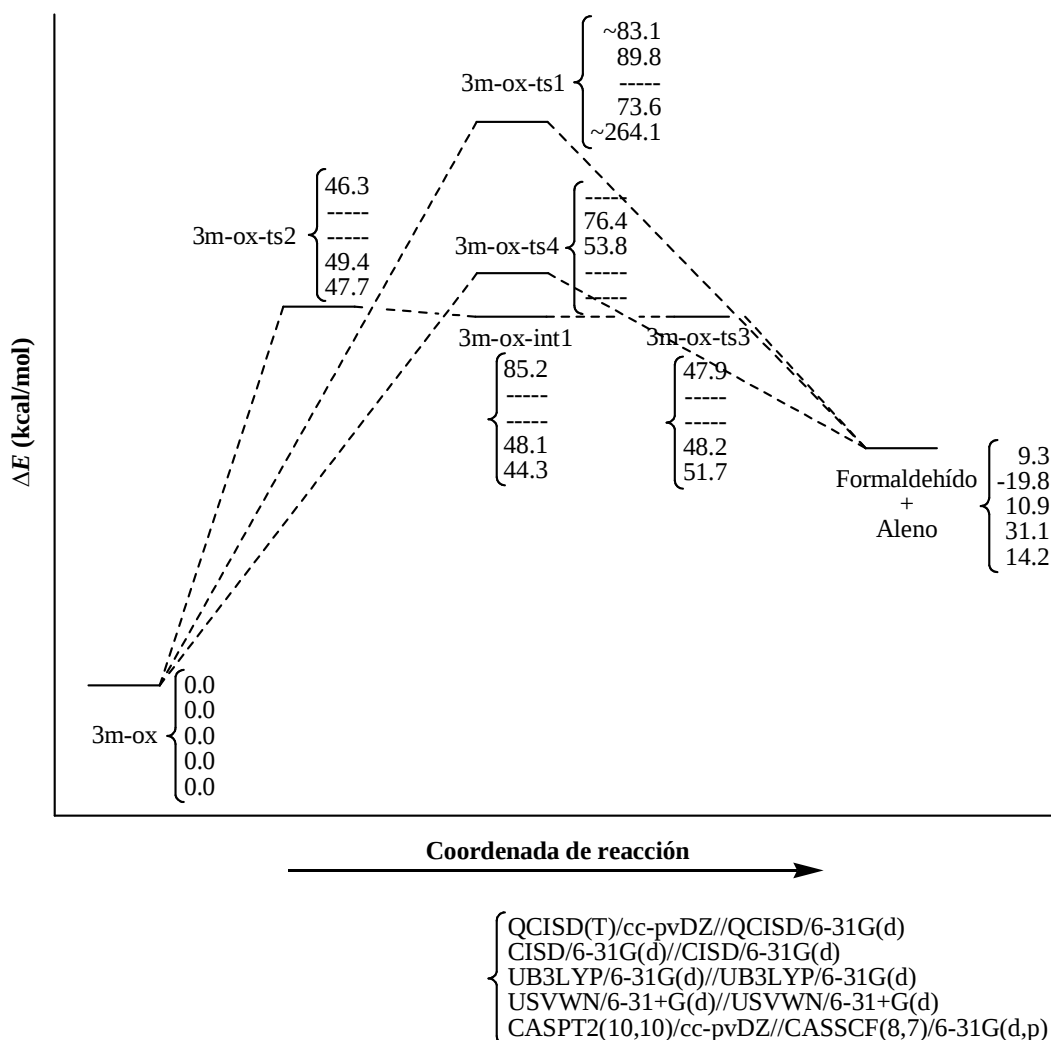


Figura 3.27. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Perfiles energéticos de la reacción dibujados a partir de los valores obtenidos con el método USVWN, exceptuando el dato correspondiente al 3m-ox-ts4 que se ha representado usando el valor correspondiente al método UB3LYP.

Como se puede observar en la figura 3.27, de todos los métodos empleados, el que proporciona menos información desde el punto de vista energético, es el UB3LYP ya que tan sólo ha permitido localizar el estado de transición 3m-ox-ts4. Sin embargo, el otro método DFT empleado, el USVWN, es el único que ha permitido localizar todas las especies planteadas en los caminos I y II (Esquema 3.5) sin ninguna anomalía, dando como resultado que el estado de

transición correspondiente al proceso concertado altamente sincrónico 3m-ox-ts1; un anuleno antiaromático de Hückel (4 electrones Π), tiene un valor de la energía mayor que cualquiera de las especies involucradas en los caminos por etapas; 3m-ox-ts2, 3m-ox-int1 y 3m-ox-ts3; este último un anuleno aromático de Möbius (4 electrones Π), llegando a la conclusión de que el proceso de descomposición del 3-metilenoxetano se produce principalmente en etapas, a través de la formación de intermediatos birradicalarios. Los resultados CASPT2//CASSCF ratifican estas conclusiones, ya que aunque el espacio activo utilizado en 3m-ox-ts1 no coincida totalmente con el usado en el resto de las optimizaciones CASSCF, el valor de la energía debe ser aproximado al que se obtendría usando el espacio activo empleado en las demás especies de este sistema, el cuál está muy alejado a los correspondientes al camino birradicalario. Por lo tanto, las técnicas DFT pueden conducir a previsiones de la calidad de la aproximación CASPT2//CASSCF, dependiendo de la elección del funcional.

Los resultados QCISD conducen a predicciones similares, prescindiendo de los resultados obtenidos en el intermediato (que deberán ser revisados) y los CISD también, ya que como se ha comentado anteriormente, se considera que el estado de transición 3m-ox-ts4 es un “colapso” de las tres especies involucradas en el camino por etapas, y el valor energético de la misma es inferior en 13.4 kcal/mol al estado de transición concertado 3m-ox-ts1.

Observando el perfil de la energía en la región birradicalaria obtenido con los cálculos USVWN se puede apreciar que, como en todos los casos similares estudiados en este trabajo (atendiendo a los resultados CASPT2), es muy “plano”, no distinguiéndose que la energía electrónica relativa del intermediato sea mucho menor que la de los estados de transición 3m-ox-ts2 y 3m-ox-ts3, indicando que la deslocalización electrónica entre los carbonos C(4)-C(3)-C(5) debida a la existencia de un grupo metileno en la posición C(3) del anillo de oxetano no conduce a una especie “tan estable” como se esperaba, aunque si lo suficiente como para que no aparezca el “hombro de reacción” que se ha observado en otros sistemas y para que se haya podido localizar con métodos monoconfiguracionales

que anteriormente habían fracasado en la localización de intermediatos birradicalarios. Sin embargo, respecto a los resultados correspondientes al método CASPT2//CASSCF se aprecia que en la zona birradicalaria el perfil energético no es tan “plano” como el producido por el método USVWN, así como en el caso del oxetano (referencia 7 y apartado 3.1.2) y del resto de derivados estudiados (Apartados 3.2.2 y 3.3.2) con los métodos multiconfiguracionales, posiblemente debido a la estabilidad que proporcionan las formas resonantes del grupo radical alilo presente en la estructura del intermediato, existiendo una barrera energética significativa entre el intermediato birradicalario y los productos en la segunda etapa de la fragmentación (7.4 kcal/mol). Con ambos métodos, al comparar la energía relativa de 3m-ox-ts2 respecto a la del 3-metilenoxetano (49.4 kcal/mol en el método USVWN y 47.7 kcal/mol en el CASPT2) con la de 3m-ox-ts3 con relación a la de 3m-ox-int1 (0.1 kcal/mol al nivel USVWN y 7.4 kcal/mol al CASPT2) se obtiene que el paso cinético determinante de la reacción que transcurre por etapas sigue siendo el que conlleva la formación de los birradicales, estando estos resultados de acuerdo a las observaciones de Holbrook y cols. para el caso del oxetano⁶.

3.4.4.- ANÁLISIS CONFIGURACIONAL DE LA FUNCIÓN DE ONDA

En este sistema el análisis configuracional de la función de onda¹⁰ se realizó en los estados de transición 3m-ox-ts1 y 3m-ox-ts3 localizados en la superficie USVWN/6-31+G(d). La tabla 3.23 recoge la información más importante correspondiente a este tipo de análisis, el cual se va a examinar teniendo en cuenta las interacciones entre los fragmentos en la supermolécula desde el punto de vista de una formación de enlaces entre los mismos, considerando al aleno y al formaldehído como reactivos para constituir en el primer caso el 3-metilenoxetano y en el segundo, el intermediato birradicalario 3m-ox-int1.

El valor que más llama la atención al observar la tabla 3.23 es el orden de enlace entre fragmentos de Mayer en el 3m-ox-ts3, cuyo valor, 1.39, es

ligeramente mayor que en 3m-ox-ts1 (1.35) a pesar de que en este estado de transición sólo se está formando un enlace (mientras que en el 3m-ox-ts1 se están constituyendo dos a la vez), indicando que además de que el enlace C(2)-C(3) (Figura 3.25) ya encuentra muy formado, existe una importante interacción entre el O(1) y el C(4), cuya distancia es 2.584 Å, siendo muy poco superior a la existente en el 3m-ox-ts2, especie donde se está produciendo su formación (2.377 Å). Otra magnitud bastante interesante es la transferencia neta de carga, la cual se produce en ambos casos de B (aleno) a A (formaldehído), observándose que en el 3m-ox-ts3 el aleno está proporcionando netamente 0.46 electrones al aldehído, mientras que en el 3m-ox-ts1 da netamente 0.38 electrones. La explicación a esta observación se realizará posteriormente.

Configuraciones (a)	3m-ox-ts1	3m-ox-ts3
AB	1.000	1.000
$A^{\cdot}B^{+}$	0.855	0.546
$A^{+}B^{\cdot}$	0.292	0.393
$A^{-2}B^{+2}$	0.237	0.073
$A^{+2}B^{-2}$	0.021	0.041
$AB^{*}/A^{*}B$	0.168/0.262	0.099/0.025
$AB^{2*}/A^{2*}B$	0.007/0.050	0.005/0.000
$A^{\cdot}B^{+*}/A^{*}B^{+}$	0.000/0.115	0.013/0.001
$A^{+}B^{*}/A^{+*}B^{\cdot}$	0.026/0.000	0.019/0.000
Transferencia neta de carga	0.38e	0.46e
Orden de enlace entre fragmentos de Mayer ¹¹	1.35	1.39

Tabla 3.23. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Pesos relativos de las configuraciones electrónicas más importantes de los fragmentos obtenidos a partir de las funciones de onda calculadas al nivel teórico USVWN/6-31+G(d)//USVWN/6-31+G(d) para los estados de transición 3m-ox-ts1 y 3m-ox-ts3. (A = H₂CO; B = CH₂CCH₂).

En el aleno hay dos enlaces $\Pi_{C=C}$ que son perpendiculares (Figura 3.26). Debido a la equivalencia de los mismos, los orbitales moleculares HOMO y LUMO están cada uno degenerados doblemente (Figura 3.28). Cuando se produce

la interacción entre el 3m-ox-ts1 y el 3m-ox-ts3 se pierde esta degeneración (Figuras 3.29 y 3.30), pero de forma distinta en ambas especies, ya que como se comentó anteriormente, el orbital molecular $\Pi_{C=C}$ que interacciona con el $\Pi_{C=O}^*$ del formaldehído en el 3m-ox-ts1 no es el mismo que en el 3m-ox-ts3. En el 3m-ox-ts1 el orbital molecular *10b* es el que más baja en energía y el **9b** el que sube (ocupando ahora ellos en el fragmento B el papel de LUMO y HOMO, respectivamente). Como se detallará posteriormente, esta pérdida de degeneración se debe a unas interacciones favorables entre dos orbitales p^Π del aleno y los del formaldehído cuando se produce una aproximación prácticamente paralela de éste al grupo metileno del aleno dispuesto en C(4). En el 3m-ox-ts3 es el orbital *10a* del aleno el que desciende en energía (LUMO del fragmento B) y el **9a** el que aumenta (HOMO del fragmento B). En este caso la pérdida de degeneración es debida a interacciones favorables entre los orbitales p^Π del aleno y el formaldehído cuando éste se sitúa perpendicularmente al grupo metileno del aleno dispuesto en C(4). Ambas disposiciones distintas entre el grupo metileno situado en el C(4) del aleno y el formaldehído en el 3m-ox-ts1 y el 3m-ox-ts3 se observan en las geometrías expuestas en la figura 3.25 y en las respectivas IRCs. La pérdida de degeneración es más intensa en el 3m-ox-ts3, haciendo que el HOMO se aproxime más al LUMO del formaldehído en esta especie que en el 3m-ox-ts1.

La independencia en el aleno de los dos enlaces $\Pi_{C=C}$ que son perpendiculares (Figura 3.26) se conserva en el 3m-ox-ts1 ya que tan sólo el enlace $\Pi_{C=C}$ entre el C(3) y el C(4) es el que interacciona con el formaldehído. El enlace $\Pi_{C=C}$ entre el C(5) y el C(4) existente en el 3-metilenoxetano permanece en 3m-ox-ts1 y se conserva finalmente en el aleno. Sin embargo, en el 3m-ox-ts3 esta independencia no existe, ya que, desde el punto de vista de un ataque del aleno al formaldehído, el enlace $\Pi_{C=C}$ entre el C(5) y el C(3) se está rompiendo debido a la interacción entre el orbital p del C(3) y el del C(2) del formaldehído (Figura 3.26), combinándose los dos orbitales p del enlace $\Pi_{C=C}$ entre el C(3) y el C(4) con el del C(5) formando los tres orbitales Π del grupo radical alilo (Figura 3.29). Para que esto suceda, el metileno situado en C(5) debe rotar hasta que se sitúe en el mismo plano que el del metileno colocado en C(4), siendo esto lo que justamente

se observa en la IRC. Esta distorsión alrededor del enlace C(5)-C(3) hace posible que los tres orbitales atómicos p de los carbonos C(5), C(3) y C(4) puedan solapar, perdiéndose la independencia de los orbitales $\Pi_{C=C}$ anteriormente mencionados y constituyéndose un grupo radical alilo, que por resonancia, tiene una determinada estabilidad.

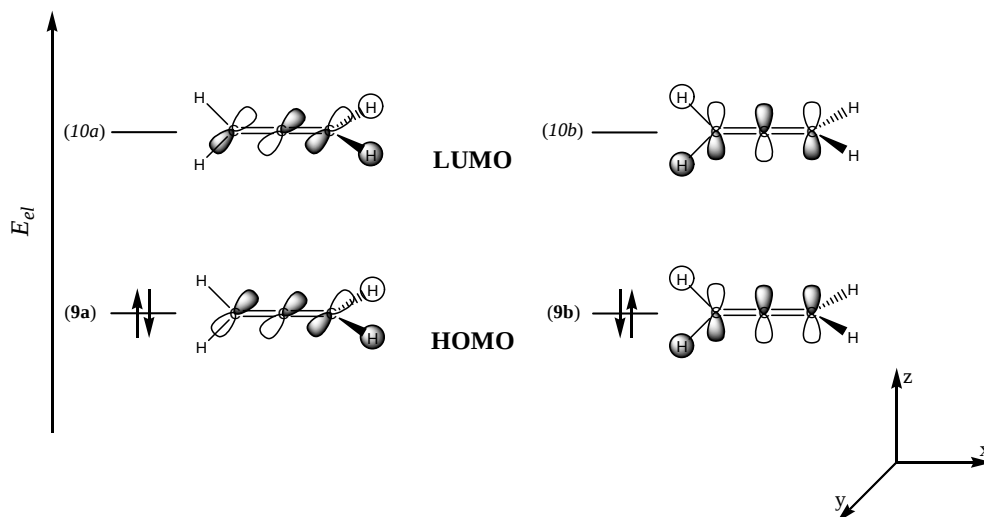


Figura 3.28. Orbitales HOMO Y LUMO del aleno.

La estabilización por resonancia del sistema 2-propenilo (alilo) presente en el 3m-ox-int1 se describe en la figura 3.29. El esqueleto molecular de este fragmento consta de tres carbonos, cada uno de ellos con hibridación sp^2 y con un orbital p perpendicular al plano molecular. La molécula 2-propenilo sería simétrica, con las mismas longitudes de enlace C-C, sin embargo, la existencia del fragmento formaldehído y la interacción del oxígeno con el carbono más cercano al mismo de la parte radicalaria (el C(4)), hacen que en el intermediato estas distancias no sean exactamente iguales, aunque no son muy diferentes (C(3)-C(5): 1.369 Å y C(3)-C(4): 1.381 Å).

Ignorando el esqueleto σ , podemos combinar matemáticamente los tres orbitales p para constituir tres orbitales Π (Figura 3.29), uno enlazante (Π_1), otro no enlazante (Π_2) y el tercero (Π_3) antienlazante.

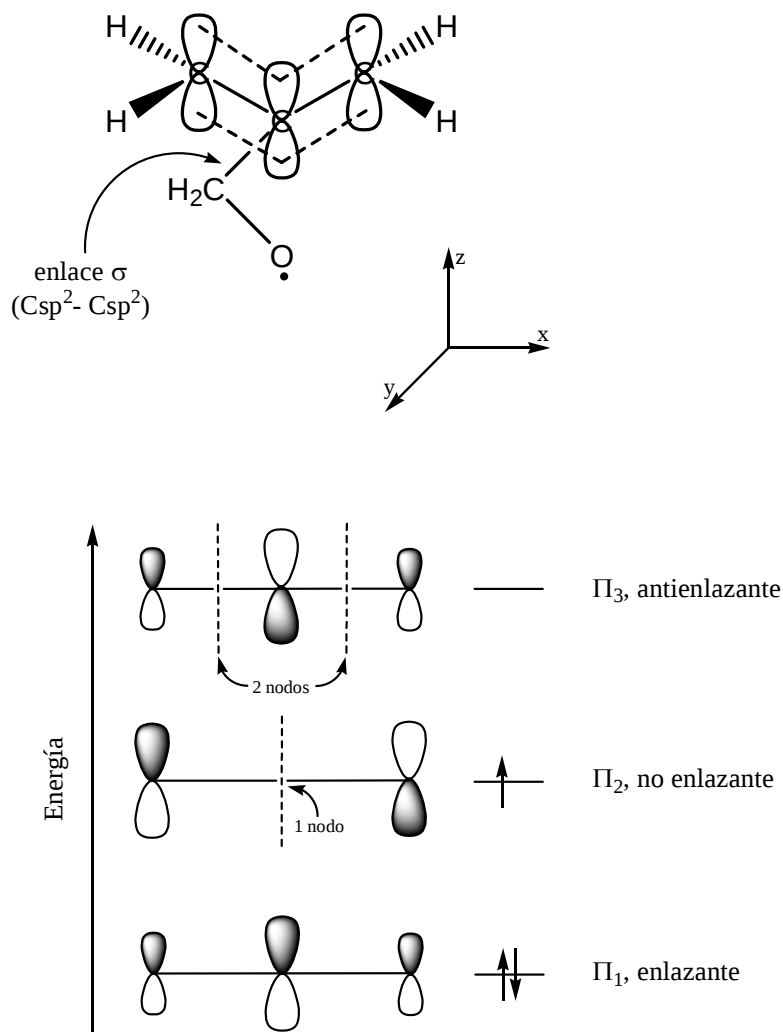


Figura 3.29. Termólisis del 3-metilenoxetano. Orbitales p perpendiculares al plano molecular que interaccionan en el grupo radical alilo (parte superior) y combinaciones lineales de éstos para formar orbitales moleculares Π (parte inferior).

Pasamos a continuación a analizar el valor de los pesos relativos de las distintas configuraciones en el 3m-ox-ts1 y en el 3m-ox-ts3. En las figuras 3.30 y 3.31 se muestran gráficamente (en forma de flechas con trazo discontinuo) todas las transferencias electrónicas implicadas en las configuraciones de los fragmentos de mayor peso (entre paréntesis), también se expone la variación que experimenta el valor de la energía de los orbitales moleculares frontera del formaldehído y del aleno desde una situación en la que se encuentran aislados y la disposición que adquieren (denominados fragmentos A y B) cuando se sitúan en la supermolécula,

es decir, en el estado de transición. Como se puede observar en ambas figuras, en el formaldehído el valor de la energía del orbital molecular antienlazante disminuye, aumenta en el enlazante y prácticamente no varía en el orbital n ($2pO$); y en el caso del aleno se aprecia la pérdida de degeneración tanto de los orbitales moleculares **9a** y **9b** (HOMO) como los de los orbitales **10a** y **10b** (LUMO) cuando se encuentra como fragmento B en la supermolécula, de manera que las energías del HOMO del aleno y del LUMO del aldehído se aproximan cuando éstos se aproximan.

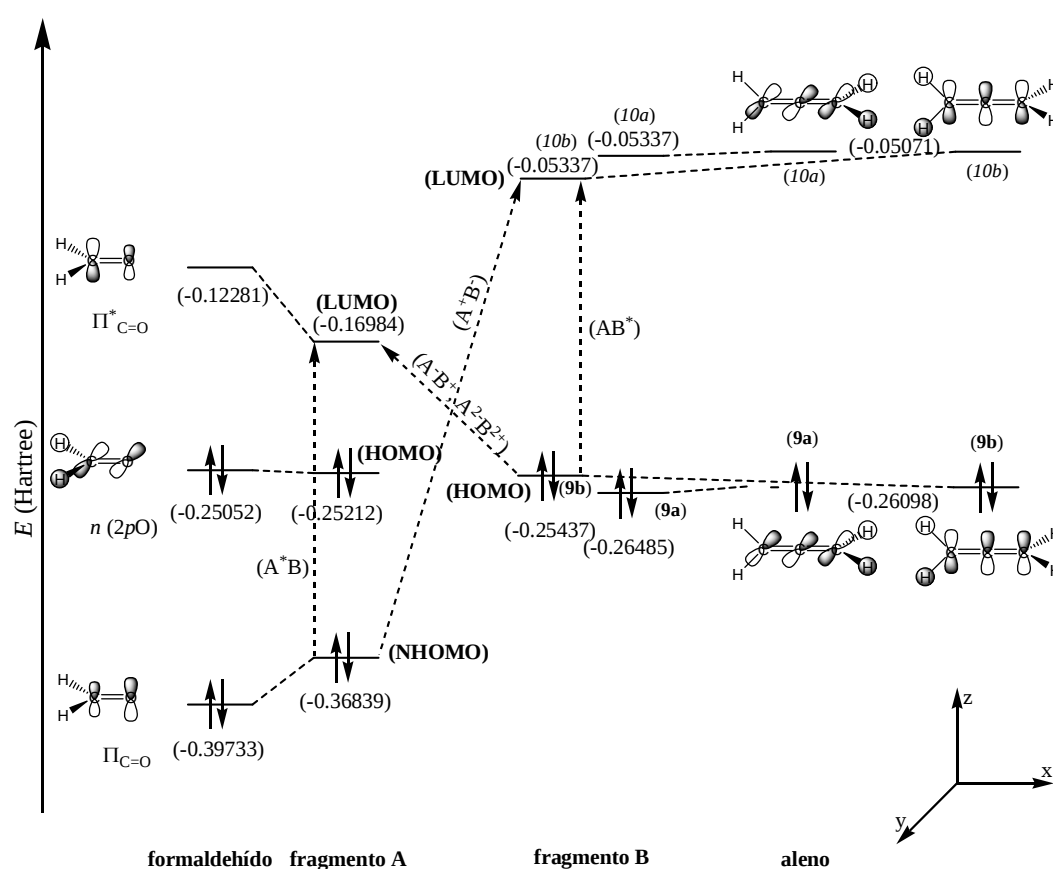
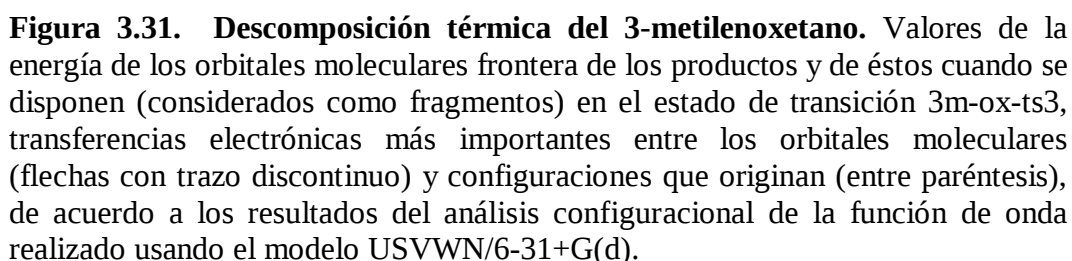


Figura 3.30. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Valores de la energía de los orbitales moleculares frontera de los productos y de éstos cuando se disponen (considerados como fragmentos) en el estado de transición 3m-ox-ts1, transferencias electrónicas más importantes entre los orbitales moleculares (flechas con trazo discontinuo) y configuraciones que originan (entre paréntesis), de acuerdo a los resultados del análisis configuracional de la función de onda realizado usando el modelo USVWN/6-31+G(d).



281

del 3m-ox-ts3, estado de transición más estable. En los dos casos, debido a la presencia del otro doble enlace, esta transferencia no se encuentra beneficiada. Aparte, en los dos estados de transición tiene lugar una donación secundaria del aldehído al aleno, vía NHOMO del aldehído ($\Pi_{C=O}$) $\rightarrow$ LUMO del aleno (10b) en el 3m-ox-ts1 y mediante dos posibles transferencias en el 3m-ox-ts3; una HOMO del aldehído (n (2pO)) $\rightarrow$ LUMO del aleno (10a) y otra NHOMO del aldehído ($\Pi_{C=O}$) $\rightarrow$ LUMO del aleno (10a). La distorsión geométrica de los fragmentos interactuantes (respecto a una posible aproximación de los orbitales Π que interaccionan en un mismo plano), como se manifiesta en una menor distancia entre C(3)---C(2) que entre C(4)---O(1), en un ángulo diedro O(1)-C(2)-C(3)-C(4) distinto de cero (22.78° en el 3m-ox-ts1 y 23.02° en el 3m-ox-ts3, véase Figura 3.25), así como en la piramidalización de los átomos C(2) y C(4), favorece estas interacciones electrónicas, como se verá con más detalle a continuación. Por su parte, la polarización del fragmento A (configuración A^*B) en el 3m-ox-ts1; prácticamente inexistente en el 3m-ox-ts3, está causada por mono-excitaciones en el aldehído ($\Pi_{C=O} \rightarrow \Pi_{C=O}^*$), y la del fragmento B (configuración AB^*), por mono-excitaciones en el aleno (HOMO $\rightarrow$ LUMO).

La figura 3.32 muestra las interacciones entre los orbitales p que forman parte de los orbitales moleculares frontera de ambos fragmentos. En esta figura se ha considerado una situación “idealizada” en la que estas interacciones se están produciendo en un mismo plano (el xz en el 3m-ox-ts1 y el xy en el 3m-ox-ts3, exceptuando las existentes entre el orbital molecular n del formaldehído con el 10a del aleno en el segundo caso), no siendo realmente así, ya que el ángulo diedro O(1)-C(2)-C(3)-C(4) es distinto de cero en los dos estados de transición. En 3.32(a) y en 3.32(b) se representan las interacciones más favorables que originan la configuración de mayor peso, la A^+B^- , correspondiente a la HOMO del aleno (9b en el 3m-ox-ts1 y 9a en el 3m-ox-ts3) - LUMO del aldehído ($\Pi_{C=O}^*$). Considerando el signo de los lóbulos de los orbitales p que se enfrentan, se puede apreciar que en el 3m-ox-ts1 esta interacción sólo es favorable entre el C(3) del aleno y el C(2) del formaldehído, pero no entre el C(4) y el O(1), provocando, como en los otros casos ya vistos en esta Tesis Doctoral, que el proceso de

cicloadición concertada se produzca con una determinada asincronía, comenzando con la formación del enlace entre el C(3) y el C(2) (en la figura 3.25 se puede observar que en la geometría del 3m-ox-ts1 el enlace σ_{C3C2} (1.829 Å) se encuentra algo más formado que el σ_{C4O1} (1.976 Å). En el caso del 3m-ox-ts3, aunque esta interacción entre orbitales *p* es favorable también entre los átomos C(4) y O(1), ésta es menor que entre el C(3) y el C(2), atendiendo al tamaño relativo de los lóbulos de los orbitales en el formaldehído (Figura 3.32(b)) y a que el orbital *p* que interacciona del C(3) correspondería al orbital $\Pi_{C5=C3}$ (Figura 3.26), mientras que el orbital *p* del C(4) participa en los enlaces σ con los átomos de hidrógeno. En ambos estados de transición la creación del enlace σ_{C3C2} se encuentra favorecida por otras interacciones entre el O(1) y el C(4); en los dos casos por la interacción NHOMO del formaldehído ($\Pi_{C=O}$) – LUMO del aleno (10*b* en el 3m-ox-ts1 y 10*a* en el 3m-ox-ts3) (Figuras 3.32(c) y 3.31(d)), y sólo en el 3m-ox-ts3 por la interacción HOMO del formaldehído (*n* (2*p*O)) – LUMO del aleno (10*a*) (Figura 3.32(e)), facilitada por la torsión de los fragmentos alrededor del enlace C(3)-C(2) (el ángulo diedro O(1)-C(2)-C(3)-C(4) tiene un valor de 23.02°). El proceso de formación del enlace σ_{C3C2} origina la destrucción de los enlaces Π en las dos moléculas y la aparición de unos centros radicalarios en O(1) y C(4), llegando finalmente a constituirse un birradical en el caso del 3m-ox-ts3 y el enlace σ_{C4O1} en el del 3m-ox-ts1.

Anteriormente se comentó que la transferencia neta de electrones del 1,2-propadieno al aldehído es mayor en el 3m-ox-ts3 que en el 3m-ox-ts1 a pesar de que el primer estado de transición conduce a la formación de un solo enlace (0.46e en el primero frente a 0.38e en el segundo). Estos valores se pueden justificar teniendo en cuenta varias consideraciones. En primer lugar atendiendo a la mayor proximidad entre los átomos de carbono C(2) y C(3) en el 3m-ox-ts3, que es por donde se produce principalmente la transferencia. En segundo, porque en el 3m-ox-ts3 existen dos interacciones favorables entre orbitales *p* en la interacción entre el orbital molecular **9a** del aleno con el orbital Π_{CO}^* (Figura 3.32(b)), mientras que en la existente entre el orbital molecular del aleno **9b** y el Π_{CO}^* en el 3m-ox-ts1 sólo hay una. Por otro lado, como también se dijo anteriormente, la pérdida de

degeneración de los orbitales *10a* y *10b* del aleno es más intensa en el 3m-ox-ts3 que en el 3m-ox-ts1, haciendo que en la primera especie el HOMO del fragmento B se aproxime más al LUMO del A. Por último, los efectos de polarización del fragmento A en el 3m-ox-ts1 (originados por mono-excitaciones $\Pi_{C=O} \rightarrow \Pi^*_{C=O}$), dificultarán las transferencias de carga desde el aleno al formaldehído, ya que confluye en un mismo orbital molecular un aumento de carga procedente de dos fuentes distintas. La prácticamente ausencia de polarización del fragmento A en el 3m-ox-ts3 facilita la transferencia de carga desde el aleno al formaldehído contribuyendo a que netamente sea mayor que en el 3m-ox-ts1.

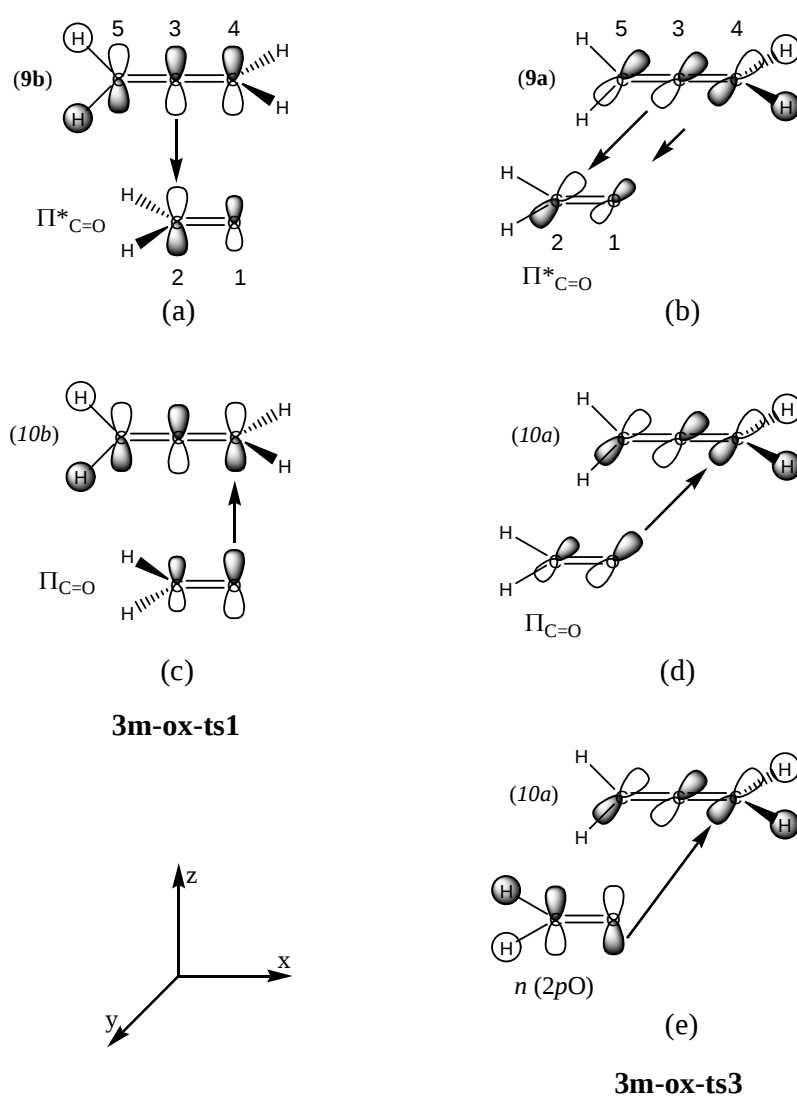


Figura 3.32. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Interacciones entre orbitales moleculares frontera en 3m-ox-int1 y 3m-ox-ts1.

3.5.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Cremer, D.; Kraka, E.; Szalay, P. G. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 97.
- [2] Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, **1969**, 8, 781.
- [3] (a) PARR, R.G.; YANG, W.: *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York. Oxford University Press. **1989**. (b) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 31, 12974.
- [4] Ochterski, J. W. *Thermochemistry in Gaussian* [en línea]. **2000**. Dirección URL: http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo/thermo.pdf
- [5] (a) Douslin, D.R.; Scott, D. W., Good, W. D.; Osborn, A. G. *Thermodynamic properties of organic compounds; thermodynamic properties of fluids*. Gov. Rep. Announce. Index U.S., **1976**, 76, 97. (b) M. W. Chase, Jr. *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*, **1998**, 1-1951.
- [6] Holbrook, K. A.; Scott, R. A. *J.C.S. Faraday Trans. I* **1975**, 71, 1849.
- [7] Palmer, I. J.; Ragazos, I. N.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2121.
- [8] (a) Kraka, E.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4929. (b) Kraka, E.; Cremer, D. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 216, 333. (c) Kraka, E.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8245. (d) Lindh, R.; Persson, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4963. (e) Lindh, R.; Lee, T. J.; Bernhardsson, A.; Persson, B. J.; Karlstrom, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7186. (f) Lindh, R.; Ryde, U.; Schütz, M. *Theor. Chem. Acta* **1997**, 97, 203. (g) Cramer, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6261. (h) Kraka, E.; Cremer, D.; Bucher, G.; Wandel, H.; Sander, W. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 268, 313.
- [9] Gräfenstein, J.; Kraka, E.; Filatov M.; Cremer D.; *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, 3, 360.
- [10] (a) Menéndez, M. I.; Sordo, J. A.; Sordo, T. L. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1185 (b) López, R.; Menéndez, M. I.; Suárez, D.; Sordo, T. L.; Sordo, J. A. *Comput. Phys. Commun.* **1993**, 76, 235. (c) por ejemplo, Menéndez, M. I.; González, J.; Sordo, J. A.; Sordo, T. L.; *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1994**, 309, 295 y referencias citadas. (d) Suárez, D., Sordo, T. L.; Sordo, J. A.; *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2848.
- [11] a) Mayer, I. *Int. J. Quant. Chem.* **1986**, 29, 73. b) Mayer, I. *Int. J. Quant. Chem.* **1986**, 29, 477.
- [12] Bernardi, F.; Bottoni, A.; Olivucci, M.; Venturini, A.; Robb, M. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90(12), 1617.
- [13] (a) Holbrook, K. A.; Oldershaw, G. A.; Shaw, C. J.; Dyer, P. E. *J.C.S. Faraday Trans. 2.* **1989**, 85(6), 597. (b) Zalotai, L.; Bérces, T.; Márta, F. *J.C.S. Faraday Trans.* **1990**, 86(1), 21.
- [14] Carless, H. A. J.; Maitra, A. K.; Pottinger, R.; Frey, H. M. *J.C.S. Faraday I* **1980**, 76, 1849 (y referencias que hay en el artículo).
- [15] Sakai, S. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **2003**, 630, 177.
- [16] Howell, A. R.; Fan, R.; Truong, A. *Tetrahedron Letters*, **1996**, 37, 8651.
- [17] (a) Morao, I.; Lecea, B.; Arrieta, A.; Cossío, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 816. (b) Pons, J.; Pommier, A.; Rajzmann, M.; Liotard, D. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1994**, 313, 361.

[18] Murrell J. N.; Laidler, K. J. *Trans. Faraday Soc.* **1968**, 64, 371.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

“A veces sentimos que lo que hacemos es tan solo una gota en el mar, pero el mar sería menos si le faltara esa gota”.

Teresa de Calcuta

En esta Tesis Doctoral se han investigado teóricamente las cicloeliminaciones térmicas [2+2] del oxetano y de algunos de sus derivados simples interesantes. Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. Se han caracterizado todas las reacciones químicas elementales planteadas, obteniendo finalmente unas barreras de activación que correlacionaron bien con los datos experimentales. Para ello, los métodos mono y multiconfiguracionales empleados han sido complementarios a la hora de describir los puntos estacionarios por los que éstas transcurrían.
2. Ambos tipos de métodos condujeron a que la rotura del heterociclo se podía producir mediante dos tipos de mecanismos; uno concertado altamente sincrónico $[2_s+2_s]$, justificado por un conjunto de interacciones favorables en el correspondiente estado de transición, y otro asincrónico. Sin embargo, con los métodos monoconfiguracionales se obtuvo que el segundo tipo de mecanismo se resolvía en un solo paso cinético o en dos, según el sistema estudiado y el método empleado, mientras que en el caso de los multiconfiguracionales, se describió siempre en dos etapas, a través de la formación de intermediatos birradicalarios. Las funciones de onda de los puntos estacionarios correspondientes a los procesos asincrónicos mostraron altas contribuciones de estados excitados.
3. Los perfiles energéticos de las regiones birradicalarias resultaron muy “planos” y la aproximación CASPT2//CASSCF condujo a que una vez formados los intermediatos birradicalarios, la siguiente barrera energética que llevaba a los productos era prácticamente inexistente. Estos cálculos establecieron que el canal de reacción que se iniciaba con la rotura del enlace C-O del heterociclo era el principal en todos los sistemas estudiados, exceptuando el caso del 3-viniloxetano.
4. Para las dos posibles rutas de fragmentación del 2-metiloxetano se obtuvo (con la excepción de algún modelo teórico monoconfiguracional) que el estado de transición que presentó una menor energía de activación conducía a los productos correspondientes al canal mayoritario de reacción, según los datos experimentales.

Los efectos inductivo y/o de hiperconjugación debidos a la presencia del sustituyente metilo justificaron el camino de reacción de más baja energía.

5. En la termólisis del 3-viniloxetano se obtuvo que el camino en dos pasos que implica una expansión de ciclo debe descartarse como el origen del drástico incremento de la velocidad de la reacción de fragmentación de este reactivo. Los métodos DFT revelaron que una interacción tipo “puente de hidrógeno” era la responsable de este efecto cinético, mientras que en el caso de los multiconfiguracionales fue explicado por la disminución de la energía de activación de la etapa determinante de la reacción debido a la formación de un grupo radical alilo en el intermediato birradicalario por la que ésta transcurría.

6. La participación en estos tipos de reacciones de especies birradicalarias que exhiben una cierta estabilidad por posibles formas resonantes en la estructura, examinadas en la fragmentación térmica de 3-metilenoxetano, han permitido que métodos monoconfiguracionales tales como QCISD y USVWN hayan podido caracterizar estas especies, dando como resultado que en este sistema el proceso de descomposición se produce principalmente en etapas, siendo estos resultados corroborados por la aproximación CASPT2//CASSCF.

7. Los sistemas químicos estudiados en este trabajo parecen ser unos buenos candidatos para chequear la capacidad de nuevas herramientas teóricas como CAS-DFT y GVB-DFT, que pretenden mejorar el tratamiento de los problemas multirreferenciales, o del método BD(T) (“*Brueckner Doubles with Triples introduced by perturbation theory*”), correspondiente a la teoría *Coupled Cluster*, que cubre una cantidad alta de correlación electrónica dinámica y que parece ser adecuado para la estudio de birradicales. Por último, también se estima conveniente la realización de cálculos CASSCF con espacios activos mayores a los empleados en esta Tesis Doctoral e intentar evitar así los problemas que hemos tenido en la convergencia de la función de onda.

APÉNDICES

“Si una imagen vale más que mil palabras, definitivamente es mejor que un millón de números”.

Paul Popelier

APÉNDICE 1.- PRINCIPALES ACRÓNIMOS Y SU SIGNIFICADO

AO	Atomic Orbital
B3LYP	Becke-3 Lee Yang Parr (functional)
B3PW91	Becke-3 Perdew Wang 91 (functional)
BCP	Bond Critical Point
BD(T)	Brueckner Doubles with Triples introduced by perturbation theory.
CASPT	Complete Active Space Perturbation Theory
CASPT2	Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory
CAS	Complete Active Space
CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field
CC	Coupled Cluster
CCD	Coupled Cluster of Doubles
CCP	Cage Critical Point
cc-pVDZ	Correlation-consistent polarized Valence Double-Zeta (basis set)
CCSD	Coupled Cluster of Singles and Doubles
CCSD(T)	Coupled Cluster of Singles and Doubles with Triples introduced by perturbation theory
CEPA	Coupled Electron Pair Approximation
CI	Configuration Interaction
CIS	Configuration Interaction of Singles
CISD	Configuration Interaction of Singles and Doubles
CLOA	Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
CPF	Coupled-Pair Functional
CR	Cuenca de repulsión
DFT	Density Functional Theory
DZ	Double Zeta (Double ζ)
FCI	Full Configuration Interaction
G2	Gaussian-2 (Theory)
GGA	Generalized Gradient Approach
GTO	Gaussian Type Orbital
GVB	Generalized Valence Bond
HF	Hartree-Fock
HLC	High-Level Corrections
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
LDA	Local Density Approach
LP	Lonely pair
LSDA	Local Spin-density Approximation
MBPT	Many-Body Perturbation Theory, sinónimo de Møller-Plesset perturbation theory
MCSCF	Multi-Configurational Self-Consistent Field

MP2	Second-order Møller-Plesset perturbation theory
MPn	Møller-Plesset N-Series
mPW1K	Modified Perdew-Wang 1-parameter model for kinetics (functional)
MRCI	Multi-Reference Configuration Interaction
NAO	Natural Atomic Orbital
NBO	Natural Bond Orbital
NHO	Natural Hybrid Orbital
OM	Orbital molecular
PNAO	Pre-Orthogonal Natural Atomic Orbital
PNHO	Pre-Orthogonal Natural Hybrid Orbital
PT	Perturbation Theory
PW92	Perdew Wang 92 (functional)
PWP	Perdew Wang Exchange Functional Perdew Correlation Functional
QCI	Quadratic Configuration Interaction
QCISD	Quadratic Configuration Interaction of Singles and Doubles
QCISD(T)	Quadratic Configuration Interaction of Singles and Doubles with Triples introduced by perturbation theory
QMC	Quantum Monte Carlo
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
RHF	Restricted Closed-Shell Hartree Fock
SCF	Self-Consistent Field
SEP	Superficie de Energía Potencial
STO	Slater Type Orbital
SV	Split-Valence
SVWN	Salter Exchange Vosko Wilk Nusair 1980 (Correlation Functional)
SZ	Simple zeta (Simple ζ)
t-BUT	<i>trans</i> -1,3-butadieno
TS	Transition State
TZ	Triple zeta (Triple ζ)
UHF	Unrestricted Hartree Fock
VO	3-Viniloxetano
VSEPR	Valence Shell Electron Pair Repulsión
VWN	Vosko Wilk Nusair 1980 (Correlation Functional)
ZPVE	Zero-Point Vibrational Energy

APÉNDICE 2.- ÍNDICES DE ESQUEMAS, TABLAS Y FIGURAS

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1. Fotocicloadición de Paternò-Büchi.	3
Esquema 1.2. Reacciones de interés en la que participan derivados del oxetano como reactivos: (A) Síntesis de <i>trans</i> -1,2-aminoalcoholes a partir de <i>cis</i> aminooxetanos por ataque nucleofílico intramolecular. (B) Síntesis de <i>cis</i> -1,2-aminoalcoholes por ataque nucleofílico intermolecular de hidruro. (C) Síntesis de 6-arilmetil-5-hidroxipiperidin-2-onas mediante hidrogenolisis.	5
Esquema 1.3. Mecanismo de Chauvin.	5
Esquema 1.4. Síntesis fotoquímica y posterior termólisis de oxetanos.	6
Esquema 1.5. Formación de fotoproductos (6-4) en el ADN.	7
Esquema 1.6. Mecanismo propuesto para la reparación del daño al ADN por fotoliasas: regeneración de los monómeros iniciales a partir de los dímeros (6-4), a través de un intermedio de tipo oxetano.	8
Esquema 1.7. Termólisis del oxetano.	8
Esquema 1.8. Posibles rutas en la descomposición térmica del oxetano.	9
Esquema 1.9. Termólisis del 3-viniloxetano.	12
Esquema 1.10. Termólisis del 2-metiloxetano.	13
Esquema 1.11. Posibles rutas en la fotocicloadición de Paternò-Büchi.	14
Esquema 1.12. Estructuras de enlace de valencia (VB) para las geometrías birradicalarias de los mecanismos C-O (I + II) y C-C (III + IV).	15
Esquema 1.13. Cicloeliminación de cationes radicales de oxetanos.	17
Esquema 2.1.- Tratamiento de la correlación electrónica en la función de onda.	60
Esquema 3.1.- Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Posibles rutas en la descomposición térmica del 2-metiloxetano.	174
Esquema 3.2. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Proyecciones de Newman de los posibles intermediatos birradicalarios que se pueden formar después de una primera rotura de enlace en el 2-metiloxetano.	175
Esquema 3.3. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Posibles rutas en la descomposición térmica del 3-viniloxetano.	213
Esquema 3.4. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Proyecciones de Newman de los posibles intermediatos birradicalarios que se pueden formar después de una primera rotura de enlace en el 3-viniloxetano.	214
Esquema 3.5. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Posibles mecanismos de reacción para la cicloeliminación [2+2] del 3-metilenoxetano.	260

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Posibles mecanismos en la fragmentación térmica del oxetano.	10
Tabla 1.2. Parámetros cinéticos de la descomposición de oxetanos.	11
Tabla 2.1.- Equivalencias entre la notación funcional y la notación de Dirac.	38
Tabla 2.2. Grupos en los que se pueden dividir las funciones necesarias para la expansión de la función de onda de primer orden en el método CASPT2. $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}$ son los operadores de excitación promediados para el espín que actúan sobre la función de referencia, $ 0\rangle$.	68
Tabla 2.3. Clasificación de los puntos críticos con rango igual a 3 de una función escalar en $\mathfrak{R}^3$ de acuerdo a su signatura, s. CA y CR denotan las dimensiones de las cuencas de atracción y repulsión de cada punto crítico, respectivamente.	91
Tabla 2.4. Características de los tipos de NBOs comunes. Se muestra el número de centros (átomos), la capa cuántica, si es del “tipo Lewis” (L) o “no-Lewis” (NL) y la correspondiente etiqueta o denominación en el fichero de salida del programa NBO.	105
Tabla 2.5. Cuadro resumen de los métodos teóricos usados. Las marcas “✓” señalan los cálculos realizados.	114
Tabla 3.1. Descomposición térmica del oxetano. Energías electrónicas totales y relativas calculadas para todos los puntos estacionarios localizados en las diferentes superficies de energía potencial exploradas (298.15 k, 1.00 atm).	133
Tabla 3.2. Descomposición térmica del oxetano. Entalpías de reacción obtenidas a 298.15 k y 1.00 atm.	135
Tabla 3.3. Descomposición térmica del oxetano. Entalpías de activación obtenidas a 98.15 k y 1.000 atm y a 698.00 k y 0.110 atm.	136
Tabla 3.4. Descomposición térmica del oxetano. Pesos relativos de las configuraciones electrónicas más importantes de los fragmentos obtenidos a partir de la función de onda calculada al nivel teórico B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) para el estado de transición concertado altamente sincrónico del proceso de cicloeliminación.	145
Tabla 3.5. Energías de estabilización, $E^{(2)}$, en el estado de transición OX-TS _i obtenidas con el modelo B3LYP/6-31G(d) mediante el análisis de la teoría de perturbación de segundo orden de la matriz de Fock usando el método NBO.	153
Tabla 3.6. Descomposición térmica del oxetano. Energías electrónicas totales y relativas correspondientes a los puntos estacionarios localizados en la superficie de energía potencial explorada con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d) y a los cálculos puntuales de la energía CASSCF(8,8)/cc-pVDZ realizados utilizando las estructuras optimizadas CASSCF(6,5)/6-31G(d).	157
Tabla 3.7. Ocupación de los orbitales moleculares naturales (OM) calculados con el modelo CASSCF(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d).	168
Tabla 3.8. Pesos de las configuraciones con coeficientes CI mayores que 0.5 correspondientes a los cálculos puntuales de la energía CASSCF(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d).	169
Tabla 3.9. Descomposición térmica del oxetano. Energías electrónicas totales y relativas correspondientes a los cálculos puntuales CASSCF(6,5) MP2/6-31G(d) y CASPT2(8,8)/cc-pVDZ, realizados utilizando las estructuras optimizadas CASSCF(6,5)/6-31G(d).	172
Tabla 3.10. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Energías electrónicas totales y relativas calculadas para todos los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos MP2, B3LYP y MPW1K.	178
Tabla 3.11.- Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Entalpías de activación.	181
Tabla 3.12. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Entalpías de activación obtenidas a 700 k y 0,015 atm (condiciones de los datos experimentales) y a 298.15 k y 1.000 atm.	183
Tabla 3.13. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Cálculo del parámetro MUE (“Mean Unsigned Error”).	184
Tabla 3.14. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Pesos relativos de las configuraciones electrónicas más importantes de los fragmentos obtenidos a partir de las funciones de onda calculadas al nivel teórico B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) para los	190

estados de transición de los procesos de cicloeliminación.

Tabla 3.15. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Energías electrónicas totales y relativas correspondientes a los puntos estacionarios localizados en la superficie de energía potencial explorada con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d) y a los cálculos puntuales de la energía CASPT2(8,8)/cc-pVDZ realizados utilizando las estructuras optimizadas CASSCF(6,5)/6-31G(d). 209

Tabla 3.16. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Energías electrónicas totales y relativas calculadas para todos los puntos estacionarios localizados en las diferentes superficies de energía potencial exploradas. 225

Tabla 3.17. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Pesos relativos de las configuraciones electrónicas más importantes de los fragmentos obtenidos a partir de las funciones de onda calculadas al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d)//UB3LYP/6-31G(d) para los estados de transición de los procesos de cicloeliminación. 231

Tabla 3.18. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Valores de la densidad de carga $\rho(r)$ y magnitudes relacionadas calculadas al nivel B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) evaluados en los BCPs y en los RCPs para las estructuras VO1, VO1-TS1, VO2-TS2 y VO1-TS3. ρ_c , $\nabla^2\rho_c$, E_c y G_c representan la densidad de carga, la laplaciana, la densidad de energía electrónica (que es igual que el opuesto de la densidad de energía cinética, $-K_c$) y la densidad de energía cinética, respectivamente, evaluados en el correspondiente BCP. λ_1 , λ_2 y λ_3 son los valores propios de la matriz Hessiana de $\rho(r)$ evaluados en el BCP y ε es la elipticidad, definida como $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$. Todas las cantidades están expresadas en unidades atómicas. 235

Tabla 3.19. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Valores de la densidad de carga $\rho(r)$ y magnitudes relacionadas calculadas al nivel B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) evaluados en los BCPs y en los RCPs para las estructuras VO4-TS5, VO2-TS7, VO-TS8 y DHP. ρ_c , $\nabla^2\rho_c$, E_c y G_c representan la densidad de carga, la laplaciana, la densidad de energía electrónica (que es igual que el opuesto de la densidad de energía cinética, $-K_c$) y la densidad de energía cinética, respectivamente, evaluados en el correspondiente BCP. λ_1 , λ_2 y λ_3 son los valores propios de la matriz Hessiana de $\rho(r)$ evaluados en el BCP y ε es la elipticidad, definida como $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$. Todas las cantidades están expresadas en unidades atómicas. 237

Tabla 3.20. Descomposición térmica del 3-viniloxetano. Energías electrónicas totales y relativas correspondientes a los cálculos CASSCF(8,7)/6-31G(d,p) y a los cálculos puntuales de la energía CASPT2(10,10)/cc-pVDZ realizados utilizando las estructuras optimizadas CASSCF(8,7)/6-31G(d,p). 254

Tabla 3.21. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Energías electrónicas totales y relativas calculadas para todos los puntos estacionarios localizados en las diferentes superficies de energía potencial exploradas correspondientes a métodos monoconfiguracionales. El valor considerado de ZPVE es el obtenido, en cada caso, al nivel de cálculo de la optimización geométrica. 263

Tabla 3.22. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Energías electrónicas totales y relativas correspondientes a los cálculos CASSCF(8,7)/6-31G(d,p) y a los cálculos puntuales de la energía CASPT2(10,10)/cc-pVDZ, realizados utilizando las estructuras optimizadas CASSCF(8,7)/6-31G(d,p). 264

Tabla 3.23. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Pesos relativos de las configuraciones electrónicas más importantes de los fragmentos obtenidos a partir de las funciones de onda calculadas al nivel teórico USVWN/6-31+G(d)//USVWN/6-31+G(d) para los estados de transición 3m-ox-ts1 y 3m-ox-ts3. 276

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Compuestos naturales de interés que contienen el anillo de oxetano.	4
Figura 1.2. Interacciones <i>supra-antara</i> en la cicloadición térmica concertada $[2_s+2_a]$ del eteno y el formaldehído.	10
Figura 2.1. Puntos críticos de una superficie de energía potencial (SEP).	34
Figura 3.1. Descomposición térmica del oxetano. Datos estructurales de todos los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos MPn y DFT. Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.	130
Figura 3.2. Descomposición térmica del oxetano. Perfil energético de la reacción correspondiente a los cálculos G2 y a los mejores cálculos MPn y DFT. Los valores indicados incluyen la corrección ZPVE. La figura está trazada a partir de los resultados B3LYP.	134
Figura 3.3. Descomposición térmica del oxetano. Entalpías de activación calculadas a 698.00 K y 0.110 atm, siendo comparadas con el dato experimental disponible.	137
Figura 3.4. Descomposición térmica del oxetano. Datos estructurales y energéticos de los estados de transición localizados en la superficie de energía potencial explorada con el modelo QCISD/6-31G(d) (las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados). Los valores $E + ZPVE$ corresponden a los cálculos puntuales de la energía QCISD(T)/cc-pVDZ realizados usando las geometrías optimizadas. La corrección ZPVE se ha calculado con el nivel de teoría usado en la optimización.	140
Figura 3.5. Descomposición térmica del oxetano. Datos estructurales y energéticos del punto estacionario localizado en la superficie de energía potencial explorada con el método CCD. Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.	142
Figura 3.6. Descomposición térmica del oxetano. Datos estructurales y energéticos de todos los puntos estacionarios localizados en la superficie de energía potencial explorada con el método UB3LYP (con la opción GUESS=MIX). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.	143
Figura 3.7. Descomposición térmica del oxetano. Valores de la energía de los orbitales moleculares frontera de los productos y de éstos cuando se disponen (considerados como fragmentos) en el estado de transición OX-TS _i , transferencias electrónicas entre los orbitales moleculares (flechas con trazo discontinuo) y configuraciones que originan (entre paréntesis), de acuerdo a los resultados del análisis configuracional de la función de onda realizado usando el modelo B3LYP/6-31G(d).	147
Figura 3.8. Descomposición térmica del oxetano. Interacciones entre orbitales moleculares frontera en OX-TS _i .	148
Figura 3.9. Descomposición térmica del oxetano. Orbital molecular N° 15 del estado de transición OX-TS _i (calculado con el modelo B3LYP/6-31G(d)).	149
Figura 3.10. Representación de los NBOs más significativos del estado de transición OX-TS _i y población electrónica de los mismos, correspondiente a los cálculos realizados con el modelo B3LYP/6-31G(d).	152
Figura 3.11. Descomposición térmica del oxetano. Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.	158
Figura 3.12. Descomposición térmica del oxetano. Perfiles energéticos de la reacción correspondientes a los cálculos CASSCF(6,5)/6-31G(d)//CASSCF(6,5)/6-31G(d) (entre paréntesis) y CASSCF(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d) (entre corchetes). La figura está trazada a partir de los resultados CASSCF(6,5).	166
Figura 3.13. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Datos estructurales de todos los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos MP2 y DFT. Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados.	177
Figura 3.14. Descomposición térmica del 2-metiloxetano. Perfiles energéticos de la reacción correspondiente a los cálculos MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)//MP2/6-31G(d) (entre paréntesis) y QCISD(T)/cc-pVDZ/MPW1K/6-31G(d) (entre corchetes). Los valores incluyen la corrección ZPVE.	180

- Figura 3.15. Descomposición térmica del 2-metiloxetano.** Comparación entre las entalpías de activación estándar calculadas a 298.15 K y los valores experimentales disponibles. Las líneas de color rojo corresponden a los valores de la entalpía de activación estándar del 2MO-TS_I y las que están en negro a los del 2MO-TS_{II}. **182**
- Figura 3.16. Descomposición térmica del 2-metiloxetano.** Datos estructurales y energéticos de los estados de transición localizados en la superficie de energía potencial explorada con el modelo QCISD/6-31G(d) (las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados). Los valores $E + ZPVE$ corresponden a los cálculos puntuales de la energía QCISD(T)/cc-pVDZ realizados usando las geometrías optimizadas. La corrección ZPVE se ha calculado con el nivel de teoría usado en la optimización. Entre paréntesis se indica la situación relativa del grupo metilo respecto a O(1) en 2MO-TS_{III} (*gauche-in*) y 2MO-TS_{III'} (*gauche-in*) y respecto a C(4) en 2MO-TS_V y 2MO-TS_{V'}. **187**
- Figura 3.17. Descomposición térmica del 2-metiloxetano.** Valores de la energía de los orbitales moleculares frontera de los productos y de éstos cuando se disponen (considerados como fragmentos) en los estados de transición 2MO-TS_I y 2MO-TS_{II}, transferencias electrónicas entre los orbitales moleculares (flechas con trazo discontinuo) y configuraciones que originan (entre paréntesis), de acuerdo a los resultados del análisis configuracional de las funciones de onda realizado usando el modelo B3LYP/6-31G(d). **193**
- Figura 3.18. Descomposición térmica del 2-metiloxetano.** Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(6,5)/6-31G(d). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados. **196**
- Figura 3.19. Descomposición térmica del 2-metiloxetano.** Perfiles energéticos de la reacción correspondientes a los cálculos CASSCF(6,5)/6-31G(d)//CASSCF(6,5)/6-31G(d) (entre paréntesis) y CASPT2(8,8)/cc-pVDZ//CASSCF(6,5)/6-31G(d) (entre corchetes). La figura está trazada a partir de los resultados CASSCF(6,5). **210**
- Figura 3.20. Descomposición térmica del 3-viniloxetano.** Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos QCISD, DFT y MP2. Las distancias de enlaces están dadas en Å y los ángulos en grados. **216**
- Figura 3.21. Descomposición térmica del 3-viniloxetano.** Perfiles energéticos de la reacción dibujados a partir de nuestros mejores resultados DFT. En corchetes se indican también los mejores valores QCISD de las especies indicadas. Se incluyen las correcciones ZPVE, calculadas en ambos casos al nivel B3LYP/6-31G(d). **228**
- Figura 3.22. Descomposición térmica del 3-viniloxetano.** Valores de la energía de los orbitales moleculares frontera de los productos y de éstos cuando se disponen (considerados como fragmentos) en el estado de transición VO2-TS7, transferencias electrónicas entre los orbitales moleculares (flechas con trazo discontinuo) y configuraciones que originan (entre paréntesis), de acuerdo a los resultados del análisis configuracional de la función de onda realizado usando el modelo UB3LYP/6-31G(d,p). Π_2 y Π_3 pertenecen al conjunto de orbitales moleculares Π construidos a partir de los cuatro orbitales atómicos p alineados perpendicularmente al plano molecular del *cis*-1,3-butadieno. **232**
- Figura 3.23. Descomposición térmica del 3-viniloxetano.** Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios obtenidos con el modelo CASSCF(8,7)/6-31G(d,p). Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados. **241**
- Figura 3.24. Descomposición térmica del 3-viniloxetano.** Perfiles energéticos de la reacción correspondientes a los cálculos CASSCF(8,7)/6-31G(d,p)//CASSCF(8,7)/6-31G(d,p) (entre paréntesis) y CASPT2(10,10)/cc-pVDZ//CASSCF(8,7)/6-31G(d,p) (entre corchetes). La figura está trazada a partir de los resultados CASSCF(8,7). **255**
- Figura 3.25. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano.** Parámetros geométricos más importantes de los puntos estacionarios localizados en las superficies de energía potencial exploradas con los métodos QCISD, CISD, UB3LYP, USVWN y CASSCF. Las distancias de enlace están dadas en Å y los ángulos en grados. **266**
- Figura 3.26.** Posibles interacciones entre orbitales en 3m-ox-ts3 y 3m-ox-ts1. **271**
- Figura 3.27. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano.** Perfiles energéticos de la reacción dibujados a partir de los valores obtenidos con el método USVWN, exceptuando el dato correspondiente al 3m-ox-ts4 que se ha representado usando el valor **273**

correspondiente al método UB3LYP.

Figura 3.28. Orbitales HOMO Y LUMO del aleno. 278

Figura 3.29. Termólisis del 3-metilenoxetano. Orbitales *p* perpendiculares al plano molecular que interaccionan en el grupo radical alilo (parte superior) y combinaciones lineales de éstos para formar orbitales moleculares Π (parte inferior). 279

Figura 3.30. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Valores de la energía de los orbitales moleculares frontera de los productos y de éstos cuando se disponen (considerados como fragmentos) en el estado de transición 3m-ox-ts1, transferencias electrónicas más importantes entre los orbitales moleculares (flechas con trazo discontinuo) y configuraciones que originan (entre paréntesis), de acuerdo a los resultados del análisis configuracional de la función de onda realizado usando el modelo USVWN/6-31+G(d). 280

Figura 3.31. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Valores de la energía de los orbitales moleculares frontera de los productos y de éstos cuando se disponen (considerados como fragmentos) en el estado de transición 3m-ox-ts3, transferencias electrónicas más importantes entre los orbitales moleculares (flechas con trazo discontinuo) y configuraciones que originan (entre paréntesis), de acuerdo a los resultados del análisis configuracional de la función de onda realizado usando el modelo USVWN/6-31+G(d). 281

Figura 3.32. Descomposición térmica del 3-metilenoxetano. Interacciones entre orbitales moleculares frontera en 3m-ox-int1 y 3m-ox-ts1. 284

APÉNDICE 3.- VALOR DE LA FRECUENCIA IMAGINARIA DEL PRIMER MODO NORMAL DE VIBRACIÓN (cm^{-1}) DE TODOS LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN LOCALIZADOS EN LAS DIFERENTES SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL EXPLORADAS

	MP2/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	UB3LYP/6-31G(d)	MPW1K/6-31G(d)	QCISD/6-31G(d)	CASSCF(6,5)/6-31g(d)
OX-TS_I	1095.6 <i>i</i>	1190.4 <i>i</i>	1190.4 <i>i</i>	1103.6 <i>i</i>	----	1347.8 <i>i</i>
OX-TS_{II} (a)	----	----	116.7 <i>i</i>	----	974.1 <i>i</i>	188.1 <i>i</i>
OX-TS_{II}'	----	----	----	----	2338.5 <i>i</i>	772.9 <i>i</i>
OX-TS_{III}	----	----	----	----	1202.7 <i>i</i>	216.9 <i>i</i>
OX-TS_{III}' (a)	----	----	771.0 <i>i</i>	----	3462.0 <i>i</i>	570.8 <i>i</i>
2MO-TS_I	1149.7 <i>i</i>	979.8 <i>i</i>	978.3 <i>i</i>	1036.9 <i>i</i>	----	1243.1 <i>i</i>
2MO-TS_{II}	1097.3 <i>i</i>	1130.9 <i>i</i>	1130.9 <i>i</i>	1094.3 <i>i</i>	----	1298.9 <i>i</i>
2MO-TS_{III} (<i>gauche-in</i>)	----	----	----	----	1802.8 <i>i</i>	161.2 <i>i</i>
2MO-TS_{III}' (<i>gauche-in</i>)	----	----	----	----	1102.9 <i>i</i>	523.4 <i>i</i>
2MO-TS_{III} (<i>gauche-out</i>)	----	----	----	----	----	217.2 <i>i</i>
2MO-TS_{III}' (<i>gauche-out</i>) (b)	----	----	----	----	----	433.9 <i>i</i>
2MO-TS_{IV}	----	----	----	----	----	194.3 <i>i</i>
2MO-TS_{IV}'	----	----	----	----	----	767.3 <i>i</i>
2MO-TS_V	----	----	----	----	----	135.2 <i>i</i>
2MO-TS_V'	----	----	----	----	----	610.1 <i>i</i>
2MO-TS_{VI}	----	----	----	----	----	113.1 <i>i</i>
2MO-TS_{VI}'	----	----	----	----	----	629.0 <i>i</i>

(a) Opción guess=mix empleada en el método UB3LYP.

(b) El valor expresado en el método CASSCF corresponde al modelo CASSCF(6,5)/6-31G.

	MP2/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	UB3LYP/6-31G(d)	USVWN/6-31+G(d)	CISD/6-31G(d)	QCISD/6-31G(d)	CASSCF(8,7)/6-31g(d,p)
VO1-TS1	960.0 <i>i</i>	1119.2 <i>i</i>	1119.2 <i>i</i>	----	----	----	----
VO2-TS2	911.0 <i>i</i>	1065.0 <i>i</i>	1065.3 <i>i</i>	----	----	----	----
VO1-TS3	----	554.6 <i>i</i>	554.6 <i>i</i>	----	----	446.8 <i>i</i>	----
TS4	165.5 <i>i</i>	187.1 <i>i</i>	186.5 <i>i</i>	----	----	----	----
VO4-TS5	241.7 <i>i</i>	360.9 <i>i</i>	360.9 <i>i</i>	----	----	328.4 <i>i</i>	----
VO2-TS6	171.3 <i>i</i>	----	----	----	----	----	149.9 <i>i</i>
VO2-TS7	----	333.5 <i>i</i>	332.7 <i>i</i>	----	----	333.7 <i>i</i>	----
VO-TS8	570.4 <i>i</i>	533.7 <i>i</i>	533.7 <i>i</i>	----	----	550.9 <i>i</i>	983.8 <i>i</i>
VO2-TS9	----	----	----	----	----	1197.6 <i>i</i>	----
VO-TS10	----	----	----	----	----	----	108.3 <i>i</i>
VO-TS11	----	----	----	----	----	----	829.3 <i>i</i>
VO2-TS1B1 (<i>anti</i>)	----	----	----	----	----	----	143.9 <i>i</i>
VO2-TS1B2	----	----	----	----	----	----	210.0 <i>i</i>
VO2-TSDHP (a)	----	----	----	----	----	----	162.6 <i>i</i>
3m-ox-ts1 (b)	----	----	----	899.9 <i>i</i>	1412.2 <i>i</i>	1576.0 <i>i</i>	1155.5 <i>i</i>
3m-ox-ts2 (c)	----	----	----	247.6 <i>i</i>	----	754.9 <i>i</i>	439.4 <i>i</i>
3m-ox-ts3	----	----	----	197.4 <i>i</i>	----	1029.7 <i>i</i>	871.6 <i>i</i>
3m-ox-ts4	----	----	261.4 <i>i</i>	----	558.0 <i>i</i>	----	----

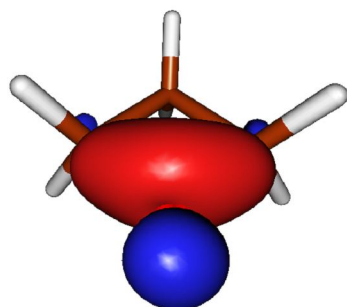
(a) En los cálculos CASSCF, los orbitales del espacio activo utilizado en VO2-TSDHP no coinciden en su totalidad con el del resto de las especies.

(b) Los orbitales del espacio activo utilizado en 3m-ox-ts1 no coinciden en su totalidad con el del resto de las especies en el método CASSCF.

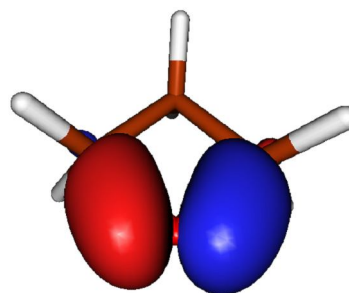
(c) Al nivel de teoría QCISD, la especie 3m-ox-ts2 sólo fue localizada con el método de tránsito sincrónico QST2.

APÉNDICE 4^a.- ORBITALES MOLECULARES QUE COMPONEN LOS ESPACIOS ACTIVOS Y CORRESPONDIENTES POBLACIONES DE LOS PUNTOS ESTACIONARIOS LOCALIZADOS CON EL MÉTODO CASSCF

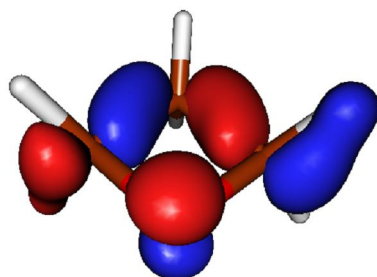
OXETANO ESPACIO ACTIVO 6x5



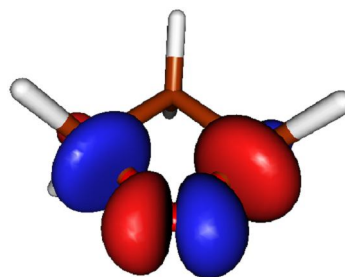
OCUPADO (14)



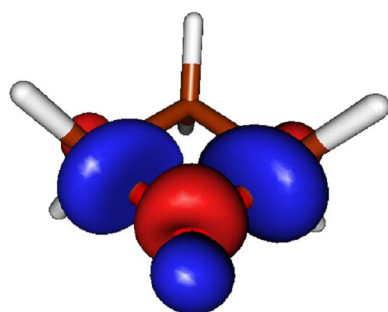
OCUPADO (15)



HOMO (16)



LUMO (17)



VIRTUAL (18)

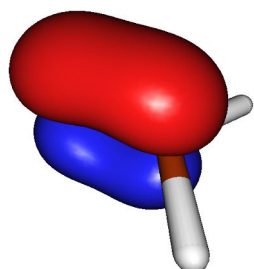
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197306D+01				
2	-0.495658D-07	0.196908D+01			
3	-0.222702D-05	0.125941D-07	0.199988D+01		
4	-0.123312D-06	-0.145663D-07	0.794141D-07	0.298529D-01	
5	-0.208592D-06	-0.271173D-06	-0.899892D-05	0.350119D-07	0.281314D-01

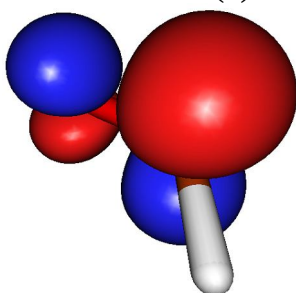
^a Figuras realizadas con los programas "Molden 4.0 for Microsoft Windows 95, 98, XP and Windows NT 4.0" y "GaussView 3.09"

FORMALDEHÍDO

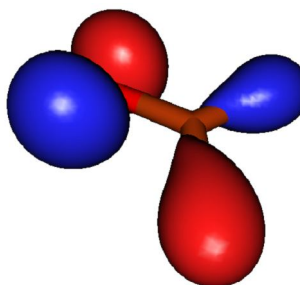
ESPACIO ACTIVO 4x3



OCUPADO (7)



LUMO (9)



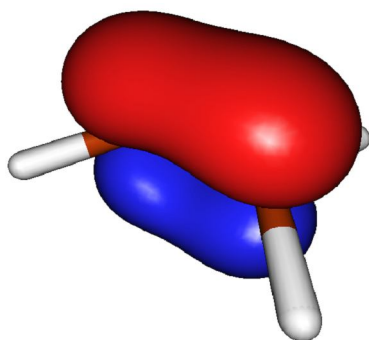
HOMO (8)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

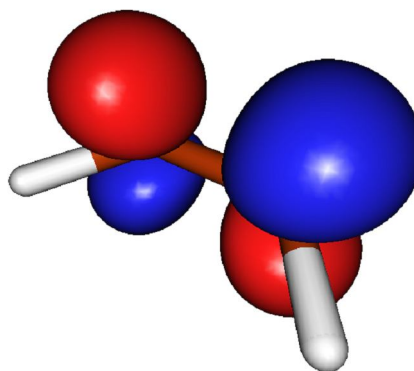
	1	2	3
1	0.191630D+01		
2	0.000000D+00	0.199914D+01	
3	0.156572D-05	0.000000D+00	0.845574D-01

ETENO

ESPACIO ACTIVO 2x2



HOMO (8)



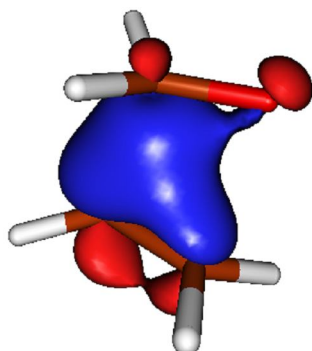
LUMO (9)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

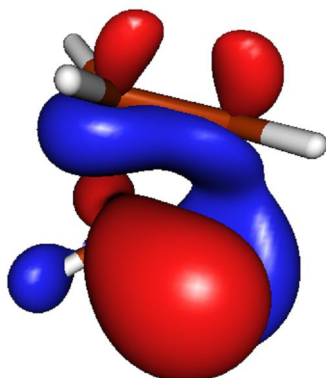
	1	2
1	0.190887D+01	
2	0.000000D+00	0.911328D-01

OX-TS_I

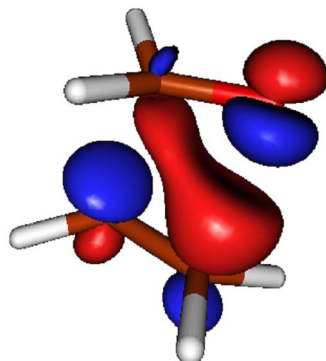
ESPACIO ACTIVO 6x5



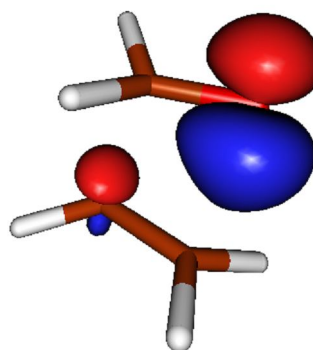
OCUPADO (14)



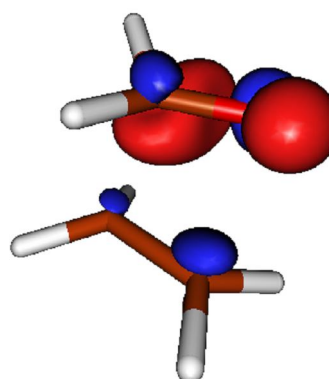
HOMO (16) (a)



VIRTUAL (18)



OCUPADO (15)



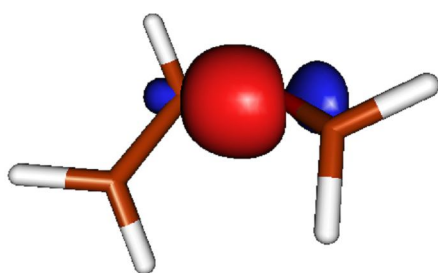
LUMO (17)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

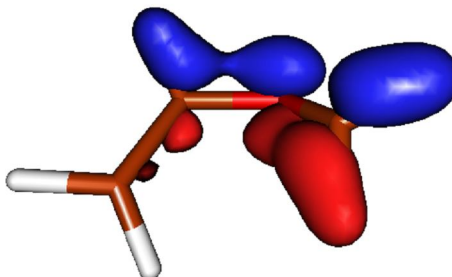
	1	2	3	4	5
1	0.199649D+01				
2	-0.329896D-06	0.196389D+01			
3	0.146153D-05	0.115983D-05	0.197273D+01		
4	0.452915D-05	-0.186130D-04	-0.232940D-04	0.282741D-01	
5	0.437450D-05	0.346288D-05	0.145532D-04	0.111600D-05	0.386128D-01

(a) En el orbital molecular N° 16 (HOMO) el valor del contorno se ha reducido desde 0.1 (empleado en todos los orbitales representados) hasta 0.03 para apreciar las interacciones entre los orbitales de los fragmentos correspondientes al eteno y al formaldehído. También se ha variado la orientación de la molécula con el mismo propósito.

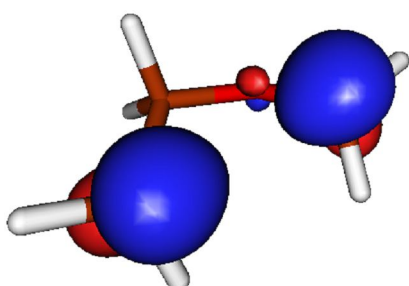
OX-TS_{II} ESPACIO ACTIVO 6x5



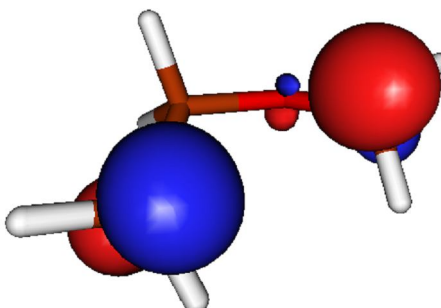
OCUPADO (14)



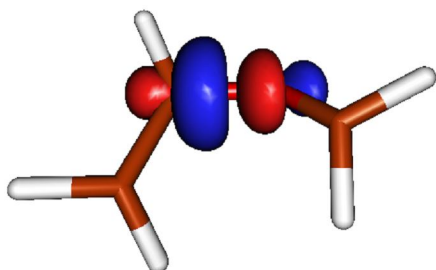
OCUPADO (15)



HOMO (16)



LUMO (17)

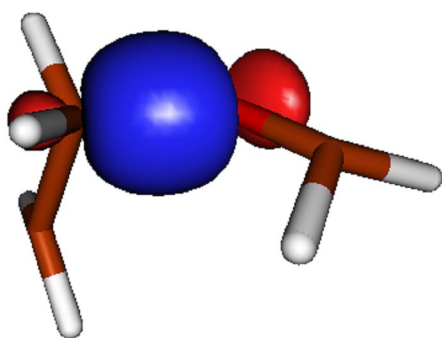


VIRTUAL (18)

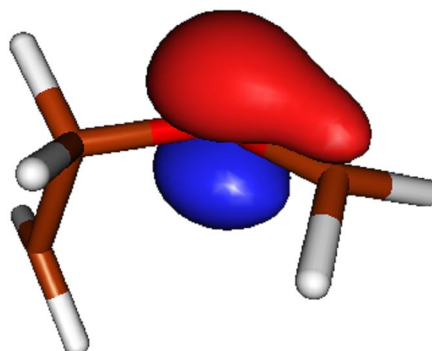
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197818D+01				
2	0.188760D-06	0.199983D+01			
3	-0.138262D-06	0.208879D-06	0.124499D+01		
4	0.966960D-06	-0.648733D-06	0.456135D-09	0.754866D+00	
5	0.105894D-06	0.898309D-06	-0.718560D-06	-0.111219D-06	0.221294D-01

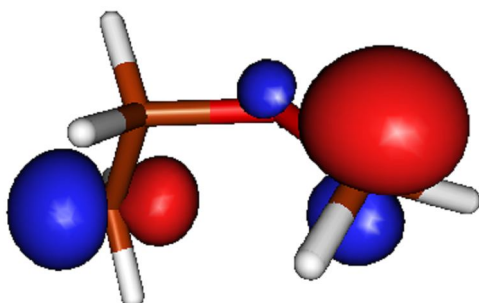
OX-INT_{II} ESPACIO ACTIVO 6x5



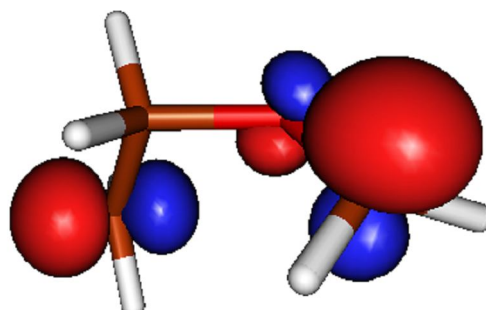
OCUPADO (14)



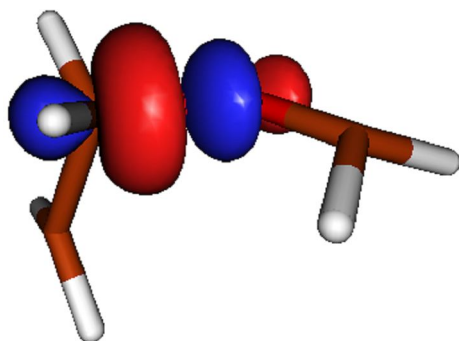
OCUPADO (15)



HOMO (16)



LUMO (17)

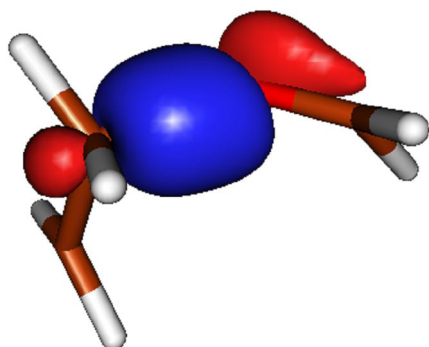


VIRTUAL (18)

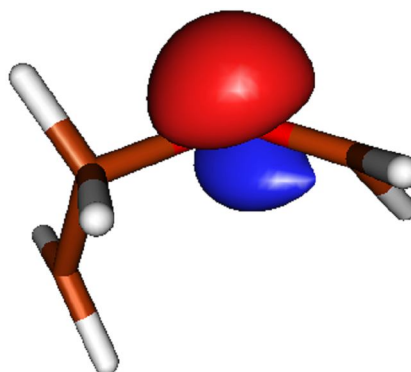
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197564D+01				
2	0.225440D-06	0.199597D+01			
3	0.189657D-05	-0.753980D-06	0.125681D+01		
4	0.560437D-05	0.164965D-05	-0.572582D-06	0.746586D+00	
5	-0.284294D-06	-0.583989D-06	0.359933D-05	0.150562D-05	0.249971D-01

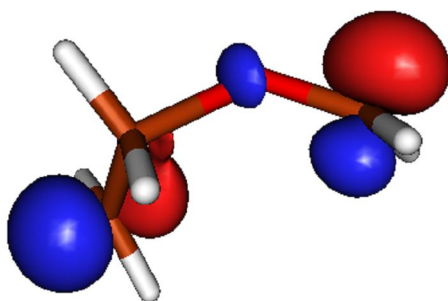
OX-TS_{II'} ESPACIO ACTIVO 6x5



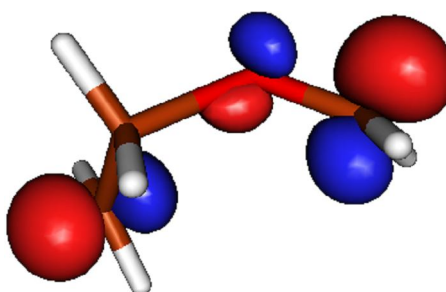
OCUPADO (14)



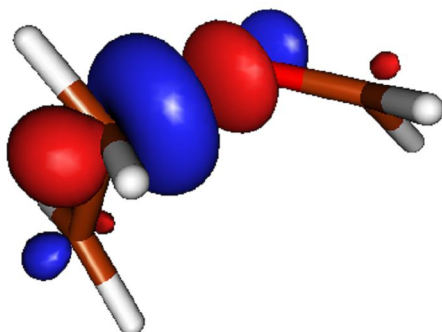
OCUPADO (15)



HOMO (16)



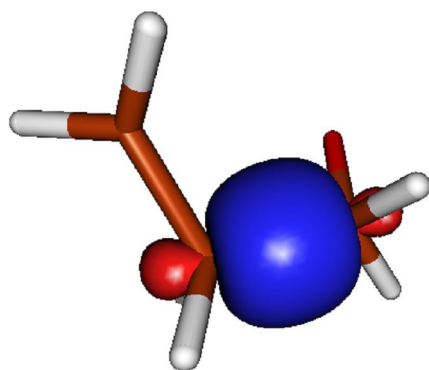
LUMO (17)



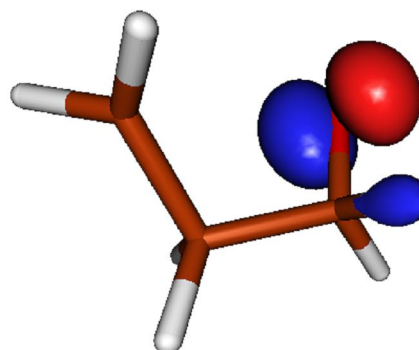
VIRTUAL (18)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

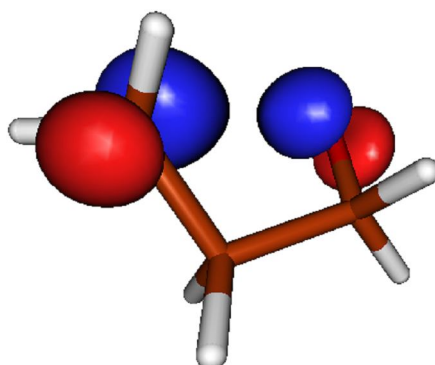
	1	2	3	4	5
1	0.195747D+01				
2	-0.121836D-06	0.199103D+01			
3	0.138889D-06	-0.597506D-07	0.149433D+01		
4	-0.609896D-05	0.619172D-05	0.760965D-06	0.511965D+00	
5	-0.287528D-05	0.839188D-06	0.369978D-05	0.114104D-05	0.451989D-01

OX-TS_{III} ESPACIO ACTIVO 6x5

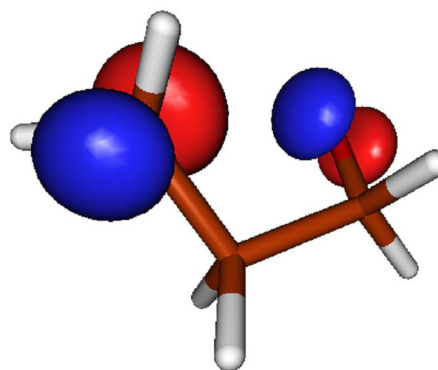
OCUPADO (14)



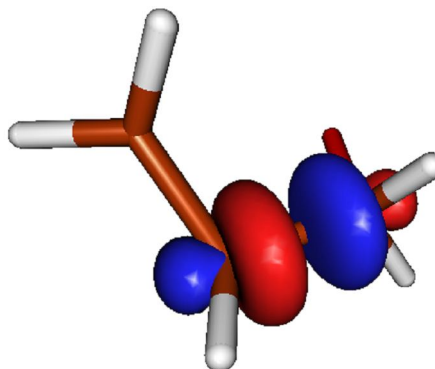
OCUPADO (15)



HOMO (16)



LUMO (17)

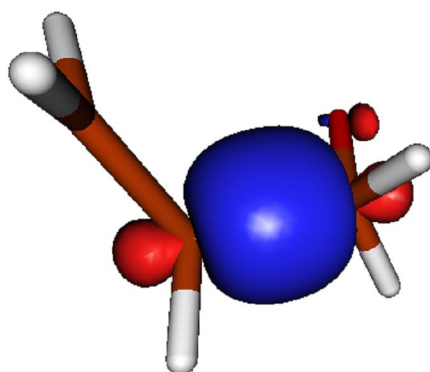


VIRTUAL (18)

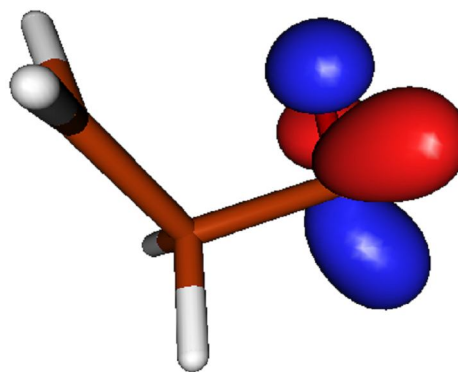
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.198226D+01				
2	-0.407464D-06	0.199985D+01			
3	0.161258D-04	-0.957820D-04	0.127233D+01		
4	0.255557D-04	-0.142638D-03	0.252855D-06	0.727703D+00	
5	0.146740D-05	-0.316247D-05	-0.155151D-06	-0.120281D-05	0.178579D-01

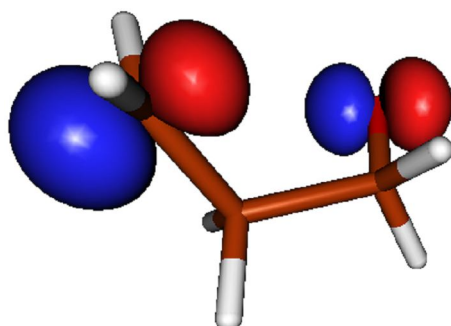
OX-INT_{III} ESPACIO ACTIVO 6x5



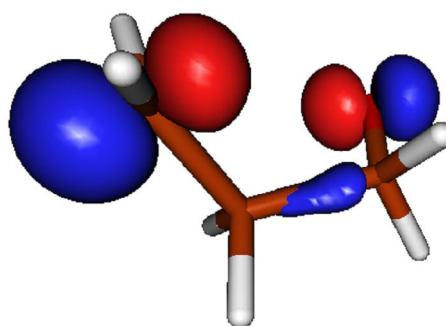
OCUPADO (14)



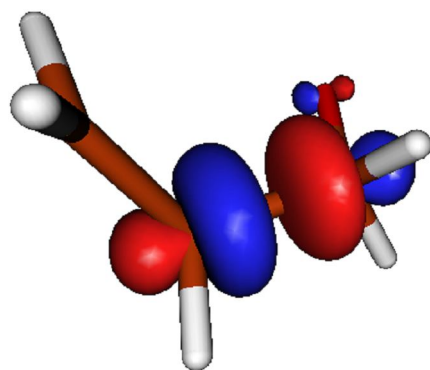
OCUPADO (15)



HOMO (16)



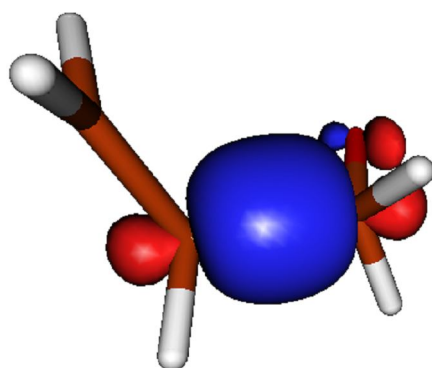
LUMO (17)



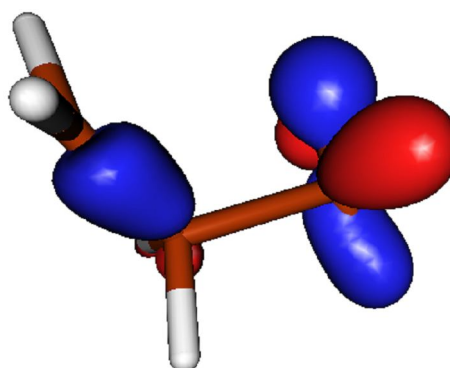
VIRTUAL (18)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

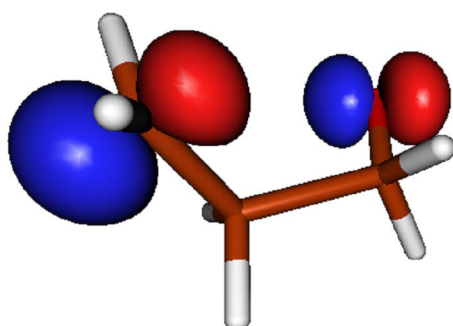
	1	2	3	4	5
1	0.197676D+01				
2	0.132883D-05	0.199990D+01			
3	-0.497847D-05	0.116890D-03	0.123113D+01		
4	0.855501D-05	-0.165916D-03	0.146693D-06	0.768664D+00	
5	0.597005D-06	-0.636251D-06	0.182020D-05	0.209204D-06	0.235372D-01

OX-TS_{III'} ESPACIO ACTIVO 6x5

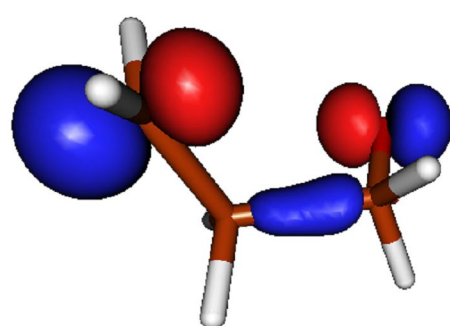
OCUPADO (14)



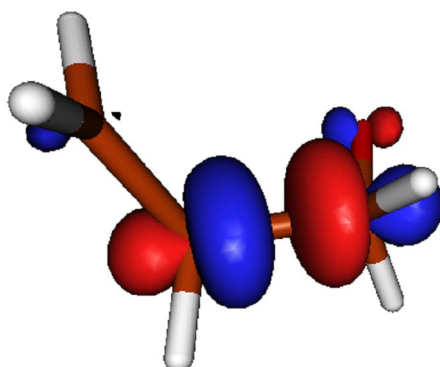
OCUPADO (15)



HOMO (16)



LUMO (17)



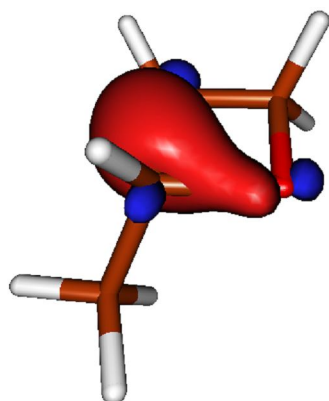
VIRTUAL (18)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

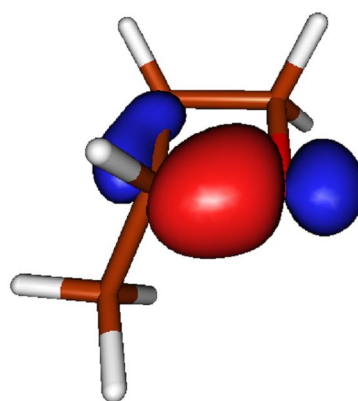
	1	2	3	4	5
1	0.196864D+01				
2	-0.153250D-05	0.199988D+01			
3	0.150160D-06	-0.700964D-04	0.135737D+01		
4	-0.373504D-07	0.122104D-03	0.418189D-06	0.642544D+00	
5	-0.530440D-06	-0.398189D-05	0.379763D-06	-0.274545D-06	0.315729D-01

2-metiloxetano

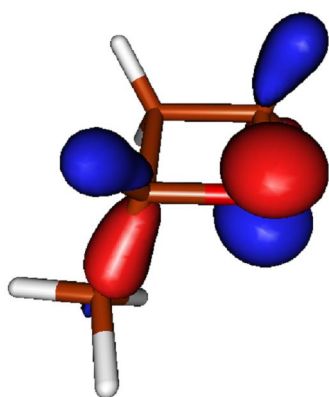
ESPACIO ACTIVO 6x5



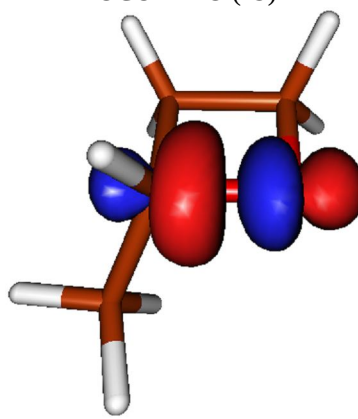
OCUPADO (18)



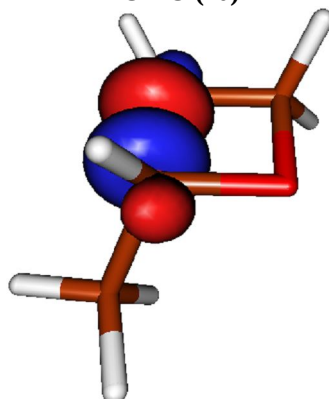
OCUPADO (19)



HOMO (20)



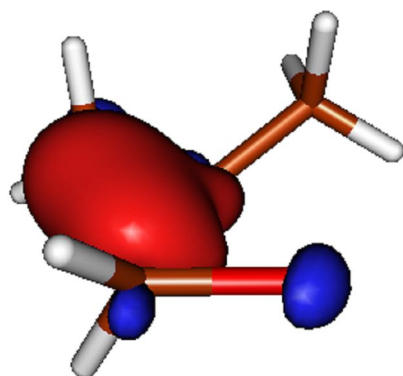
LUMO (21)



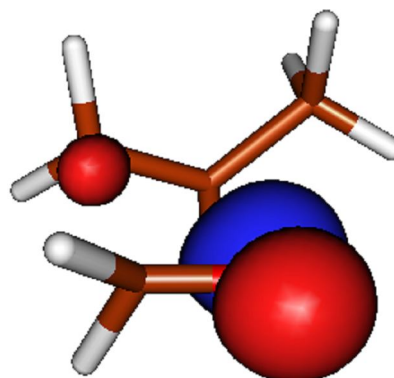
VIRTUAL (22)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

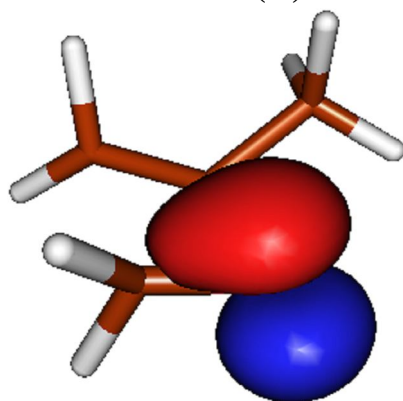
	1	2	3	4	5
1	0.197883D+01				
2	0.876966D-08	0.197136D+01			
3	0.419723D-07	0.785842D-07	0.199982D+01		
4	0.123724D-06	0.244442D-06	-0.485653D-06	0.279426D-01	
5	0.511831D-07	-0.128399D-07	-0.392730D-06	-0.157022D-08	0.220490D-01

2MO-TS_I ESPACIO ACTIVO 6x5

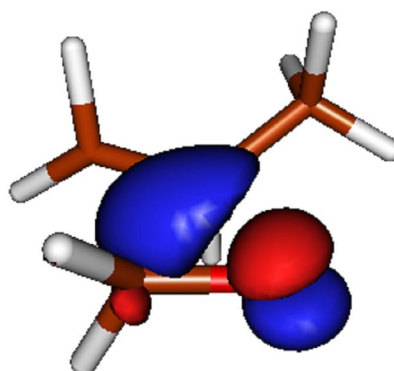
OCUPADO (18)



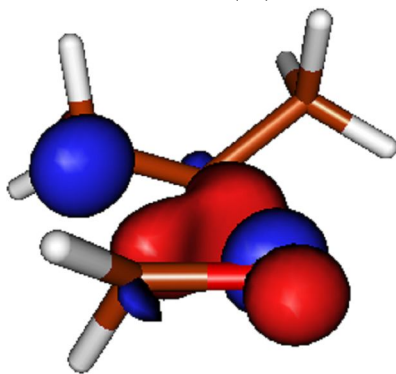
OCUPADO (19)



HOMO (20)



LUMO (21)

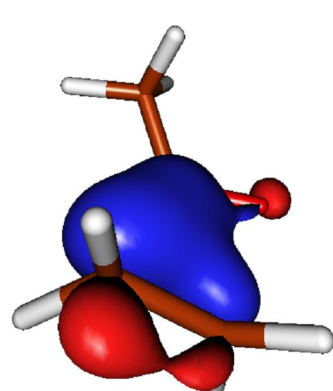


VIRTUAL (22)

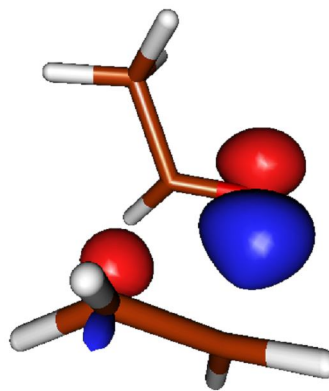
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.199821D+01				
2	-0.835805D-07	0.197012D+01			
3	-0.373204D-06	-0.652576D-06	0.197639D+01		
4	-0.153261D-05	-0.123771D-04	-0.156671D-04	0.240625D-01	
5	0.229402D-05	-0.311549D-05	-0.848942D-05	0.467511D-06	0.312248D-01

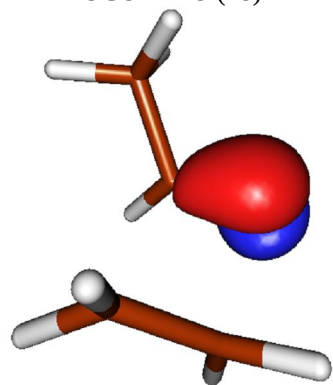
2MO-TS_{II} ESPACIO ACTIVO 6x5



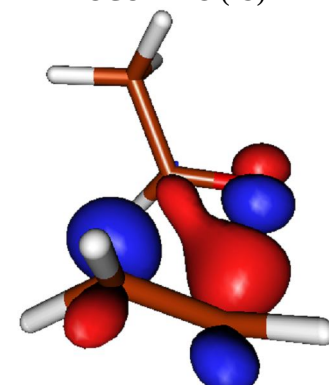
OCUPADO (18)



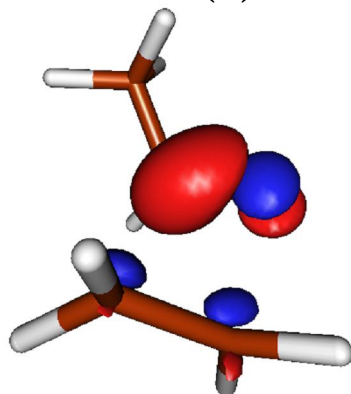
OCUPADO (19)



HOMO (20)



LUMO (21)

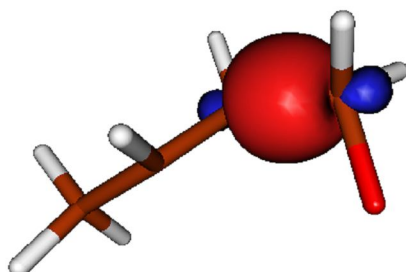


VIRTUAL (22)

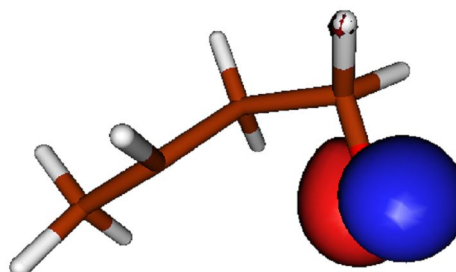
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.199632D+01				
2	0.483131D-06	0.196348D+01			
3	-0.135132D-05	-0.121692D-05	0.197266D+01		
4	-0.628797D-05	-0.714340D-05	-0.149998D-04	0.390292D-01	
5	-0.641349D-05	0.225456D-04	0.227669D-04	-0.105980D-05	0.285150D-01

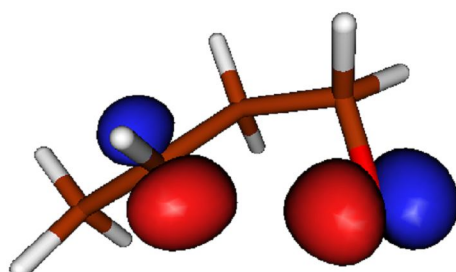
2MO-TS_{III} (*gauche-in*)^a ESPACIO ACTIVO 6x5



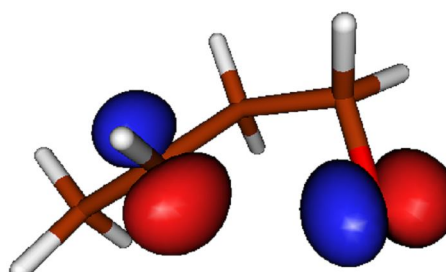
OCUPADO (18)



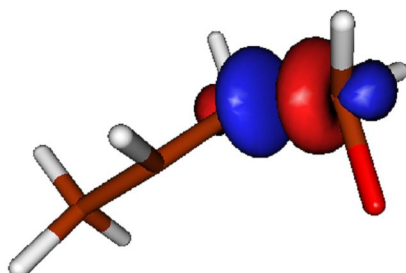
OCUPADO (19)



HOMO (20)



LUMO (21)



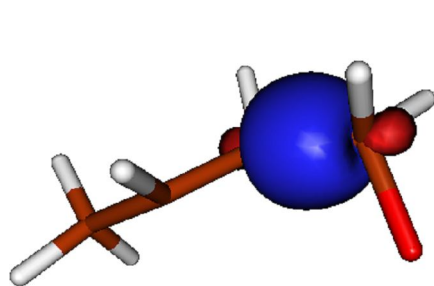
VIRTUAL (22)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

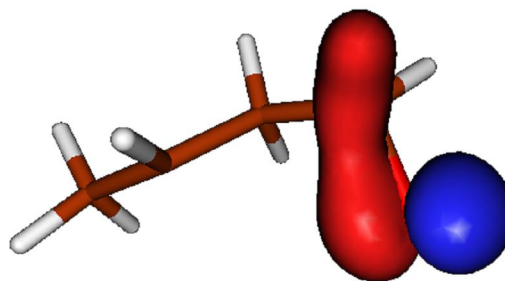
	1	2	3	4	5
1	0.198232D+01				
2	-0.189454D-06	0.199986D+01			
3	0.719606D-05	-0.461372D-04	0.126095D+01		
4	-0.122083D-04	0.675361D-04	-0.432356D-06	0.739083D+00	
5	0.591318D-06	-0.133752D-05	0.405787D-06	0.931324D-06	0.177932D-01

^a El espacio activo del isómero conformacional *gauche-out* se omite al ser similar a éste.

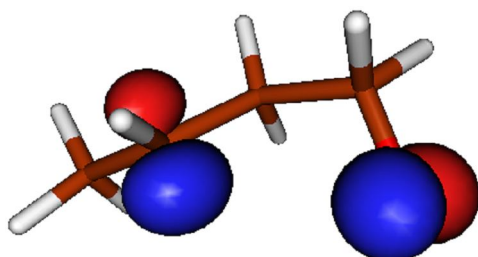
2MO-INT_{III} (*gauche-in*)^a ESPACIO ACTIVO 6x5



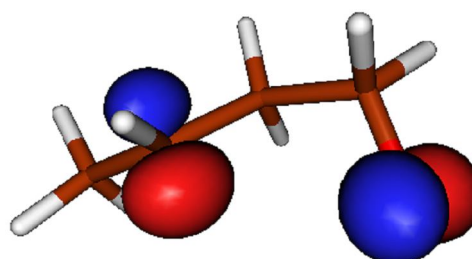
OCUPADO (18)



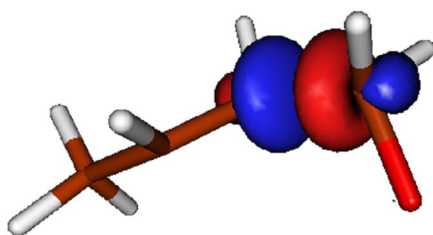
OCUPADO (19)



HOMO (20)



LUMO (21)

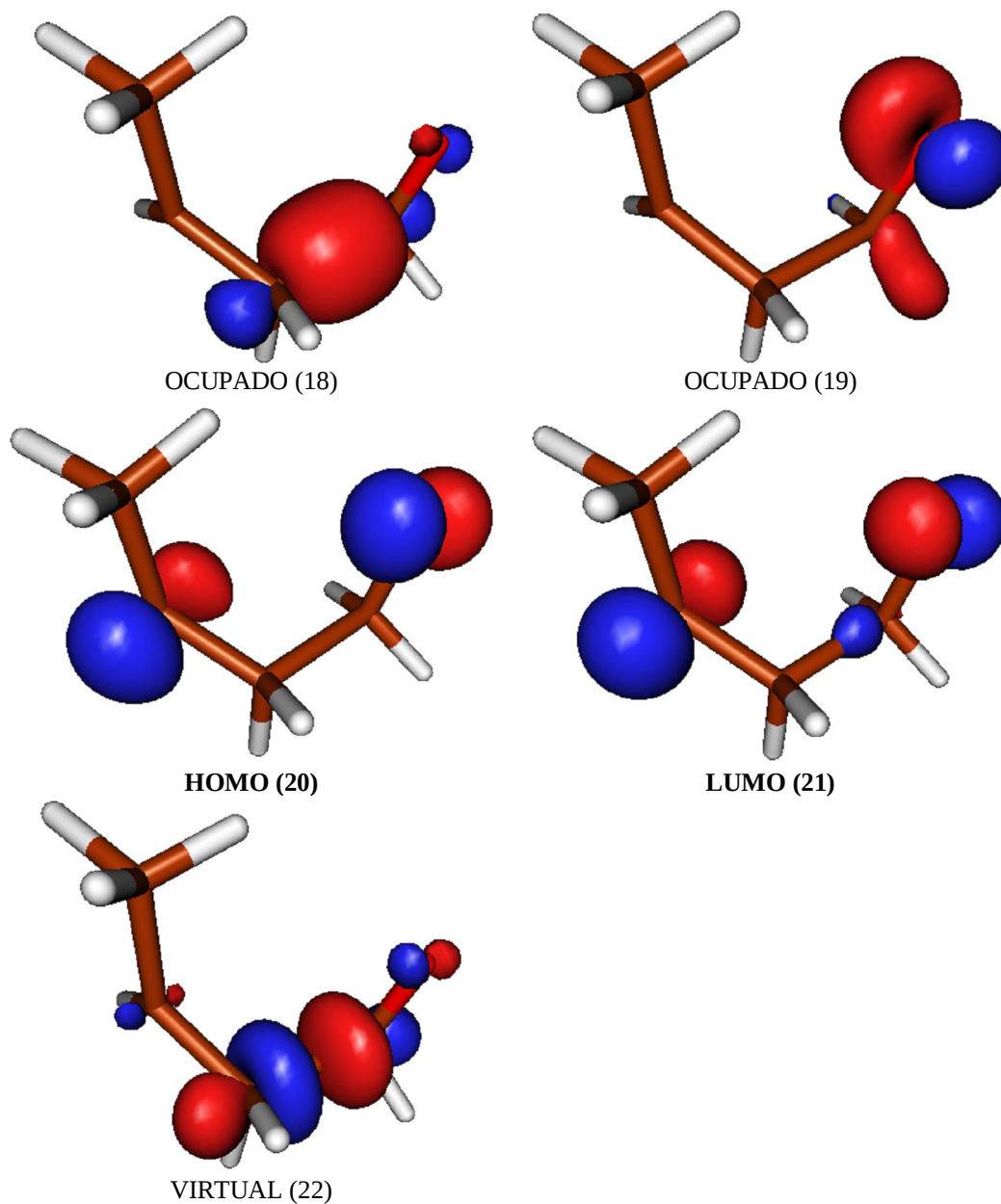


VIRTUAL (22)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.198210D+01				
2	0.296200D-07	0.199990D+01			
3	0.355702D-04	0.141842D-03	0.111892D+01		
4	0.438716D-04	0.168380D-03	0.479322D-06	0.881092D+00	
5	-0.546906D-06	0.730724D-06	0.129950D-05	0.320763D-05	0.179785D-01

^a El espacio activo del isómero conformacional *gauche-out* se omite al ser similar a éste.

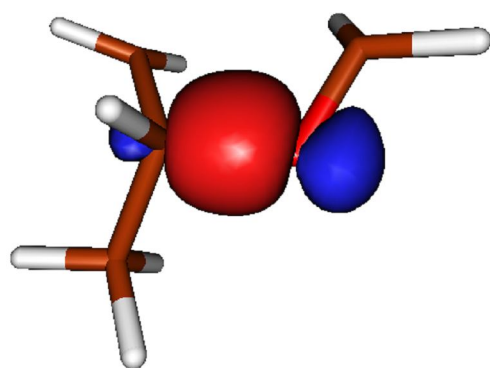
2MO-TS_{III'} (*gauche-in*)^a ESPACIO ACTIVO 6x5

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

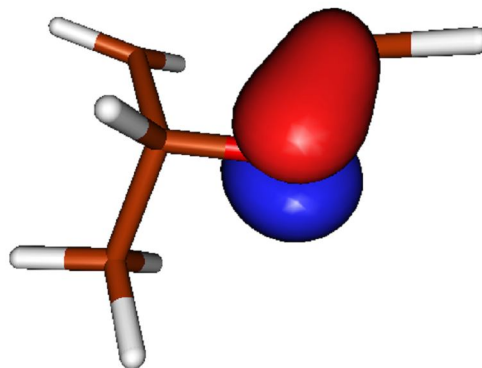
	1	2	3	4	5
1	0.196575D+01				
2	0.122328D-05	0.199983D+01			
3	-0.146262D-05	-0.469983D-04	0.140523D+01		
4	0.662852D-05	0.871321D-04	-0.260345D-06	0.594767D+00	
5	-0.319481D-06	-0.306107D-05	-0.291200D-05	0.189154D-06	0.344280D-01

^a El espacio activo del isómero conformacional *gauche-out* se omite al ser similar a éste.

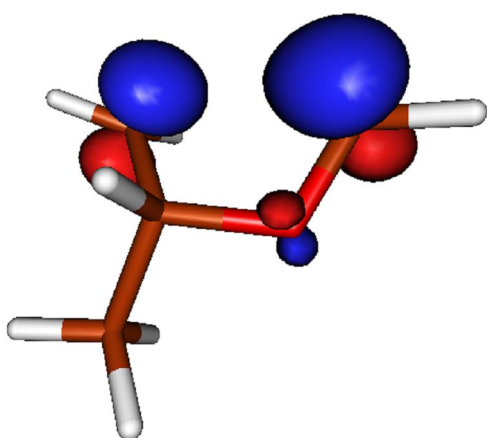
2MO-TS_{IV} ESPACIO ACTIVO 6x5



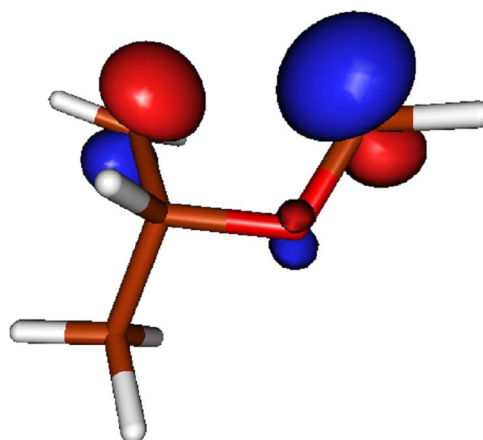
OCUPADO (18)



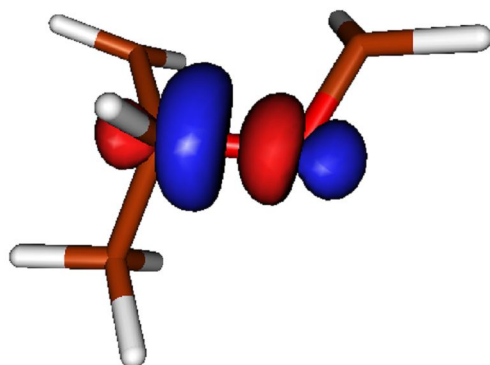
OCUPADO (19)



HOMO (20)



LUMO (21)

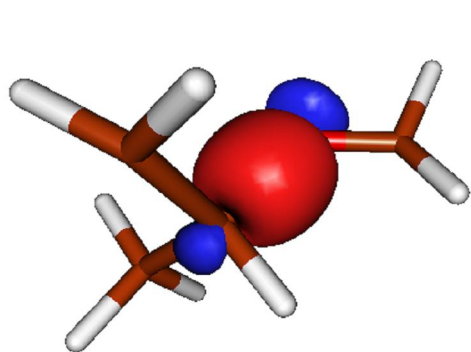


VIRTUAL (22)

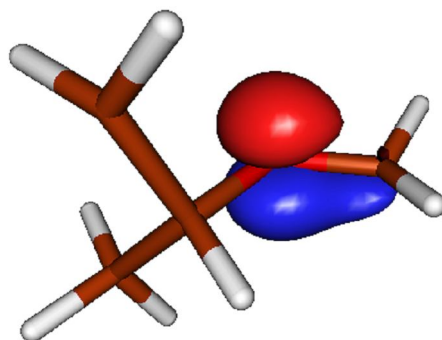
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197716D+01				
2	0.361127D-07	0.199849D+01			
3	0.320294D-05	-0.233440D-05	0.124049D+01		
4	0.938783D-06	-0.292301D-05	-0.558238D-08	0.760443D+00	
5	-0.769419D-06	-0.237486D-07	-0.476261D-06	-0.189813D-06	0.234073D-01

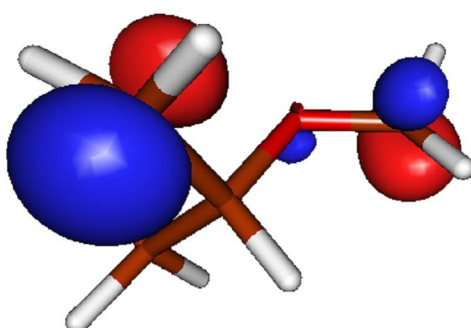
2MO-INT_{IV} ESPACIO ACTIVO 6x5



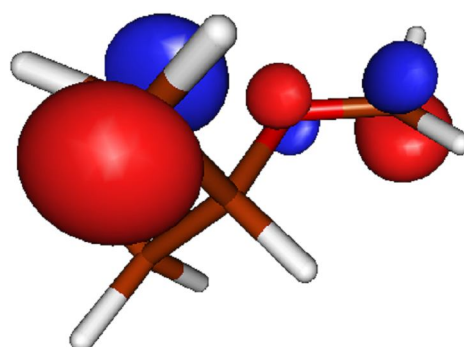
OCUPADO (18)



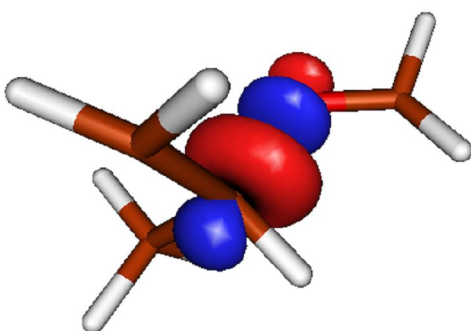
OCUPADO (19)



HOMO (20)



LUMO (21)

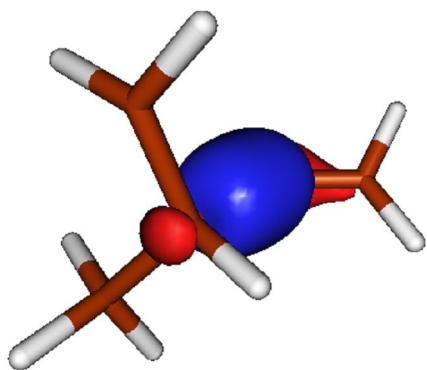


VIRTUAL (22)

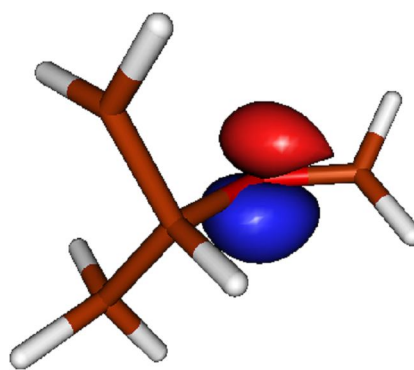
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197533D+01				
2	0.137150D-06	0.199563D+01			
3	-0.190877D-05	0.644972D-06	0.127956D+01		
4	-0.501216D-05	-0.809247D-06	-0.457485D-06	0.724118D+00	
5	0.432336D-06	0.394220D-06	0.273226D-05	0.107455D-05	0.253565D-01

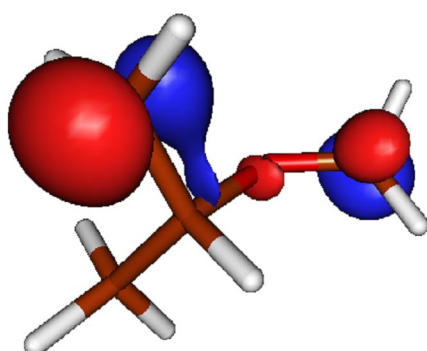
2MO-TS_{IV}' ESPACIO ACTIVO 6x5



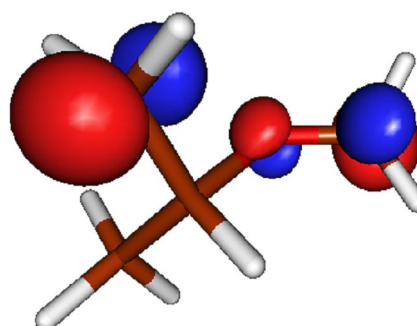
OCUPADO (18)



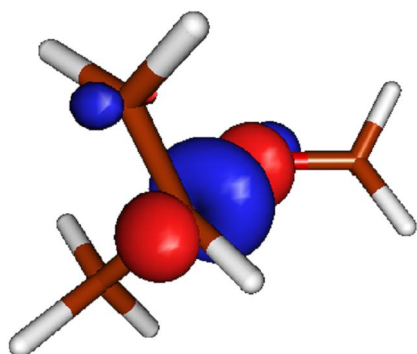
OCUPADO (19)



HOMO (20)



LUMO (21)

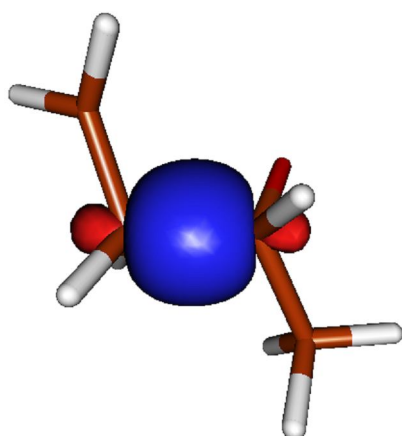


VIRTUAL (22)

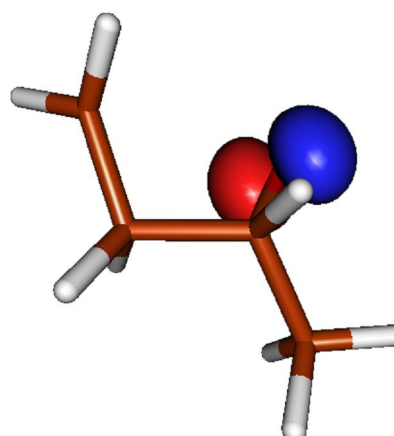
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.195712D+01				
2	-0.405609D-06	0.199038D+01			
3	-0.610371D-06	0.252364D-06	0.150803D+01		
4	0.402852D-05	0.753272D-05	-0.701103D-06	0.498873D+00	
5	0.300098D-05	0.317662D-05	0.110246D-05	-0.391744D-06	0.455879D-01

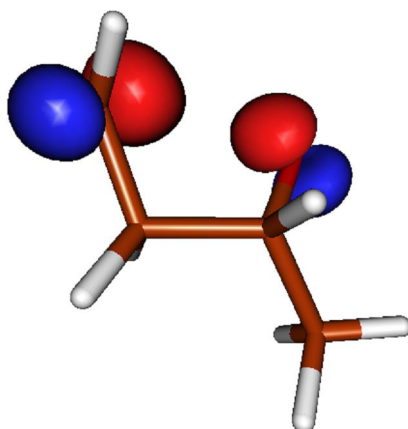
2MO-TS_v ESPACIO ACTIVO 6x5



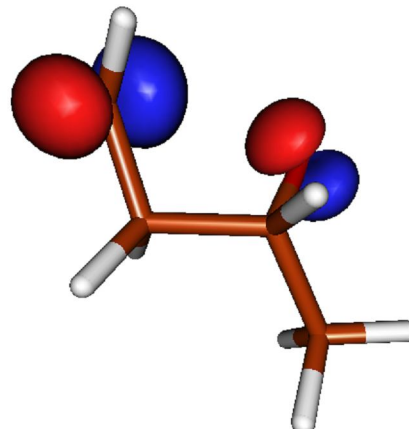
OCUPADO (18)



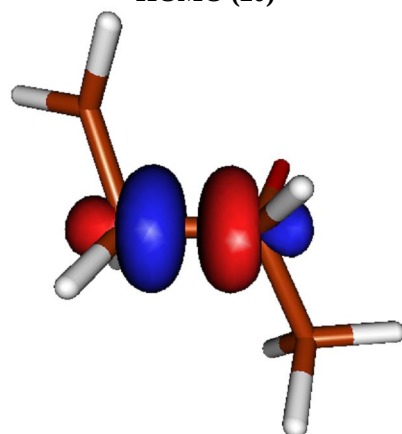
OCUPADO (19)



HOMO (20)



LUMO (21)

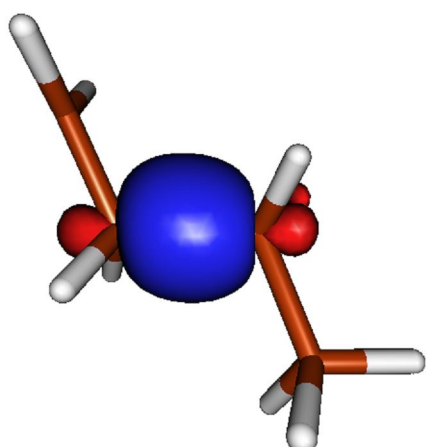


VIRTUAL (22)

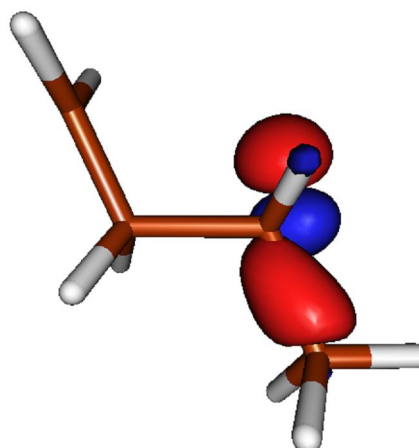
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.198199D+01				
2	-0.274235D-06	0.199990D+01			
3	0.175780D-04	0.759389D-04	0.121597D+01		
4	0.230500D-04	0.103396D-03	0.571129D-06	0.784036D+00	
5	0.141153D-05	0.190367D-05	0.851462D-06	0.470964D-06	0.180956D-01

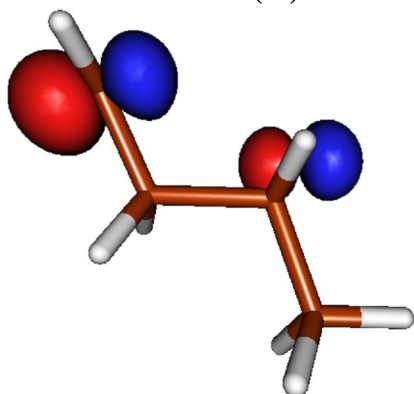
2MO-INT_v ESPACIO ACTIVO 6x5



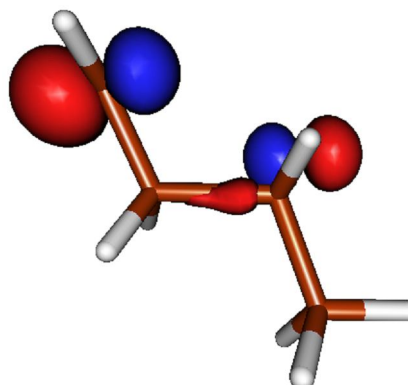
OCUPADO (18)



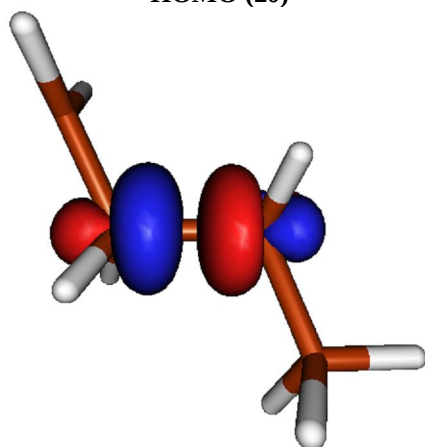
OCUPADO (19)



HOMO (20)



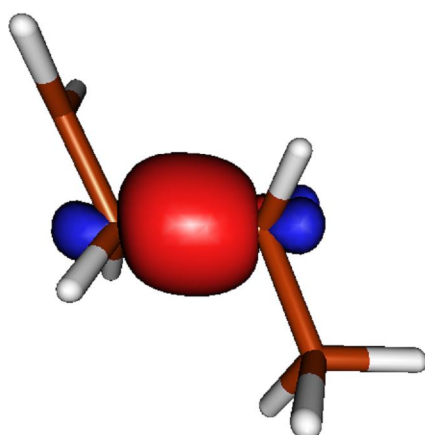
LUMO (21)



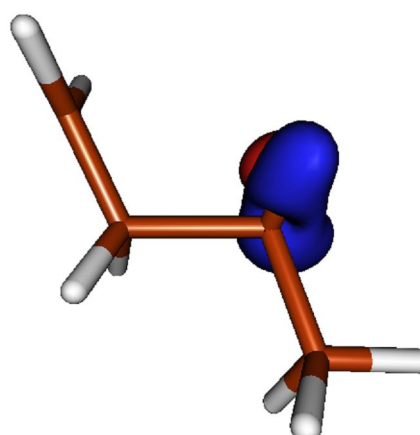
VIRTUAL (22)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

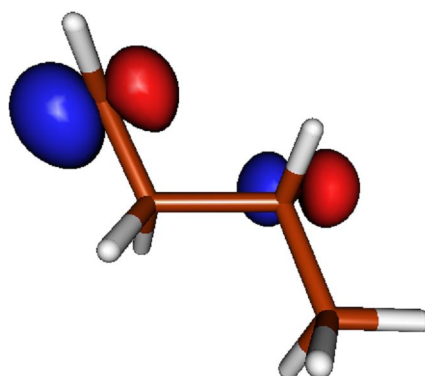
	1	2	3	4	5
1	0.197736D+01				
2	-0.164330D-05	0.199991D+01			
3	0.821683D-05	0.157642D-03	0.120239D+01		
4	-0.127771D-04	-0.213360D-03	-0.235249D-06	0.797390D+00	
5	0.265184D-06	-0.278154D-06	-0.198871D-05	-0.244742D-06	0.229498D-01

2MO-TS_v' ESPACIO ACTIVO 6x5

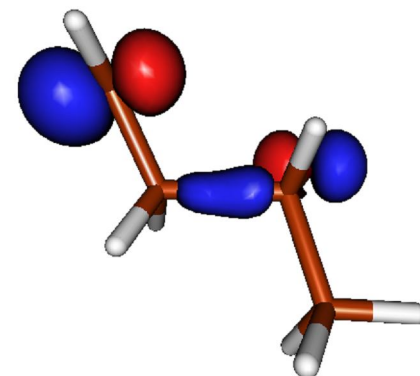
OCUPADO (18)



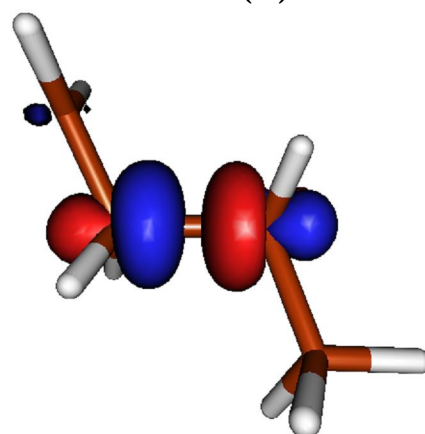
OCUPADO (19)



HOMO (20)



LUMO (21)

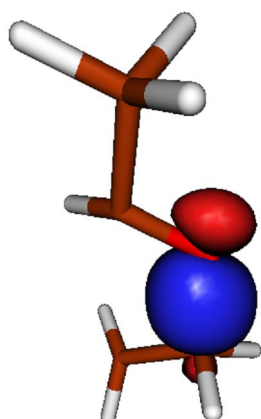


VIRTUAL (22)

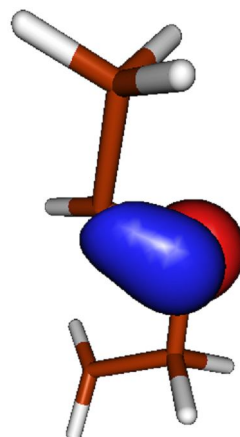
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.196802D+01				
2	0.155828D-05	0.199957D+01			
3	0.205772D-05	-0.675397D-04	0.135348D+01		
4	-0.337845D-05	0.115937D-03	0.195084D-06	0.646639D+00	
5	0.361284D-06	-0.484369D-05	0.129445D-05	-0.527739D-06	0.322989D-01

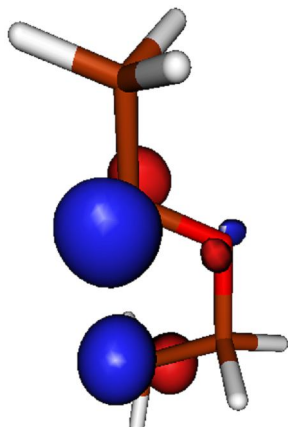
2MO-TS_{VI} ESPACIO ACTIVO 6x5



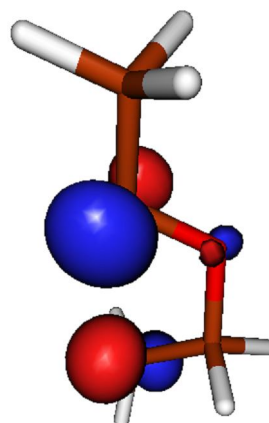
OCUPADO (18)



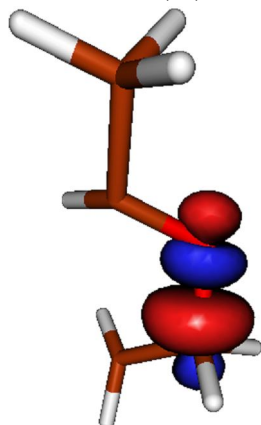
OCUPADO (19)



HOMO (20)



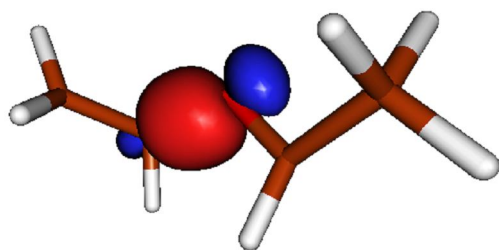
LUMO (21)



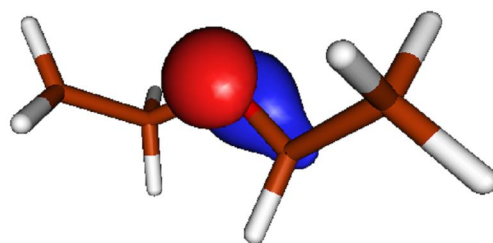
VIRTUAL (22)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

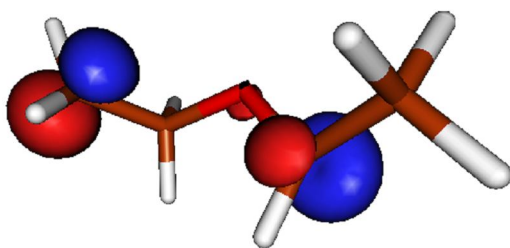
	1	2	3	4	5
1	0.197745D+01				
2	0.580120D-07	0.199858D+01			
3	0.129748D-05	-0.301601D-06	0.122134D+01		
4	-0.167701D-05	-0.491694D-07	0.108967D-06	0.779555D+00	
5	0.263788D-06	0.126852D-05	-0.147026D-05	0.613098D-06	0.230776D-01

2MO-INT_{VI} ESPACIO ACTIVO 6x5

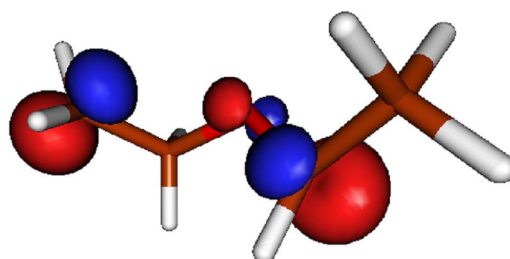
OCUPADO (18)



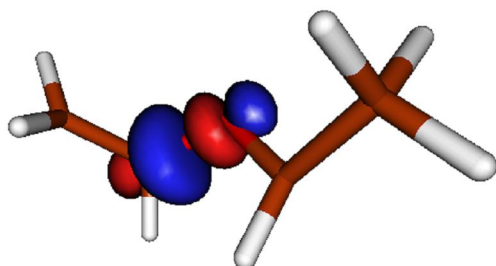
OCUPADO (19)



HOMO (20)



LUMO (21)

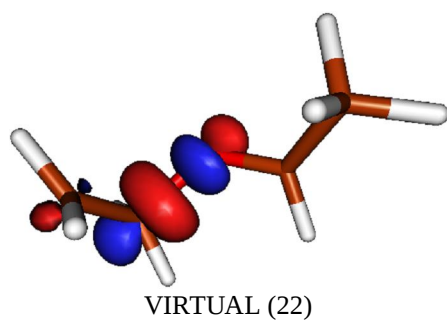
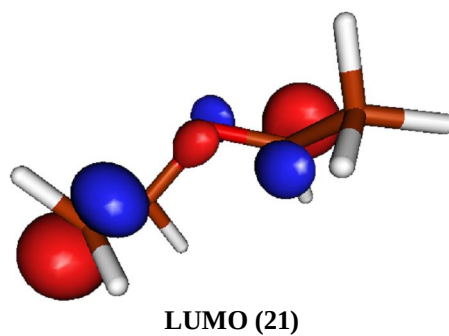
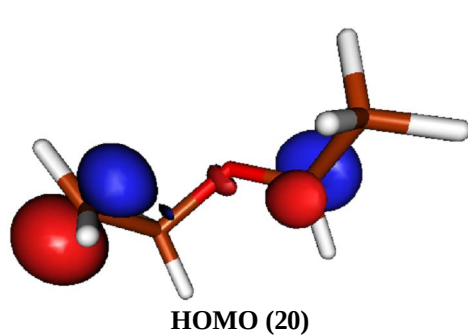
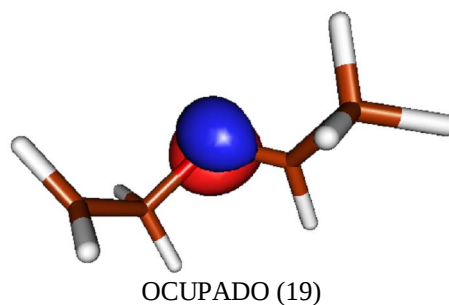
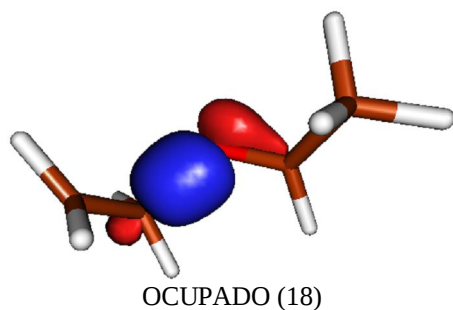


VIRTUAL (22)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197565D+01				
2	0.242052D-07	0.199603D+01			
3	0.619622D-06	-0.115668D-05	0.127052D+01		
4	-0.368690D-05	-0.173951D-05	0.888272D-06	0.732721D+00	
5	-0.553604D-06	-0.807134D-07	0.285137D-05	-0.132242D-05	0.250866D-01

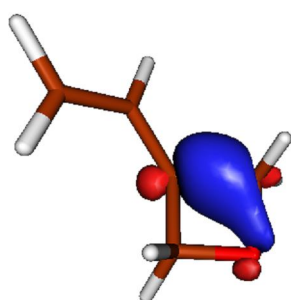
2MO-TS_{VI'} ESPACIO ACTIVO 6x5



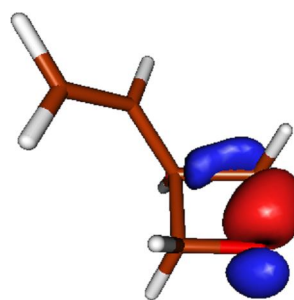
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.196082D+01				
2	-0.945909D-06	0.199308D+01			
3	0.233065D-06	0.323859D-05	0.148143D+01		
4	-0.252613D-05	0.124877D-05	-0.337314D-06	0.523298D+00	
5	0.289421D-05	-0.613405D-05	0.333120D-05	-0.143108D-05	0.413681D-01

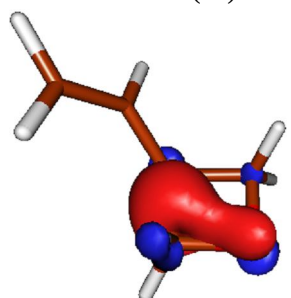
VO2 ESPACIO ACTIVO 8x7



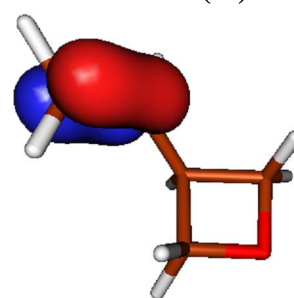
OCUPADO (20)



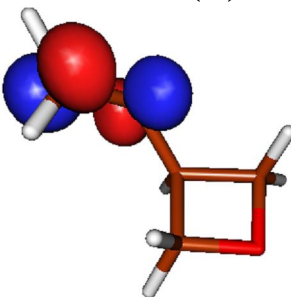
OCUPADO (21)



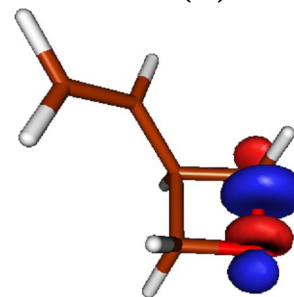
OCUPADO (22)



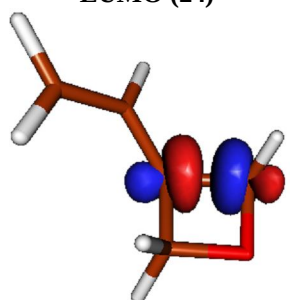
HOMO (23)



LUMO (24)



VIRTUAL (25)

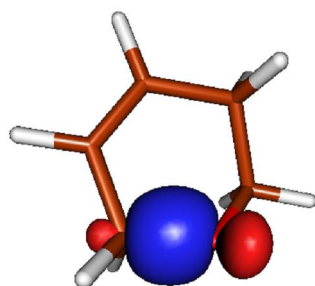


VIRTUAL (26)

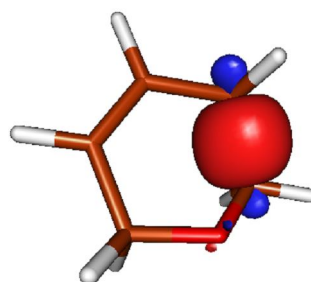
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197864D+01				
2	-0.213110D-07	0.197121D+01			
3	-0.222949D-06	0.326275D-06	0.199993D+01		
4	0.200160D-06	0.116249D-06	-0.373476D-07	0.191224D+01	
5	-0.566695D-06	0.667785D-06	-0.116512D-05	0.575320D-06	0.878790D-01
6	-0.819502D-06	0.428760D-07	0.359095D-05	0.244282D-06	-0.651340D-07
7	-0.102672D-06	-0.431154D-06	0.139385D-05	-0.324807D-06	0.135428D-06
6					
6	0.279018D-01				
7	0.253472D-07	0.221956D-01			

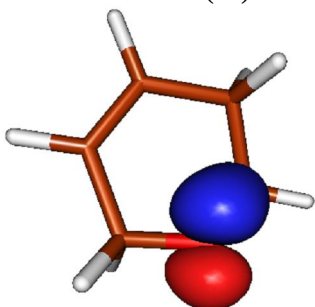
DHP ESPACIO ACTIVO 8x7



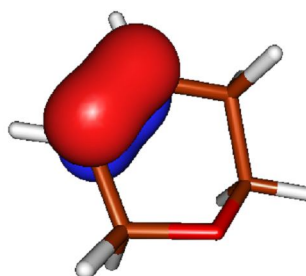
OCUPADO (20)



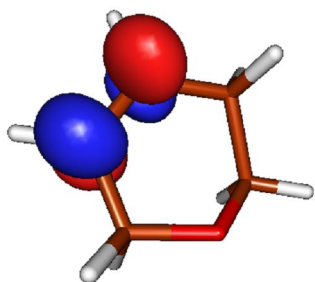
OCUPADO (21)



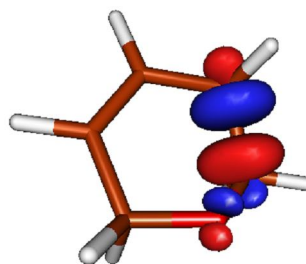
OCUPADO (22)



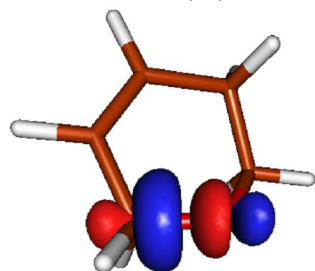
HOMO (23)



LUMO (24)



VIRTUAL (25)



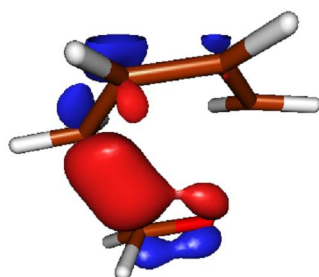
VIRTUAL (26)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

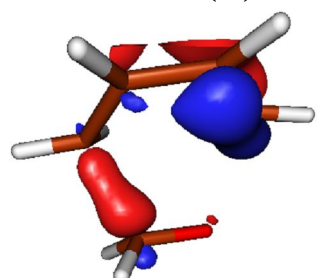
	1	2	3	4	5
1	0.197643D+01				
2	0.239551D-06	0.198282D+01			
3	-0.202590D-06	0.276971D-06	0.199876D+01		
4	-0.149298D-07	0.199604D-06	0.274791D-07	0.191545D+01	
5	0.156587D-06	-0.405145D-06	0.957250D-06	-0.311063D-06	0.845557D-01
6	-0.360057D-06	0.728311D-06	-0.760977D-05	0.519396D-07	-0.157060D-06
7	-0.981340D-06	-0.123416D-05	0.517082D-06	-0.309119D-06	0.584160D-07
6					
6	0.182265D-01				
7	-0.935032D-07	0.237604D-01			

VO-TS8

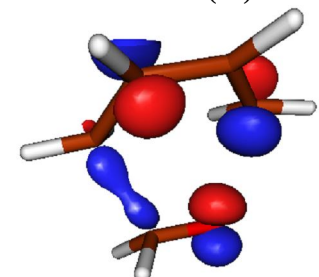
ESPACIO ACTIVO 8x7



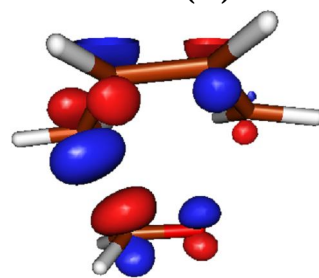
OCUPADO (20)



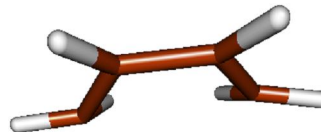
OCUPADO (22)



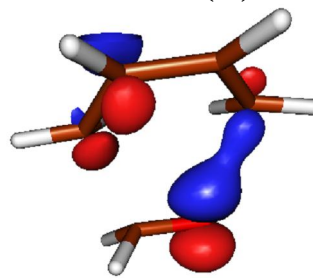
LUMO (24)



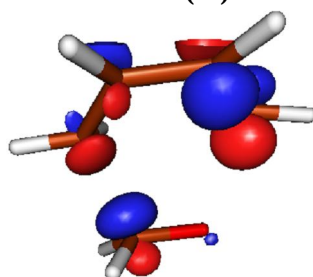
VIRTUAL (26)



OCUPADO (21)



HOMO (23)

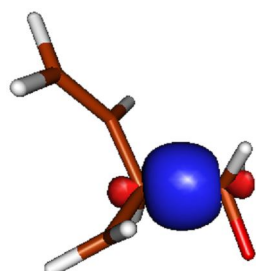


VIRTUAL (25)

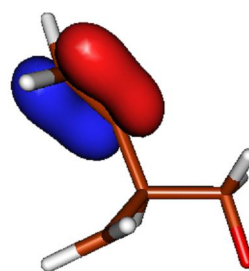
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.195460D+01				
2	-0.232736D-07	0.199947D+01			
3	-0.519749D-08	-0.249968D-07	0.191257D+01		
4	-0.108214D-06	0.896415D-06	-0.477819D-06	0.181713D+01	
5	-0.688863D-07	-0.507016D-05	0.616694D-05	0.484660D-05	0.186869D+00
6	-0.102031D-05	0.115756D-05	-0.124197D-05	0.408953D-05	0.378128D-06
7	0.349764D-06	0.335989D-06	-0.225414D-06	0.815789D-07	-0.185606D-06
6					
6	0.839991D-01				
7	-0.725297D-07	0.453555D-01			

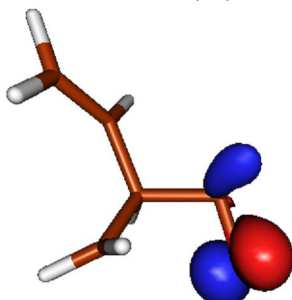
VO2-TS1B1 (*anti*) ESPACIO ACTIVO 8x7



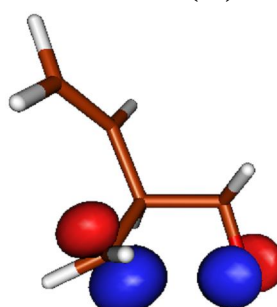
OCUPADO (20)



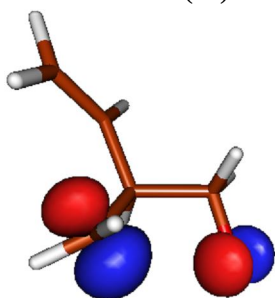
OCUPADO (21)



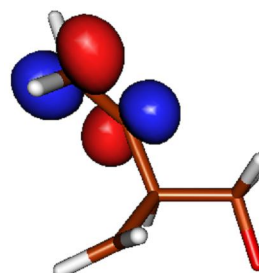
OCUPADO (22)



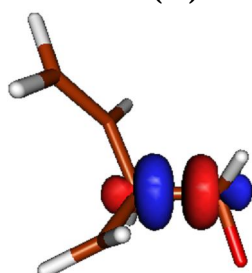
HOMO (23)



LUMO (24)



VIRTUAL (25)



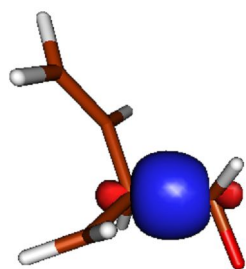
VIRTUAL (26)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

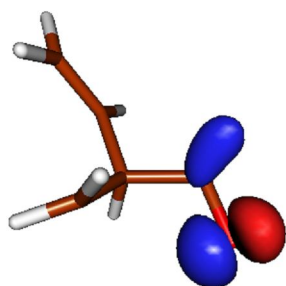
	1	2	3	4	5
1	0.198168D+01				
2	-0.211216D-06	0.191238D+01			
3	0.507312D-06	0.715258D-06	0.199987D+01		
4	-0.275291D-04	-0.356248D-05	0.133782D-03	0.124074D+01	
5	0.420370D-04	0.596876D-05	-0.190245D-03	0.868407D-06	0.759305D+00
6	0.128074D-05	0.811282D-06	-0.491588D-06	0.399916D-06	0.502100D-06
7	0.198699D-05	0.755998D-06	-0.251728D-05	-0.173536D-06	0.208301D-05
6					
6	0.876919D-01				
7	-0.452872D-07	0.183412D-01			

VO2-B1 (*anti*)

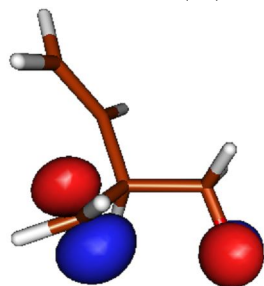
ESPACIO ACTIVO 8x7



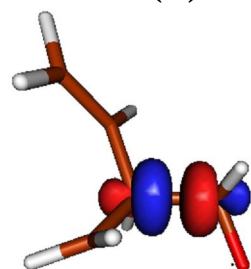
OCUPADO (20)



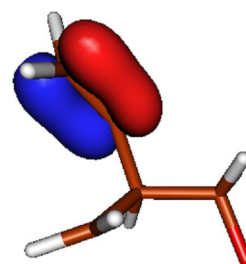
OCUPADO (22)



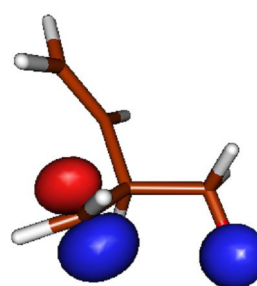
LUMO (24)



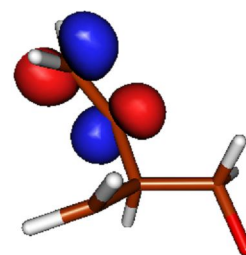
VIRTUAL (26)



OCUPADO (21)



HOMO (23)

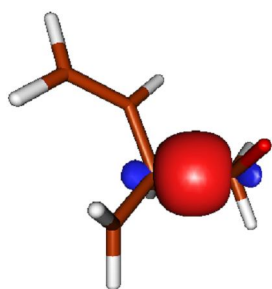


VIRTUAL (25)

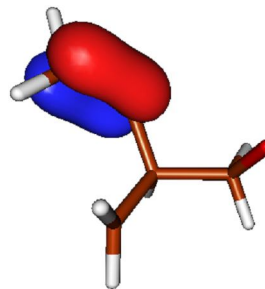
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.198146D+01				
2	0.410438D-07	0.191248D+01			
3	0.690059D-07	0.191096D-06	0.199988D+01		
4	-0.247118D-04	-0.352975D-05	0.111487D-03	0.111856D+01	
5	0.340554D-04	0.457952D-05	-0.131240D-03	0.513160D-06	0.881464D+00
6	-0.121344D-06	-0.175231D-06	-0.251290D-07	0.190903D-07	-0.232104D-06
7	0.680407D-06	0.229075D-06	0.628335D-06	-0.338592D-06	0.292717D-05
6					
6	0.875955D-01				
7	0.550706D-07	0.185529D-01			

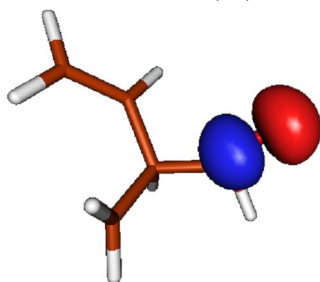
VO2-B1 (*gauche-in*) ESPACIO ACTIVO 8x7



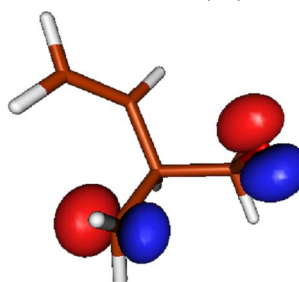
OCUPADO (20)



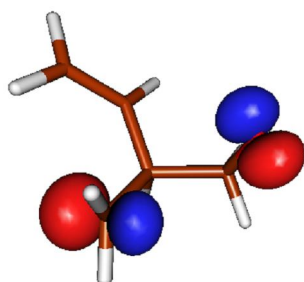
OCUPADO (21)



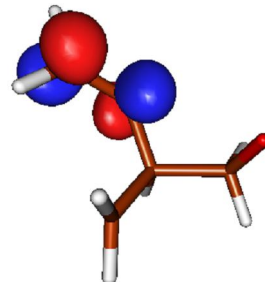
OCUPADO (22)



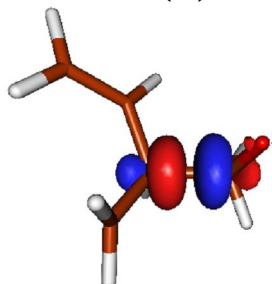
HOMO (23)



LUMO (24)



VIRTUAL (25)

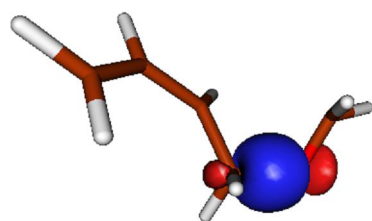


VIRTUAL (26)

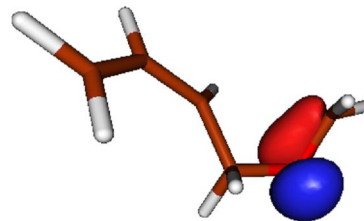
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.198054D+01				
2	0.937812D-07	0.191215D+01			
3	-0.378791D-06	-0.300924D-06	0.199973D+01		
4	-0.250379D-04	0.302965D-05	-0.907791D-04	0.109699D+01	
5	0.305531D-04	-0.411053D-05	0.104725D-03	0.936566D-06	0.903064D+00
6	0.671853D-06	0.495043D-06	0.143688D-05	0.261414D-06	0.293124D-06
7	0.110282D-05	-0.773894D-07	-0.162013D-06	0.149558D-05	0.230428D-05
6					
7					
6	0.878736D-01				
7	-0.687669D-07	0.196540D-01			

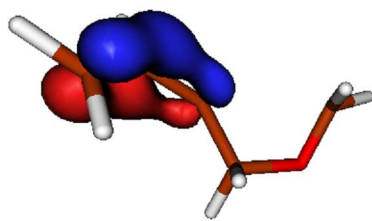
VO2-TS1B2 ESPACIO ACTIVO 8x7



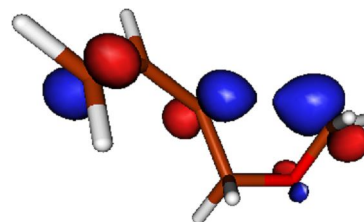
OCUPADO (20)



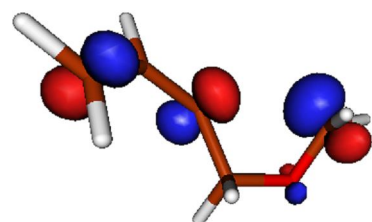
OCUPADO (21)



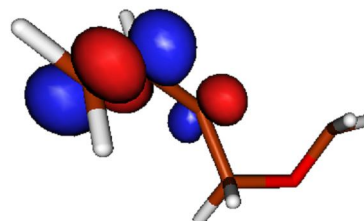
OCUPADO (22)



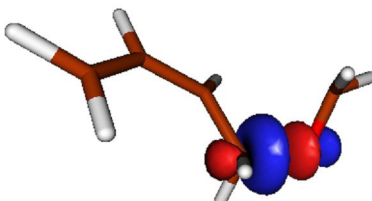
HOMO (23)



LUMO (24)



VIRTUAL (25)

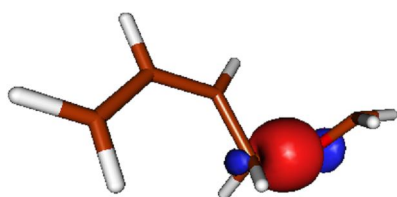


VIRTUAL (26)

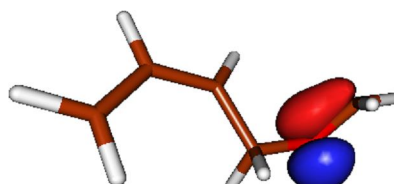
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197645D+01				
2	0.612057D-07	0.199831D+01			
3	-0.115320D-07	0.244610D-07	0.190542D+01		
4	0.426807D-06	0.351603D-06	-0.728765D-07	0.138945D+01	
5	0.111664D-05	0.791533D-06	0.162130D-06	0.133233D-07	0.612378D+00
6	0.210712D-06	-0.732994D-08	0.268360D-07	-0.152239D-06	-0.353665D-07
7	-0.503720D-06	-0.560605D-06	0.651639D-07	0.124688D-06	0.218088D-07
6					
7					
6	0.940350D-01				
7	0.327569D-08	0.239528D-01			

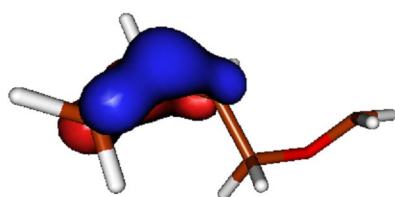
VO2-B2 ESPACIO ACTIVO 8x7



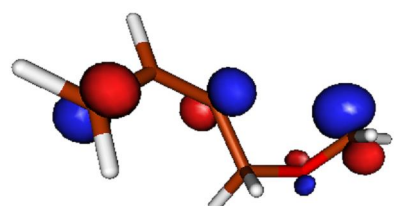
OCUPADO (20)



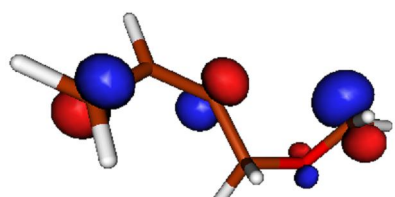
OCUPADO (21)



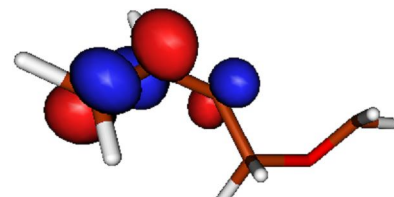
OCUPADO (22)



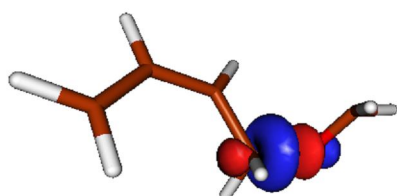
HOMO (23)



LUMO (24)



VIRTUAL (25)

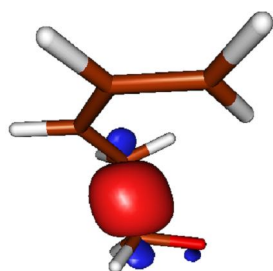


VIRTUAL (26)

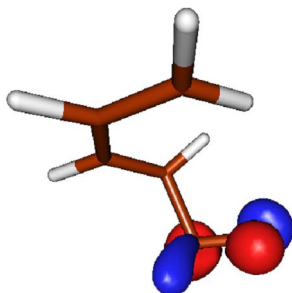
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197659D+01				
2	0.299421D-06	0.199821D+01			
3	0.151464D-07	-0.134990D-07	0.190213D+01		
4	-0.464268D-06	0.308558D-06	0.266620D-07	0.118534D+01	
5	-0.781424D-06	0.945277D-06	-0.613425D-07	0.150387D-06	0.816214D+00
6	0.247898D-07	-0.149833D-06	-0.446301D-07	-0.473522D-06	-0.194022D-06
7	-0.738590D-06	0.104628D-05	-0.499205D-06	-0.136134D-05	-0.240089D-06
6		7			
6	0.977376D-01				
7	0.554512D-07	0.237804D-01			

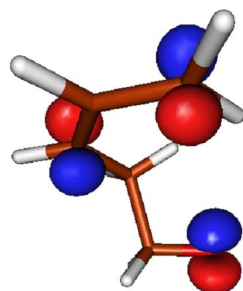
VO-TS10 ESPACIO ACTIVO 8x7



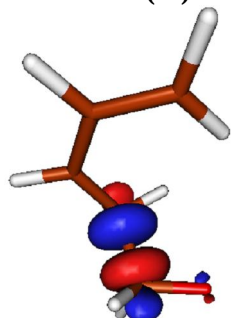
OCUPADO (20)



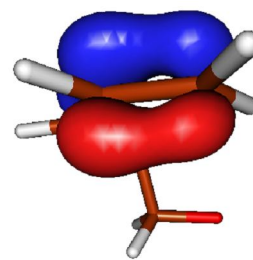
OCUPADO (22)



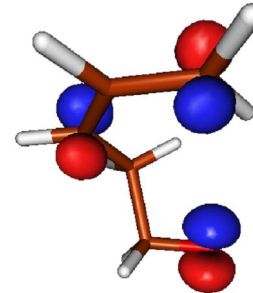
LUMO (24)



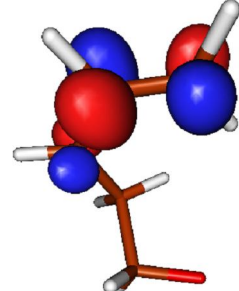
VIRTUAL (26)



OCUPADO (21)



HOMO (23)

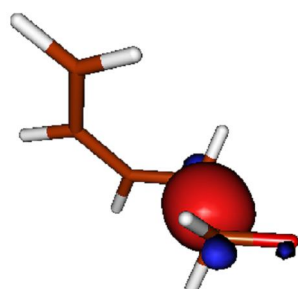


VIRTUAL (25)

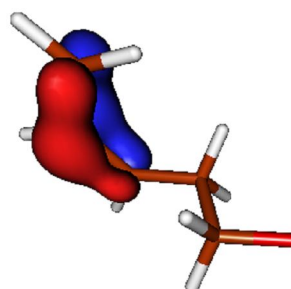
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197736D+01				
2	-0.664609D-08	0.190241D+01			
3	-0.248558D-06	0.188065D-06	0.199983D+01		
4	-0.165199D-06	0.121219D-06	0.201584D-04	0.123133D+01	
5	-0.274382D-06	0.936657D-06	0.273687D-04	0.774626D-06	0.769014D+00
6	0.234569D-07	0.778301D-07	0.998698D-06	-0.285568D-06	0.215083D-06
7	-0.892291D-07	-0.137900D-06	-0.537633D-06	0.156479D-06	0.353272D-06
6					
6	0.973232D-01				
7	0.219891D-07	0.227325D-01			

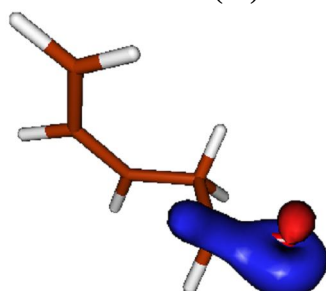
VO-INTRD ESPACIO ACTIVO 8x7



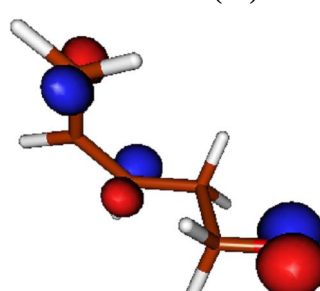
OCUPADO (20)



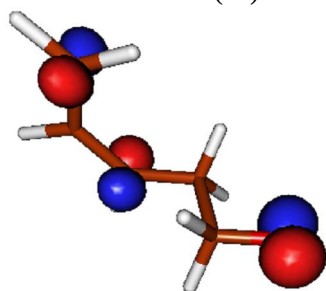
OCUPADO (21)



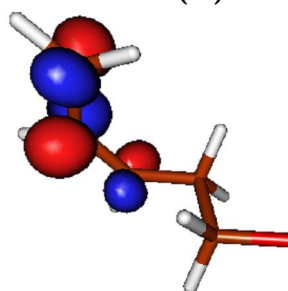
OCUPADO (22)



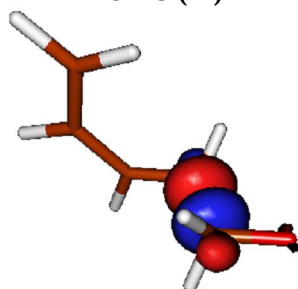
HOMO (23)



LUMO (24)



VIRTUAL (25)

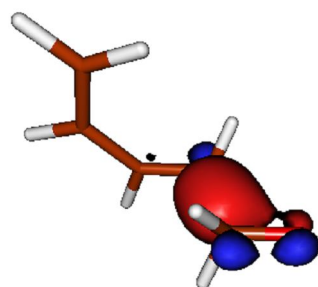


VIRTUAL (26)

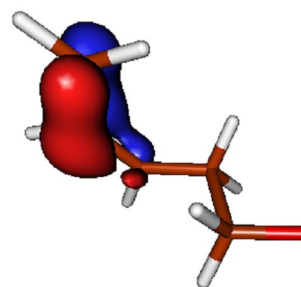
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197901D+01				
2	-0.264143D-08	0.190235D+01			
3	-0.581618D-06	0.265027D-06	0.199994D+01		
4	-0.193792D-05	0.153689D-05	0.403705D-04	0.120694D+01	
5	-0.294673D-05	0.490893D-06	0.541815D-04	-0.540432D-07	0.793243D+00
6	-0.105492D-06	-0.457420D-07	0.173913D-05	-0.295323D-06	-0.535694D-06
7	-0.503086D-06	0.151159D-06	0.334016D-05	0.538089D-06	0.859752D-07
6					
6	0.974648D-01				
7	-0.375050D-07	0.210572D-01			

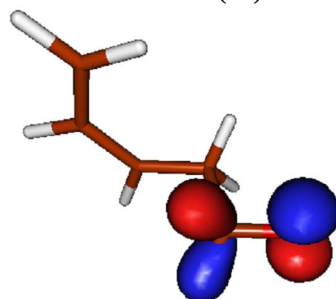
VO-TS11 ESPACIO ACTIVO 8x7



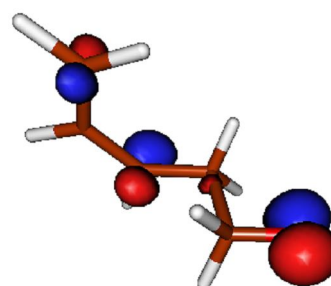
OCUPADO (20)



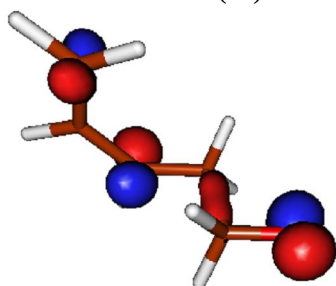
OCUPADO (21)



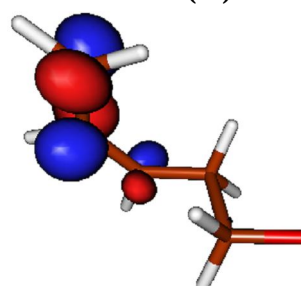
OCUPADO (22)



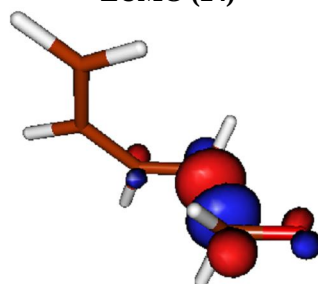
HOMO (23)



LUMO (24)



VIRTUAL (25)



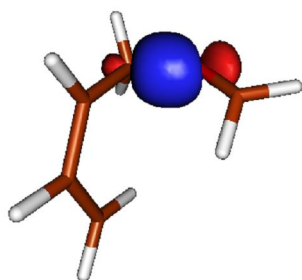
VIRTUAL (26)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

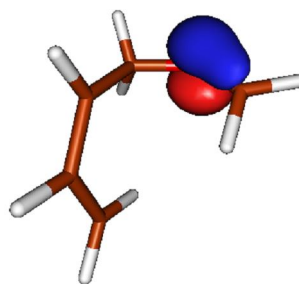
	1	2	3	4	5
1	0.196403D+01				
2	0.119390D-06	0.190561D+01			
3	-0.117053D-05	0.106449D-05	0.199973D+01		
4	-0.160869D-05	-0.336623D-06	0.374387D-04	0.144256D+01	
5	-0.626077D-05	0.386838D-05	0.737009D-04	0.309419D-05	0.559511D+00
6	0.100536D-05	-0.178426D-06	-0.433993D-05	0.314553D-05	-0.582204D-06
7	0.403587D-06	0.669799D-06	-0.413424D-05	0.285028D-05	0.381244D-06
6					
6	0.928465D-01				
7	0.110207D-06	0.357124D-01			

VO-TS6

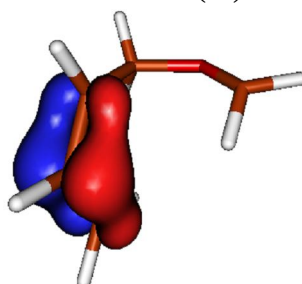
ESPACIO ACTIVO 8x7



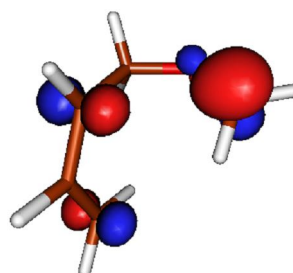
OCUPADO (20)



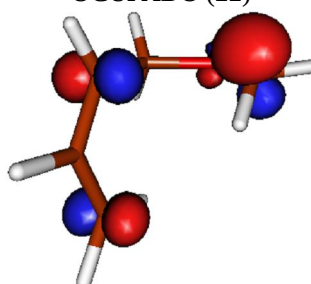
OCUPADO (21)



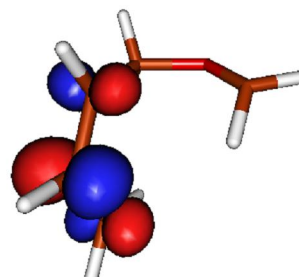
OCUPADO (22)



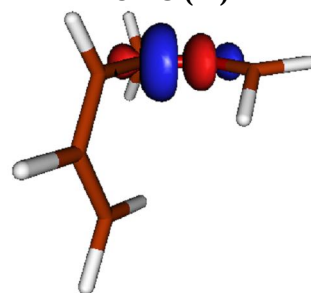
HOMO (23)



LUMO (24)



VIRTUAL (25)

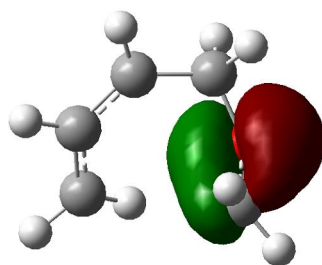


VIRTUAL (26)

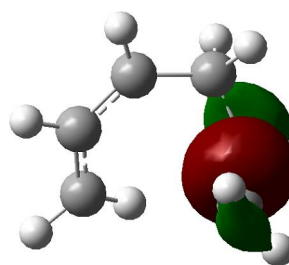
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197549D+01				
2	0.100975D-05	0.199797D+01			
3	0.165887D-06	0.469415D-07	0.190122D+01		
4	-0.662391D-06	-0.195250D-05	-0.195754D-06	0.118346D+01	
5	-0.340028D-05	0.434323D-07	-0.896596D-06	0.956807D-07	0.818407D+00
6	0.913835D-06	-0.945145D-06	0.724075D-07	-0.484032D-06	-0.330183D-06
7	-0.226548D-05	-0.233293D-05	-0.647073D-07	-0.205998D-06	-0.548993D-07
	6	7			
6	0.990237D-01				
7	0.160568D-06	0.244331D-01			

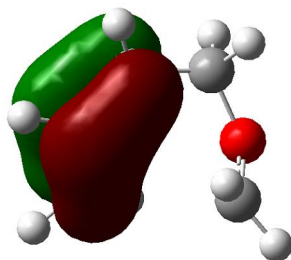
VO2-TSDHP ESPACIO ACTIVO 8x7



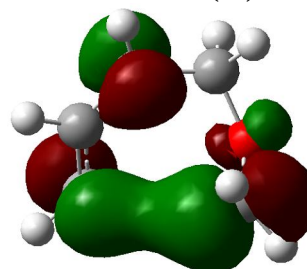
OCUPADO (20)



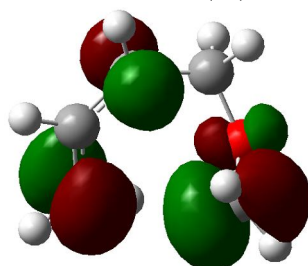
OCUPADO (21)



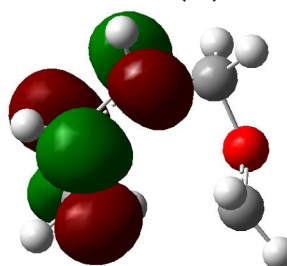
OCUPADO (22)



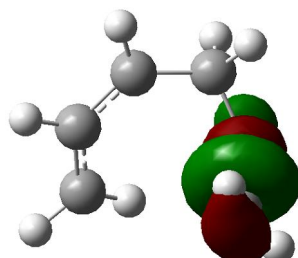
HOMO (23)



LUMO (24)



VIRTUAL (25)

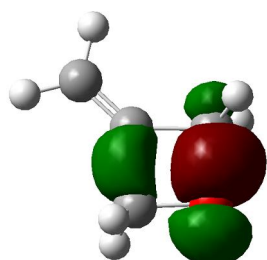


VIRTUAL (26)

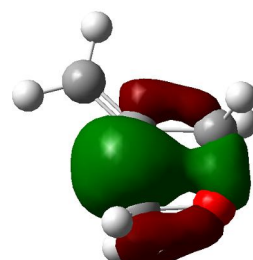
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.199406D+01				
2	0.108946D-06	0.197696D+01			
3	-0.103065D-06	0.317450D-07	0.190324D+01		
4	0.450962D-06	0.221964D-05	0.678068D-06	0.129206D+01	
5	0.704341D-06	0.322386D-05	-0.378019D-06	0.294199D-06	0.713528D+00
6	-0.101143D-06	0.483330D-06	-0.209144D-08	-0.977492D-06	0.205869D-06
7	0.205145D-06	-0.171011D-05	-0.248700D-06	-0.506277D-06	-0.176972D-06
6					
6	0.966007D-01				
7	-0.704415D-07	0.235504D-01			

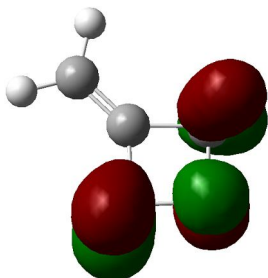
3m-ox ESPACIO ACTIVO 8x7



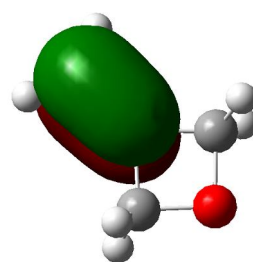
OCUPADO (16)



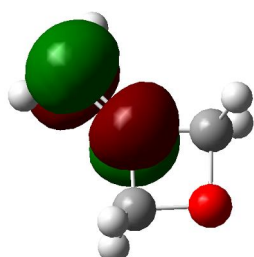
OCUPADO (17)



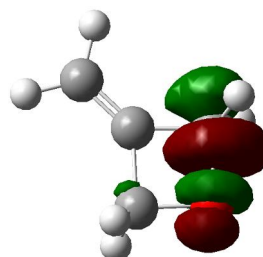
OCUPADO (18)



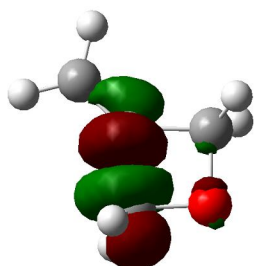
HOMO (19)



LUMO (20)



VIRTUAL (21)

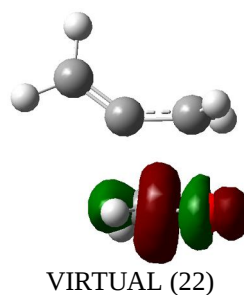
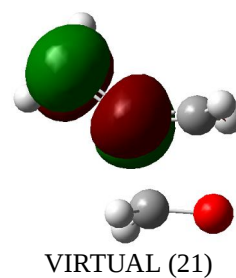
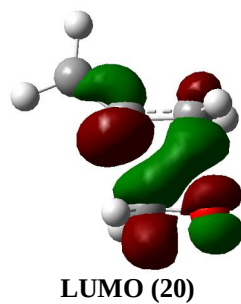
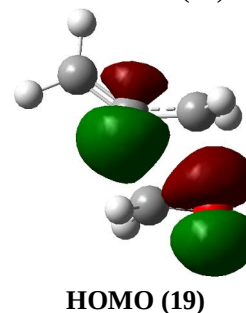
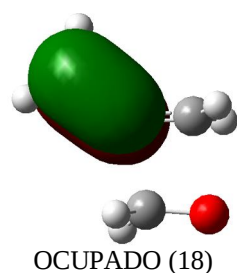
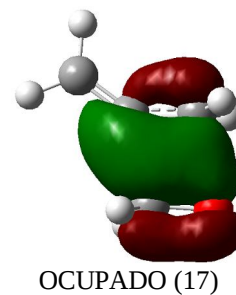
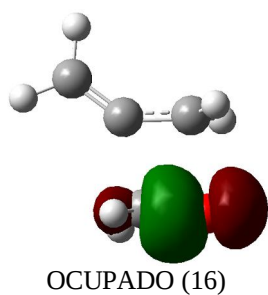


VIRTUAL (22)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197185D+01				
2	-0.263225D-06	0.197950D+01			
3	0.215888D-07	-0.513015D-08	0.199959D+01		
4	0.134709D-08	0.128608D-08	0.124612D-08	0.191470D+01	
5	-0.131363D-07	-0.719609D-08	0.900833D-06	0.539496D-06	0.858710D-01
6	-0.238672D-05	-0.236368D-05	-0.178655D-06	0.238623D-07	-0.169098D-08
7	0.646395D-06	0.534334D-06	-0.458852D-07	0.103234D-07	0.686626D-08
6					
6	0.276026D-01				
7	0.394331D-07	0.208898D-01			

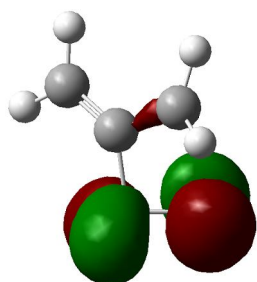
3m-ox-ts1 ESPACIO ACTIVO 8x7



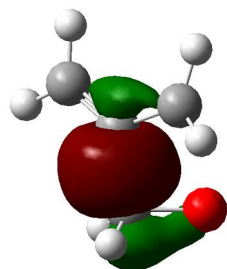
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.197629D+01				
2	0.221588D-06	0.199252D+01			
3	0.745780D-09	0.856793D-08	0.191600D+01		
4	0.187407D-06	0.132548D-05	0.452144D-08	0.195245D+01	
5	0.782262D-06	-0.895321D-06	-0.338120D-07	0.743514D-05	0.538709D-01
6	-0.483494D-08	0.997426D-08	0.759187D-07	-0.221352D-08	-0.190006D-07
7	-0.331793D-05	0.624078D-06	-0.546701D-08	0.190317D-05	-0.129849D-06
	6	7			
6	0.848452D-01				
7	0.216778D-08	0.240225D-01			

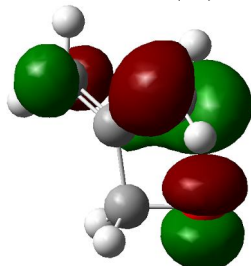
3m-ox-ts2 ESPACIO ACTIVO 8x7



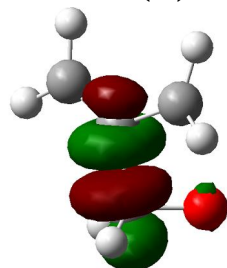
OCUPADO (16)



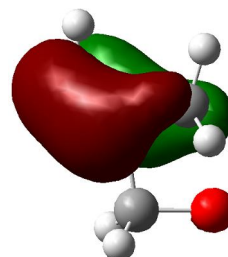
OCUPADO (18)



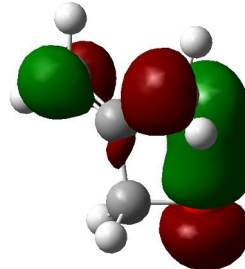
LUMO (20)



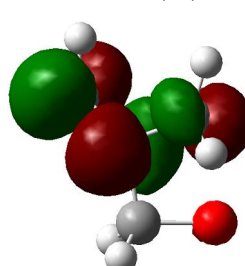
VIRTUAL (22)



OCUPADO (17)



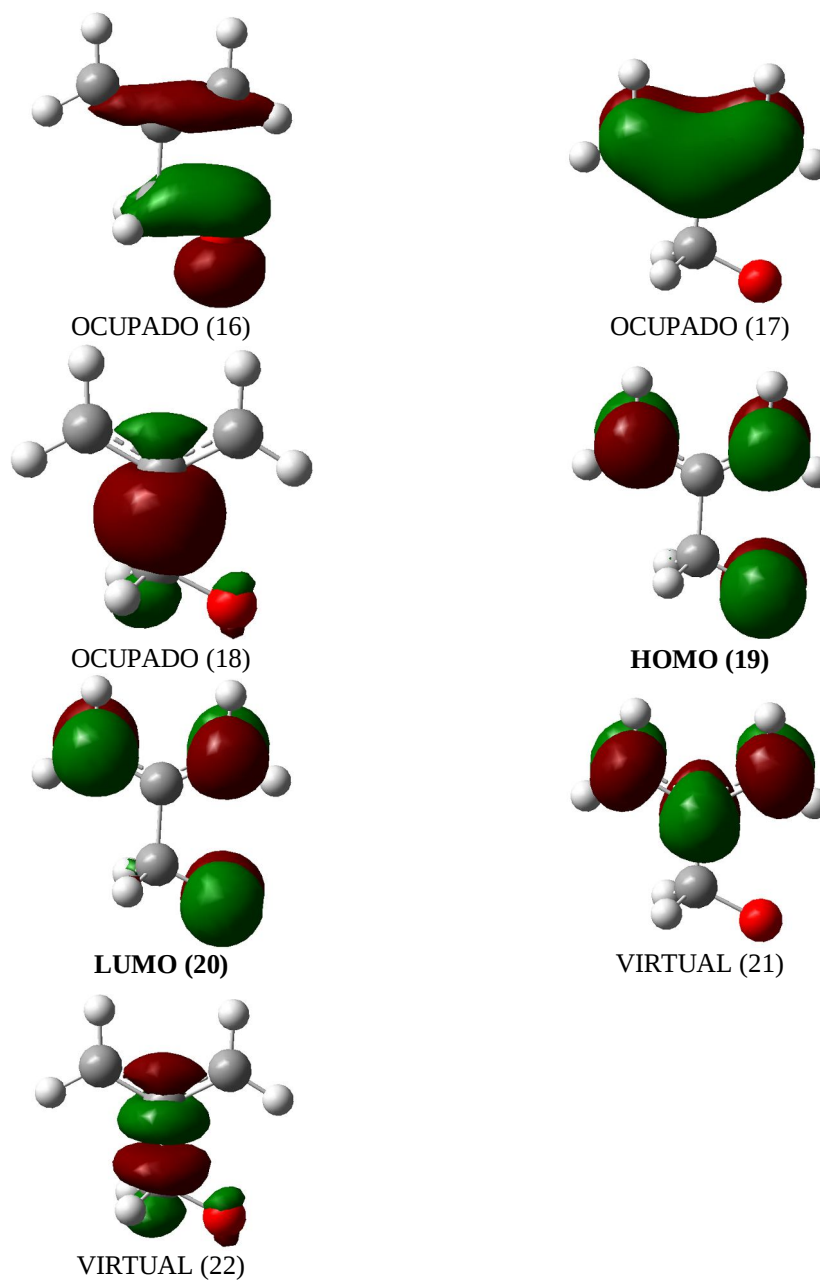
HOMO (19)



VIRTUAL (21)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

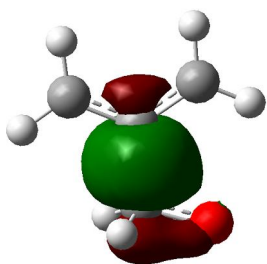
	1	2	3	4	5
1	0.199973D+01				
2	-0.217593D-05	0.190911D+01			
3	0.723041D-06	-0.402493D-06	0.198056D+01		
4	-0.659367D-04	0.333042D-05	-0.595177D-05	0.150099D+01	
5	0.144454D-03	0.112172D-06	0.146679D-04	0.169243D-05	0.501182D+00
6	-0.160426D-04	0.234036D-05	-0.278430D-05	0.372702D-05	0.366564D-05
7	0.501697D-05	0.191416D-06	0.116555D-05	0.699673D-08	0.203875D-06
	6	7			
6	0.893926D-01				
7	-0.473104D-07	0.190364D-01			

3m-ox-int1 (multiplicidad singlete) ESPACIO ACTIVO 8x7

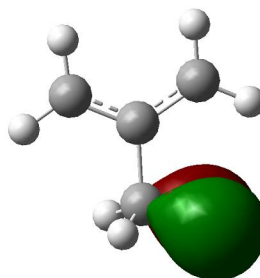
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.199965D+01				
2	0.180890D-15	0.190134D+01			
3	-0.321275D-07	-0.461621D-15	0.198037D+01		
4	-0.323692D-14	-0.382473D-06	-0.165014D-14	0.111039D+01	
5	0.345097D-14	0.100188D-05	-0.124470D-14	-0.626602D-07	0.889760D+00
6	-0.159742D-14	0.862893D-06	-0.207538D-14	0.369600D-06	-0.444989D-06
7	0.162992D-06	-0.143190D-15	-0.227568D-07	-0.254800D-15	-0.161002D-16
6					
6	0.988605D-01				
7	-0.721023D-16	0.196368D-01			

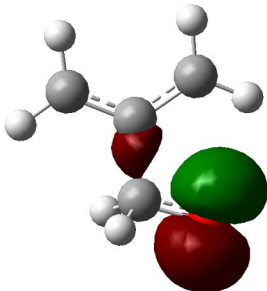
3m-ox-int1 (multiplicidad triplete) ESPACIO ACTIVO 8x7



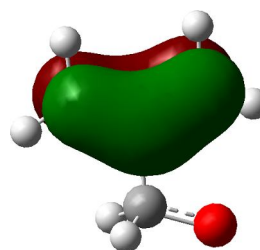
OCUPADO (16)



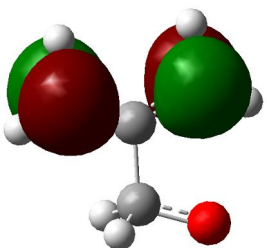
OCUPADO (17)



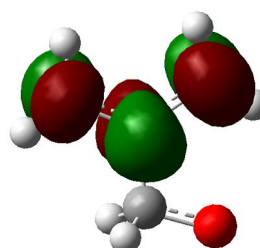
OCUPADO (18)



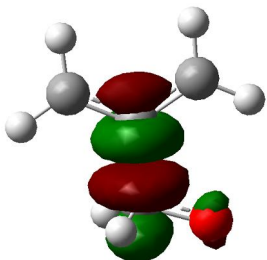
HOMO (19)



LUMO (20)



VIRTUAL (21)

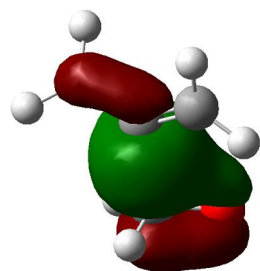


VIRTUAL (22)

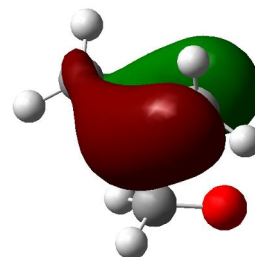
Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.198035D+01				
2	-0.245163D-15	0.199995D+01			
3	-0.865310D-05	-0.348769D-13	0.100010D+01		
4	-0.176721D-15	0.593745D-08	-0.392181D-15	0.190053D+01	
5	0.412164D-15	-0.549896D-08	0.115191D-15	-0.624363D-07	0.100001D+01
6	-0.188425D-14	0.989515D-07	-0.409999D-15	-0.685601D-06	-0.851975D-06
7	0.724064D-06	0.293749D-14	0.560054D-06	0.337718D-14	0.300369D-15
6					
6	0.997282D-01				
7	0.273132D-15	0.193343D-01			

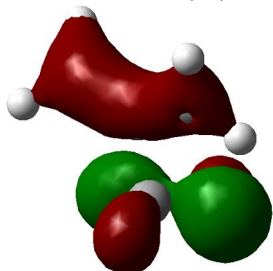
3m-ox-ts3 ESPACIO ACTIVO 8x7



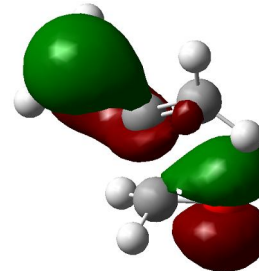
OCUPADO (16)



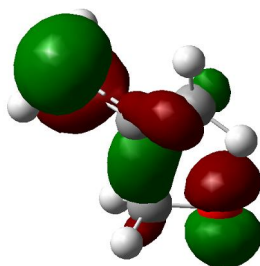
OCUPADO (17)



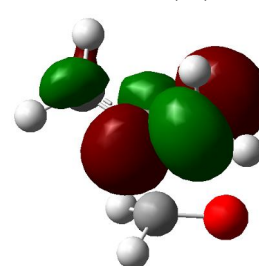
OCUPADO (18)



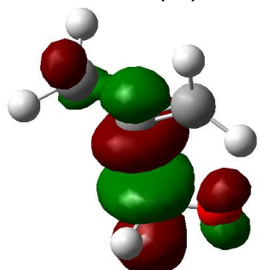
HOMO (19)



LUMO (20)



VIRTUAL (21)

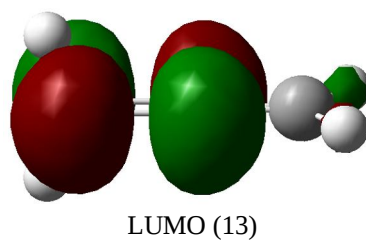
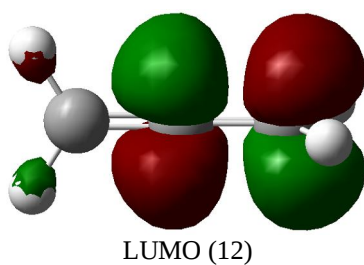
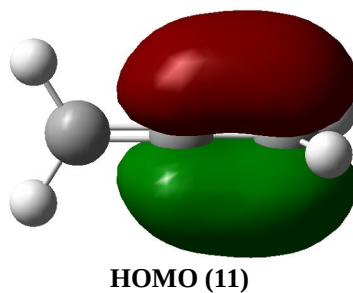
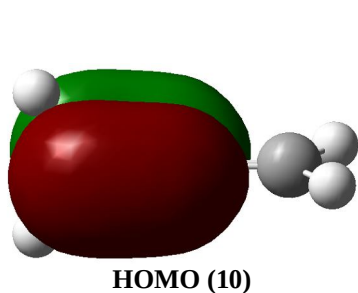


VIRTUAL (22)

Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4	5
1	0.195467D+01				
2	0.920741D-07	0.190553D+01			
3	-0.269403D-06	-0.112656D-06	0.199943D+01		
4	-0.503345D-06	0.206125D-05	-0.315630D-05	0.156069D+01	
5	-0.187644D-05	0.479904D-05	0.924724D-05	-0.324872D-06	0.444119D+00
6	-0.206151D-05	0.404278D-07	-0.184255D-07	0.352389D-05	0.869961D-06
7	-0.221803D-06	-0.123601D-05	0.196627D-05	0.161277D-05	0.541639D-06
6					
6	0.902942D-01				
7	0.704010D-07	0.452669D-01			

aleno ESPACIO ACTIVO 4x4



Matriz que permite determinar (ver diagonal) la población de los orbitales del espacio activo. "Final one electron symbolic density matrix":

	1	2	3	4
1	0.192082D+01			
2	0.264101D-14	0.192082D+01		
3	0.156299D-14	-0.188089D-06	0.791834D-01	
4	-0.188089D-06	-0.774496D-14	0.163719D-14	0.791834D-01