

Títol del treball: Estudi de l'energia de deformació i el seu ús en l'anàlisi de reaccions

Estudiant: Adrià Fita Caixàs
Correu electrònic: Adriafty@hotmail.com

Grau en Química

Tutor: Miquel Solà Puig
Cotutor*:
Empresa / institució: Universitat de Girona

Vistiplau tutor (i cotutor*):

Nom del tutor: Miquel Solà Puig

Nom del cotutor*:

Empresa / institució: Universitat de Girona

Correu(s) electrònic(s): adriafty@hotmail.com

*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació:

RESUM

En la química existeixen diferents formes de classificar les reaccions químiques. Des de si són endotèrmiques o exotèrmiques, espontànies o no espontànies, orgàniques o inorgàniques i altres classificacions molt diverses.

Tot i així, encara existeixen maneres en les que es pot classificar les reaccions que no han estat estudiades a fons. En el nostre cas es vol determinar una nova forma de classificar les reaccions tenint en compte que l'energia d'una reacció es pot separar en dues components, l'energia d'interacció i la de deformació.

Aquestes energies es poden dividir en diferents components, per tal d'aconseguir una classificació més exhaustiva, podent diferenciar per exemple la part d'interacció entre els orbitals dels diferents àtoms d'una molècula i la contribució de l'energia de repulsió dels nuclis entre ells.

Per aconseguir els valors dels components de l'energia d'interacció ja hi ha mètodes estudiats, com l'anàlisi de descomposició d'energies, EDA per abreviar. Per altra banda, no hi ha cap mètode establert per trobar els valors dels components l'energia de deformació i estudiar-los.

Així doncs, l'objectiu és determinar si es d'utilitat realitzar la classificació separant l'energia de deformació en les seves components per tal de comprendre detalladament una reacció química.

Primerament s'han estudiat casos models, la dissociació d'un enllaç, la modificació d'un angle i la variació d'un angle diedre. Llavors, aprofitant aquests models s'ha estudiat una reacció en la que passa més d'un d'aquests fenòmens a la vegada per determinar si és viable aquesta classificació.

Després de realitzar els càlculs, es pot veure en que descompondre l'energia de deformació en les seves components dóna informació interessant de cara a interpretar les reaccions químiques. Quan en una reacció intervenen diferents processos es veu que és possible relacionar-los amb aquests models, tot i que com més complicada la reacció més difícil és torna.

RESUMEN

En la química existen diferentes formas de clasificar las reacciones químicas. Desde si son endotérmicas o exotérmicas, espontaneas o no espontaneas, orgánicas o inorgánicas y otras clasificaciones muy diversas.

Aún así, existen muchas maneras en las que se pueden clasificar las reacciones que no han sido estudiadas en profundidad. En este caso se quiere determinar una nueva forma de clasificar las reacciones aprovechando el hecho que la energía de una reacción se puede separar en dos componentes, la energía de interacción y la de deformación.

Estas energías a su vez pueden ser divididas en otros componentes más detallados, pudiendo así diferenciar por ejemplo la parte en la que interaccionan los orbitales de los diferentes átomos de la molécula y por otro lado la contribución de la energía de repulsión entre los diferentes núcleos de dichos átomos.

Para conseguir los valores de los componentes de la energía de interacción existen métodos ya estudiados, tal que el análisis de descomposición de energías, EDA para abreviar. Por otro lado, no hay un método establecido para conseguir y estudiar los valores de los componentes de la energía de deformación.

Así pues, el objetivo es determinar si es útil realizar la clasificación de las reacciones separando la energía de deformación en sus componentes para comprender más exhaustivamente dichas reacciones.

Para empezar se han estudiado casos modelo, la disociación de un enlace, la modificación de un ángulo y la variación de un ángulo diedro. Entonces, aprovechando esos modelos, se ha estudiado una reacción en la que pasa más de uno de esos fenómenos a la vez para ver si es viable esta clasificación.

Después de realizar los cálculos, se puede ver que descomponer la energía de deformación en sus componentes da información interesante para interpretar las reacciones químicas. Cuando en una reacción intervienen diferentes procesos se ve que es posible relacionarlos con los casos modelo, aunque como más compleja sea la reacción más difícil se vuelve la comparación.

ABSTRACT

In chemistry, there are different ways to classify chemical reactions, like if they are endothermic or exothermic, spontaneous or non spontaneous, organic or inorganic and others.

There are a lot of ways to classify reactions that have not been studied in detail. In this case, we want to study a new way to classify chemical reactions taking profit that reaction energy can be divided in two components, interaction and deformation.

These energies can be separated in other specific components. Using these specific components, we can analyze, for example, the orbital interaction or the Pauli repulsive interaction.

To obtain the different components, there are some methods like energy decomposition analysis, EDA. But we haven't a way to obtain deformation specific components.

So, our objective is search if we can classify chemical reactions using only the deformation energies and its components to study more accurately the reactions.

First, we have studied some model cases, like bond dissociation, angle distortion or dihedral distortion. Then, using those models, we have studied reactions with happens more than a single distortion.

After the calculations, we see that decompose deformation energy in its components give us interesting information to analyze chemical reactions. When in a reaction there are different process, we can relate it with model cases, although more complicated is the reaction, more difficult to relate with model cases.

ÍNDIX

RESUM	I
1. INTRODUCCIÓ	1
2. OBJECTIVES	4
3. METODOLOGÍA.....	4
3.1. Detalls computacionals.....	4
3.2. Càlculs.....	4
3.3. Ètica i sostenibilitat	5
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	6
4.1. Casos model de deformacions	6
4.1.1. Dissociació de l'enllaç H-H	6
4.1.2. Deformació de l'angle de l'aigua	8
4.1.3. Deformació del díedre del peròxid d'hidrogen.....	10
4.1.4. Deformacions del benzè	12
4.2. Reaccions estudiades.....	18
4.2.1. Reacció S _N 2	18
4.2.2. Diels-Alder	23
5. CONCLUSIONS	26
6. REFERÈNCIES	27

1. INTRODUCCIÓ

L'energia és un dels factors més importants per definir les reaccions químiques. Ens permet explicar tant fenòmens termodinàmics com cinètics.

En el cas de la termodinàmica, apareix l'energia interna, U , que representa l'energia total del sistema. La seva variació ve determinada per la suma de calor i treball,

$$\Delta U = Q + W$$

També tenim l'energia de Gibbs de la reacció que ens determina si aquesta reacció es espontània o no,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

On ΔH correspon a la variació d'entalpia. Aquesta variació simbolitza una mesura del calor absorbit o cedit per la reacció a pressió constant, és a dir, l'energia intercanviada amb l'entorn.

$$\Delta H = H_{prod} - H_{reac}$$

i ΔS correspon a la variació d'entropia. Aquesta variació simbolitza el grau d'ordenació del sistema, o el número de microestats compatibles amb el macroestat de l'equilibri.

Tots aquests valors són funcions d'estat, que significa que el valor es independent del procés i només depèn de l'estat inicial i el final.

Com s'ha esmentat abans, l'energia també és rellevant per explicar fenòmens cinètics com la barrera energètica. Aquesta barrera determina la viabilitat de les reaccions, ja que si aquesta barrera és molt elevada la reacció no es donarà. Aquesta energia es calcula com la diferència entre l'energia de l'estat de transició i l'energia de reactius en els seus estats fonamentals.

Aquesta barrera varia depenent de la reacció que s'estudia. Pot ser deguda a si la reacció depèn de l'energia d'interacció o de deformació entre els reactius. En el cas que aquesta barrera sigui deguda a l'energia d'interacció, es pot estudiar més profundament. En canvi, si és deguda a l'energia de deformació no podem aprofundir més.

A cada punt de la coordenada de reacció es poden descomposar les energies implicades en la mateixa. L'energia de les reaccions es pot separar en els dos factors que la comporta, primer una deformació dels reactius per acomodar-se entre ells i després una interacció atractiva entre els fragments per obtenir el producte.

$$\Delta E_{reac} = \Delta E_{def} + \Delta E_{int}$$

Per explicar l'origen de les barreres d'activació, s'explica amb l'anàlisi de descomposició de l'energia (EDA)[2,5,6]. Aquest mètode considera la formació d'una molècula A-B, amb una funció d'ona Ψ_{AB} i amb una energia E_{AB} que es el resultat de la interacció entre els fragments A^0 i B^0 en el seu estat fonamental, tant electrònic com geomètric Ψ_A^0 i Ψ_B^0 amb unes energies E_A^0 i E_B^0 .

En el primer pas, els fragments A^0 i B^0 es deformen respecte la seva forma en l'equilibri geomètric i la seva funció d'ona, donant Ψ_A i Ψ_B amb energies E_A i E_B .

L'energia que es necessita per passar els fragments fins a aquest estat és l'energia de deformació,

$$\Delta E_{def} = E_A - E_A^0 + E_B - E_B^0$$

L'EDA es centra sobre tot en l'anàlisi de l'energia d'interacció, que és la diferència entre l'energia de la molècula E_{AB} i les energies dels diferents fragments deformats,

$$\Delta E_{int} = E_{AB} - E_A - E_B$$

En el primer pas de la formació de l'enllaç segons l'EDA, els fragments deformats amb les densitats de carregues congelades A i B són acostats des de l'infinit fins a la distància d'enllaç. Aquesta protomolècula té una funció d'ona $\Psi_A \Psi_B$ i una energia E_{AB}^0 . La interacció entre les densitats de carrega congelades A i B a la geometria de l'equilibri AB dona el terme ΔE_{elstat} .

$$\Delta E_{elstat} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \int dr V_B(r) \rho_A(r) + \int dr V_A(r) \rho_B(r) + \iint dr_1 dr_2 \frac{\rho_A(r_1) \rho_B(r_2)}{r_{12}}$$

En el segon pas de l'EDA, el producte amb funció d'ona $\Psi_A \Psi_B$, que està normalitzat però incompleix el principi de Pauli, és antisimetritzat i re normalitzat per donar l'estat intermedi Ψ^0 . La diferència d'energia entre E_{AB}^0 i E^0 dona el terme de la repulsió de Pauli (ΔE_{Pauli}),

$$\Psi^0 = N \hat{A} \{ \Psi_A \Psi_B \}$$

$$\Delta E_{Pauli} = E_{AB}^0 - E^0$$

En el tercer pas, Ψ^0 , es relaxa fins arribar a l'estat final Ψ_{AB} , que ja és la molècula A-B amb una energia E_{AB} . L'energia associada a aquest relaxació es el terme ΔE_{orb} ,

$$\Delta E_{orb} = E_{AB} - E_{AB}^0$$

És possible descomposar aquesta interacció orbitalària en les contribucions dels diferents orbitals que venen donades per les representacions irreductibles Γ del grup puntual de la molècula,

$$\Delta E_{orb} = \sum_{\Gamma} \Delta E_{\Gamma}$$

En el cas dels dos primers termes, s'uneixen i donen el terme ΔE^0 , anomenat terme d'energia estàtica. Com que usualment el terme ΔE_{elstat} és una força atractiva i el terme ΔE_{Pauli} és una força repulsiva, aquests dos termes pràcticament es cancel·len. Per això, normalment el terme utilitzat per descriure els enllaços és el terme ΔE_{orb} .

Però aquest és el límit de l'EDA, no desglossa el terme de l'energia de deformació. En aquest treball l'objectiu és fer un pas més i dividir el terme de deformació en diferents parts per veure si té alguna rellevància per comprendre o classificar les reaccions.

Les reaccions poden estar marcades per l'energia d'interacció o per la deformació, es pot començar amb una classificació en dos grans blocs. Per a determinar si la reacció depèn de l'energia de deformació o la d'interacció, s'utilitza l'energia de dissociació de l'enllaç,

$$-D_e = \Delta E_{int} + \Delta E_{def}$$

Quan aquesta barrera és deguda a energies d'interacció, la descomposició d'aquesta energia ens permet acurar més i trobar l'origen de les diferències. Per a les reaccions en que la barrera ve donada per l'energia de deformació és un problema.

Així doncs, s'ha de buscar un mètode per poder aprofundir més si la barrera és a causa de l'energia de deformació. Es descomposarà aquesta energia en diferents termes per tal d'entendre millor d'on prové aquesta deformació. L'energia de deformació la separarem en:

$$\Delta_{def} = V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T$$

2. OBJECTIVES

We have seen that it is not possible to analyze more accurately the deformation energy and its components. If we analyze these components we can try to understand the reaction barrier and the reaction itself.

The aim of this work is obtain a new method to classify the chemical reactions using deformation energy and search for its components to observe more accurately the steps involved in each chemical reaction and see which is the energy component related with the reaction.

3. METODOLOGÍA

3.1. Detalls computacionals

Com en qualsevol càlcul teòric, primer s'han de decidir una sèrie de paràmetres per posteriorment en base a aquests realitzar els càlculs. Aquests paràmetres han de ser constants entre les molècules que es vulguin comparar, ja que sinó els resultats que s'obtenen dels càlculs són substancialment diferents i no comparables.

Al llarg del treball s'han utilitzat diferents bases i funcionals per a la realització de les diferents molècules. En el cas de la dissociació de l'hidrogen s'ha utilitzat un mètode amb funcionals híbrids, el UB3LYP i com a base la base aug-cc-pVTZ, que es una base amb triple zeta afegint funcions difuses.

En la resta de casos models i en el cas de la S_N2 , el càlcul s'ha realitzat amb el mètode B3LYP i la base 6-311++G**, que també inclou funcions difuses.

Per al cas de la Diels-Alder, s'ha utilitzat el mètode amb funcionals híbrids m052x, amb la base Def2TZVPP. En aquest cas s'han utilitzat aquests mètode i base per tal de poder extreure les geometries ja optimitzades [4] i poder determinar si els càlculs que han estat realitzats donen les energies correctes.

3.2. Càlculs

Per a realitzar aquests càlculs s'ha utilitzat el programa *Gaussian09*.

Per utilitzar aquest programa, primer s'ha de completar un fitxer *.com*, en el qual s'hi ha d'introduir els processadors a utilitzar, la memòria requerida perquè el programa realitzi els càlculs, el mètode i la base seleccionats en cada cas i les coordenades o la Z-matrix de la molècula de la qual es duran a terme els càlculs.

En la majoria de casos abans de realitzar un càlcul d'energies, es requereix fer primer una etapa d'optimització, afegint el keyword *opt* al costat de la base i el mètode, en la geometria de la molècula per tal de trobar la més estable.

També és necessari un fitxer *.job*. Aquest fitxer determina el programa que executarà els càlculs i en la ubicació en la que apareixerà l'arxiu de sortida, el *.log*.

En el cas de les dues reaccions, també es realitzarà un càlcul per optimitzar els productes i els reactius, però els càlculs més importants de cares a aconseguir els resultats desitjats són les optimitzacions del complex de reactius (RC) i de l'estat de transició (TS). Així mateix, també serà important el càlcul del camí de la reacció, l'IRC, que ens permetrà determinar en cada punt de la reacció les diferents components de l'energia de deformació de la molècula estudiada.

En el cas del càlcul del TS serà necessari fer un càlcul de freqüències per tal de determinar si aquest TS al que s'ha arribat després de l'optimització es vàlid. Per a executar aquest tipus de càlcul al costat del mètode i la base s'ha d'afegir el keyword *freq*. Si es troba només una freqüència negativa es pot donar el càlcul per bo, en cas contrari s'ha de tornar a optimitzar fins a aconseguir una sola freqüència negativa.

En el càlcul de l'IRC, a diferència dels càlculs d'optimització es necessària una llarga llista de keywords, tal que *irc=(reverse o forward, maxpoint=30, ReadCartesianFC, MaxCycles=100, MaxStep=10)*. Aquest càlcul dóna cada geometria de cada etapa de la reacció. En el cas que ens ocupa només necessitem els punts que van des de l'RC fins al TS, ja que la part que va fins a productes no ens aporta informació útil per a estudiar l'origen de la barrera de la reacció.

3.3. Ètica i sostenibilitat

La química computacional utilitza un ordinador per generar informació rellevant per a l'estudi de molècules o simulacions de reaccions o de resultats experimentals. És una forma molt útil per investigar materials que són cars, difícils d'aconseguir o manipular. També ajuda a obtenir millor coneixement de la química dels processos i a fer prediccions abans de dur a terme els experiments

Des del punt de vista de la sostenibilitat, podem dir que la química computacional és:

- i) més segura, ja que no s'han de manipular substàncies químiques reals
- ii) més neta, ja que com s'ha dit abans no s'utilitzen substàncies química i per tant no es generen residus.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Les energies de deformació les hem separat en les components següents:

$$\Delta E_{def} = \Delta V_{nn} + \Delta V_{ne} + \Delta V_{ee} + \Delta T$$

El terme V_{nn} correspon a la interacció entre els diferents nuclis de la molècula i en la repulsió que es dona entre ells.

El terme V_{ne} correspon a la interacció entre els nuclis i els electrons dels fragments

El terme V_{ee} correspon a la interacció entre els electrons dels fragments

El terme ΔT correspon a l'energia cinètica dels electrons.

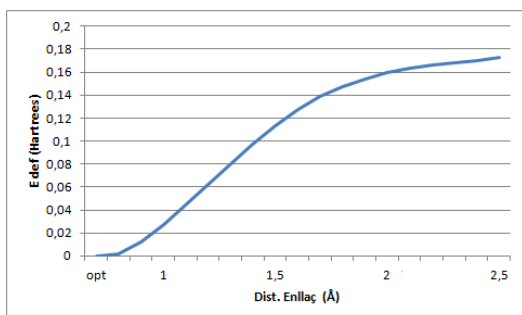
Per exposar els resultats i la subsegüent discussió dels mateixos, començarem primer exposant els casos models, llavors les deformacions del benzè i finalment es discutiran les reaccions S_N2 i Diels-Alder. Es representaran els resultats en forma de gràfiques per a veure les tendències dels valors i discutir les representacions físiques associades a aquests valors.

4.1. Casos model de deformacions

4.1.1. Dissociació de l'enllaç H-H

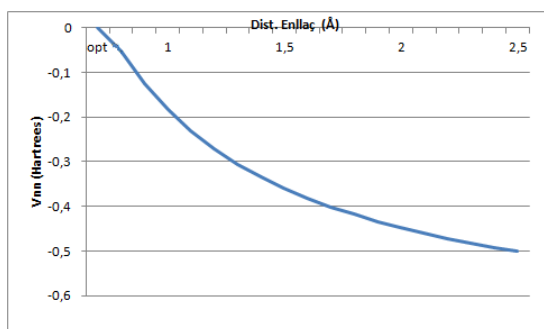
Primerament estudiarem el cas de la ruptura de l'enllaç de la molècula de dihidrogen. Després de realitzar els càlculs hem obtingut les gràfiques següents. En l'eix x tenim la distancia d'enllaç i en l'eix y tenim les energies en hartrees.

En tots els casos, el valor de referència és el de la molècula d' H_2 optimitzada.

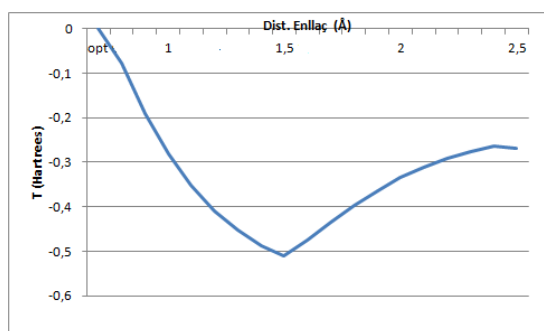


Gràfica 1. Energia de deformació total de la dissociació del dihidrogen

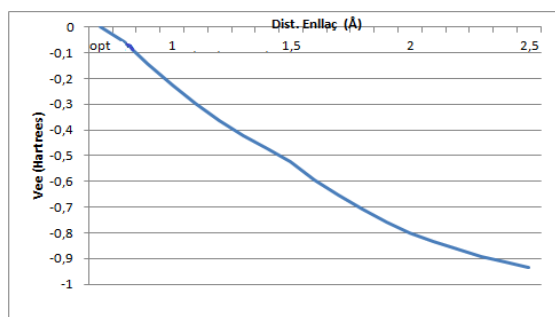
En el primer gràfic, veiem l'energia total de deformació. Es pot veure que conforme augmenta la distancia d'enllaç augmenta l'energia.



Gràfica 2. Potencial nucli-nucli de la dissociació del dihidrogen



Gràfica 3. Energia cinètica (T) de la dissociació del dihidrogen

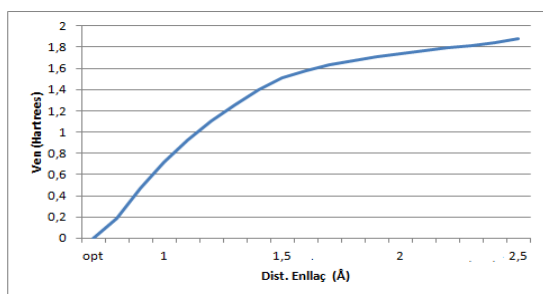


Gràfica 4. Potencial electró-electró de la dissociació del dihidrogen

En aquest segon gràfic es veu la variació del potencial electró-nucli. Aquest té una clara tendència a disminuir conforme es va allargant l'enllaç. Això és lògic ja que conforme es van separant els nuclis tenen menys interaccions entre si.

En aquesta representació tenim la variació de l'energia cinètica (T). Es veu que conforme augmenta la distància entre els nuclis, T disminueix fins arribar al punt que aquesta torna a augmentar. L'energia cinètica és més gran com més propers estiguin els electrons dels nuclis. Això pot ser degut al fet que al estar enllaçats, els electrons veuen dos nuclis, cosa que augmenta la seva T, conforme es van separant cada vegada veuen menys l'altre nucli i aquesta energia disminueix, fins arribar a estar al costat cada electró del seu nucli, que fa que la seva energia cinètica augmenti lleugerament.

En aquest tercer gràfic, es veu la tendència de la variació del potencial electró-electró. Es veu que l'energia va baixant conforme la distància d'enllaç va augmentant. Té sentit al pensar que conforme els nuclis es separen, els electrons també es van separant entre ells i les interaccions disminueixen.

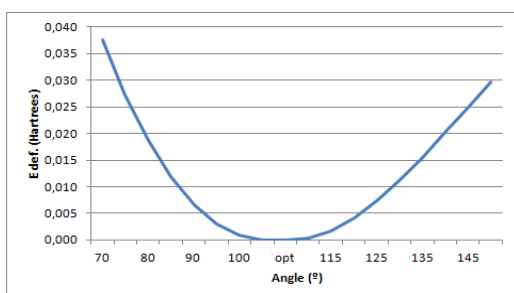


Gràfica 5 . Potencial electró-nucli de la dissociació del dihidrogen

En aquest últim gràfic podem observar la variació del potencial electró-nucli. Es veu un augment en l'energia conforme va augmentant la distància d'enllaç. Això és degut a que mentre estan enllaçats cada electró veu dos nuclis, al separar-se aquests, cada electró només veu un nucli i per tant disminueix aquesta energia.

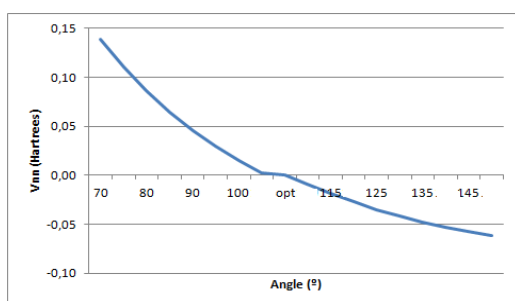
4.1.2. Deformació de l'angle de l'aigua

Seguidament, estudiarem el cas de la deformació de l'angle de l'aigua. Després de realitzar els càlculs hem obtingut les gràfiques següents. En l'eix x tenim l'angle i en l'eix y tenim les energies en hartrees.



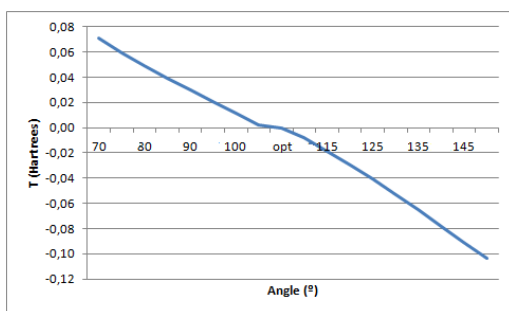
Gràfica 6. Energia de deformació de l'angle de l'aigua

En aquest primer gràfic, es veu l'energia total de deformació. Es pot veure quin és l'angle més estable. Primerament s'estabilitza l'energia i un cop passat l'angle més estable aquesta energia augmenta una altra vegada. Com es pot veure costa més tancar l'angle que obrir-lo a causa de la repulsió entre els nuclis i els electrons.



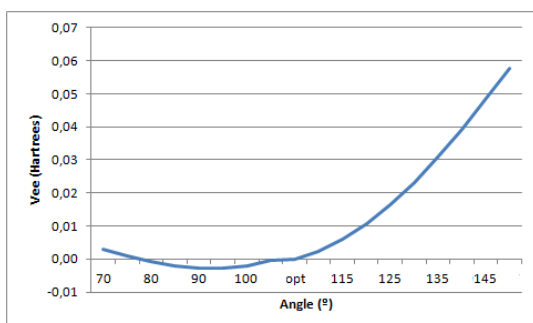
Gràfica 7. Potencial nucli-nucli de la deformació de l'angle de l'aigua

En aquest segon gràfic ens ensenya la variació del potencial nucli-nucli. En aquest cas es veu com en obrir l'angle l'energia disminueix mentre que en tancar l'angle aquesta energia augmenta. És lògic al pensar que en tancar l'angle els nuclis d' H_2 estan més propers entre ells i per tant tenen més repulsions. Al obrir l'angle passa el contrari.



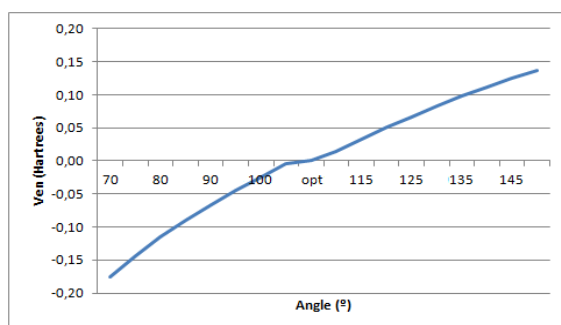
Gràfica 8. T de la deformació de l'angle de l'aigua

En aquest gràfic podem apreciar la tendència de la variació de T. Es pot veure que com més tancat està l'angle més augmenta. Això és degut a que els nuclis estan més propers i cada electró veu de més a prop els nuclis. Òbviament, al obrir l'angle ocorre el contrari. La variació però és petita.



Gràfica 9. Potencial electró-electró de la deformació de l'angle de l'aigua

Aquest gràfic representa la variació del potencial electró-electró. En aquest cas, com més obert està l'angle, més desestabilitzat està. Això es dona a causa dels parells d'electrons no compartits que posseeix l'oxigen de l'aigua. Per angles grans, aquesta energia va disminuint fins arribar a l'angle òptim de la molècula i llavors al tancar-se l'angle l'energia torna a augmentar lleugerament, ja que els electrons dels enllaços O-H es repelen entre ells. Aquesta tendència és deguda a que la repulsió entre els electrons i els electrons no compartits és major que entre els electrons dels enllaços.



Gràfica 10. Potencial electró-nucli de la deformació de l'angle de l'aigua

En aquest últim gràfic tenim la variació del potencial electró-nucli. Com més tancat està l'angle, més disminueix l'energia. Això passa al tenir els nuclis més propers. A l'obrir l'angle passa el contrari.

4.1.3. Deformació del díedre del peròxid d'hidrogen

Finalment estudiarem l'últim cas model, la deformació del díedre del peròxid d'hidrogen. Després de realitzar els càlculs hem obtingut les tendències següents. En l'eix x tenim l'angle díedre i en l'eix y tenim les energies en hartrees.

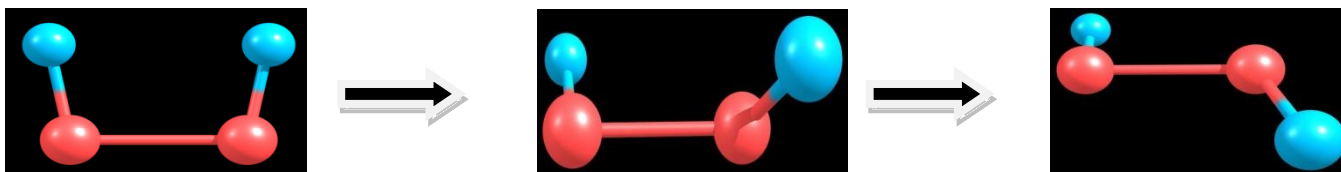
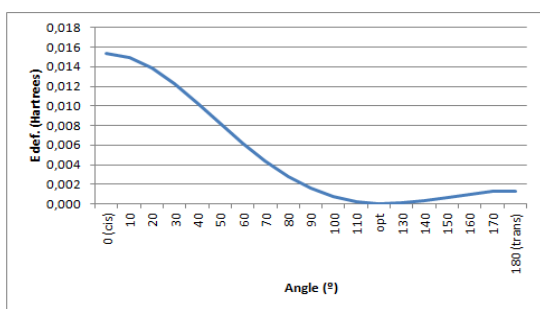
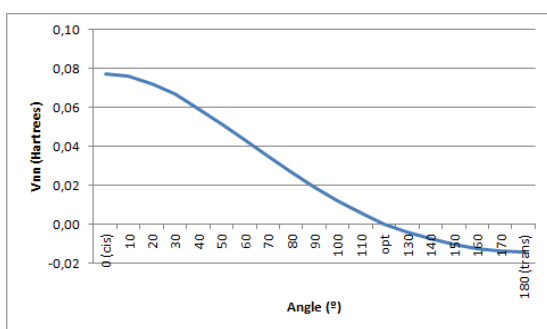


Figura 1. Conformació cis, optimitzat i trans de la deformació de l'angle díedre del peròxid d'hidrogen



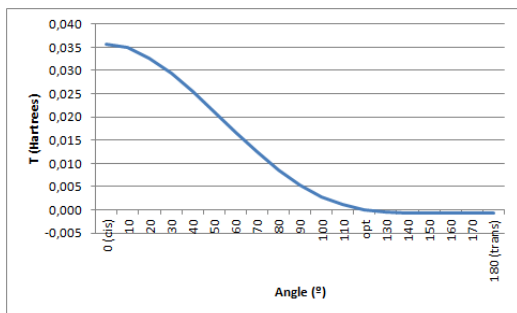
Gràfica 11. Energia total de deformació del díedre del peròxid d'hidrogen

En aquesta primera representació es veu la tendència de l'energia de deformació. Es pot veure que el díedre més estable es al voltant de 120°. A partir d'aquest punt veiem que l'energia creix molt ràpid. Això és a causa que cada vegada tenim els àtoms de la molècula més a prop entre ells, fins a adoptar una conformació 'eclipsada'.



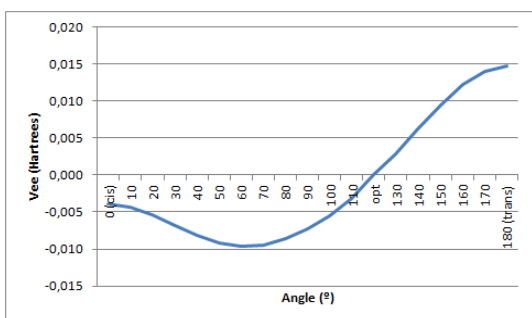
Gràfica 12. Potencial nucli-nucli de la deformació del díedre del peròxid d'hidrogen

En aquest gràfic tenim representat la variació del potencial nucli-nucli. Apareix una tendència molt similar a l'energia total de deformació. L'explicació en aquest cas és exactament la mateixa descrita abans, com més petit és el díedre més a prop estan els àtoms d'hidrogen.



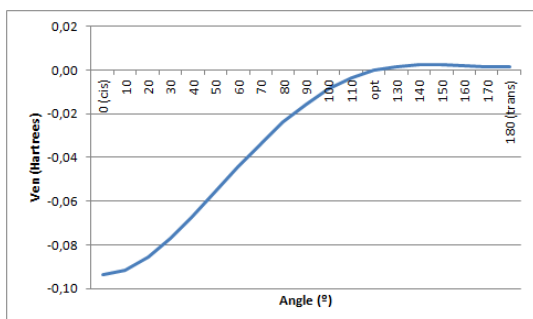
Gràfica 13. T de la deformació del díedre del peròxid d'hidrogen

Aquest gràfic ens ensenya la variació de T. Com es pot observar, segueix una tendència similar al vist en les anteriors energies. Passa el mateix que en els altres casos. Com que els electrons tenen més nuclis més a prop en el cas que el díedre sigui 0°, l'energia és més elevada.



Gràfica 14. Potencial electró-electró e la deformació del díedre del peròxid d'hidrogen

Aquesta gràfica ens mostra la variació del potencial electró-electró. Aquí es pot veure com va disminuint l'energia fins a arribar a un punt on torna a augmentar. Això pot ser degut a la interacció entre els electrons dels enllaços O-H amb els electrons no compartits dels oxígens, i pel que es veu al gràfic, aquesta és més gran que entre els electrons dels enllaços O-H.



Gràfica 15. Potencial electró-nucli de la deformació del díedre del peròxid d'hidrogen

Aquest últim gràfic ens representa el potencial electró-nucli. Es pot veure com l'energia va disminuint com més petit és el díedre a causa que cada electró està a prop de més nuclis com més tancat està el díedre.

4.1.4. Deformacions del benzè

En aquest apartat, s'estudien diferents deformacions que pot patir el benzè. Aquestes deformacions són; bond length alternation (BLA), que allarga els enllaços simples i escurça els dobles, el bond length elongation (BLE), que augmenta o disminueix la distància de tots els enllaços, el clamping, que és acostar els hidrògens entre ells en parelles com en la figura 2, la conformació de vaixell, que consisteix en treure dos carbonis en para del pla del benzè cap al mateix costat, la conformació de cadira, que és treure dos carbonis en para del pla del benzè però cap a costats oposats i la piramidalització, que consisteix en la sortida del pla dels hidrògens del benzè.

En totes les deformacions es parteix del benzè optimitzat i s'ha canviat només una variable en cada cas, la representada en la figura 2.

Aquestes molècules han estat calculades amb el mètode i la base B3LYP/6-311++G** proposades a l'article [3] ja que aquest article proporciona les coordenades optimitzades.

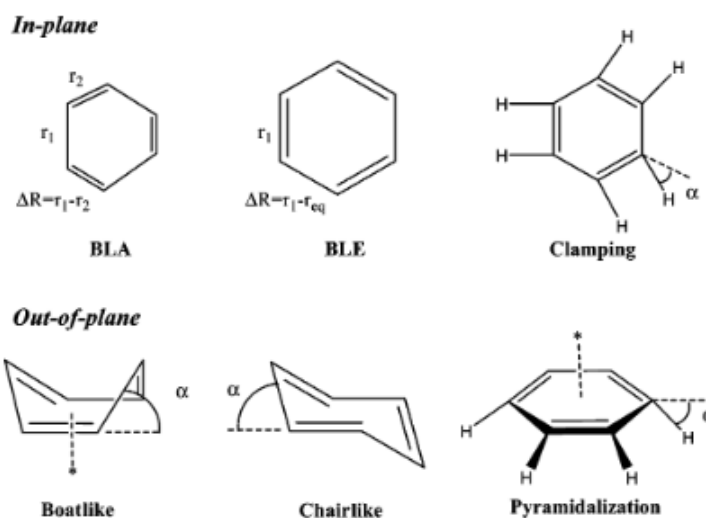
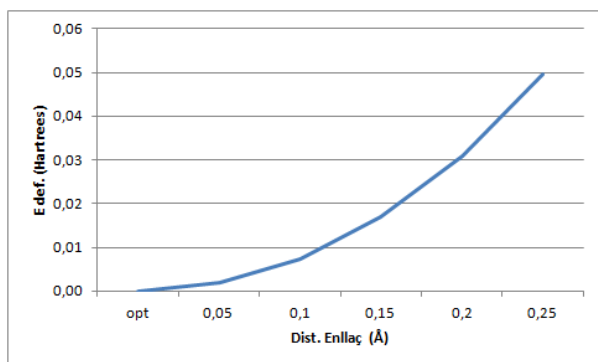
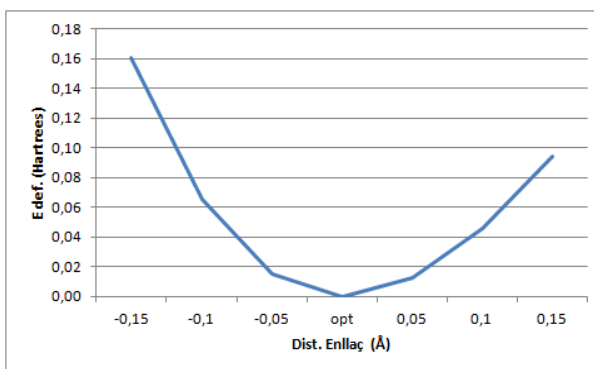


Figura 2. Deformacions del benzè estudiades.

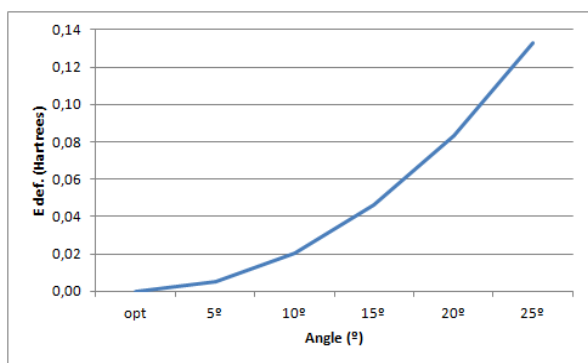
Hi ha estudis similars amb molècules que no són el benzè, del tipus Ga_4Li_4 , també cíclics, però amb simetries diferents. Expliquen les deformacions que poden patir i fan un anàlisi similar al realitzat en aquest estudi i també fan anàlisis de la seva aromaticitat[1].



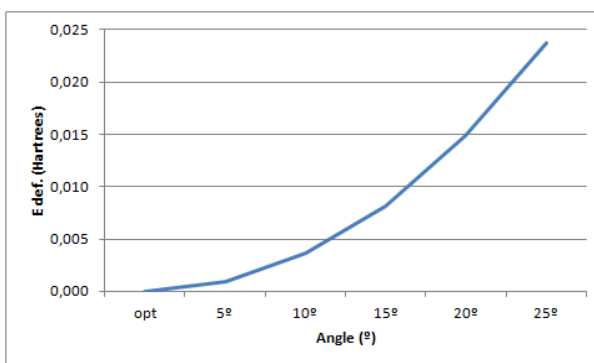
Gràfica 16a.Energia de deformació de BLA



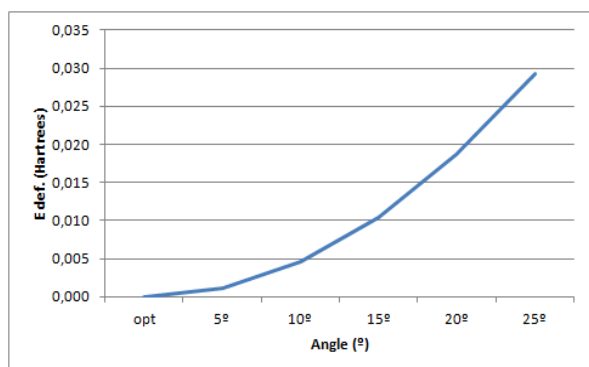
Gràfica 16b.Energia de deformació de BLE



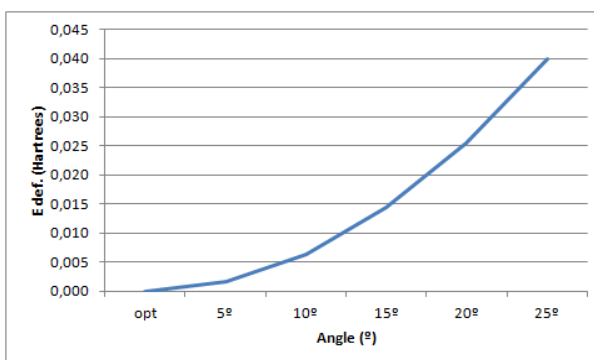
Gràfica 16c.Energia de deformació de clamping



Gràfica 16d.Energia de deformació de conformació de vaixell

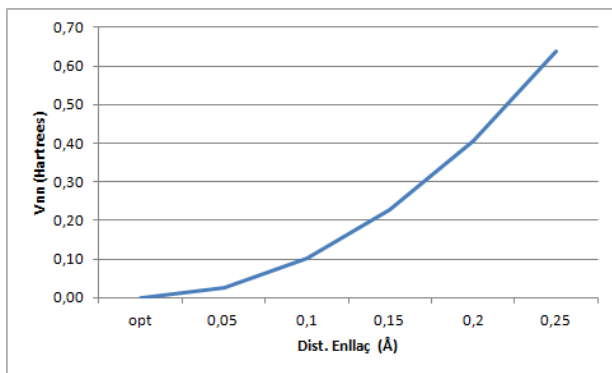


Gràfica 16e.Energia de deformació de conformació de cadira

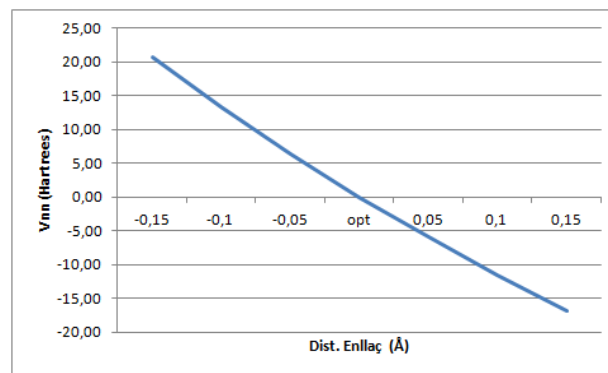


Gràfica 16f.Energia de deformació de piràmide

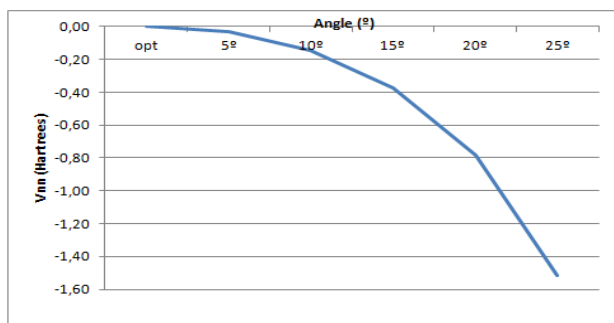
En aquestes primeres representacions, podem veure les energies totals de deformació de les diferents deformacions proposades del benzè. Com es pot veure en tots els casos, al apartar-nos de la geometria optimitzada l'energia de deformació augmenta, tant en els casos on l'enllaç és el que es deforma com en el cas en que són els angles.



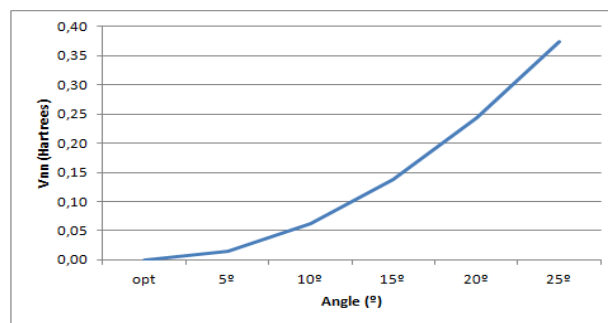
Gràfica 17a. Potencial nucli-nucli de BLA



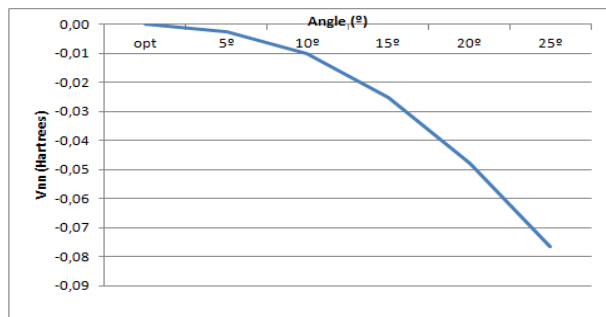
Gràfica 17b. Potencial nucli-nucli de BLE



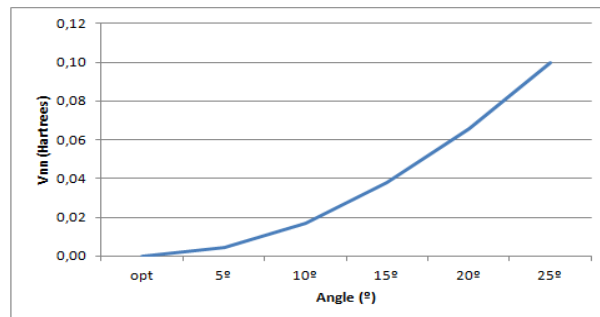
Gràfica 17c. Potencial nucli-nucli de clamping



Gràfica 17d. Potencial nucli-nucli de la conformació de vaixell

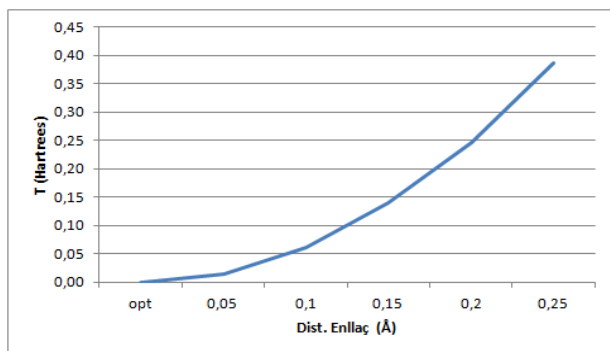


Gràfica 17e. Potencial nucli-nucli de la conformació de cadira

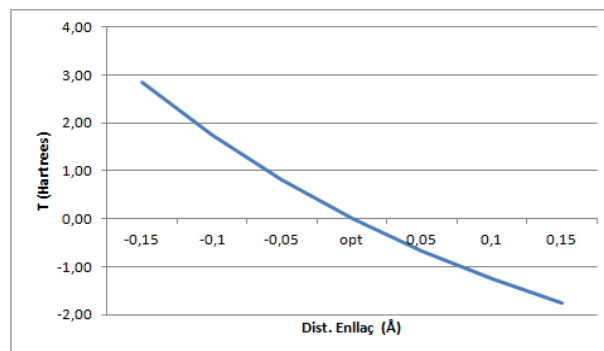


Gràfica 17f. Potencial nucli-nucli de piràmide

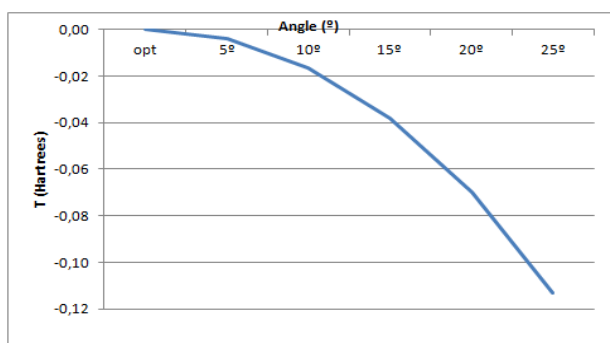
En aquesta sèrie de gràfiques es pot veure la variació del potencial nucli-nucli. Com es pot veure, en el cas de les deformacions BLA, BLE, conformació de vaixell i en la piramidalització, aquest potencial és desestabilitzant mentre que en les altres és estabilitzant. En les que s'estabilitzen, el factor més important és que els nuclis dels àtoms es separen, mentre que en el cas dels desestabilitzants s'acosten. Un exemple és la comparació entre la conformació de cadira i de vaixell. En la de cadira els carbonis en para estan un a cada costat del pla, mentre que en el vaixell estan els dos carbonis en el mateix costat del pla. Això fa que en aquest últim cas els nuclis estiguin més propers entre ells i per tant tenen més repulsions.



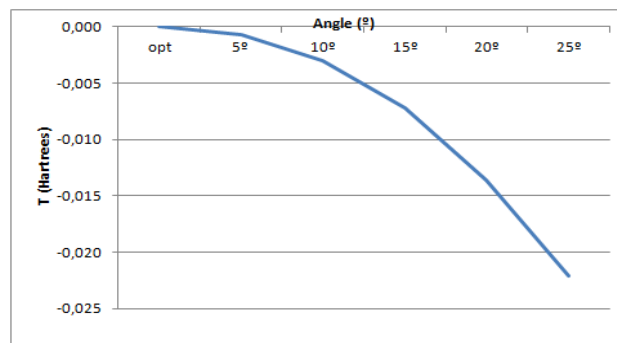
Gràfica 18a.T de la deformació BLA



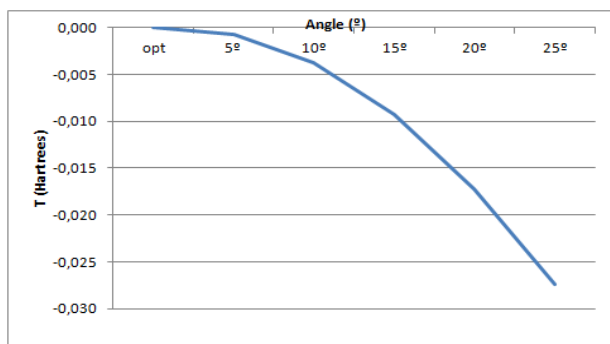
Gràfica 18b.T de la deformació BLE



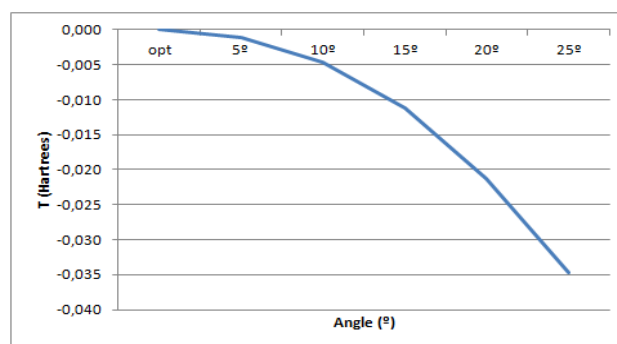
Gràfica 18c.T de la deformació de clamping



Gràfica 18d.T de la conformació de vaixell

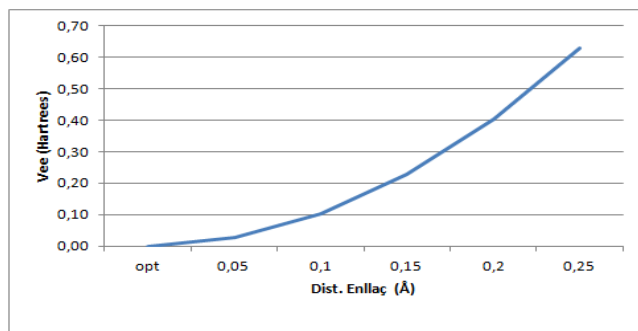


Gràfica 18e.T de la conformació de cadira

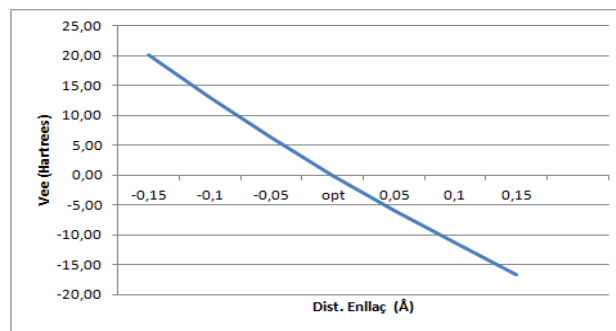


Gràfica 28f.T de la deformació de piramidalització

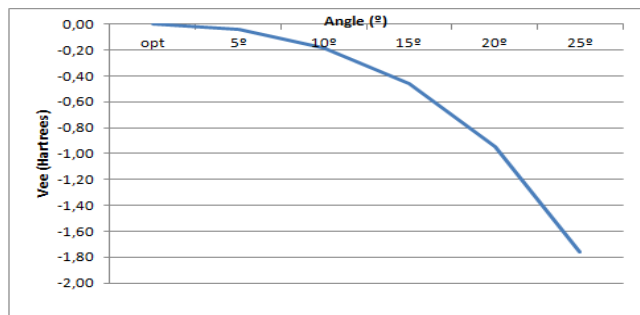
En les representacions de la variació de T es pot veure com la tendència és que aquesta sigui una energia estabilitzant, exceptuant el cas del BLA, que aquesta esdevé desestabilitzant. En el cas del BLA, això passa a causa que el doble enllaç es torna més curt i per tant aquells electrons estan més localitzats i més a prop dels dos nuclis. En el cas de les conformacions de vaixell i cadira, els electrons deixen de veure nuclis que abans si veien, per tant l'energia disminueix. En la piramidalització i el clamping els nuclis es separen per tant els electrons veuen menys els nuclis.



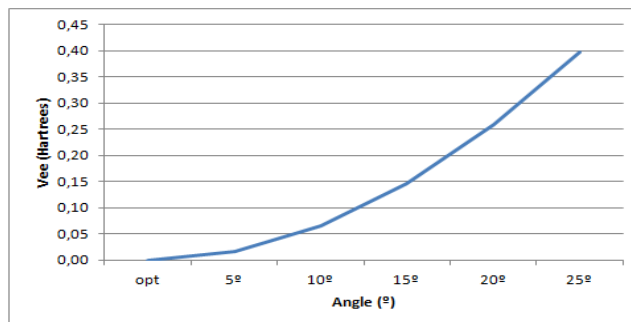
Gràfica 19a. Potencial electró-electró de BLA



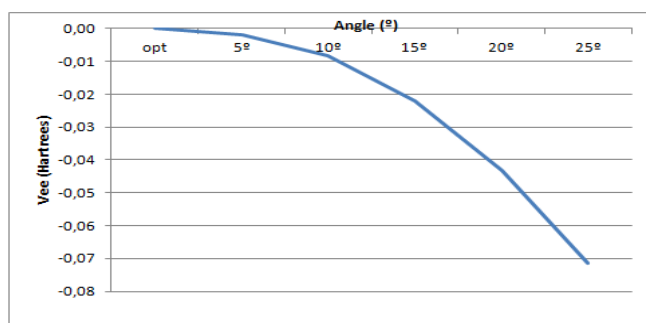
Gràfica 19b. Potencial electró-electró de BLE



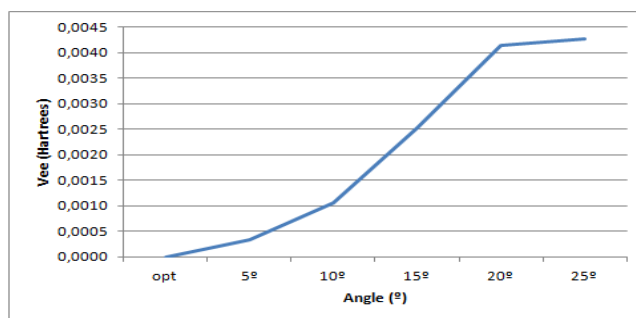
Gràfica 19c. Potencial electró-electró de clamping



Gràfica 19d. Potencial electró-electró de la conformació de vaixell

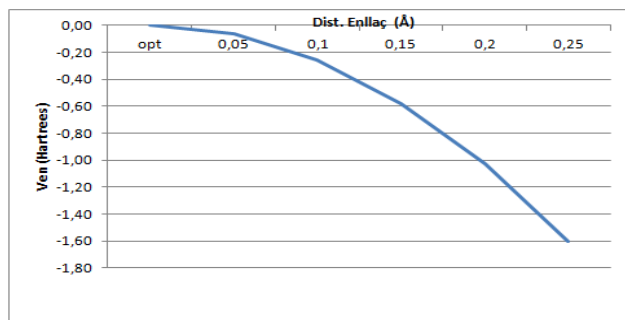


Gràfica 19e. Potencial electró-electró de la conformació de cadira

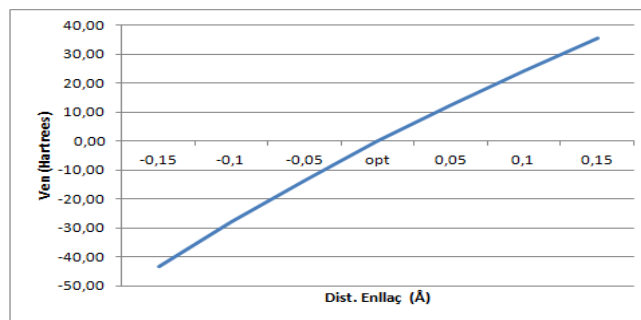


Gràfica 19f. Potencial electró-electró de piramidalització

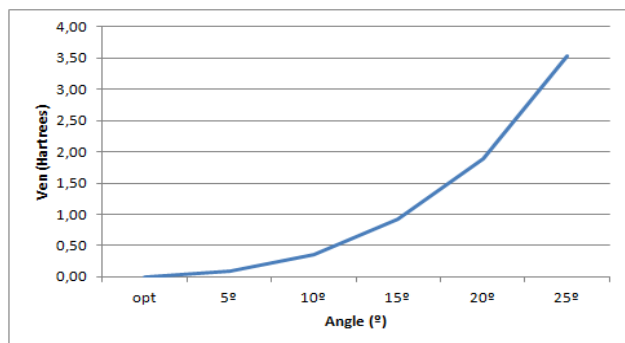
En aquesta sèrie de gràfiques es veu com varia el potencial electró-electró. En el BLA, la conformació de vaixell, i la piramidalització, aquesta energia és desestabilitzant. Això és així ja que els electrons es troben més propers quan s'aplica alguna d'aquestes deformacions. En el BLA, els electrons del doble enllaç estan més a prop entre ells a causa de la reducció de la distància d'enllaç, en la conformació de vaixell, és degut als carbonis de fora el pla, ja que els seus electrons interaccionen entre ells, i en el cas de la piramidalització aquest potencial varia molt poc, ja que la posició dels electrons varia poc, però tot i així augmenta ja que els electrons de l'enllaç C-H s'acosten lleugerament. En la resta de casos, aquest potencial és desestabilitzant, degut a que els nuclis es separen i per tant els electrons associats a aquests nuclis també es separen, dificultant les interaccions entre ells.



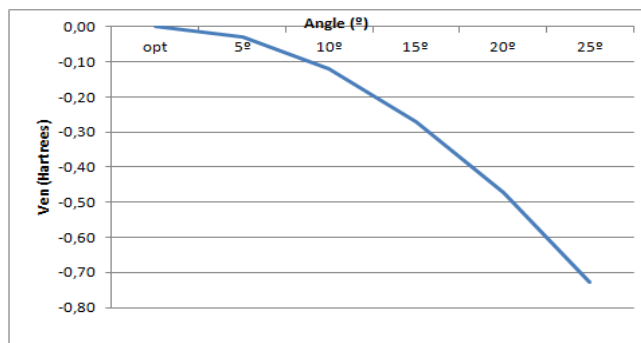
Gràfica 20a. Potencial electró-nucli de BLA



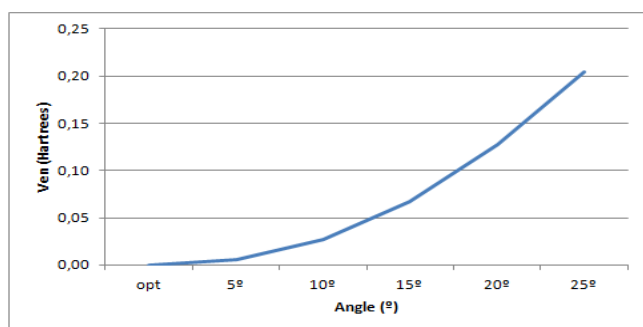
Gràfica 20b. Potencial electró-nucli de BLE



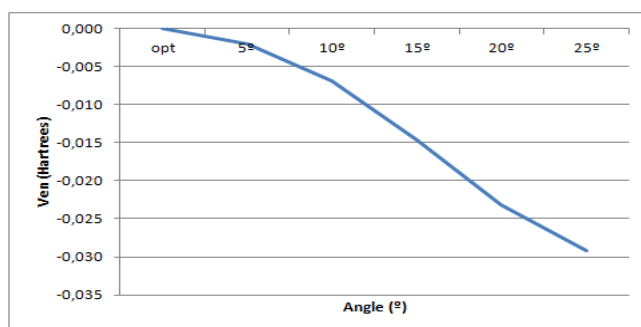
Gràfica 20c. Potencial electró-nucli del clamping



Gràfica 20d. Potencial electró-nucli de la conformació de vaixell



Gràfica 20e. Potencial electró-nucli de la conformació de cadira



Gràfica 20f. Potencial electró-nucli de la piramidalització

En aquestes últimes representacions es veu la variació del potencial electró-nucli. Aquest potencial és estabilitzant en el cas de les deformacions BLA, la conformació de vaixell i la piramidalització. Per a la resta de deformacions és un potencial desestabilitzant. En el BLA, el doble enllaç es torna més curt, per tant augmenten les interaccions electró-nucli. En la conformació de vaixell, al tenir els carbonis fora del pla en el mateix costat, hi ha interaccions entre els hidrògens d'un d'aquests carbonis amb els de l'altre carboni. Per tant hi ha més interaccions electró-nucli que en una geometria optimitzada. En els casos on és una energia desestabilitzant, això és a causa que hi ha menys interaccions entre els electrons i els nuclis, degut a diferències en les distàncies d'enllaç o a variacions de l'angle.

4.2. Reaccions estudiades

Les reaccions estudiades en aquest treball són interessants pel fet que la seva barrera depèn de l'energia de deformació més que la de interacció. Aquest és el cas de les reaccions S_N2 i la Diels-Alder proposades. En aquestes reaccions no es podia aprofundir més només amb l'EDA, però ara anirem més enllà i explicarem més profundament les components de l'energia de deformació.

4.2.1. Reacció S_N2

En aquesta apartat, estudiarem la reacció:

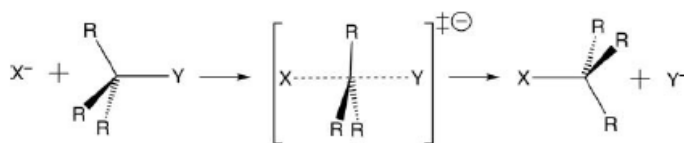
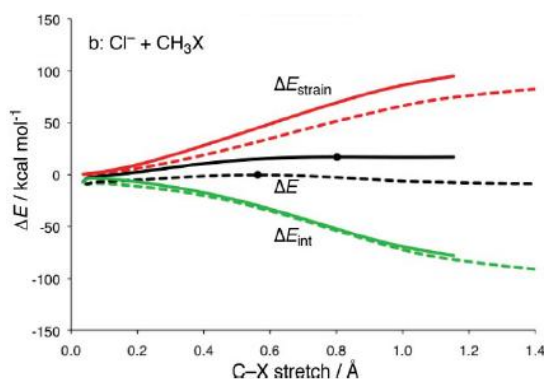


Figura 3. Esquema d'una reacció S_N2

On X és Cl^- i Y pot ser F^- , Cl^- o Br^-



Gràfica 21. Comparació entre les energies d'una S_N2 amb $X=Cl^-$ (línea de punts) i $X=F^-$ (línea sòlida)

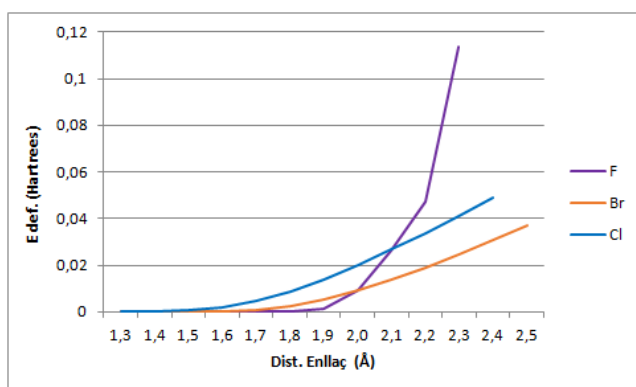
En aquestes tres reaccions, l'energia d'interacció és pràcticament la mateixa, ja que l'àtom que entra és el mateix, mentre que l'energia de deformació varia, degut a que la part de molècula que es deforma és diferent [7]. Aquesta variació és el que explica les diferències entre els diferents substituents de la barrera d'activació.

Ara es mostraran els resultats obtinguts després de fer l'IRC de les diferents S_N2 que s'han estudiat.

En el cas del clorometà, el balanç de l'energia total es zero, ja que els reactius i els productes són els mateixos. Això s'ha comprovat abans de realitzar qualsevol càlcul posterior per evitar errors.

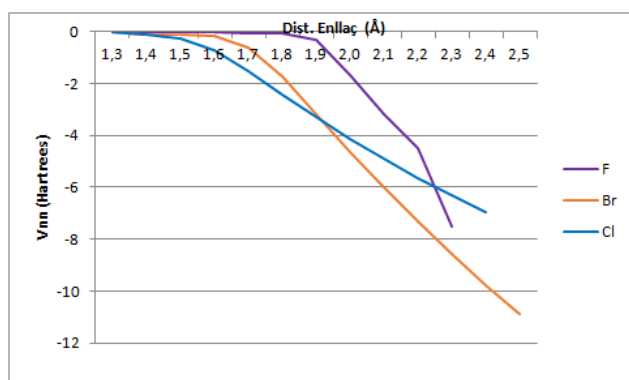
Ara s'ensenyen els resultats de les energies de deformació des del RC fins al TS, tenint només en compte la part de la molècula que és deformada.

En l'eix x tenim els diferents punts de l'IRC on s'han calculat les energies i en l'eix y les energies en hartrees, que han estat normalitzades respecte al RC



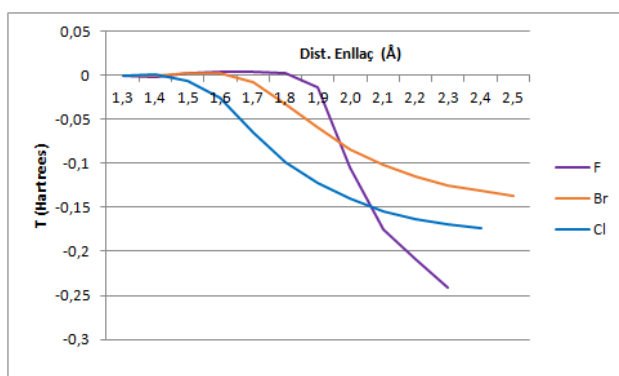
Gràfica 22. Energia deformació total de les S_N2 depenent del nucleòfil sortint

En aquesta primera representació es veu l'energia total de deformació. En aquest cas es veu clarament que la molècula està més deformada conforme s'acosta al TS. Aquest fet és lògic, ja que teòricament el TS és el punt més inestable i per tant més deformat del camí de reacció, a més a més això també indica que els càlculs són correctes. Es pot veure que l'energia de deformació més gran és el fluorometà, seguit del clorometà i el bromometà.



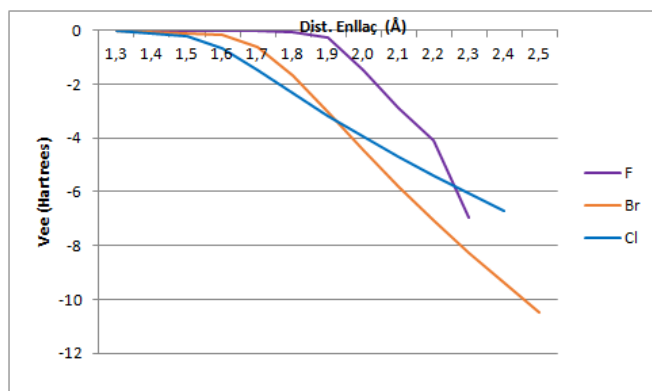
Gràfica 23. Potencial nucli-nucli de les S_N2 depenent del nucleòfil sortint

En aquesta segona gràfica es mostra la variació del potencial nucli-nucli. Es veu com aquesta energia es estabilitzant. Això es deu a que l'àtom sortint es va separant del carboni central. Com que hi ha menys repulsió entre nuclis s'estabilitza i el TS és el punt més estable en aquest potencial ja que és on hi ha major separació entre els àtoms. Aquest potencial podria també augmentar degut a l'àtom que entra, però s'estabilitza més amb la separació del nucleòfil sortint del que es desestabilitza amb l'àtom entrant.



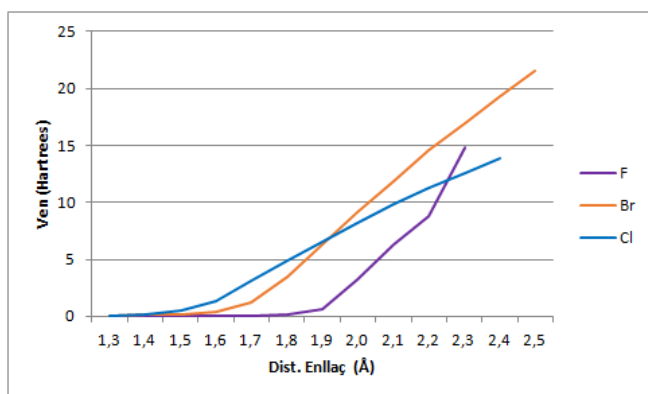
Gràfica 24. T de les S_N2 dependent del nucleòfil sortint

En aquesta representació es veu la variació de T. L'energia en aquest cas és estabilitzant, va baixant fins a trobar un mínim en el TS, ja que els electrons estan més deslocalitzats. Com que els electrons veuen un nucli menys al acostar-se al TS, el de l'element substituït, l'energia cinètica d'aquests disminueix.



Gràfica 25. Potencial electró-electró de les S_N2 dependent del nucleòfil sortint

En aquesta gràfica es pot veure la variació del potencial electró-electró. Com en el cas anterior, també és una energia estabilitzant i té un mínim al TS. Aquesta energia va disminuint ja que l'àtom de sortint es va allunyant i hi ha menys repulsions entre els electrons de la molècula. Aquest potencial podria també augmentar degut a l'àtom que entra, però s'estabilitza més amb la separació del nucleòfil sortint del que es desestabilitza amb l'àtom entrant.



Gràfica 26. Potencial electró-nucli de les S_N2 depenent del nucleòfil sortint

En aquesta última representació es mostra la variació del potencial electró-nucli. Es pot veure com és una energia desestabilitzant i en el TS té el valor més alt. Això és perquè els electrons que en el RC es troben a prop de l'heteroàtom, cada vegada veuen aquest nucli més lluny i augmenta l'energia.

Aquestes tres reaccions, tot i tenir diferències entre elles, són S_N2 i tenen unes tendències molt similars en les energies de deformació. Es pot veure que totes les components de l'energia de deformació són estabilitzants excepte el potencial electró-nucli. A causa d'això, és lògic pensar que l'energia de deformació d'aquest tipus de reaccions ve donat a causa d'aquest potencial.

Es veu al seguir la reacció S_N2 que aquesta, al deformar-se, té dos tipus de deformacions diferents. La primera d'elles és clara, és el cas de la dissociació de l'enllaç entre l'heteroàtom i el carboni. L'altre deformació que es dona en el camí de la reacció és la deformació de l'angle díedre, ja que l'angle díedre entre l'heteroàtom, el carboni i els hidrògens es va fent menor.

Al fer una comparació amb els casos model, es veu que la deformació més important en aquesta reacció és la dissociació de l'enllaç C-X, per tant comparteix la tendència

amb la primera part de la dissociació de l'enllaç H-H. Tot i així, aquesta energia de deformació té diferències amb el cas de la dissociació de l'hidrogen, molt possiblement causat per l'altre deformació present en aquesta reacció, la deformació del díedre.

Al analitzar els resultats, es veu que quan el nucleòfil que surt és el F^- , aquest és el que requereix una energia de deformació més gran. Això és degut, tot i que la desestabilització que dóna el V_{en} és més gran el cas del Br^- , la resta de potencials estabilitzen molt més el bromometà que el fluorometà, per tant en aquest últim l'energia de deformació és més elevada.

4.2.2. Diels-Alder

En aquest últim cas tractarem la informació obtinguda per la reacció Diels-Alder per el ciclopentadiè i l'anhidre maleic. S'ha escollit aquesta reacció ja que en l'article [4] apareix aquesta reacció amb les geometries optimitzades. Només es tractarà l'aproximació endo, ja que en l'aproximació exo s'han tingut problemes amb els càlculs de l'IRC i no ens dóna la informació necessària per a discutir les energies de deformació.

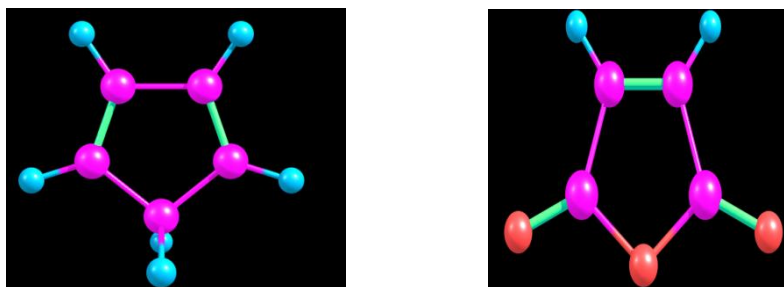
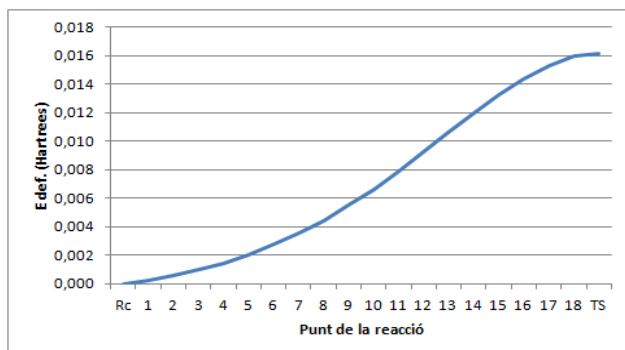


Figura 4. Reactius de la Diels-Alder, a l'esquerra el ciclopentadiè i a la dreta el maleic anhidre

En l'eix x tenim els diferents punts de l'IRC on s'han calculat les energies i en l'eix y les energies en hartrees, que han estat normalitzades respecte el RC.



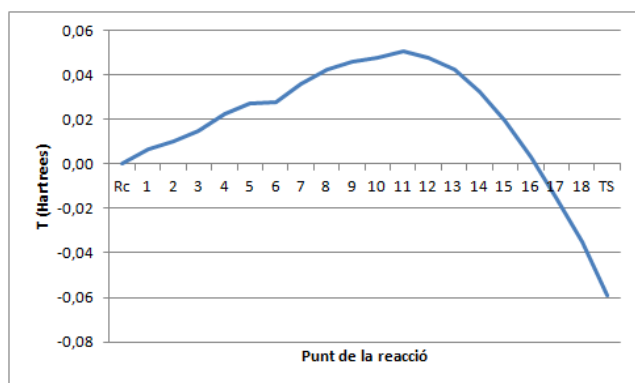
Gràfica 27. Energia total de deformació de la Diels-Alder

Primerament, tenim la representació de l'energia de deformació total de la reacció. Com hem anat veient fins ara, el punt més inestable es el TS, cosa que concorda amb la teoria.



Gràfica 28. Potencial nucli-nucli de la Diels-Alder

Tot seguit, veiem la variació del potencial nucli-nucli. És una energia desestabilitzant i que té un màxim al TS. Això és degut a que en aquesta reacció, els àtoms es van acostant entre ells fent que hi hagi més repulsions entre els nuclis, en el TS és on són més propers i l'energia és més gran.



Gràfica 29. T de la Diels-Alder

En aquest gràfic es veu la variació de T. Aquesta té una tendència particular. La part que és desestabilitzant, pot ésser deguda a la repulsió de Pauli. Quan les densitats electròniques dels reactius s'acosten, s'han de deformar per complir el principi d'exclusió de Pauli. En aquestes condicions, els electrons s'acosten al nucli. La part estabilitzant és al voltant del TS, on hi ha una gran deslocalització i una petita deformació de piramidalització que fan estabilitzar aquesta energia.



Gràfica 30. Potencial electró-electró de la Diels-Alder

En aquest gràfic es pot veure la tendència de la variació del potencial electró-electró. Aquest potencial és desestabilitzant trobant al TS el punt de màxima energia. Això és dóna a causa que al estar acostant-se els àtoms, també s'acosten els electrons dels mateixos, per tant augmenten les repulsions entre els electrons.



Gràfica 31. Potencial electró-nucli de la Diels-Alder

En aquest últim gràfic, es mostra el potencial electró-nucli. Es veu que és una energia estabilitzant amb un mínim al TS. Aquest potencial segueix aquesta tendència ja que com més ens acostem al TS, més a prop estan els electrons i els nuclis dels àtoms, possibilitant l'augment d'interaccions.

Al veure les diferents tendències de les diferents components de l'energia de deformació, podem concloure que els potencials que intervenen en la deformació són l'electró-electró i el nucli-nucli, ja que la resta són estabilitzants, tot i que T també intervé en els primers passos de la reacció.

En aquesta reacció, les deformacions que ocorren són la variació de la distància d'enllaç i la piramidalització del ciclopentadiè i l'anhidre maleic.

Al fer la comparació amb els casos model, es veu que la tendència del potencial nucli-nucli és just la contrària de la dissociació de l'enllaç, fet que és lògic ja que en aquest cas tenim el contrari, la formació d'un enllaç. També és similar al potencial nucli-nucli de la deformació de piramidalització del benzè, que també és lògic ja que com s'ha esmentat anteriorment aquesta deformació sembla que ocorre al llarg de la reacció.

En el cas del potencial electró-electró, també tenim que en el cas de la dissociació de l'enllaç es un potencial estabilitzant, per tant també podem dir que ja que és la inversa de la dissociació, la formació d'un enllaç segueix bastant bé el cas model. Així mateix passa amb la deformació de piramidalització del benzè, també té una tendència similar i podrien explicar el perquè.

Tot i així, com més complicada és la reacció, més difícil es torna la comparació, ja que entren més factors en joc.

Al no haver pogut finalitzar els càlculs de l'IRC de l'aproximació exo, no es poden discutir les barreres en la barrera energètica, però tot i així s'han obtingut resultats interessants i per això consten en aquest treball.

5. CONCLUSIONS

In this work, we have studied the deformation energy, and we found that we can use this energy and its components due to explain more accurately the chemical reactions.

Looking the different energies of the reactions, we can observe that in the reactions we have some of the model deformations, and tendencies are quite similar, letting us compare them to see the component which is related to the deformation in each case, although when the reaction is complicated, it's difficult to connect the deformation energies with models, because there are too many factors that must be considered.

All in all, we can conclude that we can study more accurately the reactions using the deformation energy but we must be conscious that in complicated reactions it can be difficult.

6. REFERÈNCIES

1. Datta, A. & Pati, S. K. Rationalization of the π - σ (anti) aromaticity in all metal molecular clusters. *J. Chem. Theory Comput.* (2005). doi:10.1021/ct0501351, 1, 824
2. El-Hamdi, M., Tiznado, W., Poater, J. & Solà, M. An analysis of the isomerization energies of 1,2-/1,3-diazacyclobutadiene, pyrazole/imidazole, and pyridazine/pyrimidine with the turn-upside-down approach. *J. Org. Chem.* (2011). doi:10.1021/jo201639k, 76, 8913
3. Feixas, F., Matito, E., Poater, J. & Solà, M. Aromaticity of distorted benzene rings: Exploring the validity of different indicators of aromaticity. *J. Phys. Chem. A* (2007). doi:10.1021/jp0703206, 111, 4513
4. Fernández, I. & Bickelhaupt, F. M. Origin of the 'endo rule' in Diels-Alder reactions. *J. Comput. Chem.* (2014). doi:10.1002/jcc.23500, 35, 371
5. Hopffgarten, M. von & Frenking, G. Energy decomposition analysis. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* (2012). doi:10.1002/wcms.71, 2, 43
6. Lein, M., Szabó, A., Kovács, A. & Frenking, G. Energy decomposition analysis of the chemical bond in main group and transition metal compounds. doi:10.1039/b300066b, 124, 365
7. Van Zeist, W.-J. & Bickelhaupt, F. M. The activation strain model of chemical reactivity. (2010). doi:10.1039/b926828f, 8, 3118
8. Gaussian 09, Revision **E.01**, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.