

Títol del treball: Estudio teórico de la estabilidad relativa de alcanos ramificados

Estudiant: Jesús Antonio Luque Urrutia
Correu electrònic: u1915109@campus.udg.edu

Grau en Química

Tutor: Pedro Salvador Sedano

Cotutor*:

Empresa / institució: Universitat de Girona

Vistiplau tutor (i cotutor*):

Nom del tutor: Pedro Salvador Sedano

Nom del cotutor*:

Empresa / institució: Universitat de Girona

Correu(s) electrònic(s): pedro.salvador@udg.edu

*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació: 29/08/2015

Summary

In this paper, we study a relatively new concept on the intramolecular interactions between the fragments methyl, methylene, methine and quaternary carbon and its possible quantification in organic molecules linear and branched; the protobranching. This concept suggests that the relative stability of the alkanes, is determined by the number of interactions 1,3 -alkyl-alkyl mentioned between the fragments of each molecule.

On the basis that the branched alkanes are more stable than the linear alkanes, the validity of the concept of protobranching has been analyzed in order to explain the relative stability of linear and branched alkanes using isodesmic reactions, verifying that there is a very good correlation between the enthalpies of reaction and the number of interactions 1,3 present in the alkane, so that the alkane is more stable as more of such interactions are present.

Calculations have been made of the enthalpies of reaction with ab initio methods, including correlation and electronic energies of dispersion. Calculations have been made with the methods HF, B3LYP, B3LYP-D3, PBE and MP2. To quantify the interactions that give rise to protobranching model, two new magnitudes have been used regarding the previous articles: the DI and the DEC_s. Using the DIs and DEC_s between intramolecular fragments, it has been observed that when the contributions associated with interactions at a greater distance (1,4 and higher) are included, it significantly improves the correlation. These results indicate that the concept of protobranching contributions can be extended to 1,4 and higher, only when these can be quantified. However, a bilinear analysis has shown that the best correlations are obtained by distinguishing between different interactions of type 1,3, in this case those that involve fragments methyl and those that do not.

Through the interpretation of the Dis, it has been observed that they are virtually independent of the calculation method used. In contrast, the results obtained with the DEC_s depend on the method, observing a systematic improvement of the results to HF level if including the electronic correlation (PBE and B3LYP) and the corrections of dispersion (B3LYP-D3).

Resum

En aquest treball s'estudia un concepte relativament nou sobre les interaccions intramoleculares entre els fragments metil, metilè, metí i carboni quaternari i la seva possible quantificació en molècules orgàniques lineals i ramificades; el *protobranching*. Aquest concepte proposa que l'estabilitat relativa dels alcans, vé determinada segons el nombre d'interaccions 1,3-alquil-alquil entre els fragments esmentats de cada molècula.

Partint de la base que els alcans ramificats són més estables que els alcans lineals, s'ha analitzat la validesa del concepte de *protobranching* per explicar l'estabilitat relativa d'alcans lineals i ramificats emprant reaccions isodèsmiques, verificant que existeix una molt bona correlació entre les entalpies de reacció i el nombre d'interaccions 1,3 presents en l'alca, de manera que l'alca és més estable quantes més interaccions d'aquest tipus siguin presents.

S'han realitzat càlculs de les entalpies de reacció amb mètodes ab initio, incloent correlació electrònica i energies de dispersió. S'han realitzat els càlculs amb els mètodes HF, B3LYP, B3LYP-D3, PBE i MP2. Per quantificar les interaccions que donen lloc al model del *protobranching*, s'han utilitzat dues magnituds noves respecte als articles anteriors: els DIs i els DEC. Utilitzant els DIs i DEC entre fragments intramoleculares s'ha observat que quan s'inclouen les contribucions associades a interaccions a major distància (1,4 i superior) la correlació millora significativament. Aquests resultats indiquen que el concepte de *protobranching* pot ampliar-se a contribucions 1,4 i superiors, sempre que aquestes puguin quantificar-se. No obstant això, una anàlisi bilineal ha mostrat que les millors correlacions s'obtenen distingint entre diferents interaccions de tipus 1,3, en aquest cas aquelles que involucren fragments metil i les que no.

Mitjançant la interpretació dels DIs s'ha observat que són pràcticament independents del mètode de càlcul utilitzat. Contràriament, els resultats obtinguts amb els DEC sí depenen del mètode, observant-se una millora sistemàtica dels resultats a nivell HF en incloure la correlació electrònica (PBE i B3LYP) i les correccions de dispersió (B3LYP-D3).

Resumen

En este trabajo se estudia un concepto relativamente nuevo sobre las interacciones intramoleculares entre los fragmentos metilo, metileno, metino y carbono cuaternario y su posible cuantificación en moléculas orgánicas lineales y ramificadas; el *protobranching*. Dicho concepto propone que la estabilidad relativa de los alcanos, viene determinada según el número de interacciones 1,3-alquilo-alquilo entre los fragmentos mencionados de cada molécula.

Partiendo de la base de que los alcanos ramificados son más estables que los alcanos lineales, se ha analizado la validez del concepto de *protobranching* para explicar la estabilidad relativa de alcanos lineales y ramificados empleando reacciones isodésmicas, verificando que existe una muy buena correlación entre las entalpías de reacción y el número de interacciones 1,3 presentes en el alcano, de forma que el alcano es más estable cuantas más interacciones de ese tipo estén presentes.

Se han realizado cálculos de las entalpías de reacción con métodos ab initio, incluyendo correlación electrónica y energías de dispersión. Se han realizado los cálculos con los métodos HF, B3LYP, B3LYP-D3, PBE y MP2. Para cuantificar las interacciones que dan lugar al modelo del *protobranching*, se han utilizado dos magnitudes nuevas respecto a los artículos anteriores: los DI y los DEC. Utilizando los DI y DEC entre fragmentos intramoleculares se ha observado que cuando se incluyen las contribuciones asociadas a interacciones a mayor distancia (1,4 y superior) la correlación mejora significativamente. Estos resultados indican que el concepto de *protobranching* puede ampliarse a contribuciones 1,4 y superiores, siempre y cuando éstas puedan cuantificarse. No obstante, un análisis bilineal ha mostrado que las mejores correlaciones se obtienen distinguiendo entre diferentes interacciones de tipo 1,3, en este caso aquellas que involucran fragmentos metilo y las que no.

Mediante la interpretación de los DI se ha observado que son prácticamente independientes del método de cálculo utilizado. Contrariamente, los resultados obtenidos con los DEC sí dependen del método, observándose una mejora sistemática de los resultados a nivel HF al incluir la correlación electrónica (PBE y B3LYP) y las correcciones de dispersión (B3LYP-D3).

Índice

1.	- <i>Introducció</i>	3
1.1	- Estabilidad relativa de los alcanos lineales y ramificados	3
1.2	- El concepto de <i>protobranching</i>	4
1.3	- Cálculos de energías de reacción de alcanos con métodos <i>ab initio</i>	5
1.4	- Correlación electrónica	6
1.5	- Energía de dispersión	6
2	- <i>Metodología</i>	9
2.1	- Índice de deslocalización	9
2.2	- Descomposición molecular de la energía	10
2.3	- Detalles computacionales	10
3	- <i>Objectives</i>	13
4	- <i>Resultados y discusión</i>	15
4.1	- Cálculo de entalpías de reacción y comparación con datos experimentales	15
4.2	- Uso de DIs y DECs para cuantificar las interacciones intramoleculares y su relación con las entalpías de reacción	17
4.2.1	- Análisis de resultados a nivel B3LYP	17
4.2.2	- Análisis comparativo entre todos los métodos	20
5	- <i>Conclusions</i>	23
6	- <i>Bibliografía</i>	25

1. - Introducció

1.1 - Estabilidad relativa de los alcanos lineales y ramificados

Hace ya muchos años Rossini¹ y Nenitzescu² determinaron que los alcanos ramificados son energéticamente más estables que sus isómeros lineales, como por ejemplo el n-butano respecto al 2-metilpropano (isobutano) o el n-pentano con el 2,2-dimetilpropano (neopentano). A continuación, se presentan las entalpías de formación experimentales extrapoladas a 0 K para 20 alcanos lineales y ramificados de hasta 7 átomos de carbono (tabla 1), obtenidas del Handbook³. Cabe destacar que todas las moléculas con el mismo número de carbonos son isómeras estructurales entre sí.

Tabla 1 Entalpías de formación a 0 K (kcal/mol)

n	Molécula	$\Delta H_f^\circ 0K$
1	Metano	-15.95
2	Etano	-16.26
3	Propano	-19.74
4	Butano	-23.63
4	Isobutano	-25.34
5	Pentano	-27.35
5	2-Metilbutano	-28.44
5	Neopentano	-32.38
6	Hexano	-31.09
6	3-Metilpentano	-31.48
6	2-Metilpentano	-32.16
6	2,3-Dimetilbutano	-32.29
6	2,2-Dimetilbutano	-34.28
7	Heptano	-34.83
7	3-Etilpentano	-34.84
7	2,3-Dimetilpentano	-35.20
7	3-Metilhexano	-35.22
7	2-Metilhexano	-35.91
7	3,3-Dimetilpentano	-36.64
7	2,4-Dimetilpentano	-37.21

En la tabla se puede apreciar como en el caso del butano, con una entalpía de formación de -23.63 kcal/mol y el isobutano con una entalpía de formación de -25.34kcal/mol, ambos isómeros difieren de 1.71kcal/mol. Incluso existe una diferencia de 5.03kcal/mol en la entalpía de formación del pentano y el neopentano. Esta diferencia energética se denomina energía de isomerización.

El problema reside en que no existe un acuerdo en la explicación del origen de esa diferencia energética. Existen varios tipos de conjeturas al respecto, una de las cuales es la de Pitzer y Catalano⁴, en la que sugieren que las energías de correlación de los alcanos ramificados son mayores que las de sus contrapartes lineales. También hay más explicaciones al respecto como

la de Inagaki⁵, que comenta la tendencia de los electrones de un enlace C-H a deslocalizarse hacia un C-C vecinal, promoviendo así las ramificaciones, o el estudio de Kemnitz y colaboradores⁶, cuyo análisis de impedimentos estéricos de orbitales geminales de enlace⁷ sugiere que la ramificación de los alcanos haría aumentar su repulsión intramolecular.

No obstante, a día de hoy aun no se ha podido establecer de forma clara y convincente la procedencia de dicha estabilización.

1.2 - El concepto de *protobranching*

Un estudio reciente de Schleyer y colaboradores⁸ atribuye la elevada estabilidad de los alcanos ramificados a su mayor número de interacciones 1,3-alquilo-alquilo o *protobranches* (escogiendo los grupos metilo, metileno, metino o carbono cuaternario como unidades alquilo).

Así pues, mientras que el etano y el metano no tendrán interacciones de *protobranching* por falta de carbonos, el propano, el butano, isobutano y el neopentano tendrán 1, 2, 3 y 6 interacciones respectivamente (ver Fig. 1). Lo que el concepto del *protobranching* postula es que los alcanos ramificados son más estables respecto a sus isómeros lineales a más interacciones tipo 1,3 tengan, obviando el posible efecto de las interacciones 1,2 (geminales) o a mayor distancia (1,4 y superiores), y sin diferenciar la naturaleza de los grupos alquilo que interactúan.

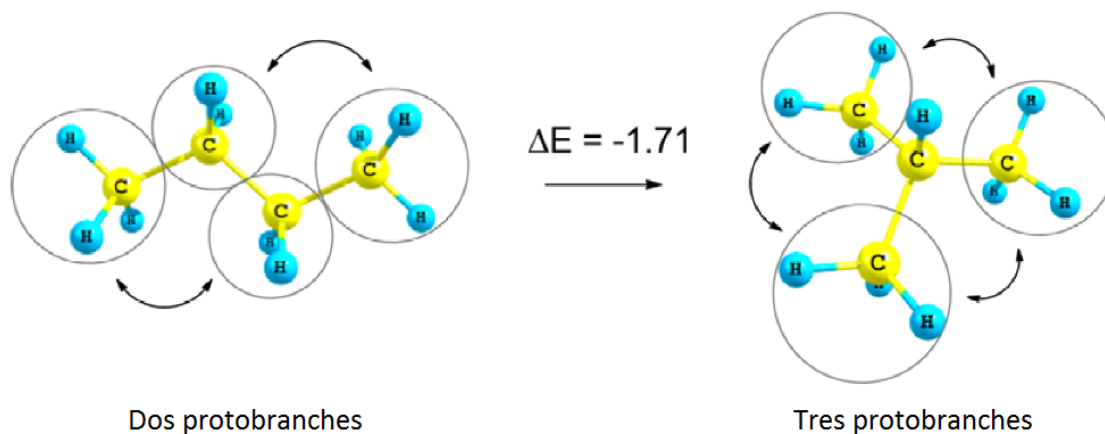


Figura 1 Representación de las interacciones 1,3-alquilo-alquilo en butano(2) e isobutano (3). Figura extraída de la referencia 8.

Existen otros estudios^{9,10,11} que ya han tratado con este concepto. En éstos se ha estudiado la relación entre el número de las interacciones 1,3-alquilo-alquilo y la estabilidad relativa de diferentes alcanos, no solo ente isómeros estructurales sino también comparando alcanos con diferente numero de átomos de carbono. Para ello se plantearon unas reacciones isodésmicas

que involucran a cada alcano con el numero apropiado de moléculas de metano y etano (véase apartado 4.1) Relacionando las entalpias de reacción asociadas a cada alcano con el número de *protobranches* que contienen, se pudo determinar que una contribución constante para cada interacción, en cuanto a los alcanos lineales se refiere. No obstante, para los alcanos ramificados ese valor difiere de sus análogos lineales, sin apreciarse una tendencia clara.

1.3 - Cálculos de energías de reacción de alcanos con métodos *ab initio*

Hoy en día existe una gran variedad de métodos *ab initio* para determinar la estructura electrónica de moléculas, que se basan en la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger electrónica. El método Hartree-Fock (HF) se basa en la aproximación orbital y considera la función de onda del sistema como un determinante de Slater. Este método puede mejorarse con métodos post-HF como es el caso de la corrección Moller-Plesset de segundo orden (MP2), que se trata de una corrección de perturbaciones al método HF.

Por otra parte, existe también la teoría del funcional de densidad (DFT), que permite realizar los cálculos utilizando funcionales de la densidad electrónica, que es una variable más simple, en vez de la función de onda completa como los métodos HF y post-HF. El problema de los métodos DFT es que, aun siendo en principio una teoría exacta, solo se puede aplicar de forma aproximada, obteniéndose diferentes resultados según la aproximación utilizada para lo que se conoce como el funcional de correlación-intercambio. Existen varios funcionales como por ejemplo el B3LYP, funcional híbrido que incluye una parte del intercambio Hartree-Fock, o el funcional PBE, que al no incluir intercambio HF se puede clasificar como un método de DFT "puro". Uno de los aspectos que hace destacar a los métodos DFT respecto a HF es que al ser potencialmente exactos, incluyen parcialmente la energía de correlación (ver sección 1.4).

A nivel práctico, los datos experimentales nos dan típicamente diferencias de entalpia de formación o reacción, mientras que los métodos *ab initio* permiten calcular la energía electrónica de las moléculas, U_{elec}^0 . A partir de la aproximación armónica se pueden obtener las frecuencias fundamentales de vibración, y a partir de ellas la energía vibracional de punto cero, U_{vib}^0 (ZPVE). A la temperatura de 0 K los efectos térmicos se anulan de manera que la energía interna total de la molécula se escribe como

$$U = U_{elec}^0 + U_{vib}^0(ZPVE) \quad [1]$$

Con la aproximación de gas ideal la entalpia y la energía interna se relacionan simplemente como $H = U + RT$, con lo que a 0 K ambas coinciden. Finalmente, a partir de las entalpias absolutas se pueden determinar trivialmente las diferencias de entalpia para una reacción dada a partir de los coeficientes estequiométricos.

1.4 - Correlación electrónica

La probabilidad de encontrar dos electrones “a” y “b” en los puntos del espacio r_a y r_b respectivamente es proporcional a

$$\rho(r_a, r_b) dr_a dr_b, \quad [2]$$

donde $\rho(r_1, r_2)$ es la función densidad de segundo orden (o densidad de pares), que depende simultáneamente de las coordenadas de dos electrones. Si ambos electrones interactúan entre sí, la probabilidad de encontrar el electrón “a” en un lugar concreto del espacio está condicionada por la posición del electrón “b” y viceversa. Este hecho resulta en que la densidad de pares no se puede obtener a partir del producto de las respectivas densidades monoeléctricas. Así, en el método HF, la probabilidad de encontrar dos electrones con diferente spin en el mismo punto del espacio no es cero, con lo que el movimiento de dichos electrones no está **correlacionado**. Este hecho es el origen fundamental de las deficiencias que presenta el método HF a nivel cuantitativo.

Desde un punto de vista energético, se define la **energía de correlación** como la diferencia entre la energía Hartree-Fock y la energía *exacta*, obtenida con lo que se conoce el método de interacción de configuraciones completo Full-CI (*Full Configuration Interaction*). En este método la función de onda se expresa como combinación lineal de todos los posibles determinantes de Slater, cuyos coeficientes han sido optimizados con el procedimiento variacional. El problema es que el número de determinantes de Slater aumenta exponencialmente con el número de electrones y orbitales moleculares, por lo que resulta inviable computacionalmente incluso para moléculas pequeñas.

Así, el método HF carece completamente de lo que se denomina la energía de correlación. El método MP2 incorpora una parte substancial de la misma a través de la corrección de segundo perturbacional, lo que a su vez hace que el cálculo sea significativamente más costoso a nivel computacional.

Los métodos DFT potencialmente incorporan energía de correlación, principalmente a través del funcional de correlación. Los funcionales de correlación de los métodos B3LYP o PBE son locales (dependen de la densidad electrónica en un punto), con lo que no pueden describir correctamente interacciones inter- o intramoleculares de tipo van der Waals (dipolo inducido-dipolo inducido), que son no-locales por naturaleza. Esta deficiencia se puede corregir añadiendo un término adicional a la energía DFT, que tiene en cuenta la energía de dispersión.

1.5 - Energía de dispersión

Existe un tipo de interacción entre moléculas e incluso dentro de una misma molécula, conocida como fuerza de van der Waals. Estas fuerzas incluyen tanto atracción (a través de la formación de dipolos inducidos) como repulsión (estérica). La incorrecta interpretación de

estas interacciones deriva en grandes errores, ya que dichas fuerzas pueden llegar a competir e incluso dominar el sistema entero.

Las interacciones de van der Waals se identifican con la energía de dispersión, que clásicamente se expresa como

$$E_{disp} \cong - \sum_{A < B} \frac{C_{AB}}{R_{AB}^6} \quad [3]$$

donde el sumatorio corre sobre todos los pares de átomos, R_{AB} indica la distancia interatómica y C_{AB} es un coeficiente.

A nivel práctico, esta corrección no es más que un añadido al funcional que tan solo depende de las distancias interatómicas, así como otros parámetros que se ajustan a las energías de conformación e interacción. Este añadido no modifica la función de onda ni la densidad electrónica pero sí la geometría de la molécula si se optimiza utilizando ésta dispersión. Existen diversos tipos de correcciones empíricas de dispersión, introducidas muchas de ellas por Grimme¹²: DFT-D, DFT-D2, DFT-D3. En este caso se utilizará el método híbrido B3LYP con la corrección D3, es decir, B3LYP-D3.

2 – Metodología

En estudios anteriores⁹⁻¹¹ se ha analizado el efecto del *protobranching* considerando solamente el número de interacciones 1,3-alquilo-alquilo en las moléculas estudiadas, sin llegar a cuantificar cada una de dichas interacciones de forma individual. En este trabajo se ha intentado dicha cuantificación utilizando dos tipos de descriptores diferentes: los índices de deslocalización electrónica u orden de enlace y las contribuciones diatómicas que se obtienen de los métodos de descomposición de la energía molecular.

2.1 - Índice de deslocalización

El índice de deslocalización entre dos átomos A y B se relaciona con el orden de enlace covalente de los mismos, es decir, lo que entendemos como un enlace simple, doble o triple: la multiplicidad. Según Mayer¹³, se pueden definir dos tipos de índices: el de localización atómico (*Localization Index* o LI) y el de deslocalización diatómico (*Delocalization Index* o DI). Estos índices cuantifican los electrones que están localizados dentro de un átomo A (LI_A) y los que están deslocalizados entre un par de átomos cualquiera A y B de la molécula (DI_{AB}), respectivamente.

A nivel HF y DFT, estos índices se calculan a partir de la densidad electrónica y cumplen estrictamente la relación

$$N = \sum_A LI_A + \sum_{A<B} DI_{AB} \quad [4]$$

Esto indica que a través de estos índices, el total de N electrones de la molécula se pueden separar aquellos que están localizados en los átomos de los que están deslocalizados por los enlaces. Por lo que en definitiva no es más que una manera de separar los electrones en dos grupos.

Por definición, los DI representan un valor diatómico, es por eso que para este trabajo, en el cual se estudian las interacciones entre *protobranches*, no nos son útiles por sí mismos. Para poder utilizarlos, primeramente se calculan todos los DI diatómicos de la molécula. Posteriormente se definen los fragmentos alquilo correspondientes a las *protobranches* y se calculan los DI totales entre fragmentos X e Y como

$$DI_{XY} = \sum_{B \in Y} \sum_{A \in X} DI_{AB} \quad [5]$$

donde los sumatorios sobre los átomos A y B se restringen a los átomos que componen los fragmentos X e Y, respectivamente.

2.2 - Descomposició molecular de la energia

Para la descomposició energètica de las molècules de estudio nos hemos basado en el artículo de Mayer y Salvador¹⁴, donde propusieron una nueva manera para separar dichas energías moleculares, permitiendo dividir la energía en contribuciones atómicas y diatómicas.

$$E = \sum_A \mathcal{E}_A + \sum_{A<B} \mathcal{E}_{AB} \quad [6]$$

Este análisis es el análogo energético al presentado en la ecuación 3. Así, el valor de las contribuciones energéticas diatómicas (*Diatomic Energy Contributions* o DEC) permite conocer el efecto atractivo o repulsivo entre cada par de átomos A y B cualquiera de la molécula.

Análogamente éstas DEC's se pueden agrupar por fragmentos como

$$E_{XY} = \sum_{B \in Y} \sum_{A \in X} \mathcal{E}_{AB} \quad [7]$$

pudiéndose así cuantificar la interacción/repulsión entre fragmentos simplemente a partir del cálculo de energía total de la molécula.

Esta descomposición de la energía ha permitido por ejemplo comprobar si el etano eclipsado era más inestable que el alternado según impedimentos estéricos o por hiperconjugación¹⁵.

Es importante indicar que, a diferencia del caso de los DIs, cada método de cálculo requiere de un esquema diferente de descomposición de su energía. La descomposición de la energía molecular se puede aplicar en la actualidad a los métodos HF¹⁶ y DFT¹⁷, pero no para la energía MP2.

La descomposición de la energía molecular también se puede aplicar a métodos DFT que incluyan correcciones empíricas de dispersión, como es el caso del B3LYP-D3. Puesto que la corrección se calcula como indica la ecuación 3, ésta solo afectara a las contribuciones diatómicas.

2.3 - Detalles computacionales

Las geometrías optimizadas de las molècules utilizando el método MP2/cc-pVTZ se han obtenido de la referencia 7. Se han realizado los cálculos de frecuencias para poder calcular la corrección de la energía de punto cero vibracional (ZPVE) utilizando Gaussian09 con el método MP2/cc-pVTZ. Los cálculos puntuales de energía absoluta han sido realizados con los métodos HF, B3LYP, PBE, B3LYP-D3 utilizando la corrección de Grimme¹² y MP2, todos con la base cc-pVTZ.

Los índices de deslocalización y el análisis de la descomposición de la energía agrupada por fragmentos moleculares se ha obtenido con el programa APOST-3D¹⁸ utilizando un grid atómico de 70x434 puntos para las integraciones mono-electrónicas, y 40x146 para las bi-electrónicas. Para la definición atómica se han usado la conocida como *Topological Fuzzy Voronoi Cells* o TFVC¹⁹.

El programa Gaussian09 proporciona únicamente el valor total de la corrección de dispersión D3 a la energía. Para poder separarla en sus contribuciones diatómicas para su posterior análisis se ha utilizado el programa de Grimme²⁰ DFT-D3, que es capaz de proporcionar por separado las contribuciones diatómicas al valor total.

3 – Objectives

The main objectives of this work are:

To check the validity of the concept of protobranching in order to explain the relative stability of linear and branched alkanes.

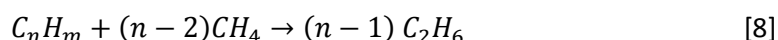
To analyze how DIs and DECs can be used to quantify the magnitude of intramolecular interactions in alkanes.

To explore how DIs and DECs between intramolecular fragments could be used to expand the concept of protobranching.

4 - Resultados y discusión

4.1 - Cálculo de entalpías de reacción y comparación con datos experimentales

Como se ha mencionado ya en la introducción, para valorar el efecto del *protobranching* en alcanos, y para poder compararlo entre alcanos con diferente número de átomos de carbono, en los trabajos 10 y 11 los autores plantearon analizar las diferencias de entalpía asociadas a la reacción (para $n \geq 3$):



Al incluir el metano y el etano, ambos sin efecto de *protobranching* por definición, la entalpía de la reacción vendría determinada por las interacciones de *protobranching* en el alcano C_nH_m . En esos trabajos las diferencias en las entalpías de reacción entre diferentes alcanos fueron racionalizadas en términos del número de interacciones 1,3-alquilo-alquilo presentes en cada uno.

En este trabajo se ha ampliado el conjunto de alcanos estudiados por los artículos mencionados anteriormente a un total de 17, ampliando básicamente el número de isómeros ramificados para $n=6$ y $n=7$. De esta forma, se podrá ver hasta qué punto el concepto del *protobranching* explica las diferencias observadas en las energías de reacción planteadas.

En primer lugar se han obtenido las entalpías experimentales de reacción a 0K para las reacciones planteadas a partir de las correspondientes entalpías de formación de la Tabla 1. Por otra parte se han calculado las entalpías de reacción a 0K con los métodos HF, B3LYP, B3LYP-D3 y MP2. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Entalpías de reacción (ver ecuación 8) a 0K experimentales y calculadas a nivel HF, PBE, B3LYP, B3LYP-D3 y MP2, expresadas en kcal/mol.

n	Molécula	ΔH_r° OK exper.	ΔH_r° HF	ΔH_r° PBE	ΔH_r° B3LYP	ΔH_r° B3LYP-D3	ΔH_r° MP2
3	Propano	-3.17	-2.48	-3.09	-2.79	-3.37	-3.96
4	Butano	-6.75	-3.40	-4.61	-4.02	-5.26	-6.48
4	Isobutano	-8.46	-4.01	-5.67	-4.84	-6.60	-8.59
5	Pentano	-10.16	-5.11	-6.90	-6.02	-7.96	-9.81
5	Neopentano	-15.19	-6.17	-9.24	-7.65	-11.22	-15.50
5	2-Metilbutano	-11.25	-4.37	-7.08	-5.78	-8.56	-11.44
6	Hexano	-13.59	-6.85	-9.24	-8.07	-10.70	-13.18
6	3-Metilpentano	-13.98	-3.51	-7.43	-5.60	-9.74	-13.47
6	2-Metilpentano	-14.66	-4.76	-8.23	-6.57	-10.40	-13.92
6	2,3-Dimetilbutano	-14.79	-4.01	-8.54	-6.41	-10.84	-15.69
7	Heptano	-17.02	-8.59	-11.57	-10.11	-13.45	-16.56
7	3-Metilhexano	-17.41	-6.22	-10.69	-8.60	-13.17	-17.61
7	3-Etilpentano	-17.03	-4.19	-9.35	-7.05	-11.92	-16.58
7	3,3-Dimetilpentano	-18.83	-3.86	-10.10	-7.12	-13.80	-20.44
7	2-Metilhexano	-18.10	-6.24	-10.61	-8.49	-13.42	-17.90
7	2,4-Dimetilpentano	-19.40	-6.72	-11.64	-9.23	-14.73	-20.14
7	2,3-Dimetilpentano	-17.39	-3.41	-9.34	-6.66	-12.16	-17.94

Se han representado las entalpías de reacción experimentales respecto a las calculadas para comprobar hasta qué punto los métodos reproducen los valores experimentales. Como se puede comprobar en la Figura 2, el método HF no es capaz de reproducir correctamente los valores debido a que no incorpora de la correlación electrónica. Los demás métodos consiguen una pequeña mejora cambiando a un funcional DFT y añadiendo una corrección de energía de dispersión, pero el que mejor reproduce los valores es el método MP2, que debido a su alto requerimiento computacional, puede llegar a ser poco práctico para moléculas grandes. Resulta interesante destacar, que a excepción de algún caso puntual, los valores calculados tienden a ser inferiores a los experimentales (considerando ambos como valores absolutos).

Se puede observar dos aspectos en el gráfico, el primero es la reproducibilidad de los valores experimentales con los valores calculados. En solo el caso del método MP2, se consiguen reproducir adecuadamente los valores experimentales, mientras que en el resto de métodos no. El segundo factor a tener en cuenta, es la correlación entre ambas variables. En este aspecto, el método HF no correlaciona, al igual que el método B3LYP, que aun mejorando los resultados de HF, se podría llegar a considerar que no reproduce adecuadamente la tendencia. No obstante, tanto en el método PBE, como en el B3LYP-D3 y el MP2, sí que se consigue una correlación entre las variables, aun remarcando que de todos los métodos, MP2 es el único que reproduce los resultados y también correlaciona con ellos.

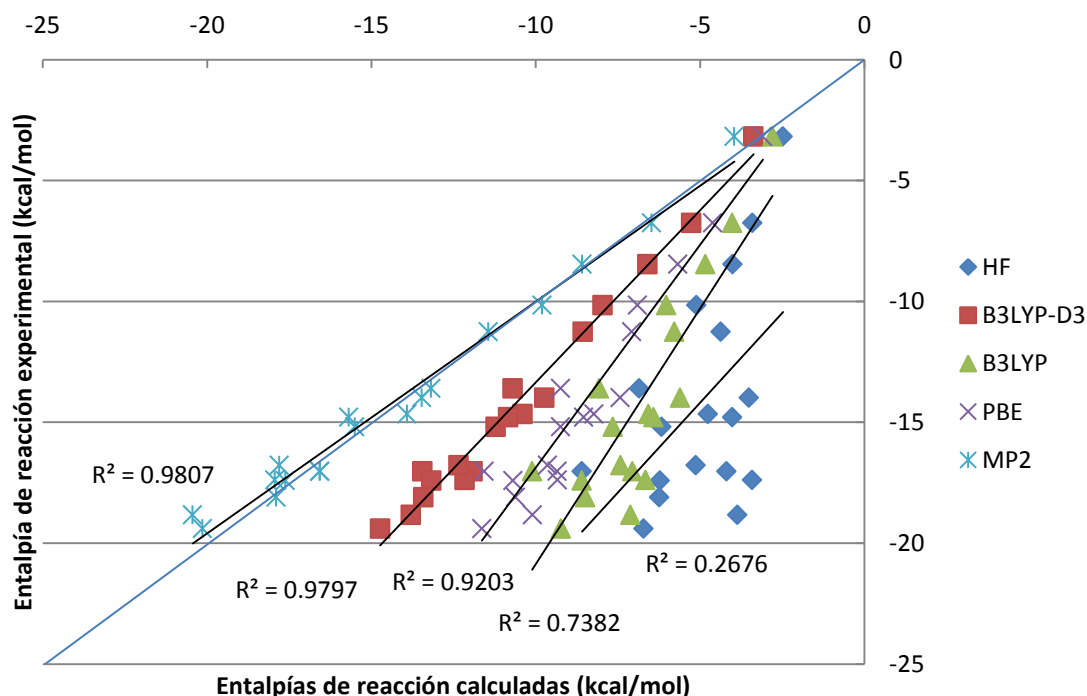


Figura 2 Relación entre las entalpías de reacción calculadas y experimentales. En azul se indica la recta $y=x$.

El *protobranching* es un modelo que intenta explicar el porqué de estas energías de reacción en base a comparar únicamente el número de interacciones 1,3 presentes en los alcanos. En este trabajo se aportan maneras de cuantificar las interacciones intramoleculares más allá de tan solo contar cuántas hay. Para ello, se han utilizado dos descriptores para cuantificar la importancia de las interacciones intramoleculares entre los fragmentos de tipo CH_n : los índices de deslocalización electrónica y las contribuciones diatómicas que se obtienen de los métodos de descomposición de la energía molecular.

Para realizar los análisis que se presentan a continuación se han determinado los índices de deslocalización y las contribuciones diatómicas entre **todos** los fragmentos CH_n para cada molécula, incluyendo las interacciones 1, k -alquilo-alquilo, para $k=2$ y hasta $k=7$. A su vez, las interacciones de tipo 1,3 se han subagrupado según la naturaleza de los grupos alquilo involucrados (metilo, metileno, metino o carbono cuaternario).

4.2 - Uso de DIs y DECs para cuantificar las interacciones intramoleculares y su relación con las entalpías de reacción

4.2.1 - Análisis de resultados a nivel B3LYP

A continuación se describen en detalle los análisis realizados empleando el método B3LYP. En un primer análisis se ha intentado determinar si existe una correlación entre la magnitud de las interacciones 1,3-alquilo-alquilo (cuantificadas a través de los DIs y DECs) y las entalpías de reacción experimentales. Los resultados se muestran en la Figura 3.

Por lo que se puede ver, existe una correlación significativa entre ambas variables, con un coeficiente de correlación de 0.798. Este coeficiente mide la correlación entre ambas variables por lo que nos indica que los DECs permiten explicar en casi un 80% las diferencias en las energías de reacción, que según el concepto de *protobranching* vienen determinadas por las interacciones 1,3.

En el caso de cuantificar las interacciones 1,3 a través del valor de los DIs correspondientes se observa que también existe una correlación con los valores experimentales, aunque tenga un coeficiente de correlación inferior al caso de los DECs.

Por lo tanto, se observa que usando como descriptores tanto los DIs como los DECs de las interacciones 1,3 se pueden llegar a reproducir hasta cierto punto las tendencias experimentales. Sin embargo cabe destacar también que usando como descriptor simplemente el número de interacciones 1,3 presentes en la molécula la correlación es incluso superior ($R^2=0.893$).

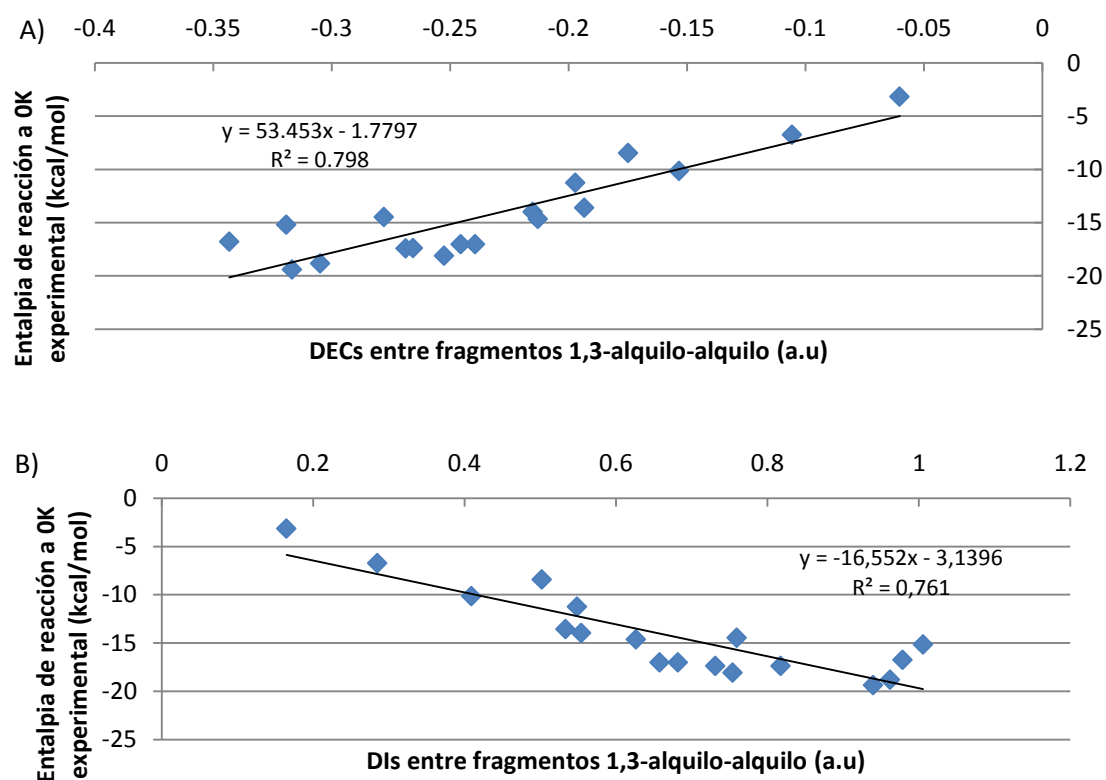


Figura 3 A) Regresió lineal de los DEC's entre fragmentos 1,3-alquilo-alquilo respecto a la entalpía de reacción a 0K experimental. B) Regresió lineal de los DI's entre fragmentos 1,3- alquilo-alquilo respecto a la entalpía de reacción a 0K experimental.

Para analizar la posible influencia de las interacciones entre grupos alquilo a mayor distancia en las entalpías de reacción, se han determinado los DI's y DEC's incluyendo además el resto de interacciones (1,4 y superior). Llamaremos 1,3⁺-alquilo-alquilo a la suma de las contribuciones 1,3 y superiores.

Se ha realizado de nuevo una regresión lineal con el nuevo descriptor para comprobar si ha habido una mejoría en el resultado (fig.4).

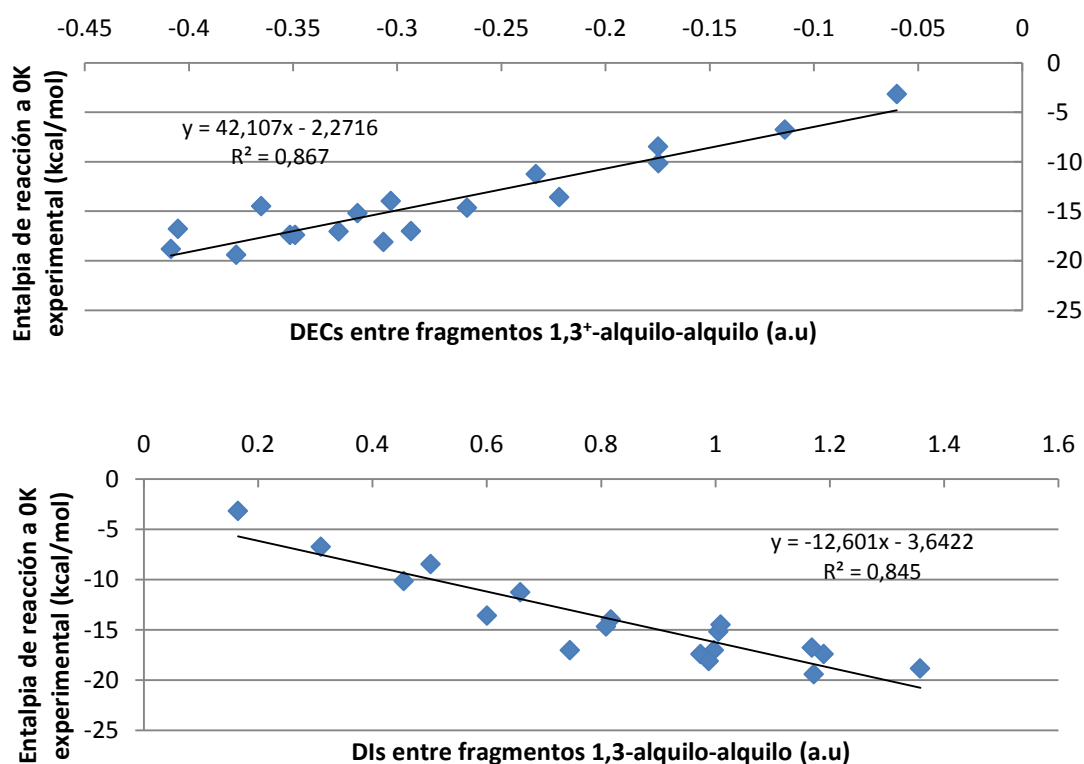


Figura 4 A) Regresió lineal entre la suma de los DEC's entre fragmentos 1,3⁺-alquilo-alquilo respecto a la entalpia de reacció experimental. B) Regresió lineal entre la suma de los DI's entre fragmentos 1,3⁺-alquilo-alquilo respecto a la entalpia de reacció experimental.

Se puede apreciar como el coeficiente de correlación ha aumentado, por lo que se podría decir que ha mejorado la relación entre los términos, indicando así la necesidad de tener en cuenta no solo las interacciones 1,3-alquilo-alquilo, sino también las superiores (1,4⁺-alquilo-alquilo en nuestra nomenclatura).

Al igual que con los DEC's, usando los DI's la correlación aumenta respecto a la regresió lineal con tan solo las interacciones 1,3. Sin embargo, en este caso al realizar el mismo estudio con el número total de interacciones, la correlación empeora. Este hecho es debido a que las interacciones de tipo 1,3 no contribuyen de igual manera a las 1,4⁺ a la estabilidad adicional de los alcanos ramificados.

Para poder establecer la importancia relativa de las contribuciones 1,3 y las que se establecen a una mayor distancia, se ha planteado un modelo de regresió bilineal tipo $y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2$ donde la variable x_1 representa las interacciones 1,3-alquilo-alquilo y la x_2 las 1,4⁺-alquilo-alquilo.

Aun habiendo añadido un cierto grado de libertad con la regresión bilineal, en este caso se ha visto que el coeficiente de correlación es similar al obtenido a partir de la regresión lineal usando las interacciones 1,4⁺, es decir, agrupando ambos descriptores como uno solo (ver fig. 4). Esto indica que utilizando un método estadístico de regresión lineal en el que se incluyen las interacciones 1,3⁺ ya describe correctamente la tendencia, es decir, tanto para DIs como DECs, los coeficientes a_1 y a_2 cumplen $a_1 \cong a_2$. En el caso de los DECs del método B3LYP, los coeficientes son $a_1=42.28$ y $a_2=41.66$ para la regresión bilineal y un coeficiente de 42.11 para la regresión lineal. No obstante, al observar el caso en que se cuentan el número de interacciones involucradas, existe una diferencia en estos coeficientes, que aporta información de la importancia relativa de las interacciones en el sistema, siendo $a_1=-1.77$ y $a_2=-0.43$ para la regresión bilineal y -0.86 para la regresión lineal.

Una vez analizados las nuevas magnitudes que se han incluido para poder cuantificar las interacciones del modelo del *protobranching*, se ha querido explorar, utilizando los DECs y DIs, si es posible ampliar el concepto del *protobranching* mediante otros métodos de análisis estadístico que se describirán a continuación.

Se han desglosado las interacciones 1,3-alquilo-alquilo en un total de 7 tipos diferentes, dependiendo del tipo de fragmentos que interactúan. En el conjunto de moléculas estudiadas se dan las siguientes: CH₃-CH₃, CH₃-CH₂, CH₃-CH, CH₃-C, CH₂-CH₂, CH₂-CH y CH-CH. Analizando en detalle la magnitud de las diferentes interacciones 1,3, se observó una relación directa con el número de átomos de hidrógeno de los fragmentos, siendo pues mayor la contribución que involucra fragmentos metilo que metino o metileno. Esto nos llevó a agrupar los 7 tipos de interacciones 1,3 distintas en únicamente dos: las que involucran al menos a un grupo metilo y las que no. Al realizar la regresión bilineal se observa que la correlación entre las variables sigue mejorando. Los resultados parecen indicar que son más importantes las diferencias entre las interacciones 1,3 que incluir las 1,4⁺.

Para acabar de completar el análisis se ha realizado una regresión multilineal usando como descriptores los 7 tipos de interacciones 1,3 presentes en el set de moléculas estudiadas. El objetivo es poder determinar hasta qué punto la variabilidad en las entalpías de reacción se puede explicar exclusivamente a partir de las interacciones 1,3, como postula el modelo de *protobranching*. En este caso y como era de esperar, se obtienen los valores más altos de R², aunque esto no siempre será así para todos los métodos de cálculo tal y como se verá en la sección siguiente.

4.2.2 - Análisis comparativo entre todos los métodos

En el apartado anterior, se ha visto únicamente el caso del método B3LYP. Es por eso que en este apartado, se añaden todos los resultados de los diferentes métodos para poder compararlos entre sí (Tabla 3).

Tabla 3 Resumen de las regresiones lineales y multilineales obtenidas con los métodos HF, B3LYP, PBE, B3LYP-D3 y MP2 (ver texto para la definición de los diferentes modelos aplicados). Se incluyen los valores del coeficiente de correlación, error absoluto promedio (MAE) y error relativo promedio (<err>). En la segunda columna se muestran los resultados obtenidos usando como descriptor el número de interacciones entre fragmentos alquilo. En la tercera y cuarta columnas se muestran los resultados obtenidos usando como descriptores los DEC_s y DI_s entre fragmentos alquilo, respectivamente.

Modelo/ Descriptor	R ²	MAE	<err>	Método	R ²	MAE	<err>	Método	R ²	MAE	<err>
Lineal/ 1,3-alquilo- alquilo	0.893	1.24	11%	DEC _{HF}	0.630	2.36	21%	DI _{HF}	0.763	1.82	17%
				DEC _{PBE}	0.796	1.72	15%	DI _{PBE}	0.759	1.83	17%
				DEC _{B3LYP}	0.798	1.71	14%	DI _{B3LYP}	0.761	1.82	17%
				DEC _{B3LYP-D3}	0.718	1.96	17%	DI _{MP2}	0.766	1.81	17%
Lineal/ 1,3 ⁺ -alquilo- alquilo	0.860	1.18	13%	DEC _{HF}	0.680	2.15	18%	DI _{HF}	0.841	1.51	14%
				DEC _{PBE}	0.861	1.34	11%	DI _{PBE}	0.845	1.48	14%
				DEC _{B3LYP}	0.867	1.33	11%	DI _{B3LYP}	0.845	1.48	14%
				DEC _{B3LYP-D3}	0.869	1.33	12%	DI _{MP2}	0.845	1.48	14%
Bilineal/ 2 contrib. 1,3-alquilo- alquilo	0.962	0.68	7%	DEC _{HF}	0.655	2.28	19%	DI _{HF}	0.918	1.02	9%
				DEC _{PBE}	0.910	1.11	9%	DI _{PBE}	0.921	1.00	9%
				DEC _{B3LYP}	0.910	1.11	9%	DI _{B3LYP}	0.919	1.01	9%
				DEC _{B3LYP-D3}	0.864	1.25	12%	DI _{MP2}	0.920	1.01	9%
Bilineal/ 1,3-alquilo- alquilo; 1,4 ⁺ - alquilo-alquilo	0.970	0.60	6%	DEC _{HF}	0.681	2.14	18%	DI _{HF}	0.841	1.52	14%
				DEC _{PBE}	0.861	1.35	11%	DI _{PBE}	0.845	1.48	14%
				DEC _{B3LYP}	0.867	1.33	11%	DI _{B3LYP}	0.845	1.49	14%
				DEC _{B3LYP-D3}	0.869	1.35	12%	DI _{MP2}	0.845	1.49	14%
Multilineal/ 7 contrib. 1,3-alquilo- alquilo	0.998	0.17	1%	DEC _{HF}	0.734	1.96	16%	DI _{HF}	0.989	0.36	3%
				DEC _{PBE}	0.962	0.61	4%	DI _{PBE}	0.991	0.33	3%
				DEC _{B3LYP}	0.964	0.60	4%	DI _{B3LYP}	0.990	0.35	3%
				DEC _{B3LYP-D3}	0.979	0.52	4%	DI _{MP2}	0.990	0.36	3%

En la tabla se incluye el coeficiente de correlación para las correspondientes regresiones lineales y multilineales. Con el fin de comparar los valores experimentales de las entalpías de reacción y los mismos recalculados a partir del modelo estadístico utilizado en cada caso, se incluye también para cada caso el error absoluto promedio y el error relativo promedio.

Es necesario recordar que la corrección D3 no afecta a la densidad electrónica, por lo que a nivel de DI_s los resultados B3LYP y B3LYP-D3 son equivalentes, por lo que éste último no se incluye. Tampoco está disponible la descomposición de la energía MP2, por lo que no se incluye tampoco en la tabla.

Empezando por el método de contar el número de interacciones, una aproximación lineal de las interacciones 1,3-alquilo-alquilo es mejor que una aproximación lineal con todas las interacciones posibles, ya que tanto el error relativo como el coeficiente de correlación empeoran. No obstante, eso nos indica a pensar que quizás las interacciones 1,3-alquilo-

alquilo deban separarse respecto a las demás al no tener un peso similar. Así pues, se ha realizado un análisis bilineal con las interacciones 1,3-alquilo-alquilo y 1,4⁺-alquilo-alquilo por separado, resultando en una mejora apreciable respecto al análisis lineal.

Siguiendo en el estudio de las interacciones, se han dividido las interacciones 1,3 en sus respectivos tipos de interacción, ya no solamente agrupándolas según el tipo de interacción que se trata (véase sección 4.2.1). Al realizar de nuevo un análisis bilineal con estas nuevas variables, se aprecia que elaborando un análisis con las interacciones 1,4⁺ se reproducen peor los valores experimentales que dividiendo las interacciones 1,3.

En cuanto al método de descomposición de la energía, y observando primero los resultados globales entre métodos, B3LYP y PBE dan resultados similares, siendo por norma general B3LYP ligeramente mejor en la mayoría de casos. De nuevo, al igual que en el caso de las interacciones, utilizar el método B3LYP o PBE en el análisis bilineal de las interacciones 1,3, clasificadas y separadas en dos grupos, resulta ser el mejor de los resultados obtenidos.

Cabe destacar que el método B3LYP-D3 no consigue explicar adecuadamente el sistema lineal 1,3 ni tampoco el bilineal 1,3. No obstante, parece mejorar en el resto de sistemas en los que se incluyen las interacciones 1,4⁺. Eso puede deberse a que los añadidos de dispersión tienen más importancia al observar todas las interacciones que sólo las 1,3.

Para finalizar el análisis, los índices de deslocalización (DI), no parecen ser afectados por el cambio de método dentro de un mismo tipo de interacciones. Sí que varían según al tipo de regresión, resultando nuevamente en una mejoría respecto a las demás, si se utiliza la regresión bilineal 1,3-alquilo-alquilo con los descriptores que incluyen al menos un grupo metilo respecto a los que no.

5 - Conclusions

We analyzed the validity of the concept of protobranching to explain the relative stability of linear and branched alkanes from isodesmic reactions. In order to reproduce the experimental data of the enthalpies of reaction with *ab initio* methods it's essential to include the electronic correlation. At HF level the results obtained neither match nor correlate with experimental data. DFT methods improve the results obtaining a better correlation coefficient, but significant errors are still observed. The scatter correction significantly improves results using the B3LYP method but the results obtained with the method MP2 are better.

A very good correlation has been observed between the enthalpies of reaction and the number of interactions 1,3 present in the alkane, so that the alkane is more stable as more of such interactions are present.

Furthermore, it has been shown that DIs and DECs between intramolecular fragments can be used to quantify these interactions, observing a lower correlation with the enthalpies of reaction in most cases. However, when the contributions associated with the interactions at a greater distance are included (1,4 and above) the correlation is significantly improved. These results indicate that the concept of protobranching can be extended to contributions 1,4 and above, provided that they can be quantified by DIs or DECs. Nevertheless, bilinear analysis has shown that the best correlations are obtained distinguishing between different kinds of 1,3 interactions, in this case those involving methyl fragments and those that don't.

With regard to the descriptors introduced to quantify intramolecular interactions, it has been observed that the results obtained using DIs are practically independent of the calculation method used. On the contrary, the results obtained with the DECs do depend on the method, showing a systematic improvement of results at HF level by including electron correlation (PBE and B3LYP) and scatter correction (B3LYP-D3).

In conclusion, the postulate of the protobranching concept appears to be correct, and can improve distinguishing between different types of interactions 1,3-alkyl-alkyl, or by incorporating 1.4 and higher interactions quantitatively.

6 - Bibliografia

-
- ¹J. Rossini *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 13; 21 1934
- ²C. D. Nenitzescu; I. Chicos *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 68B;1584 1935
- ³Lide D. R. (1991). *Handbook of chemistry and physics*. U.S.A.:Chemical Rubber Publishing Company.
- ⁴K. S. Pitzer; E. Catalano *J. Am. Chem. Soc.* 78; 4844 1956
- ⁵S. Inagaki; *Top. Curr. Chem.* 289; 83 2009
- ⁶C. R. Kemnitz; J. L. Mackey; M. J. Loewen; J. L. Hargrove; J. L. Lewis; W. E. Hawkins; A. F. Nielsen *Chem. Eur. J.* 16; 6942 2010
- ⁷J. K. Badenhoop; F. Weinhold *Int. J. Quantum Chem.* 72; 269 1999
- ⁸P. R. Schleyer; K. N. Houk; Y. Mo; (SHM); and co-workers *J. Am. Chem. Soc.* 135, 13008–13014 2013
- ⁹D. H. Ess; S. Liu and F. De Proft *J. Phys. Chem.* 114; 12952–12957 2010
- ¹⁰M. D. Wodrich; C. S. Wannere; Y. Mo; P. D. Jarowsky; K. N. Houk and P. R. Schleyer. *Chem. Eur. J.* 13; 7731 – 7744 2007
- ¹¹W. C. McKee and P. R. Schleyer (2013). *J. Am. Chem. Soc.* 135; 13008–13014 2013
- ¹²S. Grimme; J. Antony; S. Ehrlich; H. Krieg *J. Chem. Phys.* 132; 154104 2010
- ¹³I. Mayer; P. Salvador; *Chem. Phys. Lett.* 383 368-375 2004
- ¹⁴I. Mayer; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 4630 2006
- ¹⁵D. Asturiol; P. Salvador; I. Mayer *Chem. Phys. Chem.* 10 1987-1992 2009.
- ¹⁶P. Salvador; I. Mayer; *J. Chem. Phys.* 120 5046-5052 2004
- ¹⁷P. Salvador; I. Mayer *J. Chem. Phys.* 126 234113 2007
- ¹⁸P. Salvador; E. Ramos-Cordoba; APOST-3D program. 2012. Universitat de Girona.
- ¹⁹P. Salvador; E. Ramos-Cordoba; *J. Chem. Phys.* 139 071103 2013
- ²⁰DFT-D3 program version 3.1 rev0. 2014. University of Bonn .