

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA**



**POLARIZABILIDAD E HIPERPOLARIZABILIDADES ESTÁTICAS DE ALGUNOS
COMPUESTOS HETEROCICLICOS DE CUATROS MIEMBROS: EFECTO DE LOS
SUSTITUYENTES Y DEL PLANO MOLECULAR.**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
ilustre Universidad Central de Venezuela, por
el Br. Angel Heriberto Romero Cordero, para
optar al titulo de Licenciado en Química.

Caracas, octubre de 2008.

CERTIFICACION

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

**POLARIZABILIDAD E HIPERPOLARIZABILIDADES ESTÁTICAS DE ALGUNOS
COMPUESTOS HETEROCICLICOS DE CUATROS MIEMBROS: EFECTO DE LOS
SUSTITUYENTES Y DEL PLANO MOLECULAR.**

Presentado por el Br. Angel Heriberto Romero Cordero.

Del Bachiller certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por Nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el Título de Licenciado en Química.

Dr. Emilio Squitieri
(Director)

Dr. Manuel Caetano
(Jurado)

Dr. Jimmy Castillo
(Jurado)

Caracas, Octubre de 2008.

RESUMEN

En este Trabajo Especial de Grado (TEG) se realizaron cálculos químico cuánticos de la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades eléctricas estáticas de una serie de moléculas heterocíclicas de cuatro miembros, con diferentes grupos donantes y aceptores de electrones enlazados directamente al anillo. Inicialmente, se consideró la conformación plana del anillo y, posteriormente, se tomaron en cuenta diferentes conformaciones caracterizadas por tener distintos valores del ángulo respecto al plano molecular. Esto último, con la finalidad de establecer el efecto de las variaciones del ángulo del plano molecular en la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades calculadas. Para calcular los valores promedio de $\langle\mu\rangle$, $\langle\alpha\rangle$, $\langle\beta\rangle$ y $\langle\gamma\rangle$ se emplearon métodos ab initio y semiempíricos. Los cálculos ab initio se realizaron a nivel Hartree-Fock empleando los conjuntos base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(p, d), para lo cual se usó el paquete computacional GAUSSIAN 03 y GAMESS 07. A nivel semiempírico, los cálculos se realizaron con los métodos PM3 y PM6 utilizando la versión reciente MOPAC 07.

Nuestros resultados HF y semiempíricos, aunque en muchos casos son diferentes cuantitativamente y cualitativamente, indican que dependen fuertemente del ángulo φ , especialmente las hiperpolarizabilidades (β) y (γ). Por otra parte, encontramos que las cantidades $\langle\mu\rangle$, $\langle\alpha\rangle$, $\langle\beta\rangle$ y $\langle\gamma\rangle$ son sensibles a la naturaleza química de los heterociclos caracterizada por los sustituyentes X y Y, observándose los mayores efectos para las hiperpolarizabilidades (β) y (γ).

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado y apoyado en algún momento, durante estos 5 años, tanto dentro como fuera de la universidad. Espero no olvidarme de ninguno de ellos.

El presente Trabajo Especial de Grado se ha realizado en el Centro de Computación de la Facultad de Ciencias y en el Laboratorio de Química Teórica Computacional de la Escuela de Química. En primer lugar, quiero agradecer al profesor Emilio Squitieri por la posibilidad que me brindó durante estos últimos 7 meses de trabajar en su laboratorio e introducirme en el mundo real de la investigación y poder llevar a cabo este trabajo de investigación. También quiero agradecer sinceramente su confianza, comprensión y apoyo en todo momento que lo he necesitado.

Por otra parte, tengo un especial agradecimiento para Alexander Torrealba y Carlos Cordero del Centro Computación por brindarme su colaboración con las 13 computadoras habilitadas para llevar a cabo este trabajo. Un agradecimiento muy especial para ellos.

Tengo que agradecer a aquellas personas que por primera vez me ayudaron y guiaron en el Laboratorio de Química Teórica Computacional como Emildo Marcano, quien me estuvo orientando y ayudando en el uso de programas computacionales en todo momento que lo necesite. También al Prof. Héctor Franco por sus valiosos consejos y explicaciones.

No podría olvidarme de los compañeros de la Gran Facultad de Ciencias y algunos profesores fuera del laboratorio que con su apoyo y palabras mantuvieron mis ánimos y optimismo de seguir trabajando en este trabajo de investigación. A mis

amigos de la facultad Miguel Molleja, Grecia Gómez, Erick Castro, Lorena Sepúlveda e Ingrid Smith quienes constantemente me aconsejaban y con quienes he compartido en buenos y malos momentos prácticamente durante mi estadía en la facultad, a ellos un especial agradecimiento. Y como olvidarme de los integrantes del club de atletismo de la universidad en especial a los atletas Lewis Cardozo con quien he compartido mucho y he hecho una gran amistad y el compañero Dixon Larrainzar quien me ha apoyado tanto en mis estudios como en mi desenvolvimiento como atleta.

A mi novia Anadelis Córdoba quien estuvo pendiente día a día como me iba en el laboratorio y con quien compartí mucho estos últimos meses, y quien es parte fundamental en el desarrollo de este trabajo de investigación por sus valiosísimos consejos al momento de necesitarlos para llevar a cabo dicho trabajo. Un agradecimiento muy especial para ella.

Tengo un especial agradecimiento a la Gran Facultad de Ciencias por confiar en mi capacidad y prestarme sus servicios, materiales y equipos necesarios para llevar a cabo cada uno de los pasos de esta investigación. Siempre llevaré en mi corazón a esta gran facultad a donde quiera que vaya.

Mención especial se merecen mis padres en especial a mi señora madre Evangelina Cordero, que desde el primer momento que comencé mis estudios de pregrado en la Facultad de Ciencias mostró su alegría y emoción, agradezco su ayuda , apoyo, comprensión y confianza que siempre ha depositado en mi, respetando en todo momento mis decisiones y animándome continuamente. Y a mi madre especialmente a ella quiero dedicar este Trabajo Especial de Grado.

¡¡¡¡MUCHAS GRACIAS A TODOS!!!!

*Dedico este trabajo a una persona muy especial quien es parte fundamental de mi
formación académica y como persona:
Mi mama: Evangelina Cordero*

ABREVIACIONES

AM1	Modelo Austin 1.
CGTO	Orbital Tipo Gaussian Contraída.
CNDO	Desprecio Completo del Solapamiento Diferencial.
Core	Electrones de capa interna.
CZ	Conjunto cuádruple zeta.
DZ	Conjunto doble zeta.
EV-2TC	Método de Enlace de Valencia-Transferencia de Carga.
GTO	Orbital Tipo Gaussiana.
HF	Hartree-Fock.
INDO	Desprecio Intermedio del Solapamiento Diferencial.
IR	Espectroscopia Infrarrojo.
MINDO/3	INDO Modificado.
MNDO	Desprecio del Solapamiento Diatómico Modificado.
MOPAC	Paquete de Orbital Molecular.
NDDO	Desprecio del Solapamiento Diferencial Diatómico.
O.A	Orbital atómico
OM	Orbital Molecular.
ONL	Óptica no lineales.
PGTO	Orbital Tipo Gaussiana Primitiva.
P.P.E.	Propiedades eléctricas estáticas.
SCF	Orbital Tipo Slater.
STO	Método de Campo auto-consistente.
TDF	Teoría de Densidad Funcional.
TEG	Trabajo Especial de Grado.
ZDO	Diferencial de Solapamiento Cero.

INDICE GENERAL

CAPITULO I: INTROUCCION.....	1
I.1.- INTRODUCCION.....	2
I.2.- CARACTERISTICAS DE LOS HETEROCICLOS DE CUATRO MIEMBROS A ESTUDIAR.....	5
I.3.-FUNDAMENTOS TEORICOS RELACIONADO CON LOS METODOS SEMIEMPIRICOS Y AB INITO.....	10
I.3.1.- Descripción de la energía para sistemas moleculares [28-29]...	10
I.3.2.- Método de campo auto-consistente de Hartree-Fock [28-30].....	13
I.3.3.- Ecuaciones de Roothaan-Hall [28-31]	18
I.3.4.- Conjunto Base.....	23
I.3.4.1.- Características de algunas funciones base [28-30,33]..	28
I.3.5.- Correlación electrónica [28-29].....	30
I.3.6. Métodos semiempíricos [28-29].....	31
I.3.6.1.- Aproximación ZDO [28-29].....	33
I.3.6.2.- CNDO [28-29].....	34
I.3.6.3.- INDO [28-29].....	38
I.3.6.4.- NDDO [29].....	40
I.3.6.5.- MINDO/3 [28,29,44-46].....	41
I.3.6.6.- MNDO [28,29,46-49].....	44
I.3.6.7.- AM1 [28,29,46,47,50].	46
I.3.6.8.- PM3 [28,29,46,47,51] y PM6 [46]	47
I.3.7.- Calculo químico cuántico de las propiedades eléctricas estáticas [28-30,44].....	49
I.3.8.- Programas computacionales.....	55

I.4.- ANTECEDENTES.....	57
I.5.- OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION.....	67
I.5.1.- Objetivo general.....	67
I.5.2.- Objetivos específicos.....	67
 CAPITULO II: METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	 68
 II.1.- GENERALIDADES.....	 69
II.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	70
II.2.1.- Cálculos semiempíricos.....	70
II.2.2.- Cálculos ab initio a nivel HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p).....	72
 CAPITULO III: DISCUSION DE RESULTADOS.....	 76
 III.1.- RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	 77
III.1.1.- Geometría molecular y energía potencial como función del ángulo φ para la serie de azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.....	79
III.1.1.1.- Geométrica molecular como función del ángulo φ para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y de los cálculos semiempíricos PM3 y PM6.....	83
III.1.2.- Propiedades eléctricas estáticas $\langle\mu\rangle$, $\langle\alpha\rangle$, $\langle\beta\rangle$ y $de\ \langle\gamma\rangle$ como función del ángulo φ para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.....	91
III.1.2.1.- Momento dipolar inducido promedio $\langle\mu\rangle$ para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.....	92

III.1.2.2.- Polarizabilidad promedio $\langle \alpha \rangle$ de las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.....	101
III.1.2.3.- Primera Hiperpolarizabilidad promedio $\langle \beta \rangle$ para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.....	108
III.1.2.4.- Segunda Hiperpolarizabilidad promedio $\langle \gamma \rangle$ para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.....	119
CAPITULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	127
IV.1.- CONCLUSIONES.....	128
IV.2.- RECOMENDACIONES.....	129
CAPITULO II: BIBLIOGRAFIA.....	130

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Serie de Heterociclos de cuatro miembros estudiados.....	7
Figura 2.- Serie de antibióticos sintetizados a partir de la azetidina-2-one. 1) Monobactamas, 2) Penicilinas, 3) Cefalosporinas.....	8
Figura 3.- Representación esquemática del ángulo φ	9
Figura 4.- Comparación funciones GTO contraídas en relación a un orbital STO.....	25
Figura 5.- Representación de la variación de energía (línea llena) respecto al ángulo φ para la serie de heterociclos (1-16). Tomado ref. [17].....	58
Figura 6.- Serie de isómeros de feniltriazinas. I) 2-fenil-s-triazina. II) 6-fenil-1,2,4-triazina. III) 5-fenil-1,2,3-triazina. IV) 4-fenil-triazina. V) 5-fenil-1,2,4-triazina. VI) 3-fenil-1,2,4-triazina estudiados por Aylar y colaboradores [55].....	61
Figura 7.- Variación de la polarizabilidad (α) y primera hiperpolarizabilidad (β) respecto al ángulo dihedral para los isómeros de feniltriazinas. Tomado de la ref. [55].....	62
Figura 8.- Representación de variación de energía HOMO-LUMO respecto al ángulo dihedral para los isómeros de feniltriazina. Tomado de la ref. [55].	63
Figura 9.- Formas de resonancia de moléculas del tipo Λ y ángulo 2θ	63

Figura 10.- Estructuras cuadrupolares del tipo Λ y octopolares con grupos dadores (D) y aceptores (A) estudiadas por Mingli y colaboradores [56].....	64
Figura 11.- Estructuras de los bitiofenos. I) 2,3'-bitiofeno. II) 3,3'-bitiofeno. III) 2,2'-bitiofeno estudiados por Lukes y colaboradores [57].....	65
Figura 12.- Variación de $\langle\mu\rangle$ con el ángulo de torsión para los isómeros de bitiofenos. Tomado de la ref. [57].....	65
Figura 13.- Variación de $\langle\alpha\rangle$ con el ángulo de torsión para los isómeros de bitiofenos. Tomado de la ref. [57].....	66
Figura 14.- Modelo tipo de una entrada en MOPAC para realizar un cálculo de optimización y P.E.E. para un ángulo φ fijo.....	71
Figura 15.- Modelo tipo de una entrada en GAUSSIAN 03 para realizar el cálculo de optimización de la geometría a un ángulo φ fijo seleccionado.....	73
Figura 16.- Modelo tipo de una entrada en GAMESS 07 para realizar los cálculos de las P.E.E.....	74
Figura 17.- Conformaciones moleculares encontradas para las azetidinas y fosfetanos. I) Confórmero axial, II) Confórmero ecuatorial.....	78
Figura 18.- Gráficos de $E(\varphi)$ (kJ/mol) con φ a partir de los cálculos HF con los diferentes conjuntos base 6-31G (línea a trazos), 6-31G(d,p) (línea punteada) y 6-31+G(d,p) (línea fina) de los 16 heterociclos examinados(1-16).....	80
Figura 19.- Gráficos de $E(\varphi)$ (kJ/mol) con φ para los cálculos semiempíricos PM6 (línea punteada) y PM3 (línea fina) de los 16 heterociclos estudiados (1-16).....	81

- Figura 20.- Representación de $E(\varphi)$ (kJ/mol) con φ para la serie de heterociclos (1-16) obtenida por Vansteenkiste y colaboradores [17].....82
- Figura 21.- Gráficos de $\langle\mu\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ para la serie de azetidinas estudiadas. 1) X=NH,Y=NH; 2) X=NH,Y=O; 3) X=NH, Y=PH; 4) X=NH, Y=S.....93
- Figura 22.- Gráficos de $\langle\mu\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ para la serie de oxetanos estudiados. 5) X=O,Y=NH; 6) X=O,Y=O; 7) X=O, Y=PH; 8) X=O, Y=S.....94
- Figura 23.- Gráficos de $\langle\mu\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ para la serie de fosfetanos estudiados. 9) X=PH,Y=NH; 10) X=PH,Y=O; 11) X=PH, Y=PH; 12) X=PH, Y=S.....95
- Figura 24.- Gráficos de $\langle\mu\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ para la serie de tietanos estudiados. 13) X=S,Y=NH; 14) X=S,Y=O; 15) X=S, Y=PH; 16) X=S, Y=S.....97
- Figura 25.- Enlaces del heteroátomo X con los carbonos 2 y 4.....99
- Figura 26.- Gráficos de $\langle\alpha\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G (línea de trazos), 6-31G(d,p) (línea punteada), 6-31+G(d,p) (línea fina) y los cálculos PM6 (línea de triángulos negros) y PM3 (línea de triángulos blancos) para serie de azetidinas estudiadas. 1)X=NH,Y=NH; 2)X=NH,Y=O; 3)X=NH, Y=PH; 4)X=NH, Y=S102
- Figura 27.- Gráficos de $\langle\alpha\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G (línea de trazos), 6-31G(d,p) (línea punteada), 6-

31+G(d,p) (línea fina) y los cálculos PM6 (línea de triángulos negros) y PM3 (línea de triángulos blancos) para la serie de oxetanos estudiados. 5) X=O, Y=NH; 6) X=O, Y=O; 7) X=O, Y=PH; 8) X=O, Y=S.....103

Figura 28.- Gráficos de $\langle\alpha\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G (línea de trazos), 6-31G(d,p) (línea punteada), 6-31+G(d,p) (línea fina) y los cálculos PM6 (línea de triángulos negros) y PM3 (línea de triángulos blancos) para la serie de fosfetanos estudiados. 9) X=PH, Y=NH; 10) X=PH, Y=O; 11) X=PH, Y=PH; 12) X=PH, Y=S.....104

Figura 29.- Gráficos de $\langle\alpha\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G (línea de trazos), 6-31G(d,p) (línea punteada), 6-31+G(d,p) (línea fina) y los cálculos PM6 (línea de triángulos negros) y PM3 (línea de triángulos blancos) para la serie de los tietanos estudiados. 13) X=S, Y=NH; 14) X=S, Y=O; 15) X=S, Y=PH; 16) X=S, Y=S.....105

Figura 30.- Gráficos de $\langle\beta\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y los cálculos PM3 y PM6 para la serie de azetidinas estudiadas. 1) X=NH, Y=NH; 2) X=NH, Y=O; 3) X=NH, Y=PH; 4) X=NH, Y=S.....109

Figura 31.- Gráficos de $\langle\beta\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y los cálculos PM3 y PM6 para la serie de oxetanos estudiados. 5) X=O, Y=NH; 6) X=O, Y=O; 7) X=O, Y=PH; 8) X=O, Y=S.....111

Figura 32.- Gráficos de $\langle\beta\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y los cálculos PM3 y

PM6 para la serie de fosfetanos. 9) X=PH,Y=NH; 10) X=PH,Y=O; 11) X=PH, Y=PH; 12) X=PH, Y=S.....112

Figura 33.- Gráficos de $\langle\beta\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y los cálculos PM3 y PM6 para la serie de tietanos estudiados. 13) X=S,Y=NH; 14) X=S,Y=O; 15) X=S, Y=PH; 16) X=S, Y=S.....114

Figura 34.- Algunas moléculas Push-Pull con amplias respuestas ONL de β . a) PNA (para-nitroanilina), b) ANS (4-nitro-4'-aminoestilbeno), c) ANB (4-amino-4'-nitrobifenilo), d) ANC ((4-amino-4'-nitrodifenilacetileno). Tomado de la referencia [60].....118

Figura 35.- Algunas moléculas cuadrupolares A, B, C y D con amplias respuestas ONL de β . Tomado de la referencia [56].....118

Figura 36.- Gráficos de $\langle\gamma\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y los cálculos PM3 y PM6 para serie de azetidinas estudiados. 1)X=NH,Y=NH; 2)X=NH,Y=O; 3)X=NH, Y=PH; 4)X=NH, Y=S.....119

Figura 37.- Gráficos de $\langle\gamma\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y los cálculos PM3 y PM6 para la serie de oxetanos estudiados. 5) X=O,Y=NH; 6) X=O,Y=O; 7) X=O, Y=PH; 8) X=O, Y=S.....120

Figura 38.- Gráficos de $\langle\gamma\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y los cálculos PM3 y

PM6 para la serie de fosfetanos estudiados. 9) X=PH,Y=NH; 10) X=PH,Y=O; 11) X=PH, Y=PH; 12) X=PH, Y=S.....121

Figura 39.- Gráficos de $\langle \gamma \rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y los cálculos PM3 y PM6 para la serie de tietanos estudiados. 13) X=S,Y=NH; 14) X=S,Y=O; 15) X=S, Y=PH; 16) X=S, Y=S.....122

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Ángulos de enlace de los heterociclos (1-16) de acuerdo al tipo de sustituyente X e Y. Tomado de la ref. [17]	60
Tabla 2.- Comparación de ángulos φ para la configuración más estable de las diferentes azetidinas estudiadas (1-4) a partir de los métodos de cálculo empleado.	84
Tabla 3.- Porcentajes (%) de desviación del ángulo φ para cada método empleado en relación a la referencia [17] para las azetidinas 1,2,3 y 4.	85
Tabla 4.- Comparación de ángulos φ para la configuración más estable de los diferentes oxetanos estudiados (5-8) a partir de los métodos de cálculo empleados.	86
Tabla 5.- Comparación de ángulos φ para la configuración más estable de los diferentes fosfetanos estudiados (9-12) a partir de los métodos de cálculo empleados.	88
Tabla 6.- Porcentajes (%) de desviación del ángulo φ para cada método empleado en relación a la referencia [17] para los fosfetanos (9-12).	88
Tabla 7.- Comparación de ángulos φ para la configuración más estable de los diferentes tietanos estudiados (13-16) a partir de los métodos de cálculo empleados.	89
Tabla 8.- Ángulos φ para el menor valor de $\langle \mu \rangle$ tomado de la figura 21.	92

Tabla 9.- Ángulos φ para el valor mínimo de $\langle \mu \rangle$ tomados de la figura 18 para los fosfetanos estudiados.....	96
Tabla 10.- Parámetro $\Delta\mu$ para la serie de heterociclos estudiados.....	98
Tabla 11.- Magnitudes de longitudes de enlace C_2-X y C_4-X (A°) para los diferentes heterociclos estudiados a la configuración de $\varphi=50^\circ$ a partir de la optimización con cálculos HF/ 6-31+G(d,p).....	100
Tabla 12.- Magnitud de las longitudes de enlace C-X y C-Y para la configuración más estable de los diferentes heterociclos obtenidos a partir de los cálculos HF/ 6-31+G(d,p).....	107
Tabla 13.- Porcentajes (%) de desviación estimados para el cálculo de $\langle \alpha \rangle$ de los cálculos PM3 y PM6 en relación a los cálculos HF para los heterociclos estudiados en general.	108
Tabla 14.- Magnitudes de la segunda hiperpolarizabilidad (β) para las moléculas Push-Pull [58], moléculas cuadrupolares [56].....	117

CAPITULO I: INTRODUCCION

I.1.- INTRODUCCION

La polarizabilidad e hiperpolarizabilidades son propiedades eléctricas características de sistemas moleculares en presencia de un campo eléctrico externo, ya sea este estático o dinámico, y estas cantidades son una medida de la capacidad de la molécula de responder a dicho campo aplicado. La polarizabilidad e hiperpolarizabilidades son conocidas en el mundo científico como propiedades ópticas lineales y no lineales, respectivamente.

Estas respuestas ópticas surgen de la interacción entre el campo electromagnético externo aplicado y la densidad electrónica de un material. Como resultado de esta interacción, se pueden o no modificar algunas propiedades del campo como la frecuencia, fase, amplitud e intensidad de acuerdo a las características electrónicas del sistema molecular. Por otra parte, las moléculas bajo la influencia de un campo eléctrico externo se polarizan como consecuencia de rearrreglos en la distribución de carga electrónica y en el movimiento nuclear alrededor de una posición de equilibrio, alterando el estado inicial de la densidad electrónica del material [1,4]. Es preciso resaltar que los electrones cercanos al núcleo son poco perturbados, siendo los electrones más externos los que se ven afectados principalmente por el campo aplicado.

Este proceso que surge de la interacción del campo con la densidad electrónica de la molécula se denomina polarización electrónica molecular, y es una propiedad intrínseca de la molécula. La polarización de un sistema molecular se obtiene cuantitativamente a partir de la siguiente ecuación [1,2]:

$$p_i = \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots$$

(1)

En la ecuación 1, α_{ij} representa la polarizabilidad, β_{ijk} la primera hiperpolarizabilidad y γ_{ijkl} la segunda hiperpolarizabilidad. El término α_{ij} describe la polarización de electrones de la molécula producto de la interacción con el campo aplicado. Mientras que, β_{ijk} y γ_{ijkl} son coeficientes que describen una “sobrepolarización” de los electrones de la molécula producto de la interacción con el campo externo y, estos coeficientes serán lo suficientemente grande de acuerdo a la naturaleza de la molécula y la intensidad del campo. Los coeficientes β_{ijk} y γ_{ijkl} son los responsables de las propiedades ópticas no lineales, ya que la polarización para valores de β_{ijk} y γ_{ijkl} diferentes de cero tienen un comportamiento no lineal respecto al campo aplicado, como se observa en la ecuación (1). Las propiedades ópticas no lineales se manifiestan con la modificación de algunas propiedades del campo incidente sobre sistemas moleculares y la generación de otros campos que oscilan a la nueva frecuencia, generación de segundos y terceros armónicos, entre otros. Por otra parte, α_{ij} es una propiedad óptica lineal, ya que al interactuar el campo con la materia no se alteran las propiedades del campo incidente.

Las cantidades α_{ij} , β_{ijk} y γ_{ijkl} pueden presentar o no una dependencia con la frecuencia del campo incidente. En general, es preciso resaltar que la interacción campo-material no solo causa deformación en la densidad electrónica sino ocasiona la distorsión de la geometría de la molécula y, esto de por sí, tiene un efecto sobre la energía potencial molecular [5,6].

La polarización molecular tiene ciertas aplicaciones en la química, por ejemplo, permite desde el punto de vista fisicoquímico caracterizar las fuerzas

intermoleculares que son determinantes en las interacciones soluto-solvente que participan en fenómenos biológicos, y cuya utilidad es significativa para el diseño de nuevos compuestos de importancia en farmacología. Además, el conocimiento de estas respuestas es de gran importancia en el desarrollo de la tecnología de nuevos dispositivos electrónicos, de sistemas moleculares con propiedades magnéticas y ópticas especiales, polímeros conductores etc. [1-4]. Particularmente, en las últimas décadas ha sido de gran interés el estudio de las propiedades ópticas no lineales (ONL) de moléculas orgánicas conjugadas debido a su aplicación en la tecnología láser, almacenamiento de datos, telecomunicaciones, procesamiento de imágenes, entre otras [1-4]. Además, la polarización molecular es una propiedad fundamental que participa como parámetro relevante en los análisis de estructura-propiedad para un determinado sistema químico [7]

Existen tres clases generales de materiales que presentan propiedades ópticas lineales y no lineales interesantes desde el punto de vista tecnológico como: los semiconductores, los compuestos orgánicos con enlaces π y algunos sólidos inorgánicos. En principio, se utilizaron cristales inorgánicos como LiNbO_3 , KH_2PO_4 y BaTiO_3 que presentaban respuestas ópticas muy intensas y con buena resistencia al daño óptico. Recientemente, se ha encontrado que las moléculas con electrones π deslocalizados poseen interesantes características ópticas, y han sido de objeto de intensa investigación [3,8]. Estos compuestos orgánicos ofrecen muchas ventajas respecto a los sistemas inorgánicos [8,9,10], dado que ofrecen rápidas respuestas electrónicas en corto tiempo, tienen constantes dieléctricas bajas, elevada resistencia al daño óptico y son menos costosos. Por último, los semiconductores también ofrecen amplias respuestas ópticas con gran aplicación en la tecnología láser entre los que destacan los sólidos de GaAs y AlGaAs.

En moléculas orgánicas con enlaces π -conjugados se ha encontrado que las hiperpolarizabilidades se ven afectadas por la longitud de la cadena π -conjugada,

grado de conjugación, la fuerza de acoplamiento entre el grupo dador y aceptor de electrones, efectos inductivos, entre otras. Estas moléculas π -conjugada poseen propiedades electrónicas particulares, ya que presentan un alto grado de transferencia de carga intramolecular entre los estados energéticos asociados al movimiento de electrones a lo largo de la nube π . Esta característica permite explicar las respuestas ópticas lineales y no lineales de estos compuestos orgánicos [11-13].

La polarizabilidad e hiperpolarizabilidades, en general, pueden ser calculadas ya sea por métodos experimentales o teóricos. Desde el punto de vista teórico, se utilizan los métodos semiempíricos, ab initio y funcional de la densidad (DFT) y, experimentalmente, mediante la espectroscopia molecular IR, Raman e Hiper-Raman, generación de segundos y terceros armónicos, entre otros [14,15]. Particularmente, los métodos ab initio y DFT reproducen valores de polarizabilidad e hiperpolarizabilidades en excelente concordancia con los valores experimentales si se utiliza un buen conjunto base [16].

I.2.- CARACTERISTICAS DE LOS HETEROCICLOS DE CUATRO MIEMBROS ESTUDIADOS.

En este TEG se realizaron cálculos químico cuánticos de momento dipolar, polarizabilidad e hiperpolarizabilidades eléctricas estáticas de una serie de moléculas heterocíclicas de cuatro miembros, con diferentes grupos donantes y aceptores de electrones enlazados directamente al anillo.

Los heterociclos de cuatro miembros con enlaces dobles exocíclicos han sido objeto de estudio fisicoquímico recientemente, ya que constituyen una familia de compuestos con gran aplicación en la química orgánica y química medicinal, debido

a su enorme potencial en las reacciones de transformación del anillo y por sus importantes propiedades biológicas para la síntesis de antibióticos. Estas reacciones específicas son promovidas por la apertura o ruptura del anillo producto de la alta tensión del mismo, además la fuerza que induce tal tensión del anillo también tiene importancia sobre las propiedades conformacionales de esos compuestos [17-21].

Estos heterociclos son compuestos orgánicos de cuatro miembros que están constituidos por un enlace doble exocíclico C-Heteroátomo (NH, O, PH, S) en la posición tres del anillo y un heteroátomo (NH, O, PH, S) en la posición uno (ver figura 1). Para conocer la naturaleza química de estos sistemas se han realizado estudios de sus propiedades termodinámicas con la finalidad de extraer información relevante. En general, las estructuras de estos heterociclos están dominadas por una alta tensión anular, la cual es considerada responsable de las características inesperadas en la estabilidad y reactividad de estas especies moleculares [17]. Sin embargo, no se conocen estudios de sus propiedades ONL, propiedades estas que pueden ser importantes para establecer relaciones estructura/propiedad para tales compuestos.

La serie de compuestos heterociclos estudiadas en este TEG son los siguientes: azetidina-3-imino (1), azetidina-3-one (2), azetidina-3-ylidenefosfino (3), azetidina-3-tione (4), oxetano-3-imino (5), oxetano-3-one (6), oxetano-3-ylidenefosfino (7), oxetano-3-tione (8), fosfetano-3-imino (9), fosfetano-3-one (10), fosfetano-3-ylidenefosfino (11), fosfetano-3-tione (12), tietano-3-imino (13), tietano-3-one (14), tietano-3-ylidenefosfino (15), tietano-3-tione (16) (ver figura 1). Los primeros cuatro compuestos corresponde a las azetidinas caracterizadas por tener un sustituyente imino ($X=NH$) enlazado al anillo, luego le siguen la serie de compuestos oxetanos ($X=O$) del 5 al 8 distinguidos por un heteroátomo de oxígeno enlazado al anillo. Posteriormente, están los compuestos del 9 al 12 denominados fosfetanos caracterizados por tener un grupo fosfino ($X=PH$) enlazado al anillo y, finalmente,

tenemos la serie de los tietanos del 13 al 16 definidos por un heteroátomo de azufre (X=S).

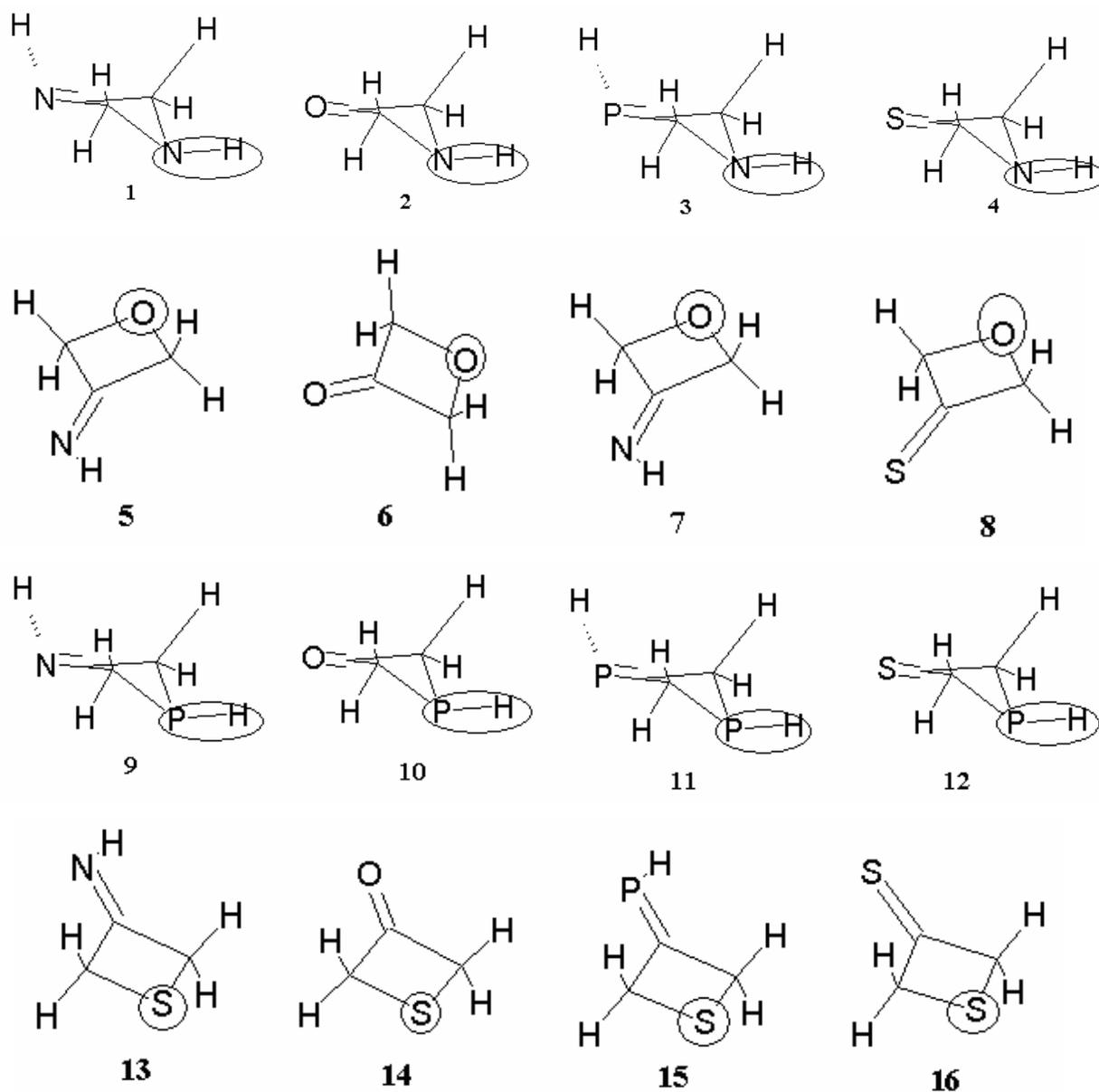


Figura 1.- Serie de Heterociclos de cuatro miembros estudiados.

En lo que respecta a los compuestos heterociclos de cuatro miembros, se conocen numerosas estructuras de este tipo adoptan una conformación de tipo mariposa. Esta conformación se encuentra en un estado eclipsado, en la cual se minimizan los factores de repulsión de grupos cercanos entre sí [22]. Estas estructuras pueden presentar sustituyentes en las posiciones axial y ecuatorial, lo cual puede afectar el tipo de reacción en las reacciones de eliminación o inducir a la estereoselectividad de la misma en las transformaciones del anillo [22,23]. También la geometría del anillo es de importancia en la química medicinal, ya que muchas actividades biológicas dependen de las características conformacionales del compuesto activo, por ejemplo, como los inhibidores enzimáticos selectivos.

Como una importante clase de estos heterociclos, tenemos el azetidina-2-one, el cual ha recibido inmensa atención por su potencial aplicación en la síntesis de antibióticos como monobactamas, penicilinas, cefalosporinas, etc. (ver figura 2) [19,24]. Comparando esa β -lactama con la azetidina-3-one, así como con los heterociclos de oxetano-3-one, tietano-3-one, fosfetano-3-one y las estructuras análogas, se han encontrado escasas referencias en el ámbito experimental, donde la información relacionada habla sobre la geometría molecular [23, 25-27] y propiedades termodinámicas [17]. Por otra parte, la naturaleza electrónica de estas moléculas es poco conocida.

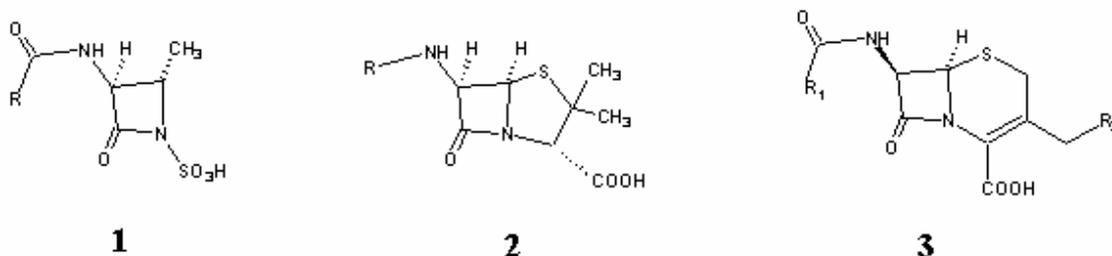


Figura 2.- Serie de antibióticos sintetizados a partir de la azetidina-2-one. 1) Monobactamas, 2) Penicilinas, 3) Cefalosporinas.

En este TEG se calculó para la serie de heterociclos 1-16 el efecto del ángulo definido por el plano molecular φ sobre las polarizabilidad e hiperpolarizabilidades estáticas. Este ángulo φ está definido como el ángulo entre un plano imaginario I, que contiene todos los átomos de la molécula, y cualquiera de los planos II y III (ver figura 3). El plano II contiene a los átomos 1-2-4 (C-X-C), mientras el plano III contiene los átomos 2-3-4 (C-C-C), y φ es un ángulo que describe cuán desviado están los átomos 1,2,3 y 4 del anillo de cuatro miembros de la planaridad [17].

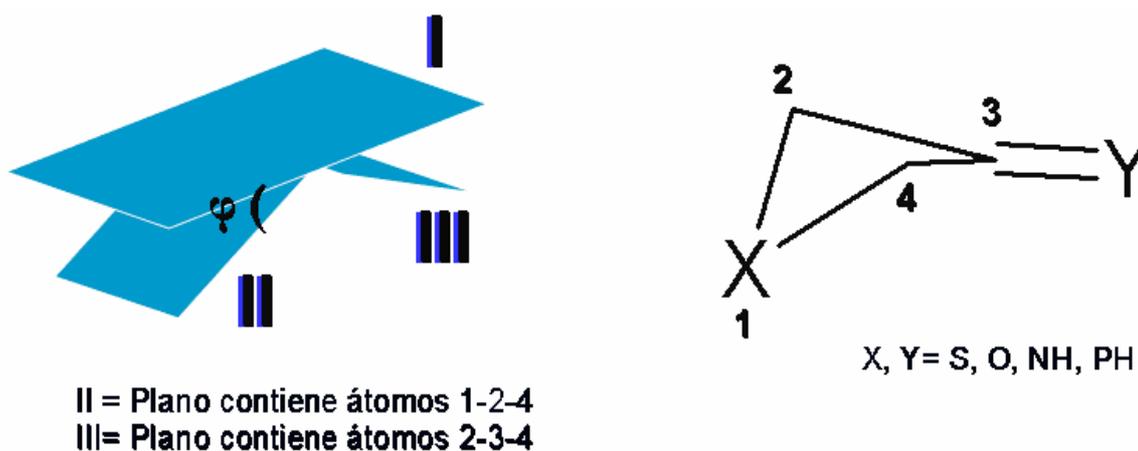


Figura 3.- Representación esquemática del ángulo φ .

Estos heterociclos de azetidinas, oxetanos, tietanos y fosfetanos como ya hemos mencionado, constituyen una familia de compuestos químicamente muy interesante debido a sus características estructurales, las cuales les dan una potencial aplicación en la química orgánica y química medicinal. En este sentido el presente proyecto es una nueva propuesta destinada al estudio de la influencia de la naturaleza química y la geometría molecular sobre la polarizabilidad e

hiperpolarizabilidades, mediante las cuales podemos adquirir un conocimiento teórico sobre algunas características estructurales, electrónicas y químicas de estos compuestos. Esta información nos permitirá avanzar en una nueva dirección dentro del campo de la química orgánica, química medicinal y la química de nuevos materiales con alta tensión anular.

I.3.-FUNDAMENTOS TEORICOS DE LOS METODOS SEMIEMPIRICOS Y AB INITIO PARA DETERMINAR LA POLARIZABILIDAD E HIPERPOLARIZABILIDADES.

I.3.1.- Descripción de la energía para sistemas moleculares [28-29].

Para obtener la energía de un sistema molecular partimos de la expresión de la ecuación de autovalores de la ecuación de Schrödinger:

$$H \psi_{(r)} = E \psi_{(r)},$$

(2)

donde H se conoce como el operador Hamiltoniano, y su autovalor E es la energía total del sistema. H tiene la siguiente forma para una partícula de masa m :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{(r)}.$$

(3)

En la ecuación (3), el primer término es el operador de energía cinética y $V(r)$ es el operador de energía potencial de atracción núcleo-electrón. En el caso de sistemas de dos o más partículas, m es reemplazado por la masa reducida del sistema. La ecuación (2) no puede ser resuelta con exactitud para sistemas de más de dos partículas, por lo que es necesario introducir aproximaciones que permitan su resolución. Para sistemas moleculares, se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer (B-O). En esta aproximación, tomando a los núcleos y electrones como masas puntuales, y despreciando las interacciones relativistas y de spín-orbita, el Hamiltoniano para una molécula se escribe como:

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} .$$

(4)

En la ecuación (4), el primer término es el operador de energía cinética de los núcleos, el segundo es el operador de energía cinética de los electrones, el tercero es la energía potencial de las repulsiones de los núcleos y el cuarto término es la energía potencial de las atracciones entre los electrones y los núcleos. El último término representa la energía potencial de las repulsiones entre los electrones.

La principal aproximación para simplificar la ecuación (4) está en considerar la gran diferencia entre las masas de los núcleos y la de los electrones (para el hidrógeno unas 1836 veces), con lo que es de prever un movimiento mucho más lento para los núcleos respecto a los electrones. Esto es lo que considera la aproximación Born-Oppenheimer, según la cual podemos considerar los núcleos fijos en unas posiciones determinadas y resolver el problema para los electrones. Con esta aproximación, T_N será nula y el Hamiltoniano queda como:

$$H = T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} .$$

(5)

Las variables en esta ecuación, al suponer los núcleos fijos, son las coordenadas electrónicas. La energía que proviene de aplicar V_{NN} es independiente de esas coordenadas, y es una constante para una configuración nuclear dada. La omisión de este término constante en el Hamiltoniano no afecta a las funciones de onda, simplemente hace que cada autovalor de la energía cambie en un valor constante K . Obteniéndose que:

$$H_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (6)$$

$$H_{el} = T_e + V_{eN} + V_{ee} \quad (7)$$

En la ecuación (6), H_{el} es el operador Hamiltoniano electrónico y E_{el} es la energía puramente electrónica. La energía total del sistema U , se encuentra sumando la energía electrónica (E_{el}) y la energía de repulsión internuclear (V_{NN}):

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (8)$$

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (9)$$

Encontrando E_{el} para una configuración particular de los núcleos, se puede calcular U , obteniendo el valor de V_{NN} a partir de (9), donde $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β , cuyos números atómicos son Z_α y Z_β .

1.3.2.- Método de campo autoconsistente de Hartree-Fock [28-30].

La teoría de Hartree-Fock fue desarrollada para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para sistemas moleculares. La idea básica de la teoría de Hartree-Fock está en considerar la aproximación de asumir que la función de onda total del sistema molecular es un producto de funciones monoeléctricas. Es preciso resaltar, que esto es cierto si el Hamiltoniano es separable, para sistemas donde los electrones no interactúan. Sin embargo, aunque esto no es cierto para sistemas multielectricos, es una aproximación que permite escribir una posible función de onda total asociada al sistema como:

$$\psi_{(x_1, x_2, \dots, x_N)} = \chi_{1(x_1)} \chi_{2(x_2)} \cdots \chi_{N(x_N)} \quad (10)$$

La función de onda (10) se conoce como producto Hartree, donde $\chi_I(x_I)$ son las funciones espín-orbita. Los electrones son fermiones, y ellos además de poseer tres grados de libertad espaciales, poseen una coordenada intrínseca de espín, α o β . La coordenada genérica de espín (ω), conjuntamente con las coordenadas espaciales, forman un conjunto de coordenadas espín-espaciales $x = \{r, \omega\}$. Esta función Hartree es conveniente, aunque no satisface el principio de antisimetría. Para el problema de dos electrones, el principio de antisimetría se satisface con una función del tipo:

$$\psi_{(x_1, x_2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{1(x_1)} \chi_{2(x_2)} - \chi_{1(x_2)} \chi_{2(x_1)} \right] \quad (11)$$

Para un sistema de N electrones, es posible generalizar la solución anterior utilizando determinantes:

$$\psi_{(x_1, x_2, \dots, x_N)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_{1(x_1)} & \dots & \chi_{N(x_1)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{1(x_N)} & \dots & \chi_{N(x_N)} \end{bmatrix} \quad (12)$$

Un determinante de spín-orbitales es denominado determinante de Slater. Una consecuencia de esta forma funcional es que los electrones son indistinguibles, lo que es consistente con los resultados de la mecánica cuántica. Cada electrón está asociado con todos los orbitales. El planteamiento de que los electrones pueden ser descritos por un producto antisimétrico (determinante de Slater) es equivalente a la suposición de que cada electrón se mueve independiente de todos los otros, excepto porque siente la repulsión electrónica debida a las posiciones promedio de todos los electrones, y también una interacción de intercambio debida a la antisimetría.

Ahora que se conoce la forma funcional de la función de onda, es conveniente examinar el Hamiltoniano electrónico para hacerlo lo más simple posible. Considerando, la función de onda del sistema como el producto de funciones monoeléctricas antisimetrizadas, el nuevo hamiltoniano H viene dado por la sumatoria de Hamiltonianos monoeléctricos:

$$H = \sum_i H_{el} = \sum_i h_{(i)} + \sum_{i < j} v_{(i,j)} \quad (13)$$

donde:

$$h_{(i)} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (14)$$

y el otro término es el operador de repulsión de dos electrones:

$$v_{(i,j)} = \frac{1}{r_{ij}}$$

(15)

Para calcular la energía se emplea el teorema variacional, estos pueden obtener mejores soluciones de la función de onda variando sus parámetros hasta minimizar la energía electrónica. El método variacional determina el conjunto de spín-orbitales que minimizan la energía y producen el mejor determinante de Slater. Con esto, al aplicar la función de onda que describe mejor al sistema sobre el Hamiltoniano (Ec. 13) resulta:

$$h_{(x_1)}x_{1(x_1)} + \sum_{j \neq i} \left[\int \frac{|x_{j(x_2)}|^2}{r_{12}} dx_2 \right] x_{i(x_1)} - \sum_{j \neq i} \left[\int \frac{x_{j(x_2)}^* \chi_i}{r_{12}} dx_2 \right] x_{j(x_1)} = E_i x_{i(x_1)}$$

(16)

donde E_i es el autovalor de energía asociado con el orbital χ_i . De acuerdo a esto, podemos desglosar el problema de n electrones en n problemas de 1 electrón.

Las soluciones dependen de los orbitales, y es necesario introducir orbitales iniciales de prueba y mejorarlos iterativamente, por esta razón, el método Hartree-Fock es llamado un método de campo autoconsistente.

En esta ecuación (16) el segundo y tercer término de la izquierda representan las integrales conocidas J y K , respectivamente:

$$J_j(x_1) = \int \chi_j(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(x_2) dx_2$$

(17)

$$K_j(x_1) \chi_i(x_1) = \int \frac{\chi_j^*(x_2) \chi_i(x_2)}{r_{12}} dx_2$$

(18)

El término $J_i(x_1)$ de la ecuación (17) representa la integral de interacción Coulómbica de un electrón en χ_j con la distribución de carga promedio de los otros electrones. Este término es llamado el término de Coulomb, el cual proporciona el potencial local promedio en el punto x_1 . Mientras, el término $K_j(x_1)$ de la ecuación (18) se denomina integral de intercambio, y es más difícil de explicar, ya que no tiene una interpretación física simple, pero proviene del requerimiento de que la función de onda sea antisimétrica con respecto al intercambio de electrones. El término $K_j(x_1)$ se asemeja al término de Coulomb, excepto porque intercambia a los spín-orbitales χ_i y χ_j , y este es un término que corresponde a la presencia de dos electrones en cada orbital espacial.

En términos de los operadores de Coulomb y de intercambio, las ecuaciones de Hartree-Fock se vuelven considerablemente más compactas para un electrón:

$$(19) \quad \left[h_{(x_1)} + \sum_{j \neq i} [J_j(x_1) - K_j(x_1)] \right] \chi_i(x_1) = E_i \chi_i(x_1).$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock son ecuaciones de pseudoautovalores. En la ecuación (19) es posible remover la restricción $j \neq i$ en la sumatoria, e introducir un nuevo operador, el operador de Fock:

$$(20) \quad f(x_1) = h(x_1) + \sum_j [J_j(x_1) - K_j(x_1)].$$

De acuerdo a esto, podemos expresar la ecuación (19) como se muestra a continuación y obtener así las conocidas ecuaciones de Hartree-Fock:

$$(21) \quad f(x_1) \chi_i(x_1) = E_i \chi_i(x_1)$$

Para un sistema de capa cerrada (sistemas moleculares con todos sus electrones con espín apareado) de N electrones en N/2 orbitales, el operador Fock viene dado por:

$$f(x_1) = h(x_1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j(x_1) - K_j(x_1)]$$

(22)

I.3.3.- Ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan-Hall [28-31].

En definitiva, las ecuaciones de Hartree-Fock nos permiten determinar la energía del sistema y para resolver estas ecuaciones es importante la característica de la función, es por ello que se introduce como función un conjunto base que transforma las ecuaciones de Hartree-Fock en las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan-Hall. Esta función introducida se escribe como una combinación lineal de funciones base de orbitales atómicos $\tilde{\chi}_i$:

$$\chi_i = \sum_{u=1} C_{ui} \tilde{\chi}_u$$

(23)

Para cada orbital spín-orbita i , sustituido en las ecuaciones de Hartree-Fock (21) conduce a:

$$f(x_1) \sum_{v=1} C_{vi} \tilde{\chi}_v(x_1) = E_i \sum_{v=1} C_{vi} \tilde{\chi}_v(x_1) \quad (24)$$

Multiplicando por $\tilde{\chi}_u^*(x_1)$ la ecuación (24) e integrando se obtiene una ecuación matricial:

$$\sum_{v=1} C_{vi} \int \tilde{\chi}_u^*(x_1) f(x_1) \tilde{\chi}_v(x_1) dx_1 = E_i \sum_{v=1} C_{vi} \int \tilde{\chi}_u^*(x_1) \tilde{\chi}_v(x_1) dx_1 \quad (25)$$

La ecuación (25) puede ser simplificada denotando a las integrales con los términos F_{uv} y S_{uv} , quedando las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan-Hall:

$$\sum_{v=1} C_{vi} (F_{uv} - E_i S_{uv}) = 0 \quad (26)$$

donde:

$$S_{uv} = \int \tilde{\chi}_u^*(x_1) \tilde{\chi}_v(x_1) dx_1 \quad (27)$$

$$F_{uv} = \int \tilde{\chi}_u^*(x_1) f(x_1) \tilde{\chi}_v(x_1) dx_1 \quad (28)$$

La integral F_{uv} corresponde a la integral de la energía empleándose las funciones χ_u y χ_v , mientras la integral S_{uv} se conoce como integral de solapamiento y corresponde a una medida de la superposición de las funciones χ_v y χ_u .

La ecuación (26) se puede escribir de forma simplificada como:

$$FC = SCE \quad (29)$$

La solución trivial a la ecuación (26) viene dado por:

$$\sum_{v=1} (F_{uv} - E_i S_{uv}) = 0 \quad (30)$$

La raíces de esta ecuación secular (26) dan las energías orbitales E_i . Los únicos parámetros conocidos en esta ecuación son las funciones u y el operador inicial de Fock. La solución de esta ecuación implica determinar los valores de los coeficientes de combinación lineal de todos los orbitales ocupados y las energías, respectivamente.

Entonces, calculado los elementos de la matriz F_{uv} , se puede resolver la ecuación (30) para dar un conjunto inicial de E_i . Estas E_i se usan para resolver (26) y obtener un conjunto de los coeficientes dando un conjunto mejorado de orbitales moleculares, que se emplea, entonces, para obtener un mejor F_{uv} , y así

sucesivamente hasta no obtener mejoras significativas en los coeficientes de los orbitales moleculares hasta que converja a un valor determinado, siendo así este un método de campo autoconsistente que se resuelve por un proceso iterativo. Para determinar los valores de los coeficientes de las funciones de onda es preciso un ajuste variacional con la minimización de la energía electrónica total del sistema respecto a los coeficientes.

Para resolver la ecuación (26) es necesario conocer con precisión los elementos de la matriz de Fock. Los elementos de la matriz Fock F_{uv} para un sistema de capa cerrada puede ser expandido por la sustitución del operador Fock (ec. 22) en la ecuación (28):

$$F_{uv} = \int \tilde{\chi}_u^*(x_1)h(x_1)\tilde{\chi}_v(x_1)dx_1 + \sum_{j=1}^{N/2} \int \tilde{\chi}_u^*(x_1)[2J_j(x_1) - K_j(x_1)]\tilde{\chi}_v(x_1)dx_1$$

(31)

El primer término del operador Fock puede ser definido como h_{uv} :

$$h_{uv}(x_1) = \int \tilde{\chi}_u^*(x_1)h(x_1)\tilde{\chi}_v(x_1)dx_1$$

(32)

Por otra parte, los términos de la ecuación (31) correspondientes a los operadores de Coulomb y de intercambio, puede ser escritos en términos de la expansión de las funciones base de la ecuación (23). Entonces, la contribución del operador de Coulomb y de intercambio usando los subíndices σ y λ para las funciones base, viene dado por:

$$J_j(x_1) = \int \sum_{\sigma=1}^K C_{\sigma j} \tilde{\chi}_{\sigma}(x_2) \frac{1}{r_{12}} \sum_{\lambda=1}^K C_{\lambda j} \tilde{\chi}_{\lambda}(x_2) dx_2 \quad (33)$$

$$K_j(x_1) \chi_i(x_1) = \left[\int \sum_{\sigma=1}^K C_{\sigma j} \tilde{\chi}_{\sigma}(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(x_2) dx_2 \right] \sum_{\lambda=1}^K C_{\lambda j} \tilde{\chi}_{\lambda}(x_2) \quad (34)$$

Ahora sustituyendo las ecuaciones (33) y (34) en los elementos de operador de coulomb y de intercambio de la ecuación (31) nos queda:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^{N/2} \int \tilde{\chi}_u^*(x_1) [2J_j(x_1) - K_j(x_1)] \tilde{\chi}_v(x_1) dx_1 \\ &= \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K c_{\lambda j} c_{\sigma j} \left[2 \int \tilde{\chi}_u(x_1) \tilde{\chi}_v(x_1) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\chi}_{\lambda}(x_2) \tilde{\chi}_{\sigma}(x_2) dx_1 dx_2 - \int \tilde{\chi}_u(x_1) \tilde{\chi}_{\lambda}(x_1) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\chi}_v(x_2) \tilde{\chi}_{\sigma}(x_2) dx_1 dx_2 \right] \\ &\equiv \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K c_{\lambda j} c_{\sigma j} [2 \langle uv | \lambda \sigma \rangle - \langle u \lambda | v \sigma \rangle] \end{aligned} \quad (35)$$

Al introducir la definición de la matriz de densidad, P , la expresión (35) nos queda como:

$$\sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[\langle uv | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle u\lambda | v\sigma \rangle \right] \quad (36)$$

donde:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (37)$$

Finalmente, la expresión general de la matriz Fock, sustituyendo las ecuaciones (32) y la expresión (36) en la ecuación (31) para un sistema de capa cerrada de N electrones viene dada entonces por:

$$F_{uv} = h_{uv} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[\langle uv | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle u\lambda | v\sigma \rangle \right] \quad (38)$$

De las ecuaciones de Hartree-Fock derivan los métodos ab initio y semiempíricos. Los métodos ab initio, partiendo de un conjunto de funciones de base, calculan todas las integrales que aparecen en las ecuaciones Hartree-Fock-Roothaan-Hall mostrado en la ecuación (26), incluyendo todas las integrales de la matriz de Fock, y sus resultados serán tanto mejor cuanto más completo sea dicho conjunto de funciones de base. Por otra parte, los métodos semiempíricos toman en cuenta ciertas aproximaciones en las ecuaciones de Hartree-Fock y otras en la matriz de Fock, con lo que se reducen el número de integrales a resolver.

I.3.4.- Conjunto Base.

La selección de la función base atómica χ_u , que se usan para expresar los OM χ_i (ec. 23) constituye el paso más importante en la realización de cálculos ab initio SCF [32,33], y de ella dependen el éxito de nuestros resultados. Un orbital molecular desconocido puede ser representado como una función en un sistema infinito de coordenadas, donde cada coordenada esta representada por una función perteneciente a una base completa. Cuando se usa una base finita para representar el orbital, solo las componentes del orbital que correspondan a la base elegida podrán ser representadas. Mientras más pequeña sea la base empleada más pobre será la representación.

Cada átomo del sistema molecular es separado en capas electrónicas cuyos orbitales atómicos se construyen de una combinación lineal de funciones base. Existen diferentes tipos de funciones bases comúnmente usadas en cálculos de estructura electrónica, entre ellas tenemos: Orbital Tipo Slater (STO), Orbital Tipo gaussiana (GTO) y Orbital Tipo Gaussiana Contraída (CGTO), desarrolladas por Pople y colaboradores [34-42] e implementadas en el programa GAUSSIAN [43].

Las funciones base tipo STO fueron uno de los primeros casos de funciones de base con buenos resultados, en el sentido de simplificar la determinación de las integrales de energía. Estas funciones presentan una cierta semejanza con las funciones hidrogenoides, y están constituidas por una parte angular definida a partir de los armónicos esféricos de los orbitales atómicos hidrogenoides y una parte radial como vemos a continuación:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}.$$

(39)

donde N es una constante de normalización, ζ es el exponente orbital y es un parámetro que puede ajustarse de acuerdo a la minimización de la energía, mientras n , l y m son los números cuánticos e $Y_{l,m}$ son los armónicos esféricos. La dependencia exponencial con la distancia entre el núcleo y los electrones refleja a los orbitales exactos para el átomo de hidrogeno. Sin embargo, los orbitales STO no tienen nodos radiales, los nodos son introducidos al hacer combinaciones lineales de estos orbitales [28-30].

La dependencia exponencial garantiza una rápida convergencia al incrementar el número de funciones y estas funciones permiten una buena descripción de los orbitales moleculares. No obstante, las funciones tipo STO no permiten una resolución analítica y rápida de las integrales de dos electrones de más de un centro como las integrales bielectrónicas de cuatro centros como las presentes en la matriz de Fock $\langle uv/\lambda\sigma \rangle$ (ec. 38) o todavía las integrales de atracción nuclear de tres centros, ya que se requiere para su resolución mayor tiempo de computo. Para agilizar el cálculo de las integrales de la energía y reducir el tiempo de cálculo fueron introducidas las funciones Orbital Tipo Gaussiana (GTO), ya que simplifican las integrales bielectrónicas de cuatro centros en integrales bielectrónicas de dos centros. Las funciones GTO pueden representarse en coordenadas polares:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{2n-2-1}e^{-\zeta r^2}.$$

(40)

La dependencia exponencial con el cuadrado de la distancia hace a los orbitales GTO inferiores a los STO en dos aspectos. En el núcleo, los GTO tienen pendiente igual a cero, en contraste a los STO, por lo que los GTO tienen problemas

representando el comportamiento cerca del núcleo. El otro problema es que los GTO decrecen demasiado rápido lejos del núcleo en comparación con los STO, en consecuencia, la función de onda lejos del núcleo es pobremente representada. La ventaja de los GTO es en términos de la eficiencia computacional, los cálculos utilizando GTO son más rápidos que aquellos realizados con los orbitales STO [28-30].

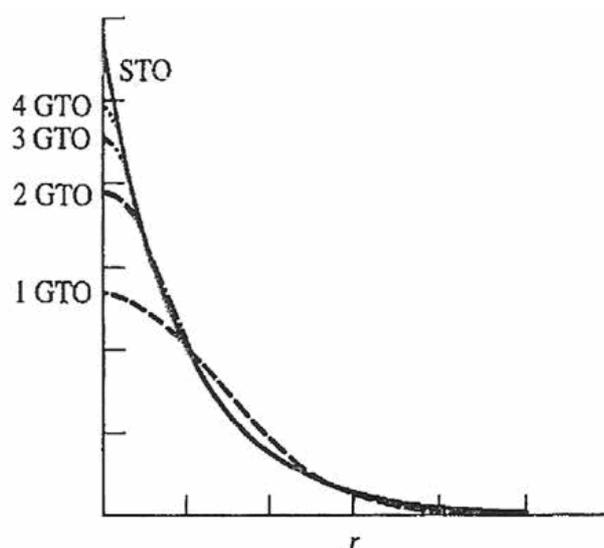


Figura 4.- Comparación de funciones GTO contraídas en relación a un orbital STO.

Para mejorar la eficiencia de las funciones GTO en relación a las STO en la descripción de sistema moleculares fueron creadas las funciones Orbital Tipo Gaussiana Contraídas (CGTO), que no es más que un combinación lineal de un conjunto completo de funciones base, conocida como primitiva (PGTO), siendo un conjunto base mejorado respecto al PGTO y son tan buenas como las funciones tipo STO para describir al sistema molecular (ver figura 4). La contracción es especialmente útil para describir los orbitales del core, debido a que ellos requieren

un gran número de funciones base para representar la cima de la función de onda cerca del núcleo.

$$\chi(CGTO) = \sum_i^k a_i \chi_i(PGTO). \quad (41)$$

Cuando son realizados cálculos para moléculas se utilizan funciones de base adaptadas en átomos. Sin embargo, la distribución electrónica en el ambiente molecular es extremadamente más compleja que en el ambiente atómico. El conjunto de funciones de base desarrollado en el ambiente atómico no lleva en cuenta distorsiones de la nube electrónica, característica de sistemas multicéntricos. Con el objetivo de describir adecuadamente propiedades moleculares y conservar la transferencia de funciones de base desarrolladas en ambientes atómicos, se observó que determinadas funciones de base deberían ser mejoradas con la adición de otras funciones. Estas funciones fueron clasificadas en dos grupos: a) funciones de polarización y b) funciones difusas [10,28,44]

Las funciones de polarización auxilian en la descripción de las distorsiones de la nube electrónica en un ambiente molecular, importantes en la descripción de los enlaces químicos, y corresponden a funciones adicionales con momento angular diferente de aquel presentado por la base original. La introducción de funciones de polarización correspondería a la adición de funciones del tipo p, d, f, g, etc. al conjunto base. El número de funciones de polarización empleado en cálculos Hartree-Fock en general es reducido, aunque su influencia sea significativa en la tendencia de determinadas propiedades moleculares. Para los átomos de hidrogeno y helio como funciones de polarización son utilizadas las funciones del tipo p. Para átomos del 2º e 3º periodos de la tabla periódica las funciones de base más

frecuentemente empleadas en la literatura utilizan una a tres funciones de polarización del tipo d.

La definición de los exponentes disponibles en la literatura sobre funciones de polarización es normalmente obtenida a través del método variacional. El ajuste de los exponentes, en general, es efectuado en un ambiente molecular. Se selecciona un conjunto simple e representativo de moléculas conteniendo el elemento para el cual está siendo ajustada la correspondiente función de polarización y se utiliza una media de los exponentes obtenidos para todas las moléculas. Este valor medio debe ser tal que la diferencia de energía entre el exponente optimizado y la energía calculada con el exponente medio sea mínima [28-30].

El uso de funciones de polarización puede modificar significativamente el valor absoluto o la tendencia de las propiedades calculadas. La elección a ser efectuada depende de la calidad de los resultados a ser obtenidos, así como de la disponibilidad computacional. La inclusión de las funciones de polarización tiende a aumentar el conjunto de base significativamente, principalmente en moléculas con elevado número de átomos [10,44].

Por otro lado, otro conjunto de funciones usualmente incluido en cálculos moleculares es el de las funciones difusas. Al contrario de las funciones de polarización que alteran significativamente diversas propiedades moleculares, este conjunto es normalmente necesario para el cálculo de propiedades de aniones. Como mencionado anteriormente, las funciones de base son frecuentemente desarrolladas en sistemas atómicos neutros. Cuando son utilizadas en sistemas aniónicos, la nube electrónica de esos sistemas presenta una tendencia a la expansión, además que la descripción del comportamiento de este electrón adicional no había sido contemplada en la obtención del conjunto de base atómica. Desde que la facilidad con que la distribución electrónica tiene para expandirse, ésta

directamente relacionada al conjunto de base utilizado, se puede verificar que el conjunto de base original debe ser aumentado en la región de valencia, o sea, deben ser incluidas funciones de base del mismo tipo de las funciones ya existentes, pero con exponentes que describan mejor la región de valencia [28-30].

Las funciones base se pueden representar como un conjunto de funciones posibles empleadas que contengan todos los electrones del átomo neutro. El conjunto en donde se representa cada orbital atómico con una función base se denomina como un conjunto base mínimo. Este conjunto base se puede mejorar duplicando todas las funciones del conjunto base mínimo, produciéndose así un conjunto doble zeta (DZ). También se puede tener un conjunto triple (TZ), cuádruple zeta (CZ), etc. [28-29].

I.3.4.1.- Características de los principales conjunto base [28-30,33].

Los principales conjuntos base que se utilizan para representar a los sistemas moleculares son los siguientes: STO-NG, las funciones de valencia dividida entre las que destacan 3-21G, 3-21G(d,p), 3-21+G(d,p), 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), y las funciones de valencia desdoblada que incluyen efecto de correlación electrónica como las cc-pVXZ.

En el conjunto de base mínima STO-3G, cada función atómica es representada por una función tipo Slater, cuyo exponente ha sido optimizado en el cálculo atómico. La función de Slater se desarrolla en 3 GTO. En la serie 3-21G las funciones de capas electrónicas internas llenas se representan cada uno por una simple CGTO, que es una combinación lineal de 3 gaussianas primitivas GTO, mientras que para las funciones de valencia se representan a partir de una CGTO que utiliza dos tipos de funciones diferentes, la primera resultando de una contracción de 2 GTO y la segunda de 1 GTO algo difusa, respectivamente. En la

serie de 6-31G, cada O.A de capa interna usa 6 GTO primitivas en cada CGTO y los O.A de capa de valencia se representa por una CGTO de tres funciones GTO primitivas y una GTO algo difusa.

Las bases 3-21G* y 6-31G* son conocidas como funciones polarizadas que añade a la serie 3-21G y 6-31G seis funciones de polarización gaussiana cartesianas tipo d a cada uno de los átomos desde Li hasta Ca, y diez funciones de polarización gaussianas cartesianas del tipo f para cada uno de los átomos desde el Sc hasta el Zn. Los conjunto base 3-21G** y 6-31G** añaden a la serie 3-21G* y 6-31G* una serie de tres funciones de polarización gaussianas cartesianas del tipo para cada átomo de H y He. Las series 6-31G* y 6-31G** se pueden también representar como 6-31G(d) y 6-31G(d,p), respectivamente, de igual manera se pueden representar las funciones 3-21G* y 3-21G**.

Para representar aniones, compuestos con pares de electrones solitarios y los dímeros con enlaces de hidrogeno, los cuales tienen una densidad electrónica significativa a grandes distancia del núcleo se utilizan funciones difusas como 3-21+G y 6-31+G* a partir de las series 3-21G y 6-31G* por la adición de cuatro funciones difusas (s, p_x , p_y , p_z) sobre cada átomo de hidrógeno. Las serie 3-21++G y 6-31++G* también incluyen una función s altamente difusa sobre cada átomo de hidrógeno.

Las funciones STO-3G, 3-21G, 3-21G*, 6-31G*, 6-31G**, 3-21+G, 6-31+G* fueron desarrolladas por Pople y sus colaboradores [34-42].

Por otro lado, tenemos las funciones base de valencia desdoblada SV, las cuales utilizan dos o más STO para representar cada O.A de valencia y un STO para cada O.A de capa interna. Una base SV es minima para los O.A de capa interna, y doble(o triple, o...) para cada O.A de valencia. Las series de valencia desdoblada se denominan doble zeta de valencia (VDZ), triple zeta de valencia (VTZ), x zeta de valencia (VXZ), de acuerdo con el número de STO empleados para representar cada

O.A de valencia. Dunning y colaboradores han desarrollado las bases CGTO, cc-pVDZ, cc-VTZ, cc-pVQZ y cc-pV5Z (conjuntamente denominadas cc-pVXZ), diseñadas para el uso en los métodos de cálculo que incluyen correlación electrónica como CI. La adición de ciertas funciones gaussianas primitivas a las serie cc-pVXZ da las series cc-pCVXZ (donde CV significa core de valencia) que son apropiadas para cálculos que incluyen los efectos de correlación que implican a electrones del core. La adición de funciones difusas polarizadas y no polarizadas para esas series, da las serie aug-cc-VXZ, aug-cc-pCVXZ, adecuadas para el calculo de correlación de aniones y especies con enlaces de hidrogeno [28].

La mayoría de los métodos ab initio utilizan bases de gaussianas contraídas a partir de GTO primitivas para la evaluación de las integrales multieletrónicas, con el objeto de disminuir el tiempo de computo. Por otra, parte los métodos semiempíricos utilizan fundamentalmente funciones tipo STO, ya que se desprecian para estos cálculos muchas clases de integrales facilitando el cálculo [28-30].

I.3.5.- Correlación electrónica [28-29].

Las funciones de onda SCF de Hartree-Fock tienen en cuenta las interacciones entre los electrones solamente de forma promediada. En realidad, se debe considerar las interacciones instantáneas entre los electrones.

Como los electrones se repelen entre sí, tienden a alejarse unos de otros. A veces se dice que un hueco de Coulomb rodea cada electrón. Este hueco define una región en la que la probabilidad de encontrar a otro electrón es pequeña. El movimiento de los electrones esta correlacionado entre sí, de modo que en los

sistemas polielectrónicos existe una energía de correlación electrónica, esta debe ser introducida en la resolución de la función de onda.

Las funciones de onda de Hartree-Fock contienen cierto grado de correlación electrónica instantánea, ellas satisfacen el requisito de antisimetría del Principio de Exclusión de Pauli. Para una función de Hartree-Fock hay poca probabilidad de encontrar electrones con el mismo espín en la misma región del espacio, lo que indica que incluye alguna correlación de los movimientos de los electrones con el mismo espín.

La energía de correlación E_{corr} es la diferencia entre la energía no relativista exacta E_{nr} , y la energía de Hartree-Fock E_{HF} :

$$E_{corr} = E_{nr} - E_{HF}$$

(42)

donde ambas, las E_{nr} y E_{HF} , deberían incluir u omitir las correlaciones del movimiento nuclear.

Para tomar en cuenta el efecto de la correlación del movimiento de los electrones en los cálculos de energía se han desarrollado diferentes métodos y teorías, entre estas se destacan la teoría de perturbaciones de Moller-Plesset (MP) y la Teoría del Funcional de Densidad, en estas se trata el Hamiltoniano de forma diferente para incluir términos que tomen en cuenta la estabilidad que brinda la correlación electrónica [10].

1.3.6. Métodos semiempíricos [28-29].

El tratamiento de los métodos semiempíricos comienza tomando en cuenta los componentes de las ecuaciones de Roothaan-Hall (29) y la matriz de Fock (38) para sistemas de capa cerrada:

$$F C = S C E .$$

(29)

$$F_{uv} = h_{uv} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[\langle uv | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle u\lambda | v\sigma \rangle \right].$$

(38)

En los cálculos ab initio todos los elementos de la matriz de Fock son determinados usando la ecuación (38), respecto a las funciones base u , v , λ y σ sobre el mismo átomo, sobre átomos enlazados y átomos no enlazados formalmente. Para los métodos semiempíricos se consideran los elementos de la matriz Fock en tres grupos: F_{uu} (los elementos de la diagonal); F_{uv} (donde las funciones u y v están sobre el mismo átomo) y F_{uv} (donde las funciones u y v están sobre diferentes átomos).

Los cálculos ab initio requieren cierto tiempo de computo, debido a la cantidad de integrales que son necesaria para resolver la ecuaciones. En este aspecto, los métodos semiempíricos ofrecer mayor ventaja. Los métodos semiempíricos sólo consideran los electrones de valencia de un determinado sistema, con lo que se reducen sustancialmente el número de integrales en la ecuación de Hartree-Fock-Roothaan-Hall (ec. 29). La razón de esta aproximación se debe a que los electrones de valencia son aquellos que están involucrados en la química de enlace y otros

fenómenos químicos. Los cálculos semiempíricos utilizan un conjunto de funciones base comprimidas tipo Slater s, p y algunas veces orbitales d.

Una de las mayores aproximaciones de los métodos semiempíricos esta en la matriz de solapamiento, S (ecuación 29), la cual es igual a la matriz identidad I, donde los valores de la diagonal de matriz son iguales a 1 y es resto de valores fuera de la diagonal son igual a cero. Algunos métodos semiempíricos se parametrizan y ajustan a valores experimentales para reproducir algunos valores teóricos o experimentales.

I.3.6.1.- Aproximación ZDO [28,29].

Muchos métodos semiempíricos están basados en la aproximación ZDO (Solapamiento Diferencial Nulo). En esta aproximación, el solapamiento entre diferentes orbitales es igual a cero en todo el espacio:

$$\tilde{\chi}_u \tilde{\chi}_v d v = 0 .$$

(43)

Así mismo, se transforma la matriz S en la matriz unidad, y se puede escribir usando el delta de Kronecker:

$$S_{uv} = \delta_{uv} .$$

(44)

Si la aproximación es aplicada para la integral de repulsión de dos electrones $\langle uv | \lambda \sigma \rangle$, entonces dicha integral sería igual a cero para $u \neq v$ y/o para $\lambda \neq \sigma$. Esto lo podemos conciliar usando el delta de Kronecker:

$$\langle u v | \lambda \sigma \rangle = \langle u u | \lambda \lambda \rangle \delta_{uv} \delta_{\lambda \sigma} .$$

(45)

Si la aproximación de ZDO es aplicada para todo el par de orbitales, entonces la matriz de Fock para un sistema de capa cerrada (ecuación 38), considerando $u \equiv v$ se convierten en:

$$F_{uu} = h_{uu} + \sum_{\lambda=1}^K P_{\lambda\lambda} \langle uu | \lambda \lambda \rangle - \frac{1}{2} P_{uu} \langle uu | uu \rangle .$$

(46)

Cuando $\lambda=u$ el término de la sumatoria puede ser separado para dar:

$$F_{uu} = h_{uu} + \frac{1}{2} P_{uu} \langle uu | uu \rangle + \sum_{\lambda=1; \lambda \neq u}^K P_{\lambda\lambda} \langle uu | \lambda\lambda \rangle. \quad (47)$$

Para $u \neq v$ podemos escribir la matriz de Fock como:

$$F_{uv} = h_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \langle uu | vv \rangle. \quad (48)$$

I.2.6.2.- CNDO [28,29].

Este método fue propuesto por Pople, Santry y Segal. En este método semiempírico son tomados en cuenta los problemas de invarianza rotacional con la aproximación de ZDO, y para las integrales de dos electrones $\langle uu | \lambda\lambda \rangle$ donde u y λ que esta determinada sobre diferentes átomos A y B, están definidas por un parámetro igual a γ_{AB} , el cual solo depende de la naturaleza de los átomos A y B y de la distancia internuclear, y no del tipo de orbital. El parámetro γ_{AB} puede ser considerado como el promedio de la repulsión electrostática entre un electrón sobre un átomo A y un electrón sobre un átomo B. Cuando ambos orbitales atómicos están

sobre un mismo átomo el parámetro se escribe como γ_{AA} y representa el promedio de repulsión electrón-electrón.

Con esta aproximación podemos dividir los elementos de la matriz de Fock en tres grupos: F_{uu} (los elementos de la diagonal); F_{uv} (donde las funciones u y v están sobre el mismo átomo) y F_{uv} (donde las funciones u y v están sobre diferentes átomos). Para obtener F_{uu} sustituimos γ_{AB} para al integral de dos electrones $\langle uu|\lambda\lambda\rangle$, donde u y λ están sobre diferentes átomos y γ_{AA} donde u y λ están sobre un mismo átomo en las ecuaciones de Fock (ecuación 38).

$$F_{uu} = h_{uu} + \sum_{\lambda=1; \lambda \text{ en } A}^K P_{\lambda\lambda} \gamma_{AA} - \frac{1}{2} P_{uu} \gamma_{AA} + \sum_{\lambda=1; \lambda \text{ not } A}^K P_{\lambda\lambda} \gamma_{AB},$$

(49)

$$F_{uv} = h_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AB},$$

(50)

$$F_{uv} = h_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AA}.$$

(51)

En la ecuación (51) las funciones u y v se encuentran evaluados sobre diferentes átomos A y B, mientras en la ecuación (50) u y v se encuentra sobre el mismo átomo A. Por otra parte, en la ecuación (49) el término de la sumatoria de las funciones base sobre el átomo A y funciones base fuera del átomo A, puede ser simplificada escribiendo un término P_{AA} como la densidad total sobre el átomo A:

$$P_{AA} = \sum_{\lambda \in A}^A P_{\lambda\lambda}.$$

(52)

Igualmente se puede aplicar para P_{AA} . Con esta notación F_{uu} se puede escribir la ecuación (49) como:

$$F_{uu} = h_{uu} + (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{uu})\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A}^A P_{BB}\gamma_{AB}.$$

(53)

El Hamiltoniano h_{uu} se puede escribir en los siguientes términos:

$$h_{uu} = U_{uu} - \sum_{B \neq A} V_{AB}.$$

(54)

Por otra parte, tomando en cuenta parámetros experimentales la expresión del Hamiltonianos h_{uv} queda:

$$h_{uv} = \beta_{AB}^0 S_{uv}.$$

(55)

donde β_{AB}^0 es un parámetro que depende de la naturaleza de A y B, y está asociado al enlace químico. Con estas aproximaciones la matriz de Fock para CNDO viene dada por:

$$F_{uu} = U_{uu} + \sum_{B \neq A} V_{AB} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{uu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A}^A P_{BB} \gamma_{AB}, \quad (56)$$

$$F_{uv} = - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AA}, \quad (57)$$

$$F_{uv} = \beta_{AB}^0 S_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AB}. \quad (58)$$

El método de CNDO emplea funciones STO comprimidas para la capa de valencia. Esas bases comprimidas pueden ser los orbitales atómicos 1s, 2s, 2px, 2py y 2pz. Las integrales de solapamientos son calculadas explícitamente (solapamiento entre dos funciones base sobre el mismo átomo es cero con un conjunto base s y p). El parámetro de integral de repulsión γ_{AB} es calculada usando funciones de valencia s sobre el átomo A y B:

$$\gamma_{AB} = \int \int \tilde{\chi}_{s,A}(x_1) \tilde{\chi}_{s,A}(x_1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \tilde{\chi}_{s,B}(x_2) \tilde{\chi}_{s,B}(x_2) dx_1 dx_2. \quad (59)$$

El término U_{uu} no es calculado, ya que se obtiene a partir de la energía de ionización. Por último, el componente V_{AB} se puede obtener tomando en cuenta las distancias internucleares y parámetros experimentales de carga efectiva de los átomos involucrados.

I.2.6.3.- INDO [28,29].

INDO es un método semiempírico que permite corregir algunos aspectos de CNDO como: la asignación de los espines relativos a los electrones, otros aspectos como el solapamiento diferencial en el valor de las integrales de dos electrones $\langle uv/\lambda u \rangle$, las cuales son igual a cero en CNDO y el tratamiento de las integrales $\langle uu/uu \rangle$ y $\langle uu/vv \rangle$ que son forzadas a ser igualadas a γ_{AA} .

INDO especifica explícitamente el espín electrónico en los elementos de la matriz de Fock. En INDO, los elementos F_{uu} y F_{uv} (donde u y v están localizados sobre A), ahora se expresan como:

$$F_{uu}^{\alpha} = U_{uu} + \sum_{\lambda \text{ on } A} \sum_{\sigma \text{ on } A} \left[P_{\lambda\sigma} \langle uu | \lambda\sigma \rangle - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle u\lambda | u\sigma \rangle \right] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}$$

(60)

$$F_{uv}^{\alpha} = U_{uv} + \sum_{\lambda \text{ on } A} \sum_{\sigma \text{ on } A} \left[P_{\lambda\sigma} \langle uv | \lambda\sigma \rangle - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle u\lambda | u\sigma \rangle \right].$$

(61)

En la ecuación (60) se incluye la aproximación de CNDO/2 $V_{AB} = Z_B \gamma_{AB}$. Por otra parte, los elementos de la matriz F_{uv} donde las funciones u y v están localizados sobre diferentes átomos es igual como en CNDO:

$$F_{uv} = \beta_{AB}^0 S_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AB}.$$

(62)

En un sistema de capa cerrada se considera $P_{uv}^{\alpha} = P_{uv}^{\beta} = \frac{1}{2} P_{uv}$. Si un base contiene un conjuntos de orbitales s, p, entonces muchas de las integrales de un centro incluidas en INDO son iguales a cero. Específicamente, solo las siguientes integrales de un centro y dos electrones son distintas de cero: $\langle uu|uu \rangle$, $\langle uu|vv \rangle$ y $\langle uv|uv \rangle$. Ahora de acuerdo a esto, los elementos de la matriz se escriben como sigue:

$$F_{uu} = U_{uu} + \sum_{v \neq A} \left[P_{vv} \langle uu | vv \rangle - \frac{1}{2} P_{vv} \langle uv | uv \rangle \right] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB},$$

y

(63)

$$F_{uv} = \frac{3}{2} P_{uv} \langle uv | uv \rangle - \frac{1}{2} P_{uv} \langle uu | vv \rangle.$$

(64)

En la ecuación (64), las funciones u y v están sobre un mismo átomo. Algunas de las integrales de un centro dos electrones en INDO son parámetros semiempíricos, obtenidos a partir de datos espectroscópicos. Un cálculo INDO computacional requiere un poco más de trabajo comparado con CNDO, pero ofrece la ventaja de distinguir estados de diferentes multiplicidades. En general, los resultados obtenidos en INDO son más favorables respecto a los obtenidos en CNDO.

Como resultado, los métodos CNDO e INDO dan bastante buenas longitudes y ángulos de enlaces, momentos dipolares algo erróneos, y pobres energías de disociación. INDO es un método muy usado ampliamente para calcular espectros electrónicos, ya que da buenos valores de energía de excitación de moléculas grandes, incluyendo los compuestos de metales de transición.

I.3.6.4.- NDDO [29].

El método de desprecio del solapamiento diferencial diatómico (NDDO), es una mejora de INDO en la que se desprecia solamente la diferencial de solapamiento entre orbitales atómicos centrado sobre diferentes átomos. Entonces, todas las integrales de dos centros dos electrones de la forma $\langle uv|\lambda\sigma\rangle$ donde u y v están sobre el mismo átomo, y donde λ y σ están sobre el mismo átomo son empleadas. Los elementos de la matriz de Fock ahora se escriben como:

$$F_{uu} = h_{uu} + \sum_{\lambda \text{ on } A} \sum_{\sigma \text{ on } A} \left[P_{\lambda\sigma} \langle uu|\lambda\sigma\rangle - \frac{1}{2} P_{\lambda\sigma} \langle u\lambda|u\sigma\rangle \right] + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda \text{ on } B} \sum_{\sigma \text{ on } B} P_{\lambda\sigma} \langle uu|\lambda\sigma\rangle, \quad (65)$$

$$F_{uv} = h_{uv} + \sum_{\lambda \text{ on } A} \sum_{\sigma \text{ on } A} \left[P_{\lambda\sigma} \langle uv|\lambda\sigma\rangle - \frac{1}{2} P_{\lambda\sigma} \langle u\lambda|u\sigma\rangle \right] + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda \text{ on } B} \sum_{\sigma \text{ on } B} P_{\lambda\sigma} \langle uv|\lambda\sigma\rangle, \quad (66)$$

$$F_{uv} = h_{uv} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda \text{ on } A} \sum_{\sigma \text{ on } A} P_{\lambda\sigma} \langle u\sigma|v\lambda\rangle. \quad (67)$$

En la ecuación (66), las funciones u y v están sobre el mismo átomo A, mientras en la ecuación (67) u esta sobre A y v sobre B. Ahora es posible ordenar las ecuaciones (65) y (66) usando un conjunto base s, p:

$$F_{uu} = h_{uu} + \sum_{\nu \in A} \left[P_{\nu\nu} \langle uu | \nu\nu \rangle - \frac{1}{2} P_{\nu\nu} \langle u\nu | u\nu \rangle \right] + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda \in B} \sum_{\sigma \in B} P_{\lambda\sigma} \langle uu | \lambda\sigma \rangle,$$

(68)

$$F_{uv} = h_{uv} + \frac{3}{2} P_{uv} \langle uv | uv \rangle - \frac{1}{2} P_{uv} \langle uu | \nu\nu \rangle + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda \in B} \sum_{\sigma \in B} P_{\lambda\sigma} \langle uu | \lambda\sigma \rangle.$$

(69)

En NDDO el número de integrales son mayores, por lo que el requerimiento computacional es mayor en comparación con CNDO e INDO.

I.3.6.5.- MINDO/3 [28,29,44-46].

En este método semiempírico, los cálculos de las ecuaciones de Roothaan-Hall puede ser resueltas en tiempos cortos. Sin embargo, dicho método no produce resultados precisos, porque ellos son parametrizados a partir de cálculos ab initio. Este método está sólo limitado para una pequeña clase de moléculas y para su ejecución es primordial una buena optimización de la geometría.

MINDO/3 no difiere mucho respecto a los métodos de CNDO, INDO y NDDO, aunque es preciso resaltar que este método necesita de parametrización y utiliza mucha data experimental. MINDO usa un conjunto s, p y estos en los elementos de la matriz Fock son:

$$F_{uu} = h_{uu} + \sum_{v \in A} \left[P_{vv} \langle uu | vv \rangle - \frac{1}{2} P_{vv} \langle uv | uv \rangle \right] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB},$$

(70)

$$F_{uv} = -\frac{1}{2} P_{uv} \langle uv | uv \rangle,$$

(71)

$$F_{uv} = h_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \langle uv | uv \rangle = h_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AB}.$$

(72)

En la ecuación (71), las funciones u y v están sobre el mismo átomo A, mientras en la ecuación (72) u está sobre A y v sobre B. Las integrales de repulsión de dos centros γ_{AB} son calculadas usando la siguiente función:

$$\gamma_{AB} = \frac{e^2}{\left[R_{AB}^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{e^2}{\bar{g}_A} + \frac{e^2}{\bar{g}_B} \right) \right]^{1/2}}$$

(73)

\bar{g}_A es el promedio de las integrales de un centro dos electrones \bar{g}_{uv} sobre el átomo A (ejemplo $\bar{g}_{uv} = \langle uu | vv \rangle$) y \bar{g}_B es el promedio equivalente para el átomo B.

Las integrales de dos centro un electrón H , vienen dada en MINDO/3 por:

$$h_{uv} = S_{uv} \beta_{AB} (I_u + I_v). \quad (74)$$

donde S_{uv} es la integral de solapamiento; I_u y I_v son los potenciales de ionización para un determinado orbital y β_{AB} es un parámetro dependiente de los átomos A y B.

La energía asociada a las interacciones entre dos núcleos se puede escribir como una simple expresión coulombica ($E_{AB} = Z_A Z_B / R_{AB}$) como:

$$E_{AB} = Z_A Z_B \gamma_{AB}. \quad (75)$$

La expresión anterior con un factor de corrección que toma en cuenta la posible influencia de los electrones en la interacción core-core, en MINDO/3 podemos escribir la ecuación (75) un término de la repulsión electrón-electrón:

$$E_{AB} = Z_A Z_B \left\{ \gamma_{AB} + \left[\left(\frac{e^2}{R_{AB}} \right) - \gamma_{AB} \right] \exp(-\alpha_{AB} R_{AB}) \right\}. \quad (76)$$

α_{AB} es un parámetro dependiente de la naturaleza de los átomos A y B. Para los enlaces OH y NH la expresión de energía se escribe más apropiadamente como:

$$E_{XH} = Z_X Z_H \left\{ \gamma_{XH} + \left[\left(\frac{e^2}{R_{XH}} \right) - \gamma_{XH} \right] \alpha_{XH} \exp(-R_{XH}) \right\}. \quad (77)$$

I.3.6.6.- MNDO [28,29,46-49].

Este método semiempírico se fundamenta en un pequeño cálculo *ab initio*, sin embargo presentan unas limitaciones significativas. Por ejemplo, los calores de formación de moléculas insaturadas son consistentemente positivos, presenta errores en los cálculos de ángulos de enlace y calores de formación para moléculas que contiene par libre de electrones. Alguna de estas limitaciones es debida a que MNDO usa algunas aproximaciones de INDO, y en particular INDO es muy impreciso con moléculas que contiene par de electrones libres. MNDO introduce una modificación de solapamiento diatómico. Los tres elementos de la matriz de Fock son los siguientes para el caso MNDO:

$$1) F_{uu} = h_{uu} + \sum_{v \in A} \left[P_{vv} \langle uu | vv \rangle - \frac{1}{2} P_{vv} \langle uv | uv \rangle \right] + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda \in B} \sum_{\sigma \in B} P_{\lambda\sigma} \langle uu | \lambda\sigma \rangle, \quad (78)$$

donde

$$h_{uu} = U_{uu} - \sum_{B \neq A} V_{uuB}.$$

(79)

$$2) F_{uv} = h_{uv} + \frac{3}{2} P_{uv} \langle uv | uv \rangle - \frac{1}{2} P_{uv} \langle uu | vv \rangle + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda \text{ on } B} \sum_{\sigma \text{ on } B} P_{\lambda \sigma} \langle uu | \lambda \sigma \rangle,$$

(80)

donde

$$h_{uv} = - \sum_{B \neq A} V_{uvB}.$$

(81)

$$3) F_{uv} = h_{uv} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda \text{ on } A} \sum_{\sigma \text{ on } B} P_{\lambda \sigma} \langle u \sigma | v \lambda \rangle.$$

(82)

donde

$$h_{uv} = \frac{1}{2} S_{uv} (\beta_u + \beta_v).$$

(83)

En la ecuación (80), las funciones u y v se encuentran sobre el átomo A, mientras en la ecuación (82), u esta sobre A y v sobre B. Como vemos en este método aparecen una nueva forma de la integral de dos centro con un electrón de h , el cual depende de la integral de solapamiento S_{uv} y los parámetros β_u y β_v mostrado en la ecuación (83). V_{uvA} y V_{uvB} son las expresiones que representan las atracciones de dos centros un electrón en las distribuciones uu o uv respectivamente sobre el

átomo A y el núcleo de átomo B. Eso potenciales son expresados de la siguiente manera:

$$V_{uuB} = -Z_B \langle u_A u_A | s_B s_B \rangle, \quad (84)$$

$$V_{uvB} = -Z_B \langle u_A u_A | s_B s_B \rangle. \quad (85)$$

En MNDO los términos de repulsión core-core para grupos NH y OH se escribe como:

$$E_{AB} = Z_A Z_B \langle u_A u_A | s_B s_B \rangle \{1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})\}, \quad (86)$$

$$E_{XH} = Z_X Z_H \langle u_X u_X | s_H s_H \rangle \{1 + R_{XH} \exp(-\alpha_X R_{XH}) + \exp(-\alpha_H R_{XH})\}. \quad (87)$$

MNDO se ha expandido por una serie de elementos como aluminio, silicio, germanio, yodo, bromo, Zinc y mercurio. Sin embargo, su uso esta limitado para muchos metales de transición que requiere el uso de orbitales d. Además, para los compuestos hipervalentes de sulfuro y fósforo ofrecen pobre resultados, las magnitudes de los enlaces de hidrógeno son muy pequeñas, presenta problemas

cuando se trata de compuestos orgánicos conjugados y las energías para compuestos heterociclos de cuatro miembros son incorrectas.

1.3.6.7.- AM1 [28,29,46,47,50].

AM1 elimina mucho de los problemas de MNDO. Este método semiempírico adopta funciones gaussianas, tanto de atracción como de repulsión. Con las modificaciones respectivas la expresión del término núcleo-núcleo de energía relacionado en MNDO viene dado por:

$$E_{AB} = E_{MNDO} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left\{ \sum_i K_{A_i} \exp \left[-L_{A_i} \left(R_{AB} - M_{A_i} \right)^2 \right] + \sum_j K_{B_j} \exp \left[-L_{B_j} \left(R_{AB} - M_{B_j} \right)^2 \right] \right\} ($$

88)

Los términos adicionales son la gaussiana esférica que vienen dado por el parámetro L . Los parámetros M y K son optimizados para cada átomo, junto con el parámetro α en el término exponencial. AM1 corrige mucha deficiencia relacionada con la repulsión nuclear presente en los métodos previos. Ofrece mejoras en la fortaleza de los enlaces de hidrógeno, barreras de activación y compuestos hipervalentes del P, en definitiva es un método que mejora algunas deficiencias de los otros métodos mencionados y con el cual se obtienen mejores resultados. Sin embargo, AM1 presenta ciertas deficiencias entre las cuales podemos mencionar: problemas con algunos compuestos de P y N, calores de hidrogenación bajas,

ángulos C-O-C en éteres muy altos, muy inestable con los anillos de cuatro miembro, barreras de activación altas, etc.

I.3.6.8.-PM3 [28,29,46,47,51] y PM6 [46].

Los métodos semiempíricos PM3 y PM6 son muchos mejores que MNDO y AM1, ya que se obtienen con estos métodos valores de calores de formación ΔH_f , barreras de activación bastante cercanos a los valores reportados. Además, estos métodos describen de mejor manera a la molécula a estudiar, respecto a su estructura química y geométrica. Sin embargo, PM3 presenta algunas desventajas, entre las más comunes tenemos que para moléculas que contienen átomos de nitrógeno los cálculos son algo incorrecto. Por otro lado, las longitudes de enlaces que no involucran átomos de hidrogeno son muy pequeñas alrededor de 1,7 Å, y ellos son mucho mayores que 2 Å.

Al comparar geometrías optimizadas con AM1 y con PM3 se observa que las distancias de enlace C-C y C-H son razonablemente buenas, pero al incluir nitrógeno u oxígeno disminuye su calidad. Al incluir átomos del tercer período, PM3 es superior a AM1, aunque hay algunos sistemas en los que PM3 presenta desviaciones grandes. En puentes de hidrógeno convencionales, ambos fallan en la predicción de las distancias de equilibrio, pero PM3 es consistentemente mejor que AM1. Para algunos complejos de metales de transición, PM3 da resultados muy buenos. En PM3, las predicciones termoquímicas no son buenas.

Por otra parte, PM6 es un nuevo método que ha permitido determinar propiedades físicas y químicas de cerca de 9000 compuestos, eso comparado con los 39 compuestos estudiados en MNDO, los cerca de 200 en AM1 y cerca de 500

en PM3. PM6 permite corregir los errores producidos en métodos como AM1 y PM3, respecto a la geometría de ciertas estructuras cíclicas no planas. PM6 también corrige errores en cuanto a estructuras nitrogenadas como aminas enlazadas a anillos aromáticos para una geometría plana correcta. Otros de los problemas que corrige PM6 son respecto a las longitudes de enlaces de átomos de hidrógeno con átomos de oxígeno, los cuales eran descritos de manera incorrecta en AM1 y PM3 para una geometría dada. En conclusión PM6 corrige muchos errores dejados en AM1 y PM3. Además un enorme grupo de elementos y metales de transición son ahora parametrizados en PM6.

Estos métodos semiempíricos son los más apropiados en el estudio de grandes sistemas, a veces, para sistemas de muchos sustituyentes llegan a ser los únicos métodos mecánico cuánticos computacionalmente prácticos, para obtener una descripción cualitativa sobre la molécula (orbitales moleculares, cargas atómicas o modos vibracionales). Por último, su utilidad más óptima es para sistemas moleculares en estado base para los cuales el método semiempírico particular está muy bien parametrizado y calibrado con gran precisión, esto se refiere principalmente a moléculas orgánicas.

Una gran limitación en los métodos semiempíricos es que sólo pueden ser utilizados para sistemas cuyos parámetros han sido desarrollados para todos los átomos que lo componen. Tampoco incluyen en buena forma las interacciones asociadas con los hidrógenos, por lo que son muy pobres para describir estructuras de transición.

I.3.7.- Cálculo químico cuántico de las propiedades eléctricas estáticas
[28-30,44].

Las propiedades estudiadas en este proyecto de investigación fueron el momento dipolar inducido (μ), la polarizabilidad (α), la primera hiperpolarizabilidad (β) y la segunda hiperpolarizabilidad (γ) para la serie de heterociclos de cuatro miembros: azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos.

Para el cálculo de la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades estáticas es preciso conocer el efecto que tiene el campo eléctrico aplicado sobre la energía del sistema molecular a estudiar. Los cálculos de la energía para un sistema molecular determinado se puede hacer mediante los métodos ab initio y semiempíricos, empleando las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan-Hall (Sesión 1.2.3). En este aspecto, el campo eléctrico puede ser visto como una perturbación externa, el cual de alguna manera afecta a la energía del sistema. En este tratamiento el Hamiltoniano molecular debe incluir explícitamente un término perturbativo dependiente del campo eléctrico ($-\mu F$), que describe la interacción entre el campo externo estático uniforme y la estructura electrónica, tal como se muestra en la ecuación (89):

$$H(\vec{F}) = H^0 - \vec{\mu} \vec{F} . \quad (89)$$

donde $\vec{\mu}$ es el operador momento dipolar, H^0 es Hamiltoniano molecular en ausencia del campo eléctrico, y \vec{F} representa el campo eléctrico externo.

Conocida la forma del Hamiltoniano y para una función de onda $\Psi(F)$, que depende del campo eléctrico externo, la energía promedio del sistema y momento dipolar promedio se describe como:

$$E(F) = \langle \psi(F) | H(F) | \psi(F) \rangle, \quad (90)$$

$$\mu(F) = \langle \psi(F) | \sum_i q_i(F) \cdot r_i(F) | \psi(F) \rangle. \quad (91)$$

donde q_i es la carga del sistema y r_i es la posición de la partícula i .

Por otra parte, también se puede obtener por el teorema de Hellmann-Feymann, derivando la energía total ya perturbada con respecto al campo, el momento dipolar:

$$\left(\frac{\partial E(F)}{\partial F_i} \right) = \langle \psi(F) | \frac{\partial H}{\partial F_i} | \psi(F) \rangle = - \langle \mu_i \rangle. \quad (92)$$

donde el subíndice i representa las correspondientes componentes cartesianas, y se asumen todos los índices.

La energía en la ecuación (90), también se puede expresar como una expansión en serie de Taylor cuando dicho campo F tiende a cero:

$$\begin{aligned}
E(F) = & E^0 + \sum_i^{x,y,z} \left(\frac{\partial E}{\partial F_i} \right) F_i \Big|_{F \rightarrow 0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{x,y,z} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right) F_i F_j \Big|_{F \rightarrow 0} \\
& + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k}^{x,y,z} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right) F_i F_j F_k \Big|_{F \rightarrow 0} + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l}^{x,y,z} \left(\frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right) F_i F_j F_k F_l \Big|_{F \rightarrow 0} + \dots
\end{aligned}
\tag{93}$$

donde E^0 es la energía de la molécula en ausencia del campo y los subíndices i, j, k, l corresponden a las coordenadas cartesianas x, y, z . Relacionando las ecuaciones (92) y (93) tenemos que el término momento dipolar $\langle \mu_i \rangle$ viene dado por:

$$\begin{aligned}
\langle \mu_i \rangle = & - \sum_i^{x,y,z} \left(\frac{\partial E}{\partial F_i} \right) - \sum_{i,j}^{x,y,z} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right) F_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j,k}^{x,y,z} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right) F_j F_k \\
& - \frac{1}{6} \sum_{i,j,k,l}^{x,y,z} \left(\frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right) F_j F_k F_l - \dots
\end{aligned}
\tag{94}$$

Ahora, el momento dipolar total y la energía se pueden escribir en términos de las polarizabilidades como una expansión en serie de Taylor tomando en cuentas todas las coordenadas espaciales i, j, k, l :

$$\mu_i(F) = \mu_i^0 + \sum_{i,j}^{x,y,z} \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k}^{x,y,z} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k,l}^{x,y,z} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots$$

(95)

$$E(F) = E^0 + \sum_i^{x,y,z} \mu_i F_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{x,y,z} \alpha_{ij} F_i F_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k}^{x,y,z} \beta_{ijk} F_i F_j F_k + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l}^{x,y,z} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots$$

(96)

donde μ_i^0 es el momento dipolar en ausencia de campo, por lo que $\mu - \mu_i^0$ representa la polarización para la partícula i indicada en la ecuación (1). Mientras los términos en la expresión de energía E^0 es la energía del sistema en ausencia de campo y los elementos μ_i , α_{ij} , β_{ijk} y γ_{ijkl} están asociados de alguna manera la perturbación producto del campo externo aplicado y representan una energía adicional al sistema.

En las ecuaciones 95 y 96, α_{ij} es un tensor de orden dos, β_{ijk} es un tensor de orden tres y γ_{ijkl} es un tensor de orden cuatro. Comparando las ecuaciones 94 y 95, los coeficientes de las propiedades ópticas vienen dada por:

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} \Big|_{F \rightarrow 0},$$

(97)

$$\beta_{ijk} = \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k} \Big|_{F \rightarrow 0},$$

(98)

$$\gamma_{ijkl} = \frac{\partial^3 \mu}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \Big|_{F \rightarrow 0}.$$

(99)

Los coeficientes α_{ij} , β_{ijk} y γ_{ijkl} se pueden escribir en término de la energía, y como el momento dipolar se define como la derivada negativa de la energía respecto al campo F (ec. 92), los coeficientes quedan definidos como:

$$u_i = - \left(\frac{\partial E}{\partial F_i} \right) \Big|_{F \rightarrow 0},$$

(100)

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial}{\partial F_j} \left(- \frac{\partial E}{\partial F_i} \right) = - \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \Big|_{F \rightarrow 0},$$

(101)

$$\beta_{ijk} = \frac{\partial^2}{\partial F_j \partial F_k} \left(- \frac{\partial E}{\partial F_i} \right) = - \frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \Big|_{F \rightarrow 0},$$

(102)

$$\gamma_{ijkl} = \frac{\partial^3}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \left(- \frac{\partial E}{\partial F_i} \right) = - \frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \Big|_{F \rightarrow 0}.$$

(103)

Para el cálculo de la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades se aplican dos clases de métodos: métodos acoplados y métodos perturbacionales. En este TEG tales propiedades se calcularon utilizando métodos acoplados de HF (CPHF), el cual se fundamenta en una derivación de la energía del sistema obtenida en la ecuación (89) respecto a las componentes del campo, y la evaluación de tales derivadas se hace empleando la aproximación de Campo Finito (FF) para valores de campo aplicado que tienden a cero (originalmente propuestas por Cohen y Roothaan [52]). Los valores de la energía se calculan mediante los métodos de campo autoconsistentes de HF (SCF), y para su cálculo es muy importante la característica del conjunto base. Para el cálculo de la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades se recomienda el uso de funciones polarizadas y difusas para una mejor descripción del sistema perturbado, especialmente para moléculas que contengan átomos pesados, ya que estas propiedades son muy sensibles a la distribución electrónica. Por otra parte, los efectos de correlación electrónica son muy importantes tomarlos en cuenta para un mejor cálculo teórico de la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades [10].

Las propiedades eléctricas como el momento dipolar inducido (μ), polarizabilidad (α), primera hiperpolarizabilidad (β), segunda hiperpolarizabilidad (γ) están definidas por las derivadas parciales de las ecuaciones (100), (101), (102) y (103) respectivamente, considerándolas en este caso respecto a la energía. Cada uno estos tensores definen las componentes específicas de estas propiedades asociadas a las coordenadas espaciales x , y y z , y tomando en cuenta tales componentes, las magnitudes totales de estas propiedades están definidas por sus valores promedios como siguen a continuación:

$$\langle u \rangle = (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)^{1/2},$$

(104)

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx}^2 + \alpha_{yy}^2 + \alpha_{zz}^2)^{1/2},$$

(105)

$$\langle \beta \rangle = \frac{3}{5} \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2}, \quad (1$$

06)

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} \left[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz}) \right].$$

(107)

Estas ecuaciones permiten correlacionar los valores calculados de las P.E.E. con los valores experimentales [10,44]. Para determinar la magnitud de μ_i , α_{ij} , β_{ijk} y γ_{ijkl} es preciso conocer el valor de la energía asociada al sistema molecular, y esta se puede obtener mediante métodos ab initio, métodos semiempíricos Y TDF.

I.3.8. Programas Computacionales.

En este proyecto de investigación el cálculo de la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades de la serie de heterociclos de cuatro miembros se realizaron mediante cálculos ab initio y cálculos semiempíricos. Los cálculos ab initio se realizaron a nivel Hartree-Fock, empleando diferentes conjuntos base y el uso del paquete computacional GAUSSIAN 03 y GAMESS. Mientras los cálculos

semiempíricos se llevaron a cabo con PM3 y PM6 utilizando la versión reciente MOPAC 07.

MOPAC (Molecular Orbital Package) es un paquete computacional que utiliza procedimiento semiempíricos para determinar ciertas propiedades moleculares para átomos y moléculas. Este programa tiene diferentes métodos con Hamiltonianos muy particulares como lo son: MINDO/3, MNDO, MNDO-d, AM1, PM3 y PM6. Todos estos métodos están basados en procedimientos semiempíricos y tienen prácticamente la misma estructura. En particular, todos ellos para determinar las polarizabilidad e hiperpolarizabilidades emplean el método de campo finito, toman en cuenta la repulsión electrostática y cambio de estabilización y para la determinación numérica las integrales son calculadas de forma aproximada. Además, todos estos métodos utilizan una base restringida de un orbital s y tres orbitales p (p_x , p_y , p_z) por átomo de la molécula (excepto en el método MNDO-d, el cual tiene 5 orbitales en adición a las bases s y p) [34-42]. Estos métodos semiempíricos emplean las ecuaciones de Hartree-Fock y toman en cuenta la aproximación de Roothaan [31]. La mayor aproximación tomada en cuenta en el programa MOPAC como simulador de métodos semiempíricos, es que ignora la integral de solapamiento en la ecuación secular (ec. 27), por lo que mediante estos métodos la ecuación a resolver en el programa computacional es la siguiente [53]:

$$|F - E| = 0$$

(108)

Esa aproximación simplifica considerablemente los cálculos mecánicos cuánticos sobre cualquier sistema químico de interés. Como resultado de esto, grandes sistemas químicos pueden ser estudiados. Por otra parte, en el programa MOPAC, la geometría de la molécula a estudiar puede ser optimizada por la presencia del campo eléctrico aplicado para una función determinada que describa el

efecto del campo sobre la estructura química [53]. Por otro lado, la simetría de la molécula es tomada en cuenta en la determinación.

GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) [54] y GAUSSIAN 03 [44] son programas computacionales que permiten realizar cálculos ab initio SCF a diferentes niveles como RHF, UHF, ROHF, GVB y cálculos de otros métodos que incluyen el efecto de correlación electrónica como DFT, MP2, Interacción de configuración (CI), Cluster acoplado (CC), etc Además, tiene incluido métodos semiempíricos MNDO, AM1 y PM3.

Entre las propiedades que se pueden determinar por este programa tenemos: gradiente de energía, optimización de la geometría en diferentes coordenadas, energías de estados de transición, energía Hessiana, frecuencias vibracionales, intensidades IR y Raman, dinámica de reacciones, evalúa efectos relativistas, determina polarizabilidad e hiperpolarizabilidades dependiente e independiente de la frecuencia, propiedades moleculares, incluye el modelo de efecto de solvente y el modelo de formación de polímeros con el método de elongación, entre otras.

IV.- ANTECEDENTES.

En esta sección se presentan algunas investigaciones [17,55,56,57] relacionadas con el estudio de los efectos del ángulo de torsión de la molécula sobre la energía molecular y la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades respecto para un grupo específico de sistemas moleculares orgánicos y, una publicación previa relacionada con la influencia del ángulo φ (ver figura 3) sobre la energía potencial molecular de los heterociclos de cuatro miembros estudiados en este TEG.

Recientemente, en 2007 P. Vansteenkiste y colaboradores [17], estudiaron la influencia de los diferentes sustituyentes (NH, O, PH, S) de los diferentes heterociclos de cuatro miembros mostrados en la figura 1 sobre la energía molecular $E(\varphi)$, utilizando el método mpW1B95/6-31+G(d,p) con GAUSSIAN 03. En sus trabajos encontraron que la $E(\varphi)$ es afectada principalmente por el heteroátomo que esta contenido en el anillo. Los oxetanos (5-8) y tietanos (13-16) presentan para la configuración más estable una estructura plana, excepto el tietano que exhibe un ángulo φ (ver figura 3) de 24° . Por otra parte, encontraron que las azetidinas (1-4) presentan la configuración de menor energía para un ángulo φ alrededor de 15° , mientras el ángulo φ para la configuración más estable de los fosfetanos (9-12) se encuentra entre $-30,8^\circ$ y $-39,9^\circ$. Las graficas obtenidas de $E(\varphi)$ para la serie de azetidinas (1-4), los oxetanos (5-8), fosfetanos (9-12) y tietanos (13-16) estudiadas por P.Vansteenkiste se presentan a continuación en la figura 5.

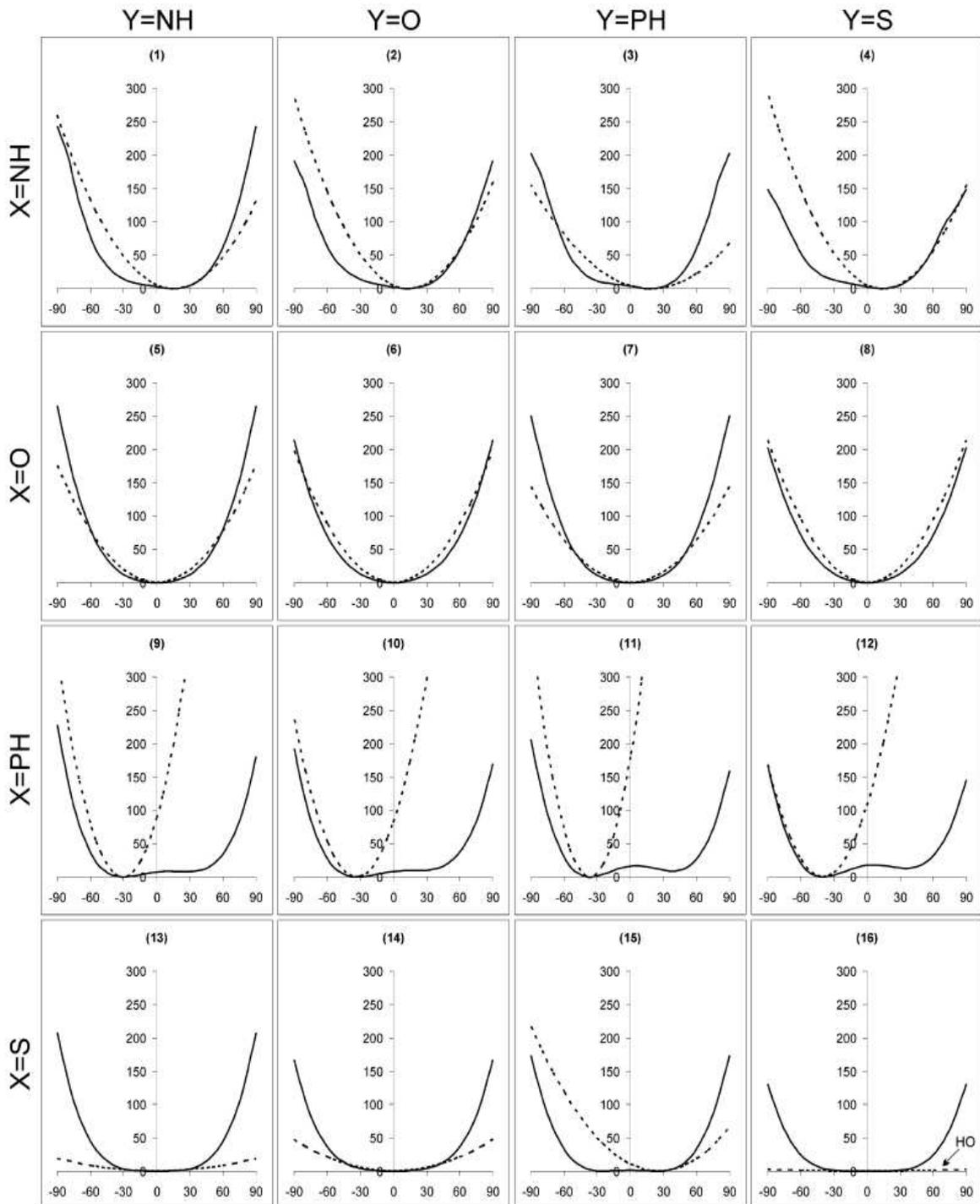


Figura 5.- Representación de la variación de energía (línea llena) respecto al ángulo ϕ para la serie de heterociclos (1-16). Tomado de la ref. [17]

En resumen, la geometría de estos heterociclos asociada al ángulo φ se ve afectada principalmente por los sustituyentes X. El cambio de los sustituyentes X afecta las magnitudes de longitudes de enlace C-C dentro del anillo y las longitudes de enlace C-Y. Por otra parte, el cambio del sustituyente Y en el anillo afectan muy poco los ángulos de enlace y longitudes de enlace, así como la planaridad de la molécula, geometría y estructura conformacional [17].

En este tipo de heterociclos, el enlace doble exocíclico en la posición 3, obliga al sistema a adquirir una conformación planar. Sin embargo, esta característica depende del tipo de sustituyente X. Cuando X=O (Oxetanos), diversos estudios muestran que la conformación geométrica es enteramente planar con ángulos del plano molecular pequeños prácticamente iguales a cero (Tabla 1), igual característica presentan los tietanos (X=S), con excepción de la molécula 15, la cual presenta en su estructura un doble enlace exocíclico C-P. Por otra parte, en los sistemas azetidinas (X=N) y fosfetanos (X=P) la planaridad se pierde, y este hecho se debe al hidrógeno enlazado al átomo de N (nitrógeno) ó P (fósforo) en la posición 1 según sea el caso, lo que causa la distorsión de la planaridad por la ocupación de la posición axial o ecuatorial de dicho átomo de hidrogeno en el anillo, y esto hace que los ángulos del plano molecular sea distintos de cero, observándose mayor efecto en las fosfinas (posiblemente por los mayor efecto esférico asociado al mayor tamaño del átomo de fósforo respecto al átomo de nitrógeno) (ver Tabla 1). En las azetidinas (X=N) y fosfinas (X=P), el par libre del átomo de P (fósforo) es más extendidos que el par del N (nitrógeno), a causa de los efectos estéricos por el mayor tamaño del átomo de P (fósforo) por lo que el hidrogeno prefiere orientarse lejos del anillo [17].

Los efectos de planaridad y no planaridad se puede apreciar por los ángulos entre los planos de los átomos 1-2-3 (X-C-C), los átomos 4-1-2 (C-X-C) y los átomos 2-3-4 (C-C-C) en las diferentes estructuras y estas características geométricas dependen y varían de acuerdo al tipo de sustituyente o heteroátomo presente en el

anillo (ver Tabla 1). Los heterociclos con sustituyentes NH y PH en la posición uno tienden a romper la simetría de la molécula por la presencia del átomo de hidrogeno enlazado al nitrógeno y fósforo [17,26-27].

	Ángulos	Y=NH	Y=O	Y=PH	Y=S
X=NH	φ	15,33°	13,33°	18,45°	14,24°
	< XCC >	88,18°	87,92°	89,07°	89,17°
	< CXC >	92,32°	93,20°	90,81°	91,28°
	< CCC >	89,32°	89,46°	88,08°	88,63°
X=O	φ	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°
	< XCC >	89,89°	89,37°	91,25°	90,81°
	< CXC >	92,98°	93,95°	91,43°	91,89°
	< CCC >	87,25°	87,30°	86,08°	86,49°
X=PH	φ	-30,76°	-33,41°	-36,64°	-39,90°
	< XCC >	88,17°	87,03°	87,44°	85,76°
	< CXC >	75,38°	75,87°	74,20°	74,51°
	< CCC >	100,09°	100,53°	99,21°	100,38°
X=S	φ	0,00°	0,00°	±24,00°	0,00°
		90,62°	90,40°	89,98°	91,54°
		78,53°	78,97°	76,53°	77,50°
		100,23°	100,24°	98,43°	99,41°

Tabla 1.- Ángulos de enlace de los heterociclos (1-16) de acuerdo al tipo de sustituyente X e Y. Tomado de la ref. [17]

Una importante influencia del heteroátomo sobre la estructura del anillo es la longitud del doble enlace C=Y. Ellos tienen valores de 1,474; 1,434; 1,891 y 1,834 Å para los grupos [CN], [CO], [CP] y [CS], respectivamente. Los grupos imino y carbonilo presenta longitud de enlace similares, pero el grupo NH induce a una rigidez adicional por la presencia del átomo de hidrogeno y el par libre del nitrógeno,

el cual se extiende mucho más que los pares libres del oxígeno. Estas características también se presentan en el grupo PH. Sin embargo, esos dobles enlaces C-Heteroátomo reducen los efectos estéricos de la molécula y son de igual orden de magnitud respecto a los grupos carbonilos [17].

Por otra parte, en noviembre de 2007 Alyar y colaboradores [55] estudiaron la dependencia del ángulo de torsión (definido como el ángulo entre los planos de los anillos) en la polarizabilidad (α) y la segunda hiperpolarizabilidad (β) para una serie de isómeros de feniltriazinas (ver figura 6) usando B3LYP/6-31++G(d,p) con GAUSSIAN 98. El rango de ángulos de torsión para el cálculo de estas propiedades fue de 0° hasta 180° . Para esta serie de estructuras encontraron que la polarizabilidad y segunda hiperpolarizabilidad presentaban una dependencia del ángulo de torsión, donde ambas propiedades presentan un mínimo valor para el ángulo de 90° (donde los anillos están dispuestos perpendicularmente), debido a la pérdida de la conjugación del enlace π (ver figura 7). Mientras, que para ángulos de 0° y 180° (conformación plana) se observan las mayores respuestas, consecuencia de la máxima conjugación del sistema π entre los dos anillos.

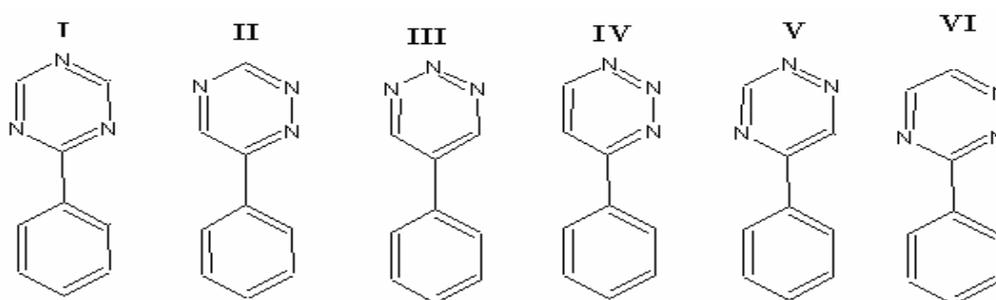


Figura 6.- Serie de isómeros de feniltriazinas. I) 2-fenil-s-triazina. II) 6-fenil-1,2,4-triazina. III) 5-fenil-1,2,3-triazina. IV) 4-feniltriazina. V) 5-fenil-1,2,4-triazina. VI) 3-fenil-1,2,4-triazina estudiados por Alyar y colaboradores [55]

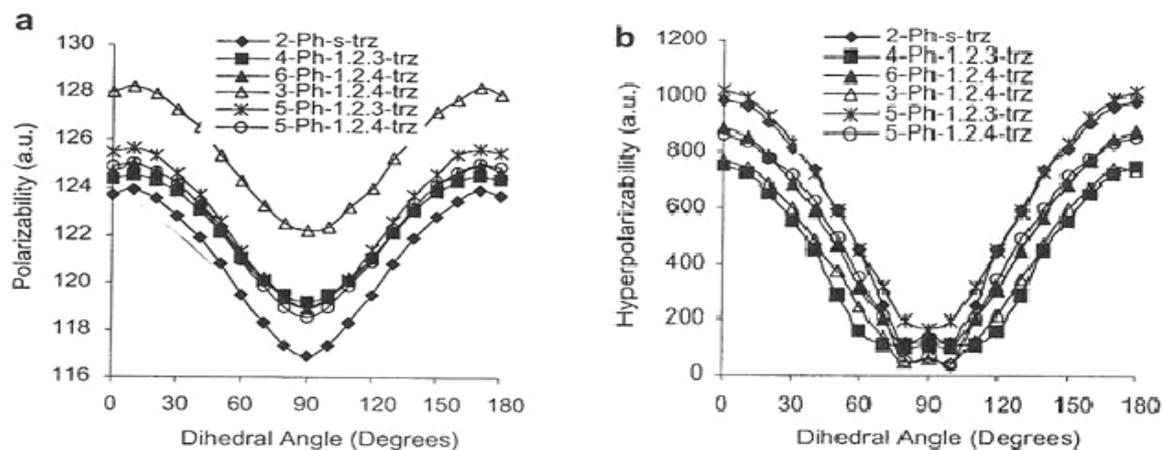


Figura 7.- Variación de la polarizabilidad (α) y primera hiperpolarizabilidad (β) respecto al ángulo dihedral para los isómeros de feniltriazinas. Tomado de la ref. [55]

Alyar y colaboradores [57] trabajaron también la dependencia del ángulo de torsión sobre la diferencia de energía de los niveles HOMO-LUMO en los isómeros de feniltriazinas antes mencionadas (ver figura 6) y observaron un incremento progresivo de la energía hasta un valor máximo a un ángulo de 90° (ver figura 8). Esta tendencia es contraria a la que se observa para la polarizabilidad y la segunda hiperpolarizabilidad respecto al ángulo, y esto se debe a que en cuanto sea mayor valor de energía entre los niveles HOMO-LUMO, el “movimiento de electrones” entre dichos niveles energéticos es limitado siendo de por sí las magnitudes de los procesos de polarización e hiperpolarización bajos.

Figura 9.- Formas de resonancia de moléculas del tipo Λ y ángulo 2θ .

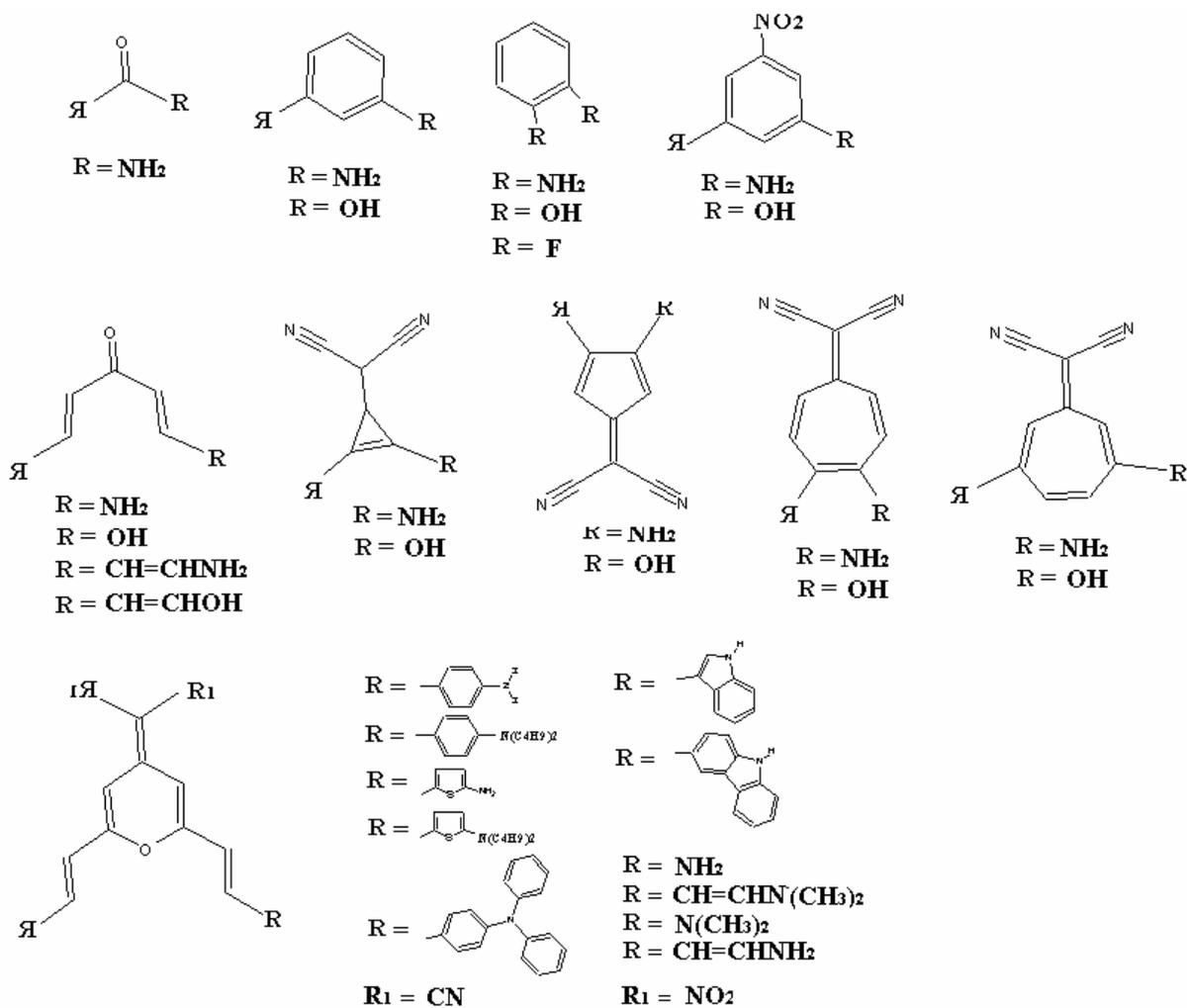


Figura 10.- Estructuras cuadrupolares del tipo Λ y octopolares con grupos dadores y aceptores estudiados por Mingli y colaboradores [56].

Finalmente, en julio de 2002 Lukes y colaboradores [57] evaluaron la influencia del ángulo entre los planos de los anillo de 2,2'-bitiofeno, 2,3'-bitiofeno y 3,3'-bitiofeno (ver figura 11) sobre el momento dipolar y la polarizabilidad empleando

métodos ab initio/MP2 con el conjunto base cc-pVDZ en GAUSSIAN 94, y la parte electrónica de los tensores de polarizabilidad fueron calculadas con la aproximación de campo finito (con un campo eléctrico externo de 0,001 u.a). Con esto, en efecto encontraron una dependencia de estas propiedades eléctricas respecto a la variación del ángulo de torsión para estos tres isómeros. Para el momento dipolar $\langle \mu \rangle$, encontraron una disminución progresiva en su magnitud de 0° a 180° (ver figura 12). Mientras $\langle \alpha \rangle$ presentaba una mínima respuesta para un ángulo igual 90° , donde los planos que contienen los anillos de tiofeno se encuentran perpendiculares uno respecto al otro, debido a la pérdida de conjugación del enlace π entre los dos anillos. Por otra parte, las mayores respuestas se observa para configuraciones planas (ángulos de torsión de 0° o 180°) (ver figura 13).

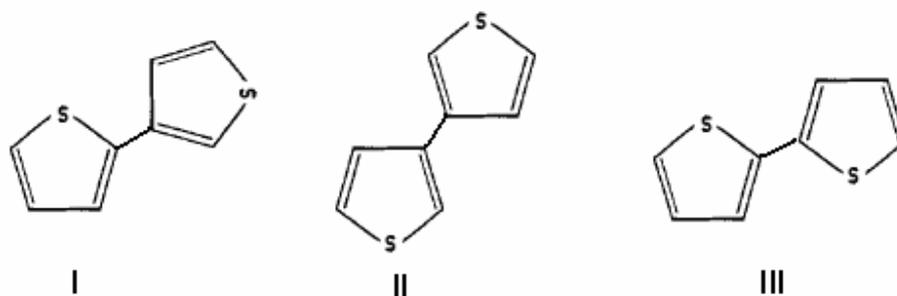


Figura 11.- Estructuras de los bitiofenos. I) 2,3'-bitiofeno. II) 3,3'-bitiofeno. III) 2,2'-bitiofeno estudiados por Lukes y colaboradores [57].

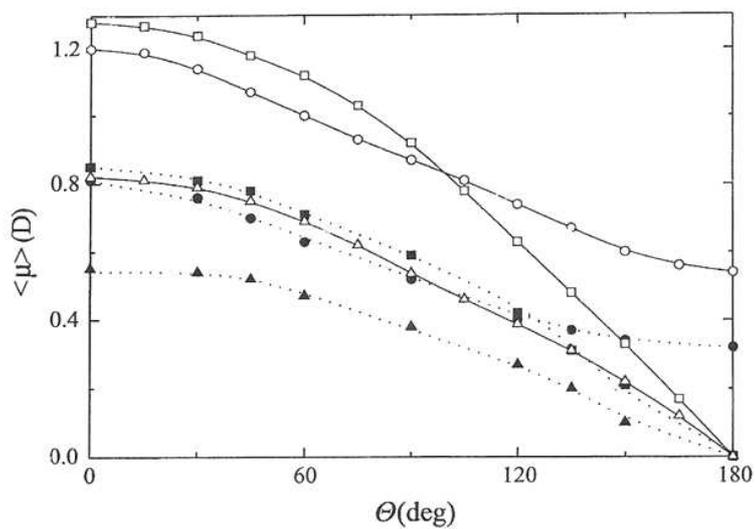


Figura 12.- Variación de $\langle \mu \rangle$ con el ángulo de torsión para los isómeros de bitiofenos. Tomado de la ref. [57].

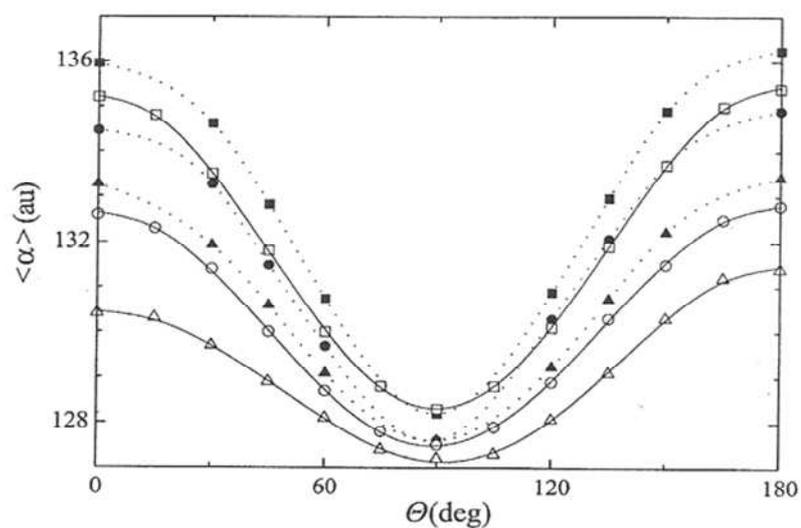


Figura 13.- Variación de $\langle \alpha \rangle$ con el ángulo de torsión para los isómeros de bitiofenos. Tomado de la ref. [57].

I.3- OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION

I.3.1.- Objetivos General

Estudio teórico de los efectos de diferentes sustituyentes y el ángulo φ sobre las propiedades ópticas lineales y no lineales en una familia de compuestos heterocíclicos de cuatros miembros mediante métodos ab initio y semiempíricos.

I.3.2.- Objetivos Específicos:

- 1.- Representar gráficamente las propiedades ópticas para cada sistema molecular como función del ángulo del plano de la molécula de -50 hasta 50° pasando por cero.
- 2.- Comparar los diferentes cálculos realizados a partir de los resultados obtenidos.
- 3.- Estimar las magnitudes de las propiedades eléctricas en función de los átomos enlazados al anillo.
- 4.- Comparar las magnitudes de las propiedades entre las diferentes estructuras de acuerdo a la naturaleza química del sistema.
- 5.- Discutir la dependencia de las propiedades ópticas de acuerdo al ángulo del plano molecular en los diferentes heterociclos.

II.1.- GENERALIDADES

En este TEG se calcularon por vez primera el momento dipolar inducido (μ), polarizabilidad (α) e hiperpolarizabilidades (β y γ) de una serie de azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos. En particular, se estudió el efecto de los sustituyentes y del ángulo ϕ definido por el plano molecular. Para llevar a cabo el cálculo se emplearon métodos ab initio a nivel HF utilizando los conjuntos base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y los métodos semiempíricos PM3 Y PM6.

Los cálculos para los diferentes métodos se llevaron a cabo en:

- a) 13 Computadores marca SAMSUNG de un procesador Intel Pentium (R) 4 con un CPU de 3,20 GHz y 0,99 GB de RAM.
- b) 1 Computador marca SAMSUNG de un procesador Intel Pentium (R) 4 con dos CPU de 1,90 GHz y 1,89 GHz y un 1 GB de RAM.
- c) 1 Computador marca DELL de un procesador Intel Pentium III con un CPU de 863 MHZ y 128 MB de RAM.

Para dibujar las estructuras moleculares de los compuestos estudiados se empleó el programa WINMOSTAR de Microsoft 2003, este programa se utilizó para los cálculos semiempíricos como cálculos ab initio.

En los cálculos semiempíricos PM3 y PM6, la optimización de la geometría y la determinación de las propiedades eléctricas para cada una de las configuraciones de las moléculas estudiadas se realizaron mediante la versión reciente de MOPAC 07.

En los cálculos ab initio con los diferentes conjuntos base, la optimización de la geometría se realizó con el programa GAUSSIAN 03, mientras la determinación de la energía potencial, las componentes vectoriales del momento dipolar y las componentes tensoriales de la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades se llevaron a cabo con el paquete computacional GAMESS 07. Por otra parte, el cálculo de los valores promedio denotadas por $\langle \mu \rangle$, $\langle \alpha \rangle$, $\langle \beta \rangle$ y $\langle \gamma \rangle$ se realizó mediante Microsoft Excel 2003.

Los gráficos de las P.E.E. y la energía potencial en función de ángulo φ se realizaron con el programa ORIGIN 7.5.

Para observar la configuración geométrica de las moléculas a un ángulo φ también se utilizó como programa adicional MacMolplt.

II.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la secuencia metodológica seguida en este proyecto de investigación para calcular $\langle \mu \rangle$, $\langle \alpha \rangle$, $\langle \beta \rangle$ y de $\langle \gamma \rangle$ como función del ángulo φ para una serie de azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos:

II.2.1.- Cálculos semiempíricos.

1.- Se representaron las diferentes configuraciones geométricas de cada uno de los 16 heterociclos (ver figura 1) a estudiar utilizando el programa WINMOSTAR.

Para cada molécula se representaron 21 configuraciones para un rango del ángulo φ entre -50° y 50° a intervalos de 5° , incluyendo el valor 0° .

2.- Una vez especificadas las diferentes configuraciones geométricas, se pasó a optimizar la geometría con la versión reciente de MOPAC 07 manteniendo el ángulo φ fijo. Como se observa en la figura 14, para la optimización parcial de la geometría todas las longitudes de enlaces y ángulos de enlaces de la molécula son optimizados y se denotan con el número 1, menos el ángulo φ que se denota con el número 0.

3.- Posteriormente se procedió a determinar las P.E.E. y la energía potencial para el ángulo φ . En la figura 14 se muestra un modelo de entrada tipo con el cual se llevaron a cabo estos cálculos en MOPAC 07.

```

PM6 EF PRECISE GNORM=0.01 GRAPH POLAR
Winmostar
X 0      0 0      0 0      0 0 0 0
C 1.515313 1 0      0 0      0 1 0 0
C 1.516658 1 91.70203 1 0      0 1 2 0
C 1.515545 1 88.25770 1  $\varphi$       0 3 1 2
H 1.103079 1 111.7116 1 118.7789 1 3 1 2
H 1.103459 1 116.4670 1 116.5497 1 3 1 2
Y 1.273198 1 130.9339 1 177.7599 1 4 3 1
H 1.103155 1 111.6346 1 118.8778 1 2 1 3
H 1.103627 1 116.4761 1 116.4964 1 2 1 3
H 0.993875 1 113.7184 1 117.0774 1 1 2 3
H 0.987339 1 116.7588 1 179.4437 1 7 4 3

```

Figura 14.- Modelo tipo de una entrada en MOPAC para realizar un cálculo de optimización de geometría y de las P.E.E. para un ángulo φ fijo.

Como se observa en la figura 14, primero se selecciona el método semiempírico de cálculo en este caso PM3 o PM6, luego se indica el gradiente para la convergencia del cálculo con GNORM=0,01. Posteriormente, se coloca la palabra POLAR para la determinación de μ , α , β y γ . Finalmente, para calcular la P.E.E se especifica el método de campo finito (EF).

4.- Definidas las respectivas entradas para cada una de las configuraciones moleculares se procede a ejecutar el cálculo obteniendo así los valores promedios de $\langle \mu \rangle$, $\langle \alpha \rangle$, $\langle \beta \rangle$ y $\langle \gamma \rangle$.

II.2.2.- Cálculos ab initio a nivel HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p).

1.- Se representaron sobre la pantalla del computador las diferentes configuraciones geométricas al ángulo φ de cada uno de los 16 heterociclos a estudiar (ver figura 1) utilizando el programa WINMOSTAR. Para cada molécula se representaron 21 configuraciones para un rango de valores del ángulo φ entre -50° y 50° a intervalos de 5° , incluyendo el valor $\varphi=0^\circ$.

2.- Seguidamente se procede a optimizar la geometría con el paquete computacional GAUSSIAN 03 a un ángulo φ fijo con cada uno de los conjuntos base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p). Un modelo de entrada tipo mediante el cual se llevaron a cabo estos cálculos de optimización de la geometría se muestra en la figura 15. Como se observa en esta figura, para realizar los cálculos ab initio en el programa GAUSSIAN 03, primero se selecciona el método el nivel de cálculo autoconsistente, en este caso HF. Luego se indica el conjunto base utilizado: 6-31G,

6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) y, finalmente, se introduce el comando POPT para la optimización parcial de la configuración a un ángulo fijo φ seleccionado.

```

%nproc=1
!%chk=temp
#p hf/6-31g popt test
Winmostar

0 1
X
C 1 R00002
C 1 R00003 2 A00003
C 3 R00004 1 A00004 2 D00004
H 3 R00005 1 A00005 2 D00005
H 3 R00006 1 A00006 2 D00006
Y 4 R00007 3 A00007 1 D00007
H 2 R00008 1 A00008 3 D00008
H 2 R00009 1 A00009 3 D00009

R00002 1.515505
.....
D00011 -179.6033

D00004  $\varphi$ 

```

Figura 15.- Modelo tipo de una entrada en GAUSSIAN 03 para realizar el cálculo de optimización de la geometría a un ángulo φ fijo seleccionado.

3.- Una vez optimizadas las configuraciones moleculares se examinó la matriz obtenida por GAUSSIAN 03 y se verificó con los programas WINMOSTAR y MacMolplt si la geometría al ángulo φ seleccionado cambio a lo establecido inicialmente.

4.- Posteriormente, se calcularon las componentes de μ , α , β y γ para cada ángulo φ seleccionado, utilizando los conjuntos base: 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p). Para ello se elaboraron nuevas entradas para GAMESS a partir de las matrices optimizadas en GAUSSIAN 03. En la figura 16, se muestra un modelo con el cual se elaboraron cada una de las entradas para un ángulo φ fijo. Para los cálculos ab initio se especificaron condiciones en el programa GAMESS, tales como el tipo de cálculo ab initio (HF) a realizar, el cálculo de las P.E.E. con el comando RUNTYP=FFIELD, el tiempo estimado y la memoria necesaria para desarrollar el cálculo y el tipo de conjunto base. El requerimiento de convergencia HF sobre la matriz densidad fue de 10^{-5} . La contribución electrónica a la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades fueron calculadas con el método de Campo Acoplado el cual emplea técnicas derivativas, incluyendo la aproximación de campo finito (para un campo externo de 0,001 u.a) [10]. Finalmente, se especifica la función con la cual se inicia el cálculo: función tipo Huckel, por ejemplo, y se indica la simetría de la molécula, que en nuestro caso corresponden al grupo puntual C1.

```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=FFIELD INTTYP=HONDO ICUT=11 ITOL=30 MAXIT=200 $END
$SYSTEM TIMLIM=2000000 MEMORY=20000000 $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 $END
$FFCALC EFIELD=1 ESTEP=0.001 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.TRUE. ETHRSH=5 SOSCF=.FALSE. FDIFF=.FALSE. $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
RHF/6-31G...AZETIDINA-3-IMINO
C1
X 8.0 1.988164 0.035139 -0.000365
C 6.0 0.956409 1.074959 0.000136
C 6.0 0.984861 -1.034127 -0.000031
C 6.0 -0.115410 0.006782 0.000498
H 1.0 1.052051 -1.646237 -0.886312
H 1.0 1.053248 -1.646656 0.885870
Y 15.0 -1.801710 -0.082673 -0.000008
H 1.0 1.004071 1.690034 -0.885815
H 1.0 1.004778 1.689200 0.886668
$END

```

Figura 16.- Modelo tipo de una entrada en GAMESS 07 para realizar los cálculos de las P.E.E.

5.- Creadas las entradas para GAMESS se procedió a ejecutar el cálculo para determinar las P.E.E, así como la energía potencial de estos heterociclos, en función del ángulo φ .

6.- Obtenidas las componentes vectoriales del μ y de los tensores α , β y de γ para cada ángulo φ , se calcularon sus valores promedios mediante las siguientes ecuaciones en Microsoft Excel 2003:

$$\langle u \rangle = \left(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \right)^{1/2},$$

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx}^2 + \alpha_{yy}^2 + \alpha_{zz}^2)^{1/2},$$

$$\langle \beta \rangle = \frac{3}{5} [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2},$$

y

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})].$$

Estas ecuaciones permiten correlacionar los valores calculados de las P.E.E. con los valores experimentales [10,44].

7.- Calculado los valores promedios de P.E.E. a partir de los métodos ab initio y semiempíricos se graficaron con respecto al ángulo φ mediante el programa ORIGIN 7,5. También se graficaron las energías potenciales como función del ángulo φ para cada molécula.

CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIONES

III.1.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las cantidades $\langle \mu \rangle$, $\langle \alpha \rangle$, $\langle \beta \rangle$ y $\langle \gamma \rangle$ para la serie de azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos, han sido calculadas y analizadas como función del ángulo φ y de la naturaleza química de los sustituyentes X e Y.

A consecuencia de la alta tensión en el anillo de estos compuestos, en este capítulo son presentados los resultados para un rango de valores del ángulo φ entre -50° y 50° , ya que para ángulos fuera de este rango, la geometría de estos heterociclos se distorsiona y se observa la ruptura del anillo. Esta observación es

obtenida a partir de la descripción ofrecida por los métodos ab initio y los métodos semiempíricos PM3 y PM6 usados en este TEG. Para los fosfetanos ($X=PH$) se empleó un rango de valores entre -40° a 50° debido a la mayor tensión anular de estos heterociclos en relación a las azetidinas, oxetanos y tietanos.

Al visualizarse la geometría de estos heterociclos se observa que el ángulo φ permite caracterizar varias conformaciones moleculares. Para los oxetanos y tietanos, las conformaciones geométricas para ángulos φ positivos y negativos de igual magnitud son equivalentes, mientras que para las azetidinas y fosfetanos las conformaciones a φ y $-\varphi$ son diferentes debido al átomo de hidrogeno enlazado al heteroátomo del anillo, el cual le resta simetría a la geometría de la molécula. Como se observa en la figura 17, para ángulos φ positivos el átomo de hidrogeno enlazado al heteroátomo del anillo se encuentra en posición ecuatorial (confórmero I), mientras que para ángulos negativos dicho átomo de hidrogeno se encuentra en posición axial (confórmero II).

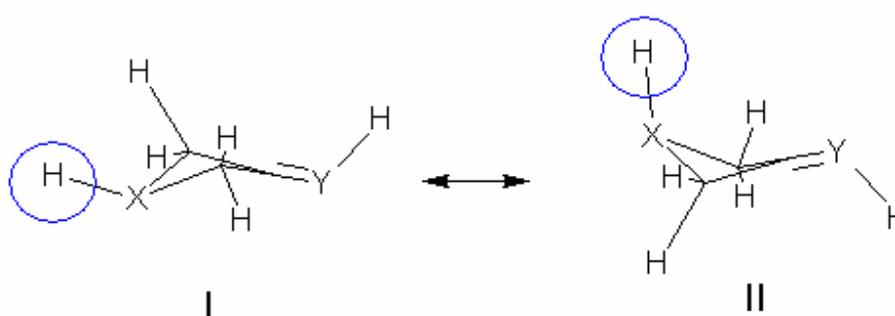


Figura 17.- Conformaciones moleculares encontradas para las azetidinas y fosfetanos. I) Confórmero ecuatorial, II) Confórmero axial.

Para realizar los cálculos HF con los conjuntos base: 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p) se emplearon conjuntamente los paquetes computacionales GAUSSIAN 03 y GAMESS, por las ventajas que ofrecen uno respecto al otro. Los cálculos de optimización de las diferentes configuraciones moleculares se llevaron a cabo con el programa GAUSSIAN 03, por ser el paquete recomendado para este fin [10,44], y para determinar las componentes vectoriales de μ y las componentes de los tensores α , β y de γ utilizamos GAMESS en lugar de GAUSSIAN, ya que este último no calcula la segunda hiperpolarizabilidad (γ).

En los cálculos HF se emplearon los conjuntos base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p) con el objeto de estudiar que tan determinante es la función base escogida para calcular las propiedades eléctricas estáticas. Se utilizó un conjunto base simple como una función 6-31G, un conjunto con funciones polarizadas 6-31G(d,p) y, finalmente, se empleó un conjunto 6-31+G(d,p) que incluye funciones polarizadas y funciones altamente difusas, todo esto con el objeto de mejorar la descripción de los diferentes sistemas moleculares a estudiar, ya que las estructuras estudiadas presentan enlaces polarizados (C-X y C-Y) debido a la presencia de heteroátomos y pares de electrones libres.

Los métodos semiempíricos utilizados fueron PM3 y PM6. En particular, PM6 es el más reciente y presenta correcciones respecto a sus antecesores, ya que ofrece una mejor descripción de la geometría de estructuras cíclicas no planas, y de sistemas moleculares que tienen incluido en su estructura molecular heteroátomos como N, O, P, entre otros, [46].

III.1.1.- Geometría molecular y energía potencial como función del ángulo φ para la serie de azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.

En este TEG se calculó la energía potencial dependiente del ángulo φ , denotada por $E(\varphi)$, para cada uno de los heterociclos estudiados (ver figura 1). El objetivo de este cálculo es observar como varía $E(\varphi)$ con el ángulo φ , y comparar los resultados obtenidos con los presentados por P.Vansteenkiste y colaboradores [17], quienes emplearon un cálculo mPW1B95/6-31+G(d,p) (ver figura 5). Además, los gráficos de $E(\varphi)$ obtenidos serán útiles posteriormente para discutir los resultados obtenidos de $\langle\mu\rangle$, $\langle\alpha\rangle$, $\langle\beta\rangle$ y de $\langle\gamma\rangle$ como función de ángulo φ .

En la figura 18 y 19 se presentan las graficas de la variación de la energía potencial $E(\varphi)$ respecto al ángulo φ para cada uno de los diferentes heterociclos estudiados, y en la figura 20 se muestran los resultados obtenidos por P.Vansteenkiste y colaboradores [17]

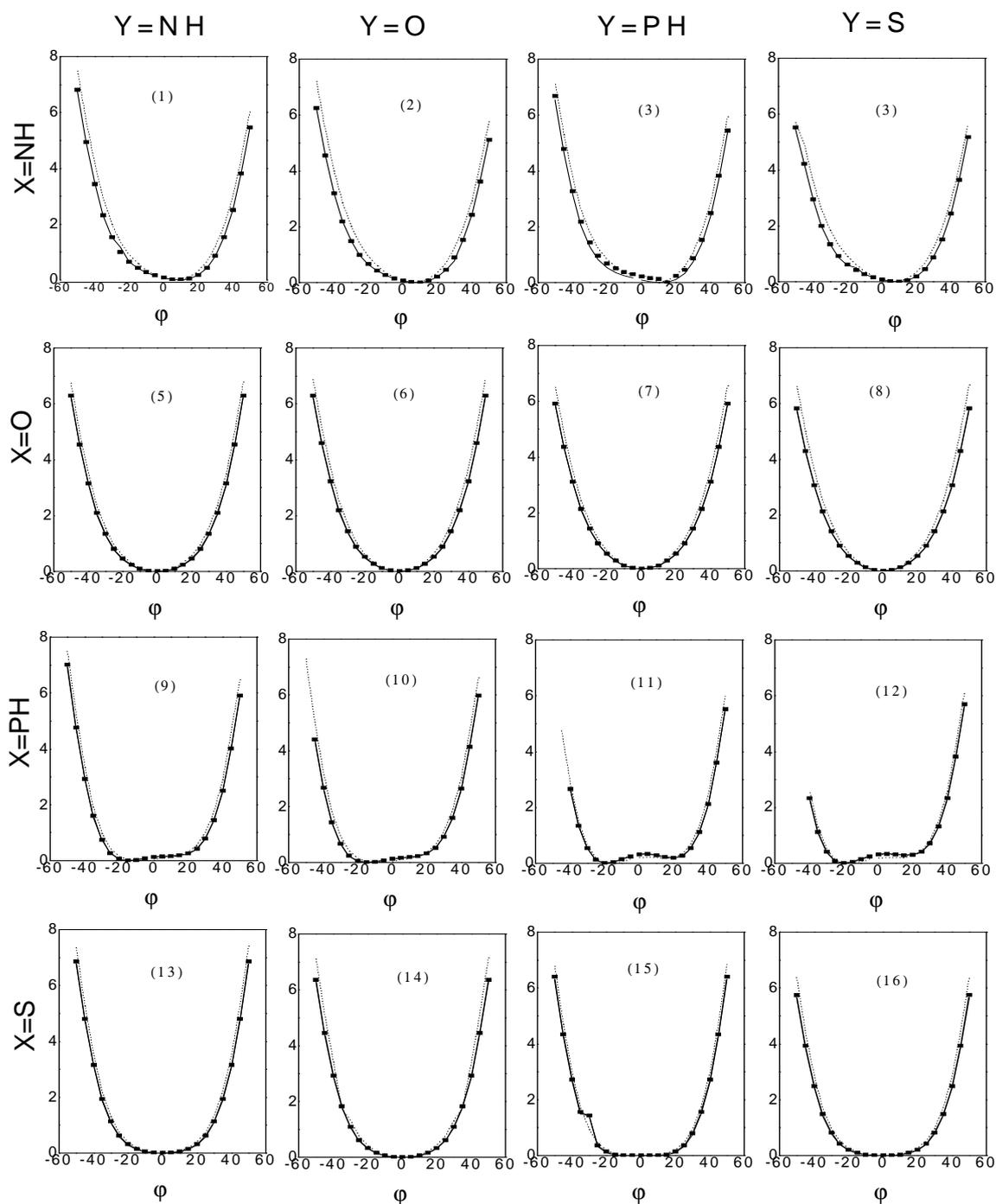


Figura 18.- Gráficos de $E(\phi)$ (kJ/mol) con ϕ a partir de los cálculos HF con los diferentes conjuntos base 6-31G (línea a trazos), 6-31G(d,p) (línea punteada) y 6-31+G(d,p) (línea fina) de los 16 heterociclos examinados (1-16).

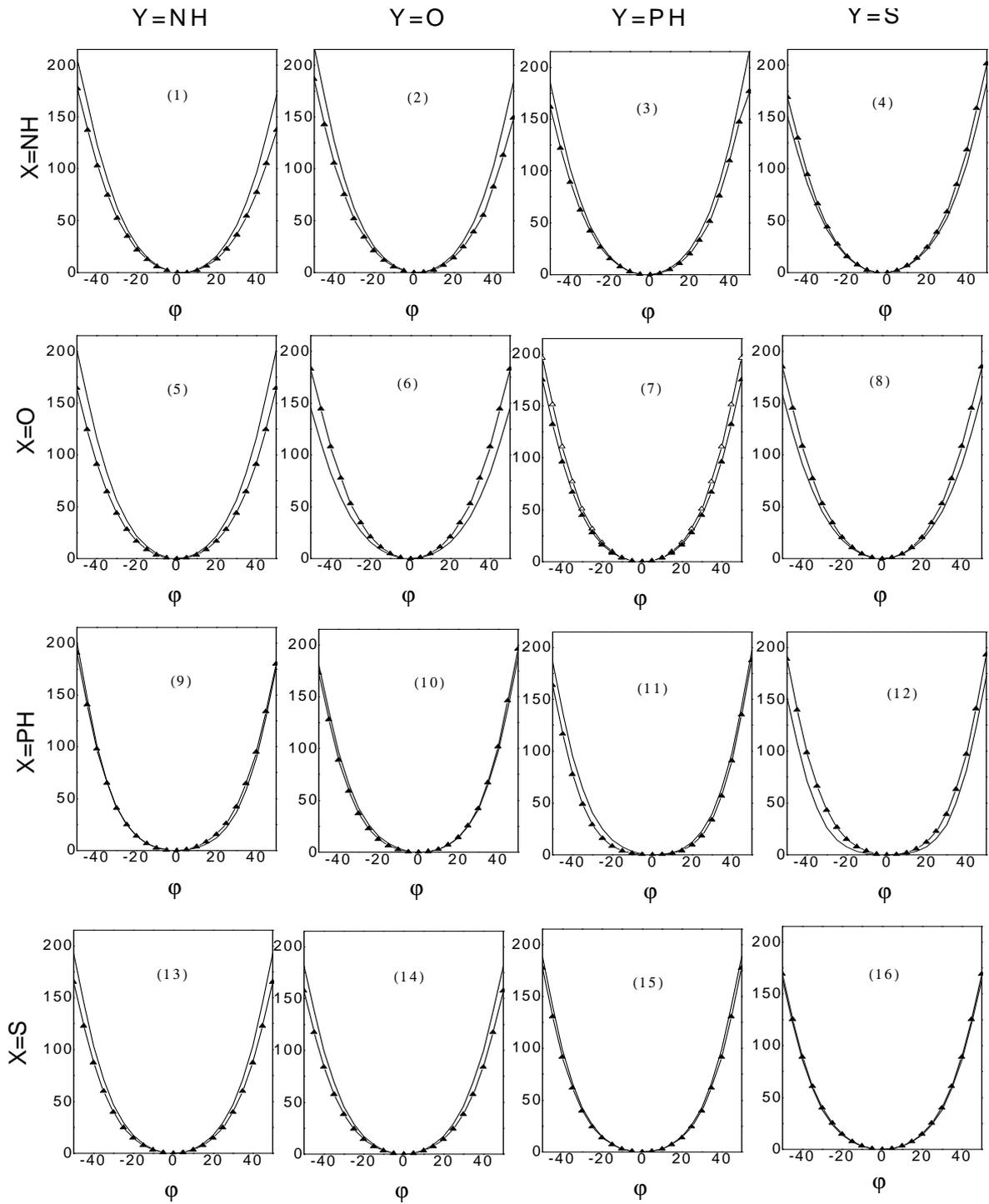


Figura 19.- Gráficos de $E(\varphi)$ (kJ/mol) con φ para los métodos semiempíricos PM6 (línea punteada) y PM3 (línea fina) de los 16 heterociclos estudiados (1-16).

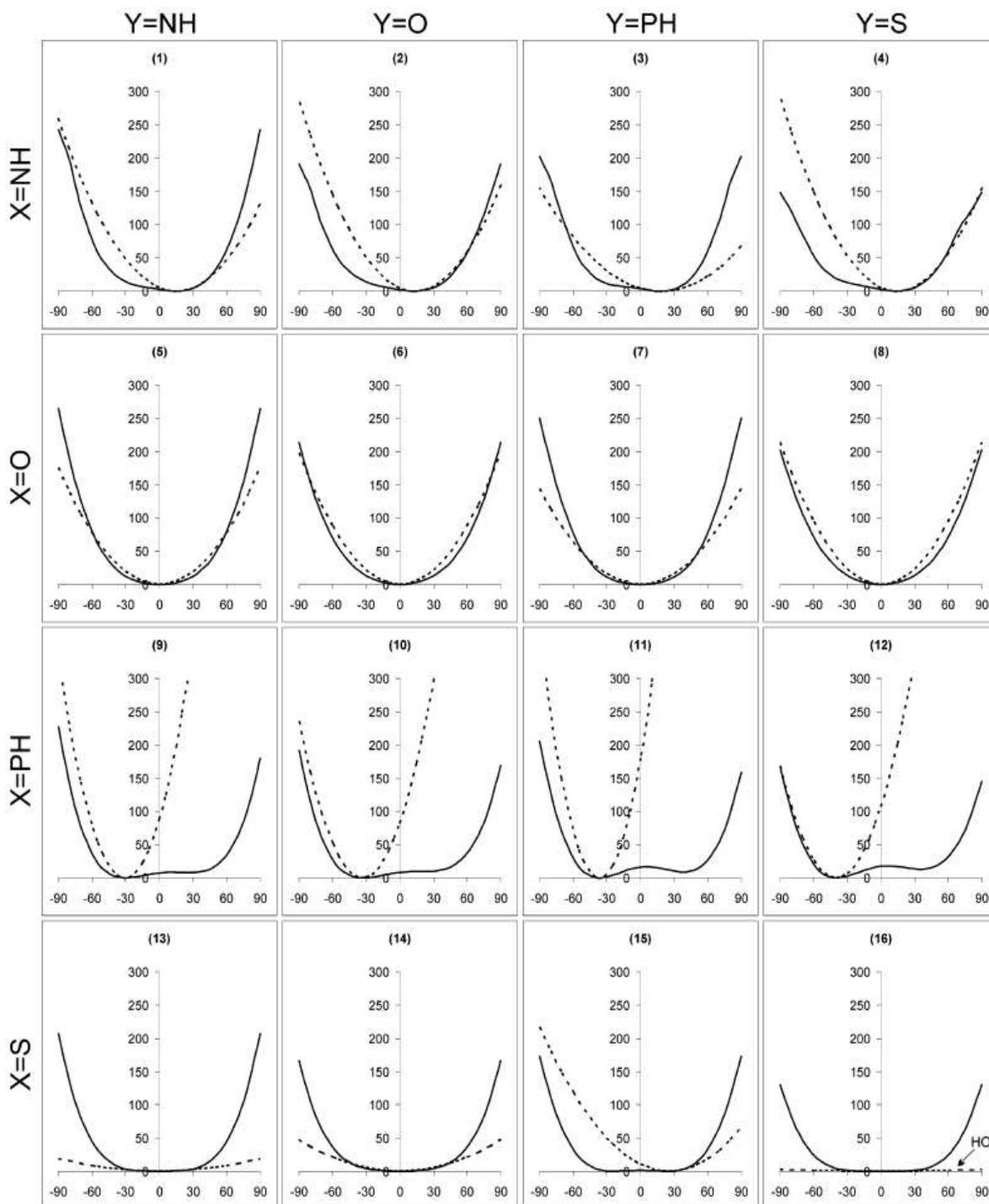


Figura 20.- Representación de $E(\varphi)$ (kJ/mol) (línea oscura) con φ para la serie de heterociclos (1-16) obtenida por P.Vansteenkiste y colaboradores [17].

Si consideramos que los resultados de la figura 20 son correctos, por ser el nivel de cálculo mPW1B95/6-31+G(d,p) superior al realizado en este TEG, al comparar estas tres figuras entre sí observamos que los cálculos HF con los diferentes conjunto base empleados son capaces de revelar la presencia de más de un mínimo en las gráficas de $E(\varphi)$. Sin embargo, la magnitud de los valores de $E(\varphi)$ para ángulos φ cercanos a $\pm 50^\circ$ son 5 veces menores que los reportados en la referencia [17]. Por otra parte, los valores obtenidos con los cálculos PM3 y PM6 de $E(\varphi)$ sobreestiman los presentados en la figura 20, hasta por 4 veces. A partir de esta comparación, se destaca la gran importancia que tiene considerar los efectos de correlación electrónica en los cálculos de $E(\varphi)$ para ángulos de $\pm\varphi$ lejos de 0° .

III.1.1.1.- Geométrica molecular como función del ángulo φ para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y de los cálculos semiempíricos PM3 y PM6.

De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de los cálculos HF con los diferentes conjuntos base para las azetidinas (1-4) (ver figura 18, graficas 1, 2 y 4), se observa que la energía potencial $E(\varphi)$ es asimétrica con respecto al ángulo φ , e incrementa con el aumento de la magnitud de este ángulo φ a partir de un valor mínimo en 10° (configuración ecuatorial), ángulo éste correspondiente a la configuración más estable para estos heterociclos. Por otra parte, para esta serie de heterociclos se observa para ángulos positivos una menor magnitud de la energía potencial respecto a la observada para ángulos negativos de igual magnitud, por lo que la conformaciones ecuatoriales ($\varphi > 0^\circ$) presentan en teoría mayor estabilidad que las conformaciones axiales ($\varphi < 0^\circ$)

La conformación de menor energía para cada una de las azetidinas estudiadas fue calculada haciendo una optimización absoluta de la geometría y los resultados se muestran en la tabla 2. De acuerdo a estos resultados, tenemos que los conjuntos base 6-31+G(d,p) y 6-31G(d,p) presentan menores desviaciones del mínimo de energía del 36-38% y 37-39%, respectivamente, (ver Tabla 3) respecto a los presentados en la referencia [17].

Como se observa en la tabla 2, también podemos destacar que la magnitud del ángulo φ para la configuración más estable esta asociada a la naturaleza del sustituyente Y para las diferentes azetidinas, donde dicho ángulo aumenta de acuerdo al grupo Y en el siguiente orden: PH > NH > S > O, debido a efectos estéricos asociados al átomo de hidrógeno enlazado al heteroátomo X.

Tabla 2.- Comparación de ángulos φ para la configuración más estable de las diferentes azetidinas estudiadas (1-4) a partir de los métodos de cálculo empleados.

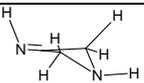
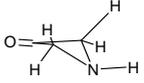
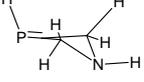
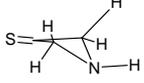
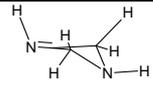
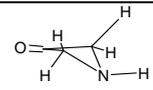
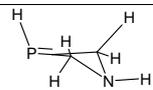
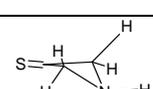
	Molécula	HF/6-31G	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	PM3	PM6	Vansteenkiste [44]
1		6,61°	9,33°	9,50°	1,73°	1,60°	15,33°
2		6,00°	8,38°	8,43°	2,09°	2,43°	13,33°
3		7,58°	11,34°	11,55°	1,79°	1,15°	18,45°
4		6,50°	9,03°	9,10°	2,29°	2,43°	14,24°

Tabla 3.-Porcentajes (%) de desviación del ángulo φ de cada método empleado en relación al valor de la referencia [17] para las azetidinas 1, 2, 3 y 4.

	Molécula	HF/6-31G	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	PM3	PM6
1		57	39	38	89	90
2		55	38	37	84	82
3		59	39	37	90	94
4		54	37	36	84	83

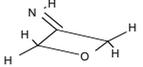
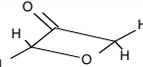
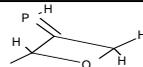
En relación a los cálculos semiempíricos PM3 y PM6 de $E(\varphi)$ vs. φ (ver figura 19, graficas 1-4), para azetidinas se observan curvas cualitativamente similares con un mínimo característico alrededor de $\varphi=2^\circ$. Sin embargo, el ángulo φ para la conformación más estable de las azetidinas presenta desviaciones del 84-90% y 82-94%, respectivamente, en relación a los presentados en la referencia [17] (comparar Tabla 2 y 3). Otro punto importante, es que los cálculos PM3 y PM6, en general, presentan pequeñas desviaciones entre sí, solos para ángulos φ lejos de 0° .

Finalmente, el hecho que estas estructuras posean un ángulo φ diferente de cero para su configuración más estable demuestra que las azetidinas son estructuras no planas siendo diferentes las configuraciones para ángulos negativos (conformación axial) y positivos (conformación ecuatorial) de igual magnitud. Este hecho se atribuye a la presencia del átomo de hidrógeno enlazado directamente al heteroátomo presente en el anillo, por lo que para reducir los efectos de repulsión del hidrógeno con el resto de átomos de la molécula se rompe la planaridad de la misma.

Para la serie de los oxetanos ($X=O$) (ver figura 18, graficas 5-8), los cálculos HF con los distintos conjuntos base presentan un comportamiento similar de $E(\varphi)$ vs. φ . En particular, el comportamiento de $E(\varphi)$ vs. φ recuerda el problema del oscilador armónico simple, observándose un incremento de la energía con el aumento en la magnitud del ángulo φ para valores positivos y negativos alrededor de un punto mínimo en 0° , como era de esperarse para estos compuestos según la referencia [17]. Por esto razón, tales estructuras son planas, siendo $E(\varphi)$ energía potencial para configuraciones con ángulos negativos y positivos de igual magnitud equivalente.

En general, el ángulo φ para la conformación de menor energía en los oxetanos estudiados, calculado haciendo una optimización absoluta de la molécula por los diferentes métodos utilizados, presentan son consistentes en relación a los resultados de P.Vansteenkiste [17].

Tabla 4.- Comparación de ángulos φ para la configuración más estable de los oxetanos estudiados (5-8) a partir de los métodos de cálculo empleados.

	Molécula	HF/6-31G	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	PM3	PM6	Vansteenkiste [44]
5		0,03°	0,02°	0,01°	0,00°	0,00°	0,00°
6		0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°
7		0,01°	0,01°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°
8		0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°

Finalmente, los cálculos semiempíricos PM3 y PM6 para los oxetanos presentan tendencias cualitativas similares a los reportados en la referencia [17].

Por otro lado, para la serie de fosfetanos la variación de la energía $E(\varphi)$ vs. φ con el ángulo φ presentada en la figura 18 (gráficos 9-12) señala la presencia de dos mínimos de diferente energía, en directa correspondencia a los resultados de la referencia [17]. En esta figura, se observa que el mínimo absoluto se encuentra para valores de ángulos φ entre -15° y -20° , por lo que la configuración más estable para estos compuestos es la configuración axial. Sin embargo, como estos compuestos presentan otro mínimo secundario que se encuentra a ángulos positivos, es de esperarse un equilibrio entre las conformaciones axial y ecuatorial.

Los ángulos φ para la configuración más estable de los fosfetanos calculados mediante una la optimización absoluta de la molécula (ver Tabla 5), señalan que los conjunto base 6-31+G(d,p) y 6-31G(d,p) presentan las menores desviaciones respecto a la predicción de este mínimo de energía en relación a la referencia [17] con porcentajes de desviación de 41-44% para fosfetanos 11 y 12, y del 52-56% para los fosfetanos 9 y 10 (ver Tabla 6).

En cuanto a los cálculos semiempíricos, los gráficos de $E(\varphi)$ vs. φ solo muestran un mínimo absoluto alrededor de $\varphi=1^\circ$, en comparación a los dos mínimos posibles obtenidos por P.Vansteenkiste en su publicación. De acuerdo a la tabla 5, los cálculos semiempíricos PM3 y PM6 de optimización absoluta de la molécula muestran grandes desviaciones para tal mínimo absoluto con porcentajes de desviación cercanos al 100% (ver Tabla 6) respecto a los resultados presentados en la referencia [17]. Estos mínimos representan el punto donde se encuentra la configuración más estable de estas moléculas, y para los fosfetanos es poco razonable que el ángulo φ tenga una magnitud alrededor de cero, debido fundamentalmente al tamaño del fósforo y al átomo de hidrógeno enlazado a dicho heteroátomo, que de alguna manera altera significativamente la planaridad de la molécula. Por lo tanto, la descripción para estos sistemas a partir de los cálculos PM3 y PM6 para determinadas configuraciones es deficiente.

Tabla 5.- Comparación de ángulos φ para la configuración más estable de los diferentes fosfetanos estudiados (9-12) a partir de los métodos de cálculo empleados.

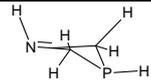
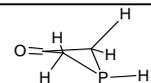
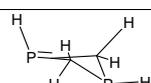
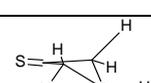
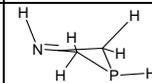
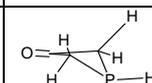
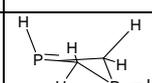
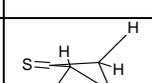
	Molécula	HF/6-31G	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	PM3	PM6	Vansteenkiste[44]
9		-10,22°	-14,47°	-14,80°	0,15°	-1,00°	-30,76°
10		-9,72°	-14,74°	-15,06°	0,31°	-0,79°	-33,41°
11		-16,29°	-19,98°	-20,53°	0,35°	-1,45°	-36,64°
12		-17,81°	-16,65°	-17,79°	0,53°	-1,31°	-30,00°

Tabla 6.- Porcentajes (%) de desviación del ángulo φ de cada método empleado en relación al valor de la referencia [17] para los fosfetanos estudiados (9-12).

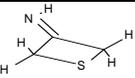
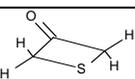
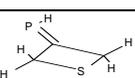
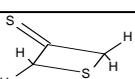
	Molécula	HF/6-31G	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	PM3	PM6
9		67	53	52	99	97
10		71	56	55	99	98
11		56	45	44	99	96
12		41	45	41	98	96

Por otra parte, de acuerdo a los datos de la tabla 5 para los cálculos HF con los diferentes conjuntos base, la magnitud del ángulo φ es sensible a la naturaleza del sustituyente Y, observándose mayores ángulos para los grupos fosfino (PH) y el átomo de azufre (S), debido al tamaño molecular del sustituyente. Al igual que para las azetidinas, en los fosfetanos la asimetría de la grafica $E(\varphi)$, se debe a la

presencia del átomo de hidrógeno enlazado al fósforo del anillo, lo que evidencia que la presencia del átomo de hidrógeno enlazado al heteroátomo no solo le confiere una conformación no plana (ángulo φ distinto de 0°) sino que las conformaciones con ángulos positivos y negativos de igual magnitud no son equivalentes.

Finalmente, para los tietanos los cálculos HF (ver figura 18, gráficos 13-16), como los trabajos de Vansteenkiste [17], muestran que la energía respecto al ángulo tiene un mínimo relativamente ancho alrededor de la configuración más estable a $\varphi=0^\circ$, con excepción de la molécula 15 (Y=PH) cuyo mínimo de energía es distinto de cero, debido a efectos estéricos asociados al sustituyente PH que rompe la planaridad.

Tabla 7.- Comparación de ángulos φ para la configuración más estable de los diferentes tietanos estudiados (13-16) a partir de los métodos de calculo empleados.

	Molécula	HF/6-31G	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	PM3	PM6	Vansteenkiste [44]
13		0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°
14		0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°
15		0,01°	±8,00°	±12,00°	0,00°	0,00°	±24,00°
16		0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°

En la tabla 7, se presentan los valores del ángulo φ para la configuración más estable para la serie de tietanos estudiados, donde se comprobó que los tietanos 13, 14 y 16 muestran un ángulo φ igual a cero independientemente del método ab initio o semiempírico empleado, en correspondencia a la referencia [17]. Por otra parte, para el tietano 15 encontramos un ángulo φ distinto de cero con desviaciones hasta

del 50% y 67% de los cálculos HF con los conjuntos base 6-31+G(d,p) y 6-31G(d,p), respectivamente en relación a la referencia [17]. Mientras los cálculos HF/6-31G y los cálculos semiempíricos representan a esta molécula como una estructura plana, lo que difiere de la geometría molecular más estable esperada para este heterociclo.

En cuanto a los cálculos semiempíricos para los tietanos, se obtuvieron gráficos con un mínimo simétrico centrado en un ángulo φ igual a cero. Sin embargo, para este tipo de estructuras moleculares se espera que estas graficas presenten curvas con un mínimo ancho de acuerdo a la referencia [17].

De acuerdo a los resultados obtenidos con los diferentes métodos empleados, encontramos que la geometría de estos heterociclos viene determinada fundamentalmente por la naturaleza del sustituyente X que puede determinar la tendencia de la energía en relación al ángulo φ para una determinada molécula (ver figuras 18 y 19). El grupo Y tiene una menor influencia sobre la geometría de la molécula, aunque tiene un efecto importante en la magnitud de la energía.

En general, los métodos ab initio a nivel HF con los conjuntos base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p) presentan las menores desviaciones para realizar la descripción de las diferentes conformaciones geométricas características de estos heterociclos en comparación a los métodos semiempíricos PM3 y PM6, los cuales presentan grandes desviaciones, especialmente para la descripción molecular de los fosfetanos, azetidinas y tietanos.

III.1.2.- Propiedades eléctricas estáticas $\langle \mu \rangle$, $\langle \alpha \rangle$, $\langle \beta \rangle$ y de $\langle \gamma \rangle$ como función del ángulo φ para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.

En esta sesión se presentarán los resultados obtenidos para $\langle \mu \rangle$, $\langle \alpha \rangle$, $\langle \beta \rangle$ y de $\langle \gamma \rangle$ como función del ángulo φ para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados. La serie de heterociclos estudiados en este TEG son moléculas no lineales, por lo que $\langle \mu \rangle$, $\langle \alpha \rangle$, $\langle \beta \rangle$ y $\langle \gamma \rangle$ se calculan como el valor promedio de las componentes vectoriales de μ y de las componentes tensoriales de α , β y γ [10, 40].

$$\langle u \rangle = (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)^{1/2},$$

(109)

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx}^2 + \alpha_{yy}^2 + \alpha_{zz}^2)^{1/2},$$

(110)

$$\langle \beta \rangle = \frac{3}{5} \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2},$$

(111)

y

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} \left[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz}) \right].$$

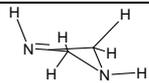
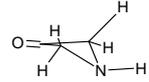
(112)

Las componentes que definen estas propiedades eléctricas se obtuvieron mediante métodos acoplados, los cuales calculan estas componentes por técnicas derivativas de la energía $E(F)$ respecto al campo, utilizando la aproximación de campo finito (FF) para un campo externo igual a 0,001 u.a.[10].

III.1.2.1.- Momento dipolar inducido promedio, $\langle\mu\rangle$, para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.

En general, para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados cada una de las componentes μ_x , μ_y , μ_z tienen una contribución importante al promedio del momento dipolar inducido $\langle\mu\rangle$, siendo la componente μ_x la de mayor contribución y la que más varía respecto al ángulo φ .

En la figura 21, se muestra la evolución del momento dipolar inducido $\langle\mu\rangle$ como función del ángulo φ para las azetidinas ($X=NH$). Como se puede observar, los cálculos ab initio y semiempíricos para las azetidinas (1-4) establecen curvas con una tendencia cualitativa similar con un valor mínimo de $\langle\mu\rangle$ para $\varphi = -25^\circ$ (configuración axial), mientras que $\langle\mu\rangle$ aumenta monótonicamente para φ positivos (conformaciones ecuatoriales). En general, las azetidinas presentan los mayores valores de $\langle\mu\rangle$ para ángulos φ positivos, debido posiblemente a que las conformaciones ecuatoriales para estos compuestos son más estables en relación a las conformaciones axiales (ver curvas de $E(\varphi)$ vs. φ en la figura 18).

	Molécula	HF/6-31G	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	PM3	PM6
1		-30°	-30°	-25°	-35°	-35°
2		-30°	-25°	-25°	-30°	-30°

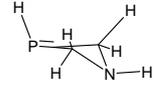
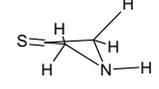
3		30°	25°	25°	45°	45°
4		-25°	-25°	-20°	30°	30°

Tabla 8.- Ángulos ϕ para el menor valor de $\langle \mu \rangle$ tomado de la figura 21.

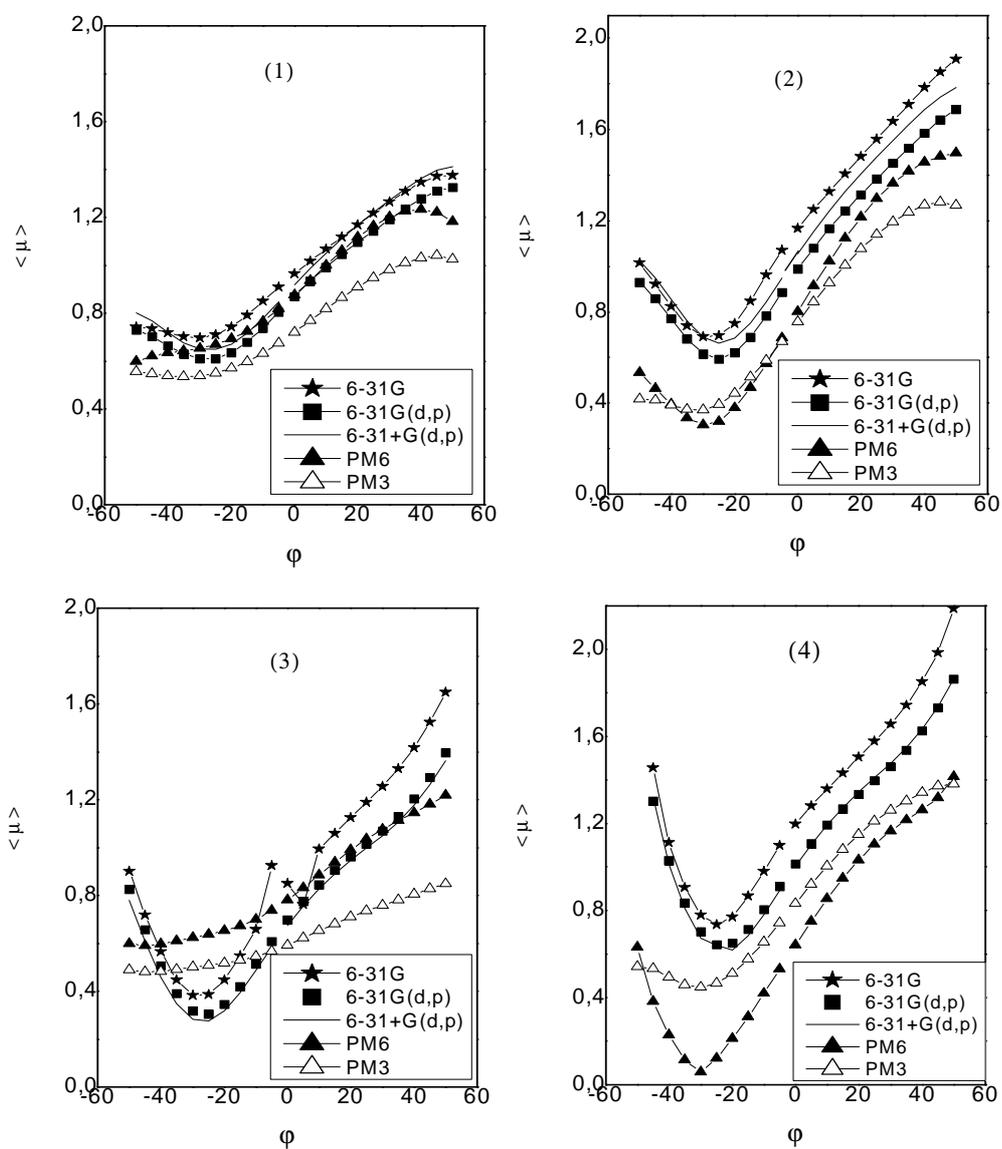


Figura 21.- Gráficos de $\langle\mu\rangle$ (u.a) como función del ángulo φ para las azetidinas estudiadas. 1) X=NH,Y=NH; 2) X=NH,Y=O; 3) X=NH, Y=PH; 4) X=NH, Y=S.

A continuación en la figura 22, se presentan los gráficos de $\langle\mu\rangle$ como función del ángulo φ para los oxetanos estudiados (5-8). En general, para estos oxetanos encontramos mayores valores de $\langle\mu\rangle$ con el incremento en la magnitud del ángulo φ , y un menor valor de $\langle\mu\rangle$ para la configuración más estable de estos compuestos, esto es, a $\varphi=0^\circ$. En relación a los diferentes métodos de cálculo, para los oxetanos 5,6 y 8 se observa que siguen la misma tendencia cualitativa de $\langle\mu\rangle$ vs. φ . Sin embargo, para el oxetano 7(Y=PH) los cálculos HF y semiempíricos presentan importantes desviaciones cualitativas entre sí.

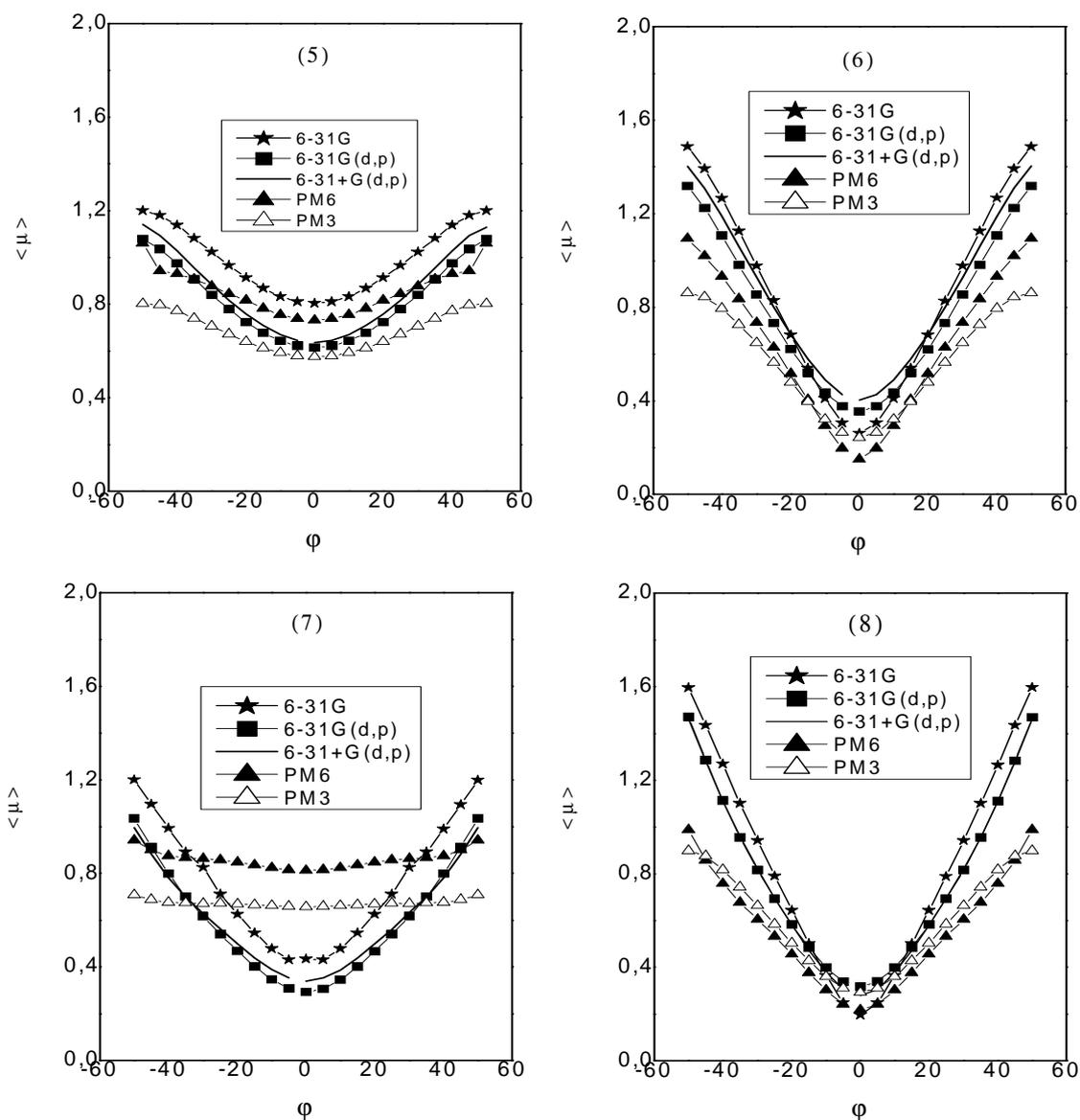


Figura 22.- Gráficos de $\langle \mu \rangle$ (u.a) como función del ángulo ϕ para los oxetanos estudiados. 5) X=O,Y=NH; 6) X=O,Y=O; 7) X=O, Y=PH; 8) X=O, Y=S.

En la figura 23, se presentan las graficas del valor promedio del momento dipolar inducido $\langle \mu \rangle$ como una función del ángulo ϕ para los fosfetanos estudiados.

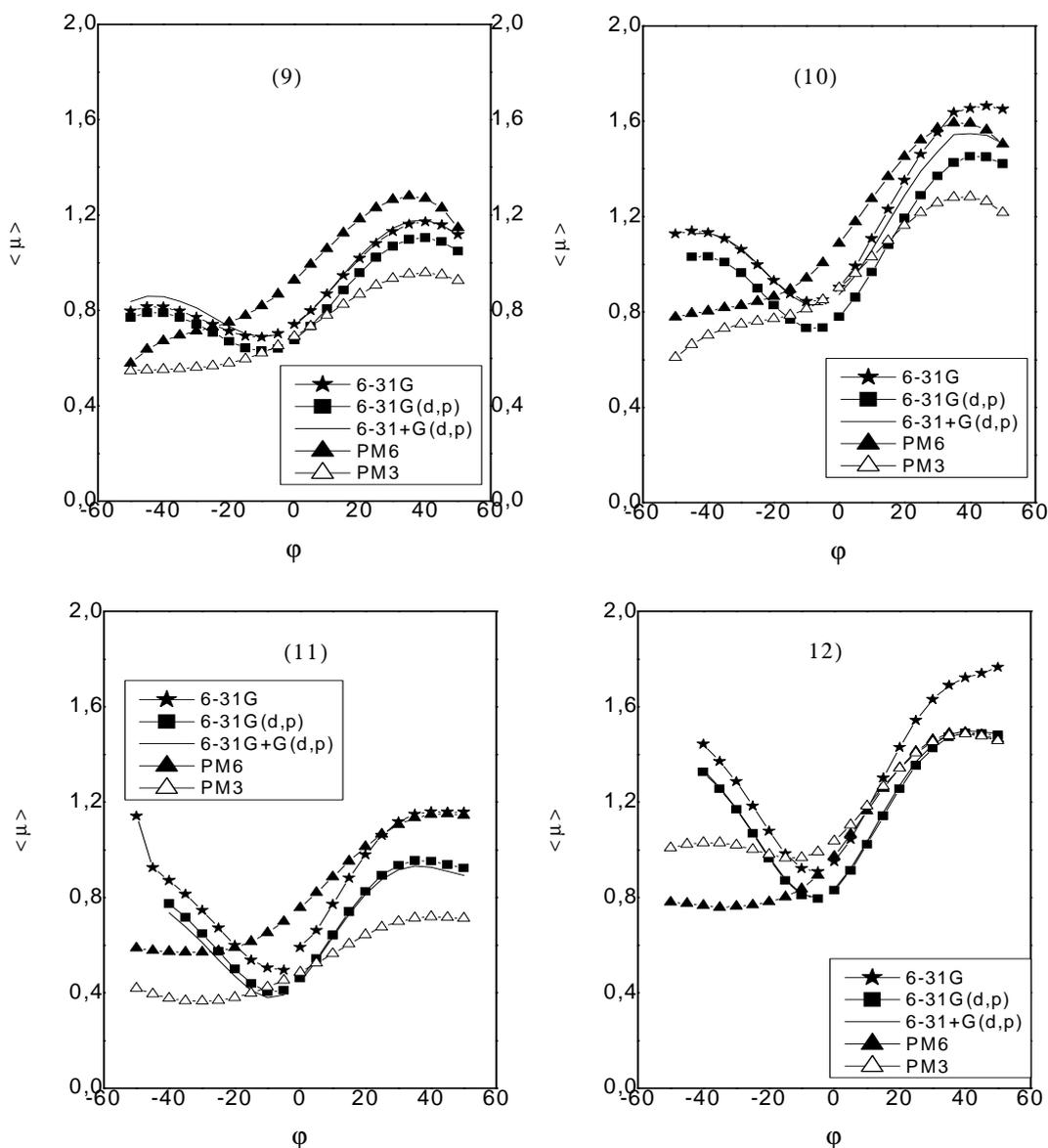


Figura 23.- Gráficos de $\langle \mu \rangle$ (u.a) como función del ángulo ϕ para los fosfetanos estudiados. 9) X=PH,Y=NH; 10) X=PH,Y=O; 11) X=PH, Y=PH; 12) X=PH, Y=S.

En general, los cálculos HF para los fosfetanos estudiados indican los menores valores de $\langle \mu \rangle$ para configuraciones cerca a la planaridad, con un ángulo ϕ alrededor de -5 y -10° (configuración axial)(ver tabla 9). Por otra parte, los mayores

valores de $\langle\mu\rangle$ se observan con el incremento del ángulo φ a valores positivos. Sin embargo, para los fosfetanos 11 y 12 las respuestas para ángulos φ negativos son tan importantes como para ángulos φ positivos, y esto se debe al hecho que estos heterociclos presentan dos mínimos de energía, por lo que existe un equilibrio marcado entre las conformaciones axiales y ecuatoriales, siendo posiblemente la interacción del campo con esta moléculas casi equivalente para ambas conformaciones. En relación a los cálculos semiempíricos, estos describen la misma tendencia cualitativa de $\langle\mu\rangle$ como función del ángulo φ en relación a los cálculos HF, sin embargo presentan desviaciones para las configuraciones axiales, esto es, $\varphi < 0^\circ$ (ver figura 23 y tabla 9). Estas desviaciones pueden estar asociadas a los efectos estéricos entre los grupos en la conformación axial, donde los cálculos HF y semiempíricos describen de tales efectos de manera diferentes.

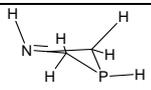
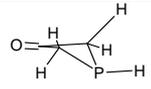
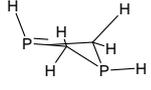
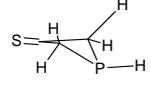
	Molécula	HF/6-31G	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	PM3	PM6
9		-10°	-10°	-10°	>-50°	>-50°
10		-10°	-10°	-10°	>-50°	>-50°
11		-5°	-10°	-10°	30°	35°
12		-5°	-5°	-5°	15°	45°

Tabla 9.- Ángulos φ para el valor mínimo de $\langle\mu\rangle$ tomados de la figura 18 para los fosfetanos estudiados.

A continuación presentaremos las graficas de $\langle\mu\rangle$ como función del ángulo φ para los tietanos estudiados.

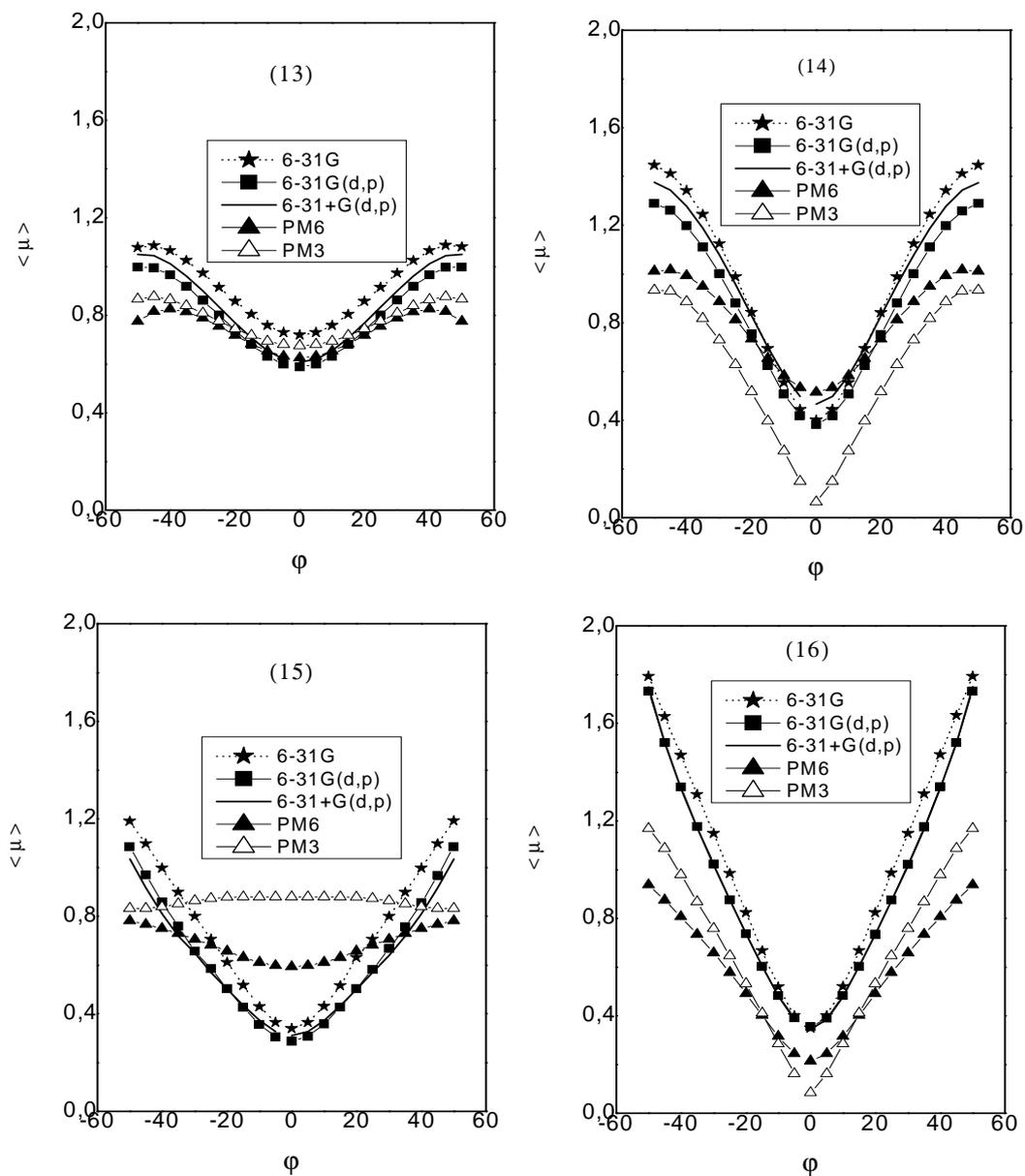


Figura 24.- Gráficos de $\langle \mu \rangle$ (u.a) como función del ángulo ϕ para la serie de tietanos estudiados. 13) X=S,Y=NH; 14) X=S,Y=O; 15) X=S, Y=PH; 16) X=S, Y=S.

En general, para estos heterociclos se observan menores magnitudes de $\langle \mu \rangle$ para un ángulo ϕ igual 0° (configuración más estable para este tipo de compuestos),

y mayores valores de $\langle \mu \rangle$ con el incremento en la magnitud del ángulo φ . Al igual que en los oxetanos, para el tietano 15 (con sustituyente Y=PH), encontramos desviaciones de los cálculos semiempíricos respecto a los cálculos HF, donde se observa una tendencia constante $\langle \mu \rangle$ con el ángulo φ .

De acuerdo a las diferentes graficas, para $\langle \mu \rangle$ el sustituyente X tiene una mayor influencia en el comportamiento del momento dipolar inducido como función del ángulo φ en relación al sustituyente Y, debido a que dicho grupo determina la geometría de la molécula. Por lo que, la geometría molecular es una propiedad estructural importante para calcular esta propiedad.

Para conocer la influencia de los sustituyentes X e Y en el momento dipolar inducido, $\langle \mu \rangle$, se cálculo la cantidad $\Delta\mu$, que se determinó a partir de la ecuación (113):

$$\Delta\mu = \mu_{max}(\varphi) - \mu_{min}(\varphi) \quad (113)$$

En la tabla 10, se muestran los resultados calculados de $\Delta\mu$ a partir de las graficas de las figuras 21-24 para los diferentes heterociclos.

	Y=NH	Y=O	Y=PH	Y=S
X=NH	0,76	1,12	1,08	1,25
X=O	0,50	0,98	0,64	1,16
X=PH	0,49	0,73	0,56	0,70
X=S	0,44	0,88	0,71	1,36

Tabla 10.- Parámetro $\Delta\mu$ para la serie de heterociclos estudiados.

De acuerdo a la tabla 10, se puede observar que al variar el sustituyente Y a un X fijo se observan mayores valores de $\Delta\mu$ respecto a cuando se varía X a un Y fijo, lo que refleja que el enlace C-Y tiene una mayor contribución al $\langle\mu\rangle$ respecto al enlace C-X que esta incluido al anillo. Sin embargo, la contribución del enlace C-X es tan importante como la del enlace C-Y cuando el sustituyente Y es el grupo PH o S para una serie de compuestos con un Y fijo y un X variable, debido a los importantes cambios en el valor de $\Delta\mu$. Estos se puede explicar por el tamaño del sustituyente PH y S, los cuales aumentan la tensión anular del anillo extendiéndose así las longitudes de enlaces C-X.

La contribución del sustituyente X e Y se evidencia al aumentar la magnitud del ángulo φ , y posiblemente la contribución del enlace C-X es tan importante como la del enlace C-Y para cualquier estructura. Esto se puede explicar por el hecho que al aumentar la magnitud de este ángulo φ se incrementa la tensión anular del anillo, lo que conlleva a la extensión de uno de los enlaces C-X respecto al otro (ver tabla 11). Esta diferencia entre las longitudes de enlaces C-X son las responsables de la mayor contribución del heteroátomo X al $\langle\mu\rangle$.

En la Tabla 11, se indican las magnitudes de las longitudes de enlace del heteroátomo X (enlazado en el anillo) con los carbono 2 y 4 (ver figura 25) a una configuración de alta tensión con un ángulo φ igual a 50° , usando para ello los cálculos HF/6-31+G(d,p).

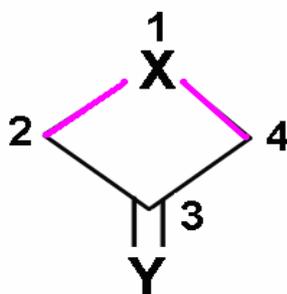


Figura 25.- Enlaces del heteroátomo X con los carbonos 2 y 4.

Tabla 11.- Magnitudes de longitudes de enlace C₂-X y C₄-X (Å) para los diferentes heterociclos estudiados a la configuración de $\varphi=50^\circ$ a partir de la optimización con cálculos HF/ 6-31+G(d,p).

Heterociclo estudiado	C ₂ -X	C ₄ -X
Azetidina-3-imino	1,4503	1,4818
Azetidina-3-one	1,4496	1,5048
Azetidina-3-ylidenefosfino	1,4968	1,4787
Azetidina-3-tieno	1,4470	1,4804
Oxetano-3-imino	1,4065	1,4376
Oxetano-3-one	1,4111	1,4341
Oxetano-3-ylidenefosfino	1,4065	1,4410
Oxetano-3-tieno	1,4110	1,4438
Fosfetano-3-imino	1,8379	1,9165
Fosfetano-3-one	1,8376	1,9358
Fosfetano-3-ylidenefosfino	1,8373	1,9160
Fosfetano-3-tieno	1,8402	1,9488
Tietano-3-imino	1,8096	1,8650
Tietano-3-one	1,8089	1,8660
Tietano-3-ylidenefosfino	1,8062	1,8708
Tietano-3-tieno	1,8020	1,8797

Por otra parte, de acuerdo a los datos de la tabla 10 podemos observar que la influencia del sustituyente Y para un X fijo en $\Delta\mu$ sigue la siguiente tendencia: S > O > PH > NH para azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos, lo cual coincide con la ubicación de estos átomos en la tabla periódica. En particular, las moléculas con sustituyentes Y de azufre presentan mayores valores de $\Delta\mu$ respecto al oxígeno, debido posiblemente a la mayor extensión del par electrónico del azufre en relación al oxígeno. En cuanto a los sustituyentes Y de PH y NH, las moléculas con el grupo

fosfino (PH) presentan mayor $\Delta\mu$ por la mayor extensión del par electrónico de este grupo en relación al grupo imino (NH).

Finalmente, en relación a los cálculos HF podemos observar que para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos la evolución de $\langle\mu\rangle$ como función del ángulo es muy similar para los diferentes conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), observándose que los conjuntos base 6-31+G(d,p) y 6-31G(d,p) presentan pequeñas desviaciones en relación al 6-31G.

En cuanto a los métodos semiempíricos PM3 y PM6, estos pueden ser útiles para determinar la tendencia cualitativa de $\langle\mu\rangle$ como función de ángulo φ , y sus mayores desviaciones están asociadas a la determinación de la magnitud de la propiedad. Sin embargo, presentan deficiencias para describir algunas moléculas con átomos de fósforo. Comparando entre sí, los métodos semiempíricos PM3 y PM6 para calcular $\langle\mu\rangle$, este último presenta las menores desviaciones en relación a los métodos ab initio HF, no obstante las diferencias son muy pequeñas.

III.1.2.2.- Polarizabilidad promedio, $\langle\alpha\rangle$, de las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.

En general, para calcular el valor promedio de la polarizabilidad $\langle\alpha\rangle$ de las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados, se consideró cada una de las componentes α_{xx} , α_{yy} y α_{zz} , siendo la componente α_{xx} , la de mayor contribución y mayor cambio respecto al ángulo φ en relación a α_{yy} y α_{zz} .

En las figuras 26-29 presentamos las graficas de $\langle \alpha \rangle$ versus el ángulo φ , obtenidos a partir de los cálculos HF y los cálculos semiempíricos PM3 y PM6.

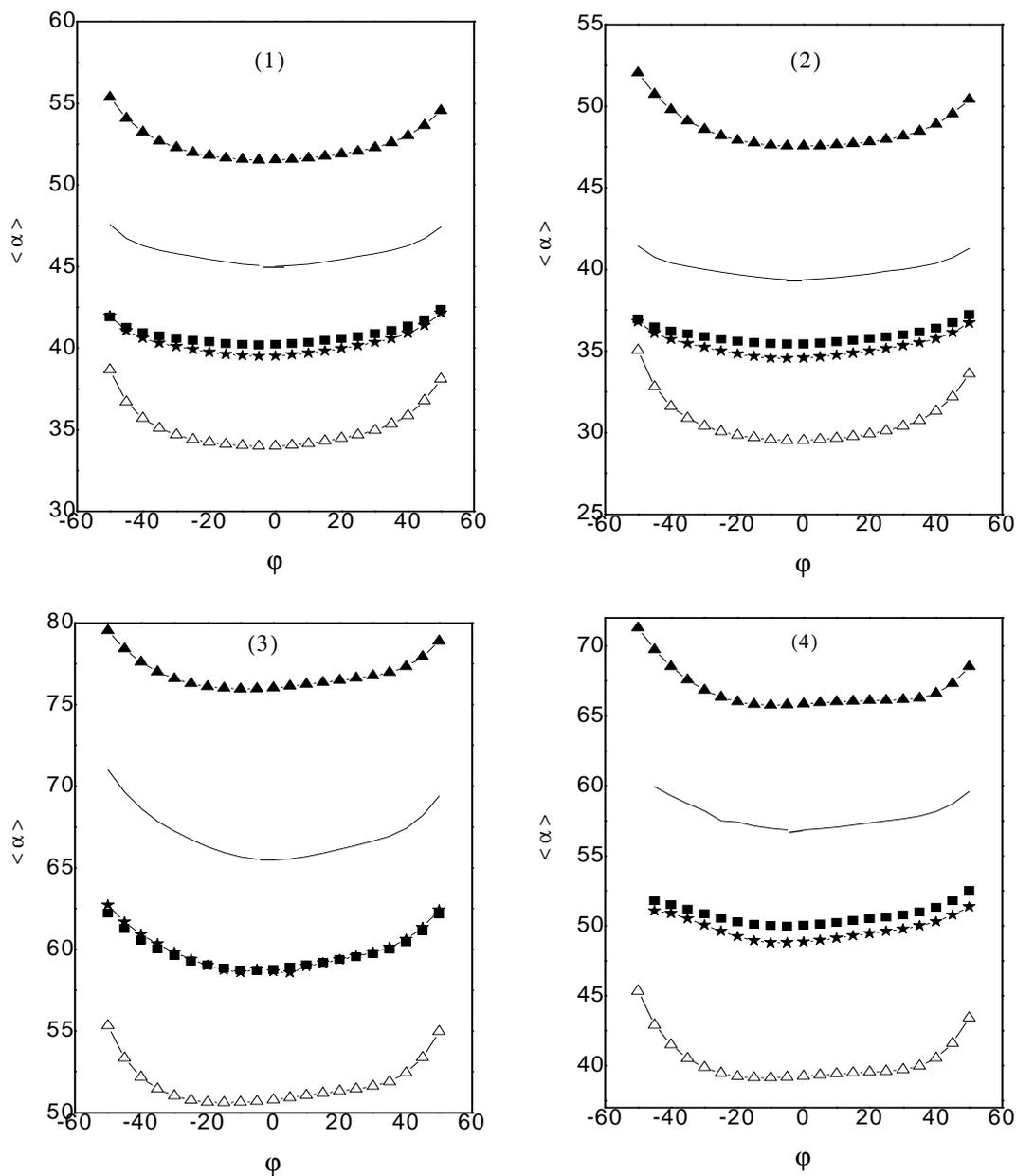


Figura 26.- Grafico de $\langle \alpha \rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G (línea de trazos), 6-31G(d,p) (línea punteada), 6-31+G(d,p) (línea fina) y los cálculos PM6 (línea de triángulos negros) y PM3 (línea de triángulos blancos) para las azetidinas estudiadas. 1) X=NH, Y=NH; 2) X=NH, Y=O; 3) X=NH, Y=PH; 4) X=NH, Y=S.

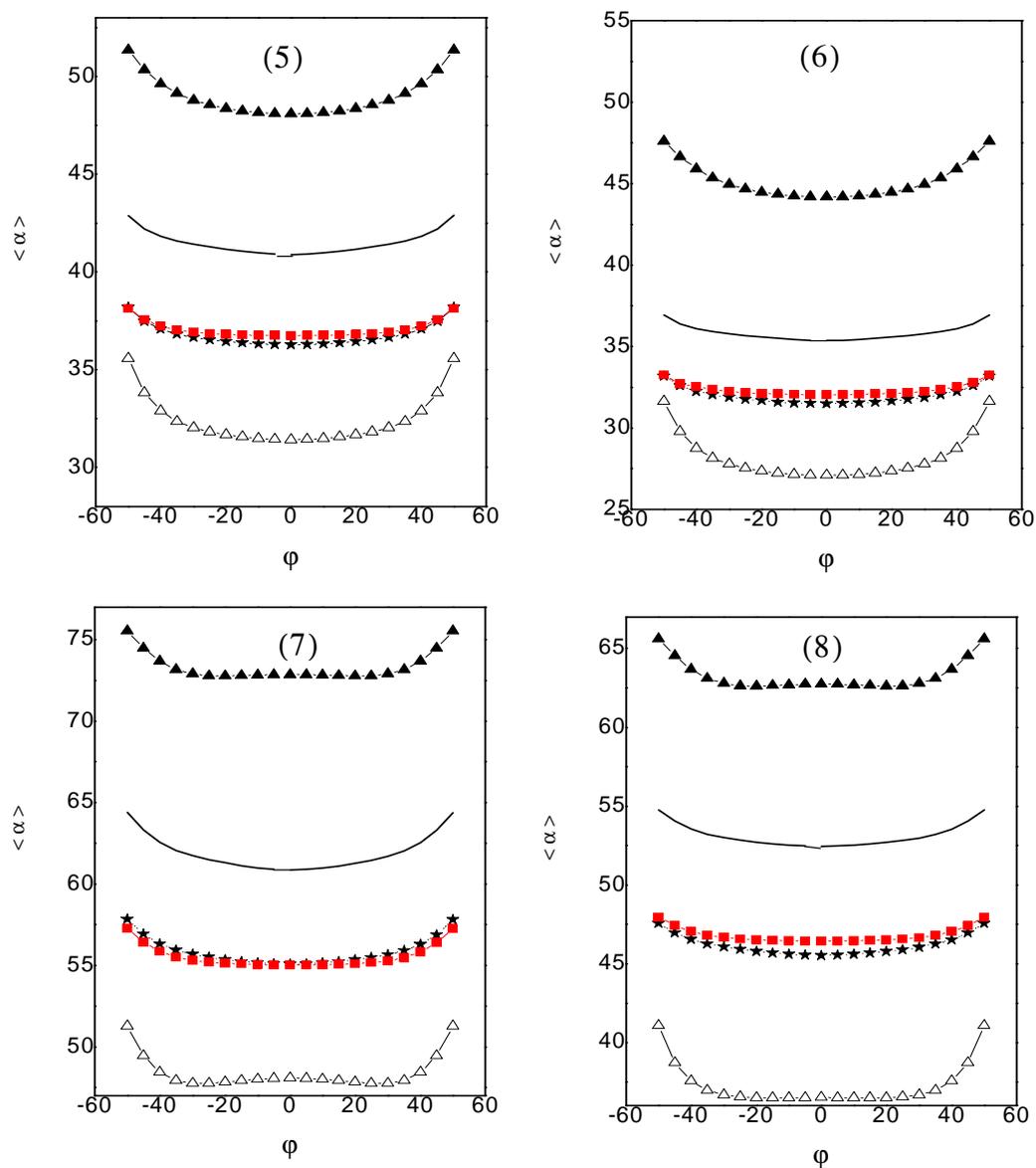


Figura 27.- Grafico de $\langle \alpha \rangle$ (u.a) como función del ángulo ϕ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G (línea de trazos), 6-31G(d,p) (línea punteada), 6-31+G(d,p) (línea fina) y los cálculos PM6 (línea de triángulos negros) y PM3 (línea de triángulos blancos) para los oxetanos estudiados. 5) $X=O, Y=NH$; 6) $X=O, Y=O$; 7) $X=O, Y=PH$; 8) $X=O, Y=S$.

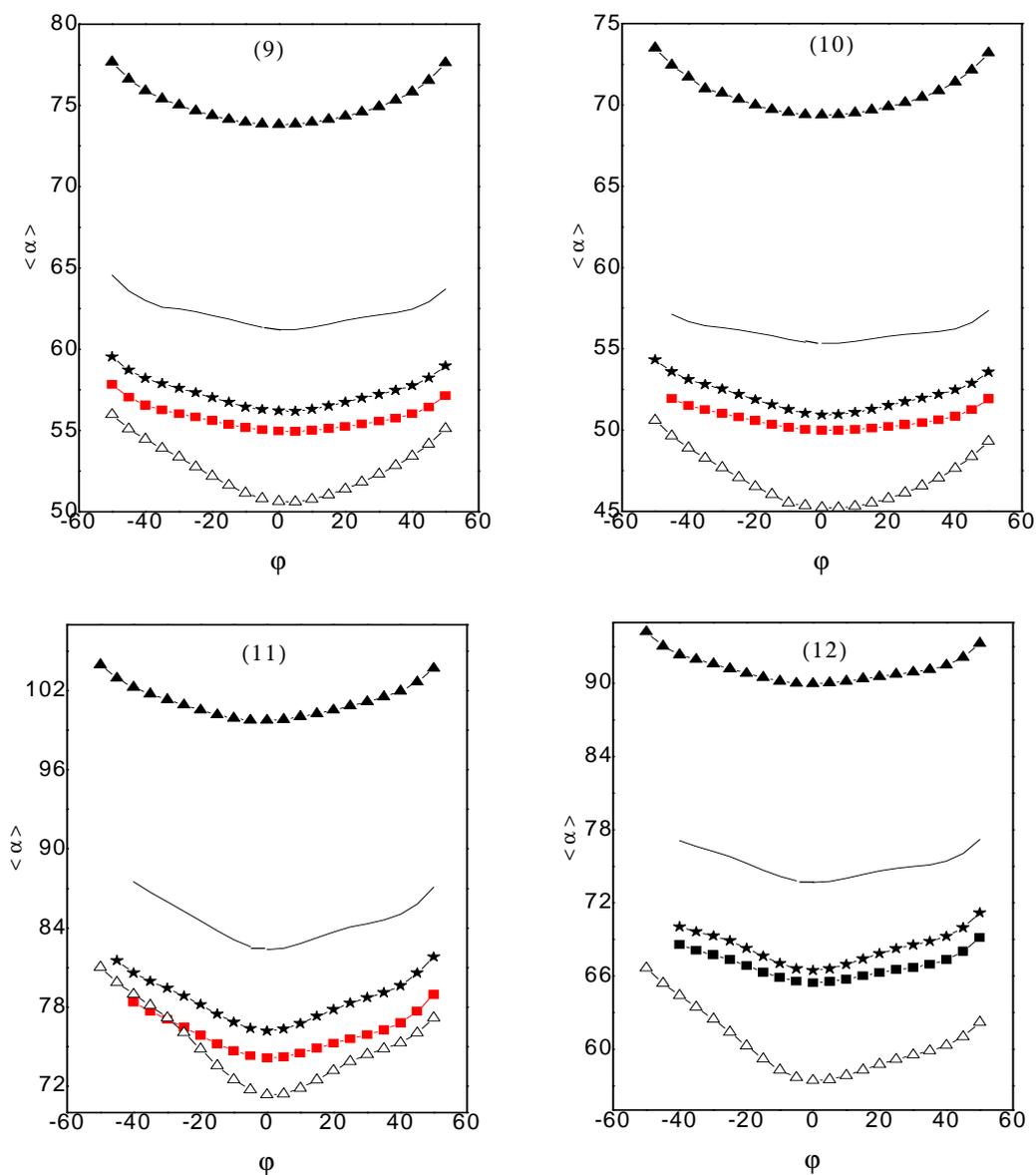


Figura 28.- Grafico de $\langle \alpha \rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G (línea de trazos), 6-31G(d,p) (línea punteada), 6-31+G(d,p) (línea fina) y los cálculos PM6 (línea de triángulos negros) y PM3 (línea de triángulos blancos) para los fosfatos estudiados. 9) X=PH,Y=NH; 10) X=PH,Y=O; 11) X=PH, Y=PH; 12) X=PH, Y=S.

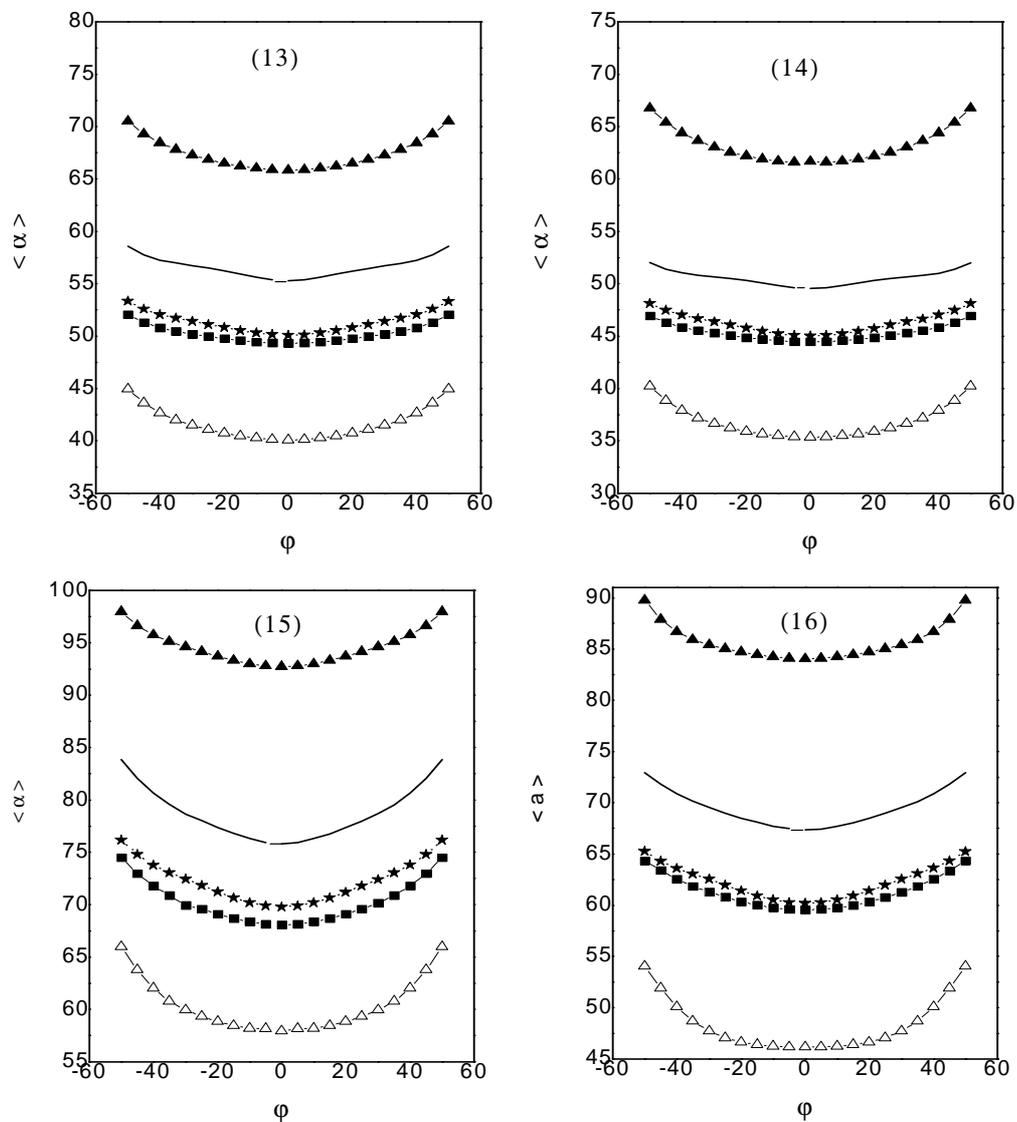


Figura 29.- Gráficos de $\langle \alpha \rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G (línea de trazos), 6-31G(d,p) (línea punteada), 6-31+G(d,p) (línea fina) y los cálculos PM6 (línea de triángulos negros) y PM3 (línea de triángulos blancos) para los tietanos estudiados. 13) X=S,Y=NH; 14) X=S,Y=O; 15) X=S, Y=PH; 16) X=S, Y=S.

En general, las graficas de $\langle \alpha \rangle$ vs. φ para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados por los diferentes métodos presentan el mismo comportamiento cualitativo, observándose en la tendencia un valor mínimo de $\langle \alpha \rangle$ para ángulos alrededor de cero ($\varphi \approx 0^\circ$). En todos estos cálculos, los resultados PM6 sobreestiman los valores HF, mientras PM3 los subestima.

De las graficas 26-29, se desprende que para cada uno de los heterociclos hay una importante influencia de la naturaleza de los sustituyente X e Y en los valores de $\langle \alpha \rangle$. Para una serie con un sustituyente X fijo y diferentes grupos Y (NH, O, PH, S), encontramos que la polarizabilidad aumenta en el siguiente orden de acuerdo a la naturaleza del sustituyente Y: PH > S > NH > O. Tal orden está correlacionado con la longitud de enlace C=Y, cuyas magnitudes varían en el mismo orden (ver tabla 12) para el grupo de las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.

Por otra parte, también se observa que el sustituyente X tiene un efecto similar al sustituyente Y. Entonces para una serie de moléculas con un Y fijo y un X variable (NH, O, PH, S), encontramos que $\langle \alpha \rangle$ aumenta en el siguiente orden de acuerdo a la longitud del enlace C-X del anillo (ver tabla 12): PH > S > NH > O. De aquí que, los fosfetanos (X=PH) presentan mayores valores de $\langle \alpha \rangle$, seguido de los tietanos (X=S), las azetidinas (X=NH) y los oxetanos (X=O).

También es interesante señalar que para todos los heterociclos estudiados la polarizabilidad muestra variaciones con la geometría de la molécula definida por el ángulo φ , donde se observa un incremento de la propiedad con el aumento del ángulo φ . Esto se debe a que al aumentar la magnitud del ángulo aumentan las longitudes de enlace C-X y C-Y (ver tabla 11), debido a la tensión anular del anillo. Aunque, es necesario resaltar que los sustituyentes X e Y producen mayores

variaciones de $\langle \alpha \rangle$ en relación aquellos debidos a los cambios de geometría molecular.

Tabla 12.- Magnitud de las longitudes de enlace C-X y C-Y para la configuración más estable de los diferentes heterociclos obtenidos a partir de los cálculos HF/ 6-31+G(d,p).

Heterociclos estudiados	φ	C-X	C-Y
1.-Azetidina-3-imino	9,50	1,4731	1,2442
2.- Azetidina-3-one	8,43	1,4729	1,1796
3.- Azetidina-3-ylidenefosfino	-11,55	1,4710	1,6576
4.- Azetidina-3-tieno	9,102	1,4714	1,5986
5.- Oxetano-3-imino	0,01	1,4230	1,2423
6.- Oxetano-3-one	0,00	1,4228	1,1774
7.- Oxetano-3-ylidenefosfino	0,00	1,4222	1,6553
8.- Oxetano-3-tieno	0,00	1,4218	1,6006
9.- Fosfetano-3-imino	-14,80	1,8861	1,2493
10.- Fosfetano-3-one	-15,06	1,8878	1,1849
11.- Fosfetano-3-ylidenefosfino	-20,53	1,8860	1,6656
12.- Fosfetano-3-tieno	-17,79	1,8890	1,6082
13.- Tietano-3-imino	0,00	1,8350	1,2450
14.- Tietano-3-one	0,00	1,8350	1,1804
15.- Tietano-3-ylidenefosfino	0,00	1,8366	1,6609
16.- Tietano-3-tieno	12,00	1,8352	1,6010

De acuerdo a estas características estructurales evidenciadas en estos cálculos, podemos pensar que los enlaces C-X y C=Y pueden ser susceptibles a sufrir ataques nucleofílicos y electrofílicos, con lo cual esta serie de heterociclos podrían ser de gran utilidad en la síntesis orgánica, en posibles reacciones de eliminación promovidas por la ruptura del anillo producto de un ataque al enlace C-X,

y reacciones de adición al doble enlace exocíclico C-Y. Además, la alta tensión de estos heterociclos puede facilitar la ruptura del anillo.

En cuanto a los métodos de cálculo, se observan diferencias en la magnitud de $\langle\alpha\rangle$ con los cálculos HF/6-31+G(d,p) a la obtenida con los conjunto base 6-31G y 6-31G(d,p), con desviaciones de hasta el 10% aproximadamente. Esto revela que la inclusión de funciones difusas tiene gran importancia al momento de determinar $\langle\alpha\rangle$. En relación a los métodos semiempíricos, los resultados obtenidos para $\langle\alpha\rangle$ describen la misma tendencia cualitativa, aunque se presentan desviaciones de hasta el 24% y 15% para los métodos PM3 y PM6 en relación a los cálculos HF con los diferentes conjuntos base (ver tabla 13), respectivamente.

Tabla 13.- Porcentajes (%) de desviación estimados para el calculo de $\langle\alpha\rangle$ de los cálculos PM3 y PM6 en relación a los cálculos HF para los heterociclos estudiados en general.

	HF/6-31+G(d,p)(%)	HF/6-31G/6-31G(d,p)(%)
PM3	24	18
PM6	15	25

III.1.2.3.- Primera hiperpolarizabilidad promedio, $\langle\beta\rangle$, para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados.

En general, a la magnitud $\langle\beta\rangle$, la componente β_{xxx} aporta la mayor contribución y mayor variación en relación a las otras componentes, según los datos obtenidos a partir de nuestros cálculos.

En la figura 30 se muestra la dependencia de $\langle \beta \rangle$ con respecto al ángulo φ para la serie de azetidinas estudiadas.

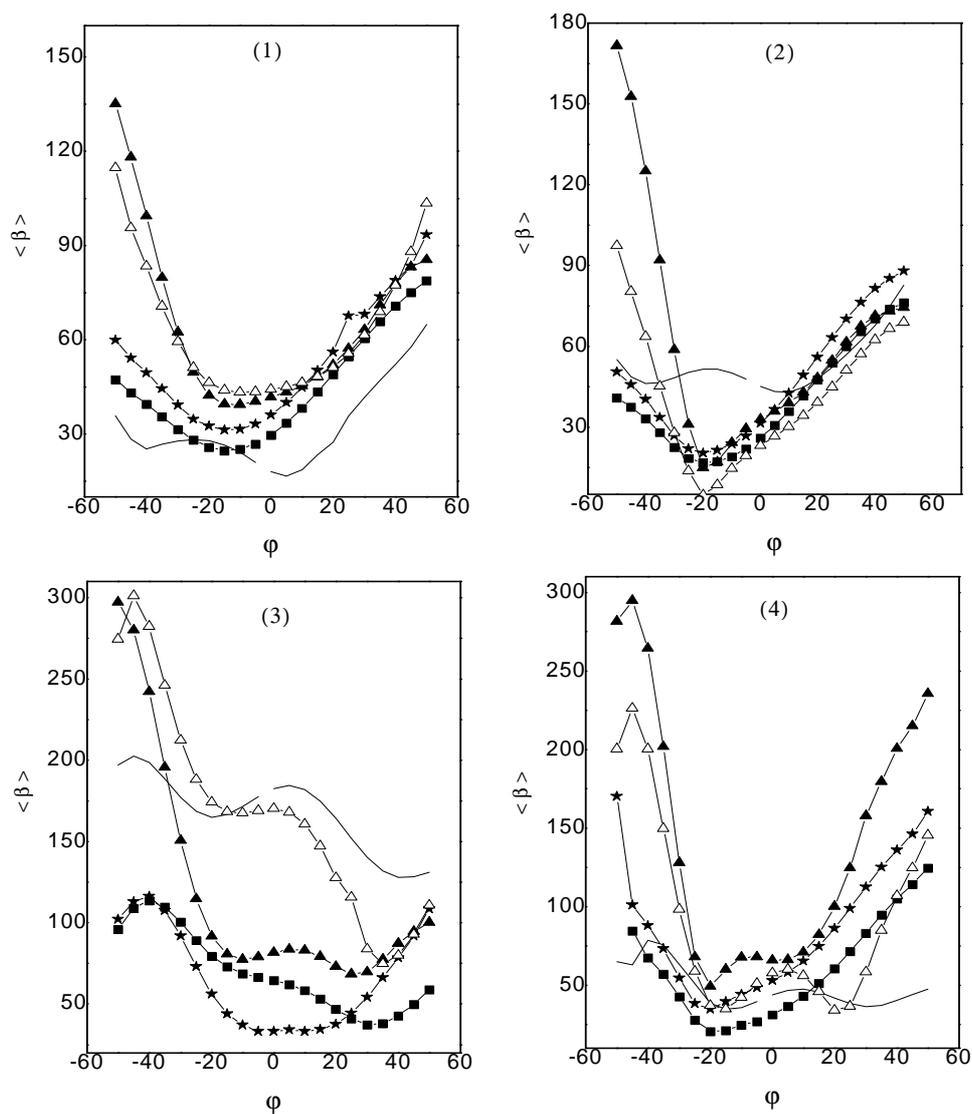


Figura 30.- Gráficos de $\langle \beta \rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) y los cálculos PM6 y PM3 para las azetidinas estudiadas. 1) X=NH,Y=NH; 2) X=NH,Y=O; 3) X=NH, Y=PH; 4) X=NH, Y=S.

En general, a partir de los cálculos HF/6-31+G(d,p) para las diferentes azetidinas se observan graficas con dos mínimos, dependiendo la magnitud de estos mínimos de la naturaleza del sustituyente Y. Para las azetidinas 1 y 2, el menor valor se encuentra a un ángulo φ de 5° (configuración ecuatorial), observándose un incremento de $\langle\beta\rangle$ a partir de este ángulo para valores positivos. Por otra parte, para las azetidinas 3 y 4, el menor valor de $\langle\beta\rangle$ se observa para configuraciones con ángulos φ alrededor de 40° , mientras los mayores valores de $\langle\beta\rangle$ para las azetidinas 3 y 4 las encontramos para ángulos φ de -40° .

De acuerdo a la figura 30, a partir de los cálculos HF con los conjuntos base 6-31G y 6-31G(d,p) se observan para las azetidinas 1,2 y 4 curvas con un punto mínimo alrededor de -20° (conformación axial). A partir de este punto mínimo, encontramos los mayores valores de $\langle\beta\rangle$ para estas azetidinas con el aumento del ángulo φ para valores positivos. Para la azetidina 3, se muestran diferencias entre los diferentes conjuntos base en los cálculos HF, donde los cálculos HF/6-31G(d,p) revelan que la menor respuesta se encuentra a una configuración geométrica de ángulo φ -30° (conformación axial), mientras que para los cálculos HF/6-31G se observa la menor respuesta para una serie de configuraciones con ángulos entre -20° y 10° .

Finalmente, los cálculos semiempíricos como se observa en la figura 30 describen una tendencia similar a los cálculos HF, sin embargo estos cálculos presentan grandes desviaciones en relación a los cálculos HF en cuanto al cálculo de la magnitud de $\langle\beta\rangle$ fundamentalmente para configuraciones con ángulos φ por encima de ± 20 para las azetidinas 3 y 4.

En la figura 31, se presenta la evolución de la primera hiperpolarizabilidad $\langle\beta\rangle$ para como función del ángulo φ para los oxetanos. Como se observa, para los oxetanos (5) y (6) todos los métodos muestran la misma tendencia cualitativa, esto

es, un mínimo de $\langle \beta \rangle$ alrededor de $\varphi \approx 0^\circ$. En relación al oxetano (7), los métodos HF/6-31+G(d,p), PM3 y PM6 sugieren la presencia de dos valores mínimos de $\langle \beta \rangle$ a $\varphi = \pm 30^\circ$, aproximadamente. Finalmente, para el oxetano (8) los métodos HF/6-31G(d,p), HF/6-31G y PM6 señalan la presencia de un valor mínimo de $\langle \beta \rangle$ vs. φ en 0° , mientras PM3 y HF/6-31+G(d,p) muestran un valor máximo de $\langle \beta \rangle$ para la configuración plana.

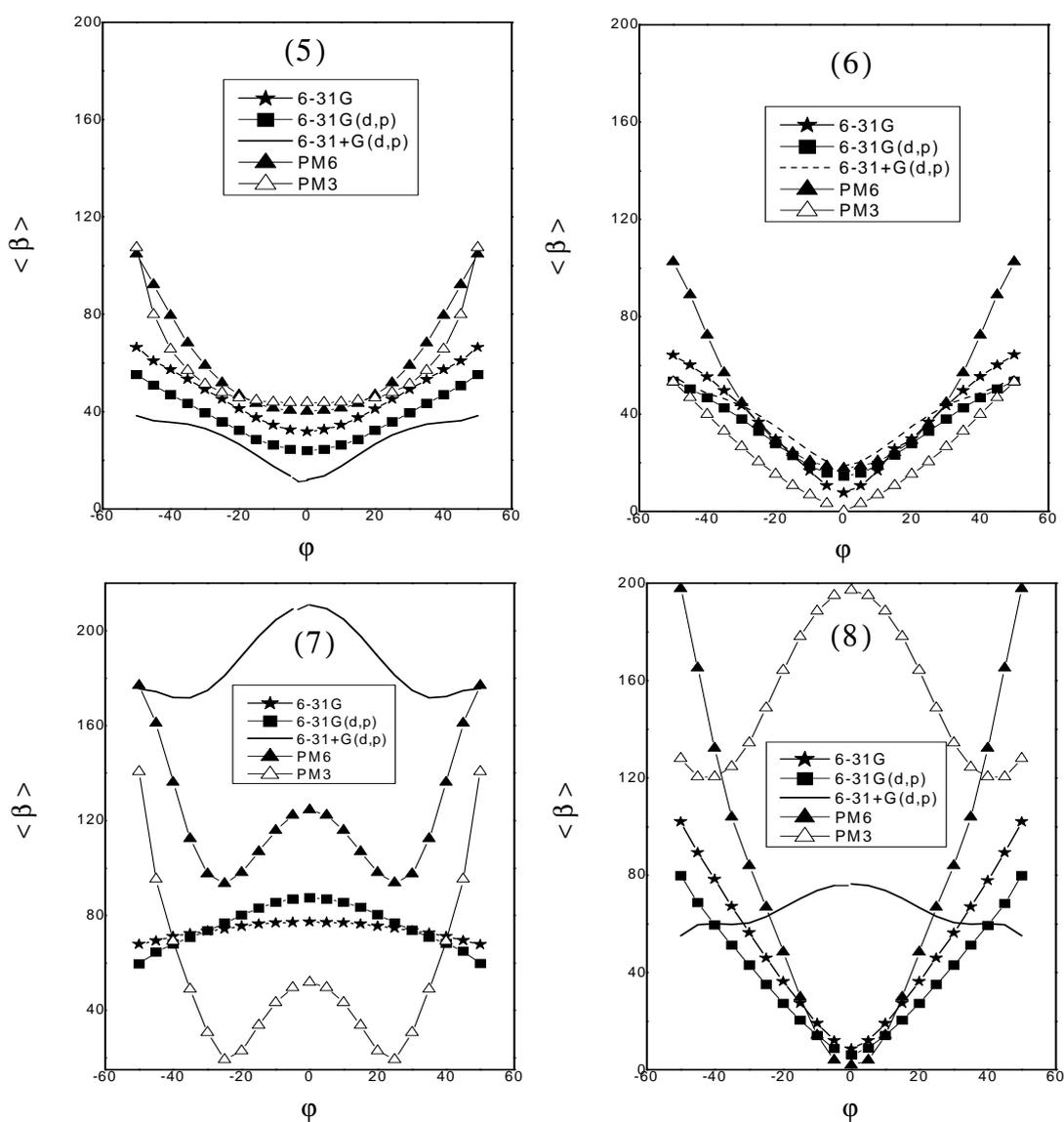


Figura 31.- Gráficos de $\langle \beta \rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) y los cálculos PM6 y PM3 para los oxetanos estudiados. 5) X=O,Y=NH; 6) X=O,Y=O; 7) X=O, Y=PH; 8) X=O, Y=S.

En la figura 32, se muestra las graficas de la primera hiperpolarizabilidad $\langle \beta \rangle$ como función del ángulo φ para los fosfetanos estudiados.

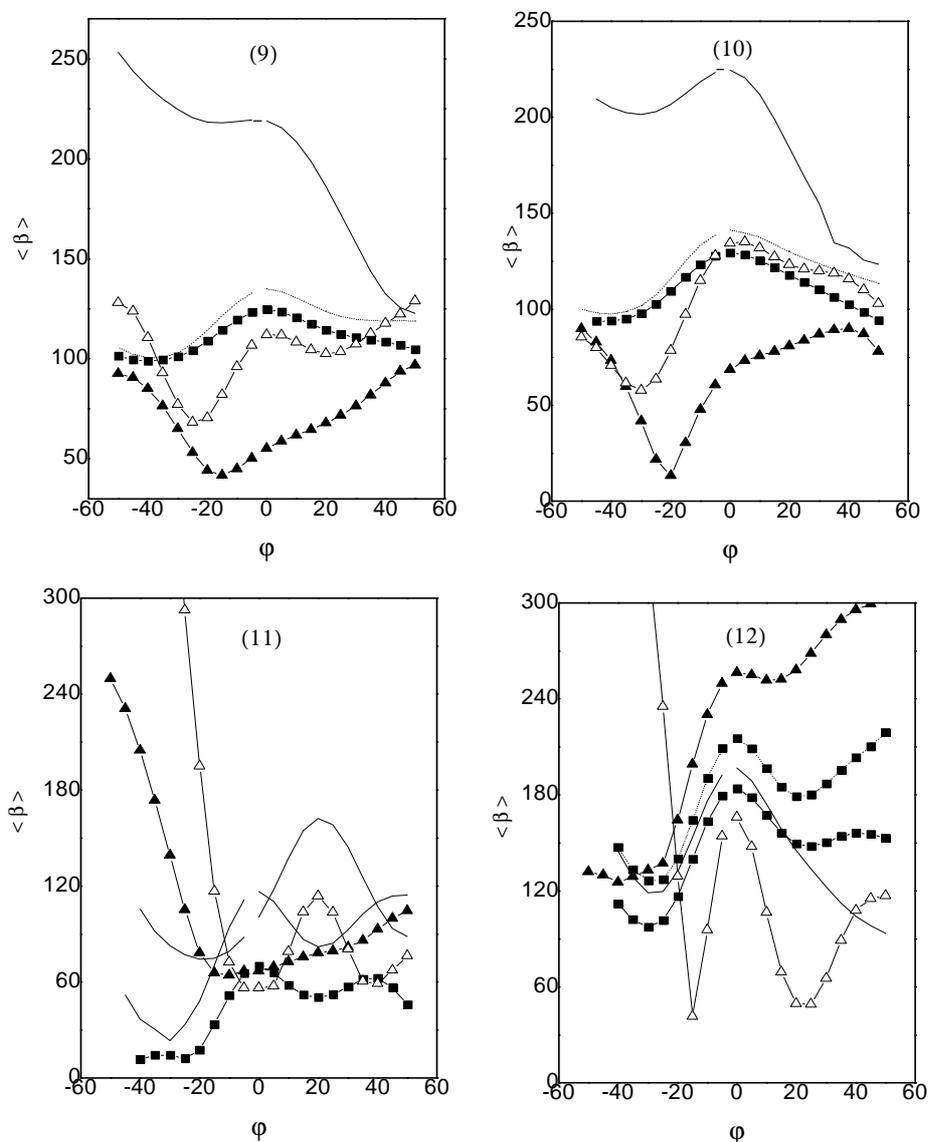


Figura 32.- Gráficos de $\langle \beta \rangle$ (u.a) como función del ángulo ϕ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) y los cálculos PM6 y PM3 para los fosfetanos estudiados. 9) X=PH,Y=NH; 10) X=PH,Y=O; 11) X=PH, Y=PH; 12) X=PH, Y=S.

Para los fosfetanos 9 y 10 (ver figura 32, gráficos 9-10), se destaca como los resultados HF/6-31+G(d,p) se distancian de los otros métodos usados. Los resultados HF/6-31G y 6-31G(d,p) son similares entre sí, pero son cualitativamente diferentes los PM3 y PM6 para las conformaciones ecuatoriales. Con los calculo

HF/6-31G y HF/6-31G(d,p) para estos fosfetanos se observa un máximo valor de $\langle\beta\rangle$ para la configuración plana (ángulo $\varphi=0^\circ$), a partir de este punto máximo, para ángulos φ negativos y positivos observamos una disminución progresiva de la propiedad respecto a medida que aumenta la magnitud del ángulo φ . Por otra parte, para estos fosfetanos los cálculos HF/ 6-31+G(d,p) revelan una disminución de la propiedad con el aumento del ángulo φ para valores positivos. Las gráficas del fosfetano 10 obtenidas a partir de los cálculos HF/6-31+G(d,p) presentan un valor máximo para la configuración plana, mientras que para configuraciones con ángulos φ positivos se observan los menores valores de $\langle\beta\rangle$.

Para las moléculas 11 y 12 (ver figura 32, gráficos 11 y 12), el resultado con los cálculos HF y cálculos semiempíricos son cualitativamente similares entre sí, aunque muestran diferencias en cuanto a la posición de los máximos y mínimos. Con los conjuntos base 6-31G y 6-31G(d,p) para los fosfetanos 11 y 12, se observa el máximo valor de la primera hiperpolarizabilidad $\langle\beta\rangle$ para la configuración plana (ángulo $\varphi=0^\circ$), mientras la menor respuesta se encuentra en el punto mínimo definido a un ángulo alrededor de -25° (configuración axial). Por otra parte, para estos fosfetanos 11 y 12 los cálculos/ 6-31+G(d,p) muestran una máxima respuesta de $\langle\beta\rangle$ para ángulos φ alrededor de 20° y 0° , respectivamente, mientras las menores respuestas para estos fosfetanos las encontramos para configuraciones con ángulos φ negativos alrededor de los -20° (configuración axial).

A continuación presentamos las gráficas de la primera hiperpolarizabilidad $\langle\beta\rangle$ como función del ángulo para los tietanos estudiados.

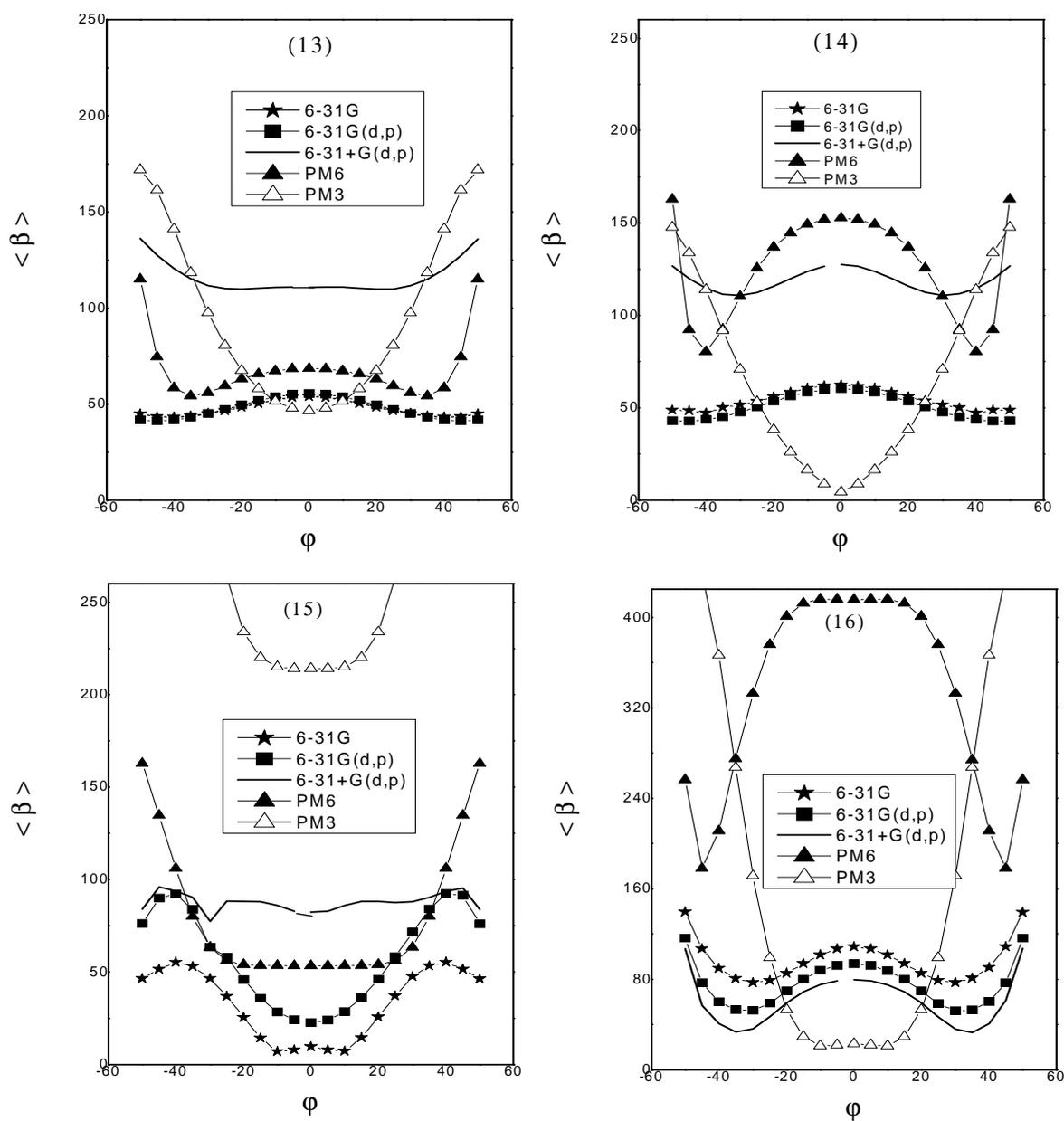


Figura 33.- Gráficos de $\langle \beta \rangle$ (u.a) como función del ángulo ϕ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) y los cálculos PM6 y PM3 para los tietanos estudiados. 13) X=S,Y=NH; 14) X=S,Y=O; 15) X=S, Y=PH; 16) X=S, Y=S.

Como se observa en las graficas para los diferentes conjuntos base los resultados fueron bastantes similares en cuanto a comportamiento. Para las moléculas 13, 14 y 16 se observa la mayor respuesta para la configuración plana, mientras los menores valores de $\langle\beta\rangle$ se encuentran para configuración de ángulo φ alrededor de los -35° y 35° . Con excepción de la molécula 13, donde para los cálculos HF/6-31+G(d,p) las mayores respuestas se observan para ángulos por encima de -25° y 25° , siendo la respuestas prácticamente constante para un rango de ángulos φ entre -25° a 25° .

Para el tietano 15, con los diferentes conjuntos base se observa que el mayor valor de $\langle\beta\rangle$ se encuentra para un ángulo φ alrededor de los -40° y 40° , mientras la menor respuesta se observa para ángulos pequeños, entre -10° y 10° .

Los cálculos semiempíricos muestran grandes desviaciones en cuanto a la magnitud y el comportamiento para determinar la propiedad primera hiperpolarizabilidad $\langle\beta\rangle$ para esta serie de moléculas. Los métodos semiempíricos PM6 se aproximan bastante a los ab initio con el conjunto base 6-31+G(d,p), especialmente al momento de representa el comportamiento, sin embargo se aprecian diferencias significativas en cuanto a la magnitud de las propiedades especialmente con las moléculas 13 y 14.

En general, para la serie de azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos los conjuntos base 6-31G y 6-31G(d,p) describen un comportamiento similar con ligeras desviación en magnitud para configuraciones con ángulos φ positivos de los fosfetanos. Por otra parte, los cálculos HF/6-31+G(d,p) presentan desviaciones en cuanto a magnitud y comportamiento en relación a los cálculos con los conjuntos 6-31G y 6-31G(d,p), lo cual puede deberse al uso de las funciones difusas. Como sabemos, la primera hiperpolarizabilidad es una propiedad eléctrica muy susceptible a la descripción de la geometría del sistema molecular, y como ya hemos

mencionado el uso de funciones difusa nos permite describir mejor a estos sistemas heterociclos especialmente por la posible interacción de los pares de electrones libres con el campo externo aplicado.

Los cálculos semiempíricos PM3 y PM6 ofrece una descripción cualitativa de la primera hiperpolarizabilidad como función de ángulo φ muy similar a las obtenidas por los cálculos HF, especialmente para las azetidinas, oxetanos, ya que para los fosfetanos y tietanos se observan mayores desviaciones. También se observan desviaciones para las azetidinas y oxetanos con átomos de fósforo y azufre incluidos. En general, estos métodos presentan sus mayores desviaciones en cuanto al cálculo de la magnitud de esta propiedad, por lo que solo se puede utilizar para hacer predicciones cualitativas para esta serie de heterociclos.

De acuerdo a las graficas obtenidas, para los 16 heterociclos estudiados queda en evidencia que la primera hiperpolarizabilidad $\langle\beta\rangle$ es una propiedad eléctrica muy susceptible a la geometría de la molécula, lo cual se muestra por las variaciones observadas con respecto a la magnitud del ángulo φ , fundamentalmente para los fosfetanos que presentan grandes cambios con la variación de este ángulo φ .

Respecto a la naturaleza química de los heterociclos caracterizadas por los sustituyentes X e Y, encontramos que estos grupos tienen efectos importantes sobre el comportamiento y magnitud de la primera hiperpolarizabilidad, y se observan los mayores valores para los fosfetanos X=PH, seguido por los tietanos, azetidinas y oxetanos. Por otra parte, para una serie de moléculas con un X fijo, encontramos que los heterociclos con Y=PH ofrecen las mayores respuestas, especialmente para aquellos heterociclos que contengan en el anillo una combinación de grupos PH-NH o PH-O. En definitiva, los efectos asociados a la geometría molecular son tan importantes como aquellos asociados a la naturaleza química de la molécula, lo que

de alguna manera puede explicar la presencia de más de un mínimo en las graficas de $\langle\beta\rangle$ como función del ángulo para estos heterociclos estudiados.

En cuanto a la posible aplicación de estos heterociclos en la ONL, apreciamos que las magnitudes de la $\langle\beta\rangle$ a pesar de tener un momento dipolar permanente son inferiores a las registradas por las moléculas Push-Pull [58] y moléculas cuadrupolares [56], las cuales se consideran que tienen las mayores respuestas ONL (ver tabla 14). Estas moléculas Push-Pull citadas en esta sesión fueron estudiadas por Bartkowiak y colaboradores [58], mediante cálculos ab initio utilizando el método CPHF y el formalismo de sumas sobre modos normales (SOM). Por otra parte, las moléculas cuadrupolares presentadas fueron estudiadas por Mingli y colaboradores [56] mediante cálculos ab initio a nivel HF/6-311G(d,p), MP2/6-31G(d,p) y el modelo de enlace de valencia y transferencia de carga (EV-2TC).

Tipo molécula	Molécula	$B(u.a)$
Moléculas Push-Pull	PNA	1305,7
	ANS	9256,6
	ANB	3439,7
	ANC	5367,7
Moléculas cuadrupolares	A	3118,0
	B	2846,0
	C	2752,0
	D	2718,0

Tabla 14.- Magnitudes de la segunda hiperpolarizabilidad (β) para las moléculas Push-Pull [58], moléculas cuadrupolares [56]. Ver figura 34 y 35.

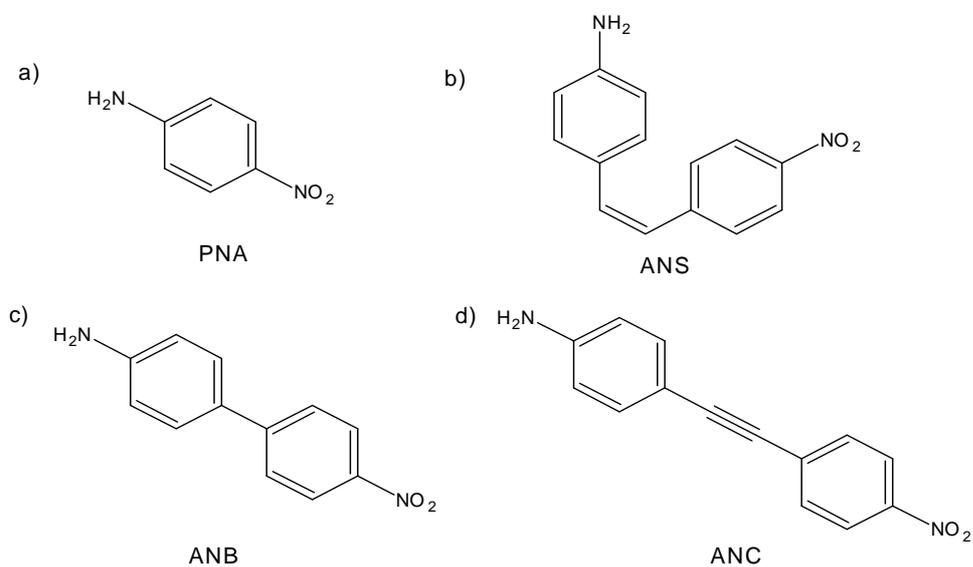


Figura 34.- Algunas moléculas Push-Pull con amplias respuestas ONL de β . a) PNA (para-nitroanilina), b) ANS (4-nitro-4'-aminoestilbeno), c) ANB (4-amino-4'-nitrobifenilo), d) ANC ((4-amino-4'-nitrodifenilacetileno). Tomado de la referencia [60].

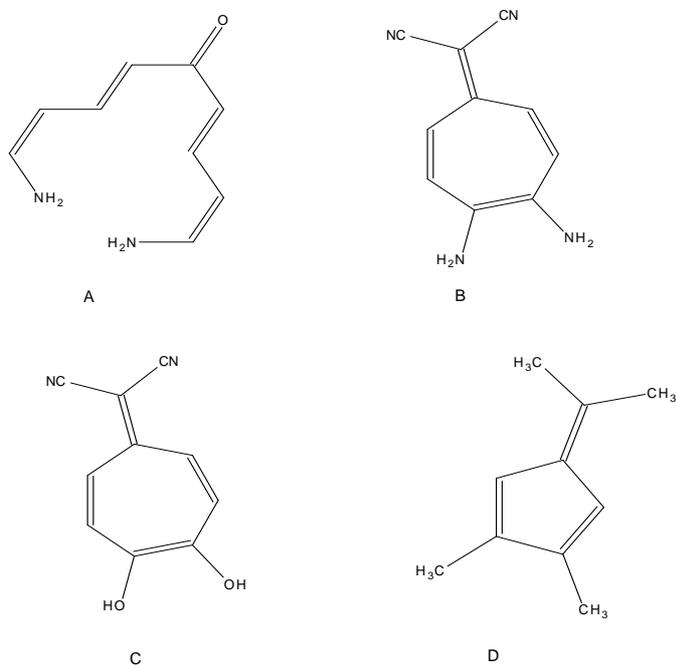


Figura 35.- Algunas moléculas cuadrupolares A, B, C y D con amplias respuestas ONL de β . Tomado de la referencia [56].

III.1.2.4.- Segunda Hiperpolarizabilidad promedio $\langle \gamma \rangle$.

Las predicciones teóricas para $\langle \gamma \rangle$ con respecto al ángulo φ para los diferentes heterociclos estudiados a partir de los cálculos HF con los diferentes conjuntos base y los cálculos semiempíricos PM3 y PM6 se presentan a continuación:

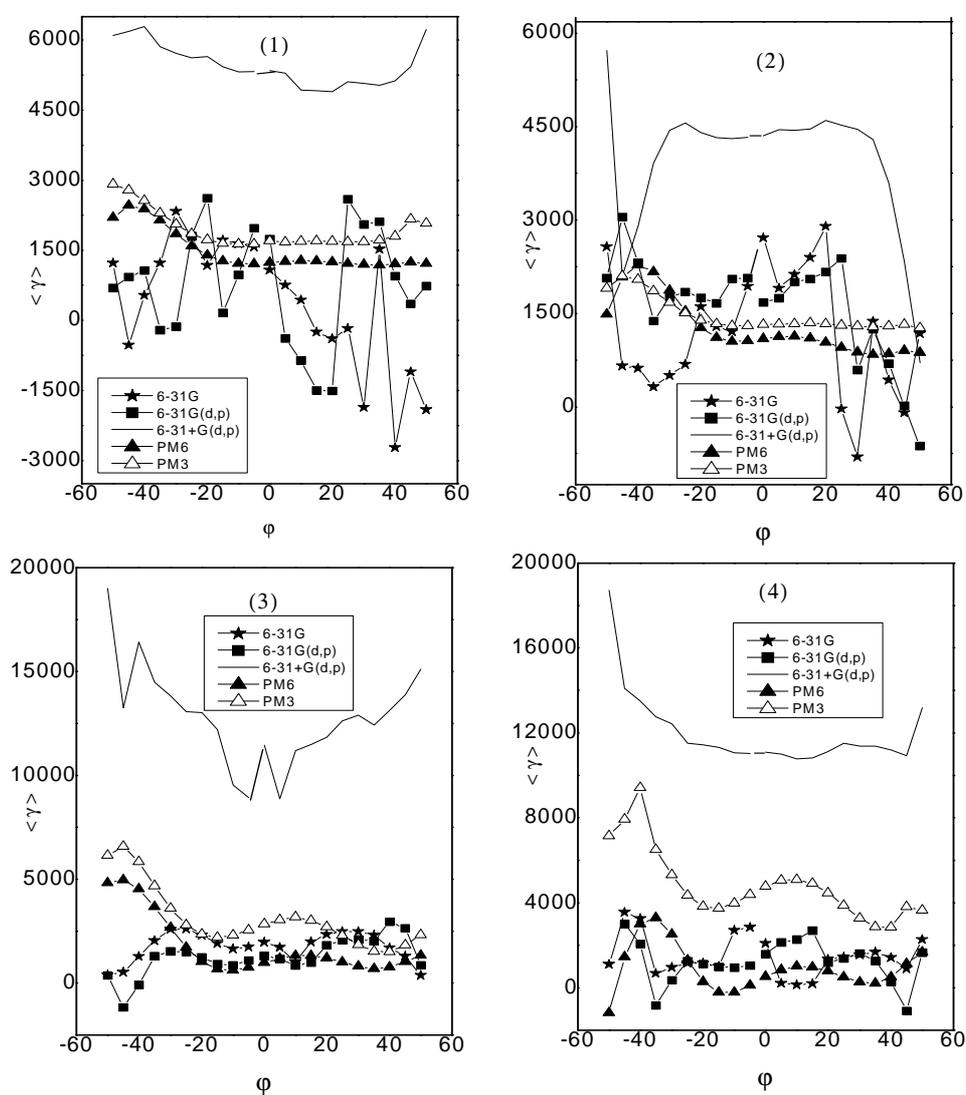


Figura 36.- Gráficos de $\langle \gamma \rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p) , 6-31+G(d,p) y los cálculos PM3 y PM6 para las azetidinas estudiadas. 1) X=NH,Y=NH; 2) X=NH,Y=O; 3) X=NH, Y=PH; 4) X=NH, Y=S.

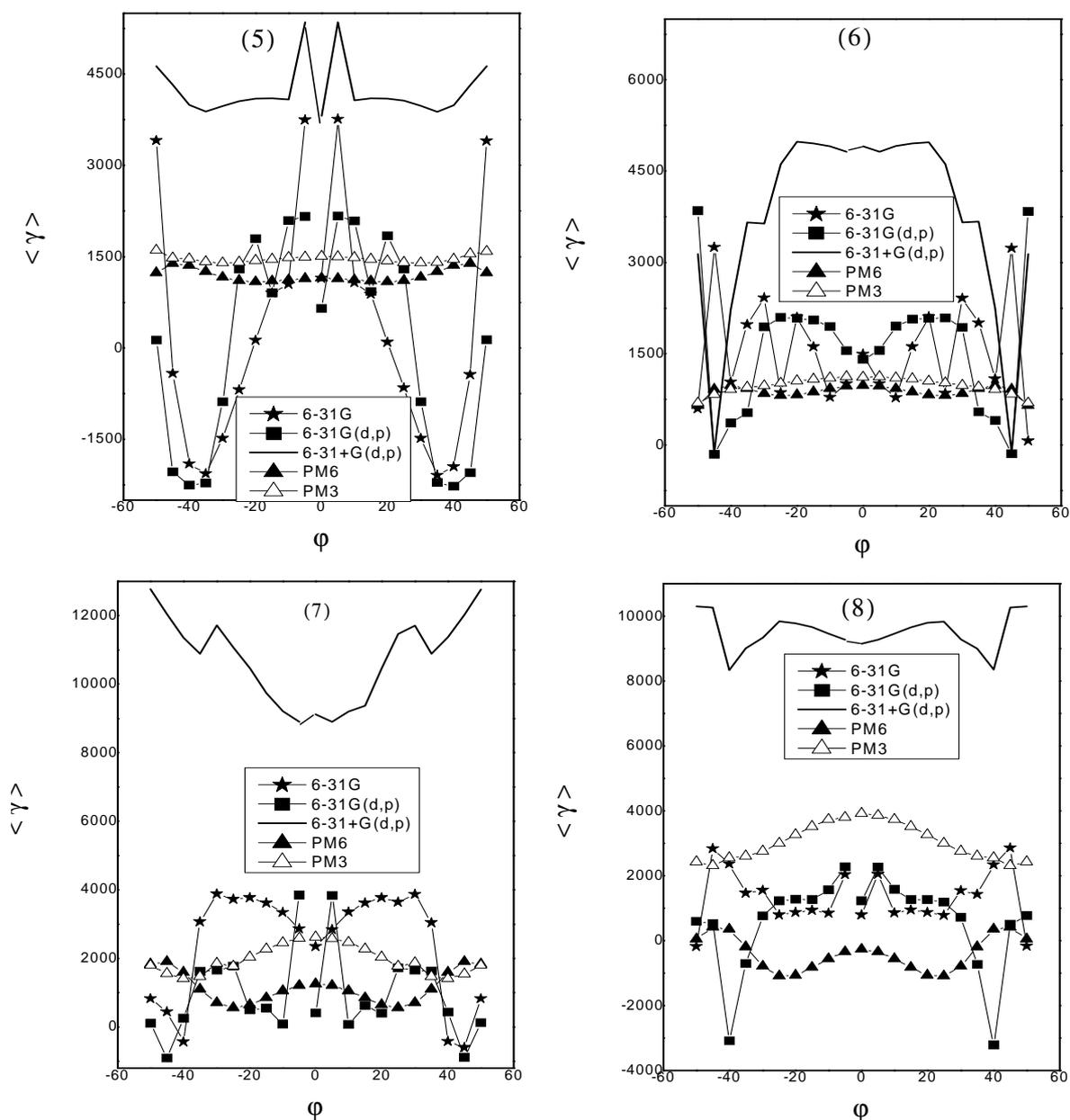


Figura 37.- Gráficos de $\langle \gamma \rangle$ (u.a) como función del ángulo φ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) y los cálculos PM3 y PM6 para los oxetanos estudiados. 5) X=O,Y=NH; 6) X=O,Y=O; 7) X=O, Y=PH; 8) X=O, Y=S.

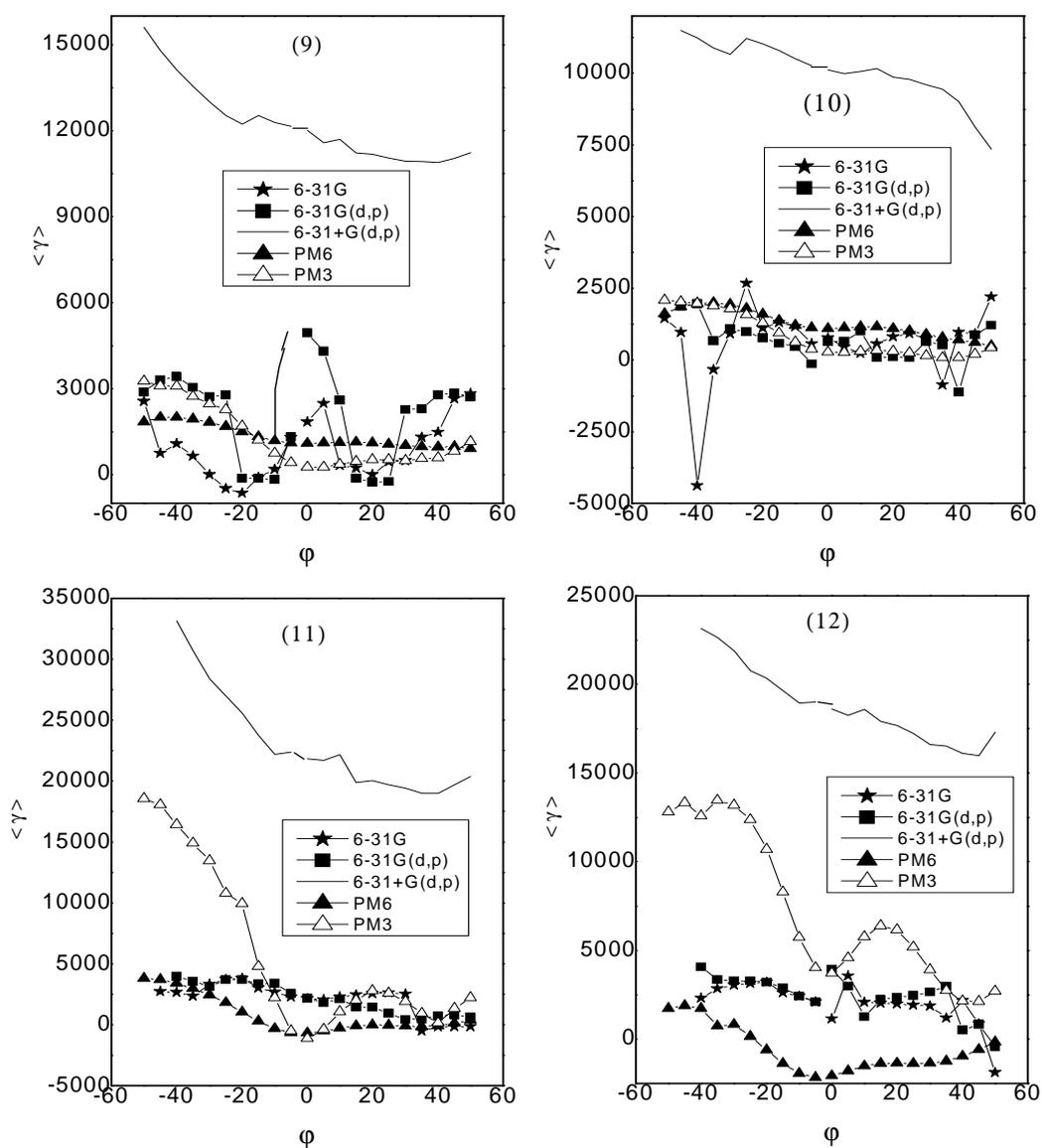


Figura 38.- Gráficos de $\langle \gamma \rangle$ (u.a) como función del ángulo ϕ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) y los cálculos PM3 y PM6 para las fosfetasos estudiados. 9) X=PH,Y=NH; 10) X=PH,Y=O; 11) X=PH, Y=PH; 12) X=PH, Y=S.

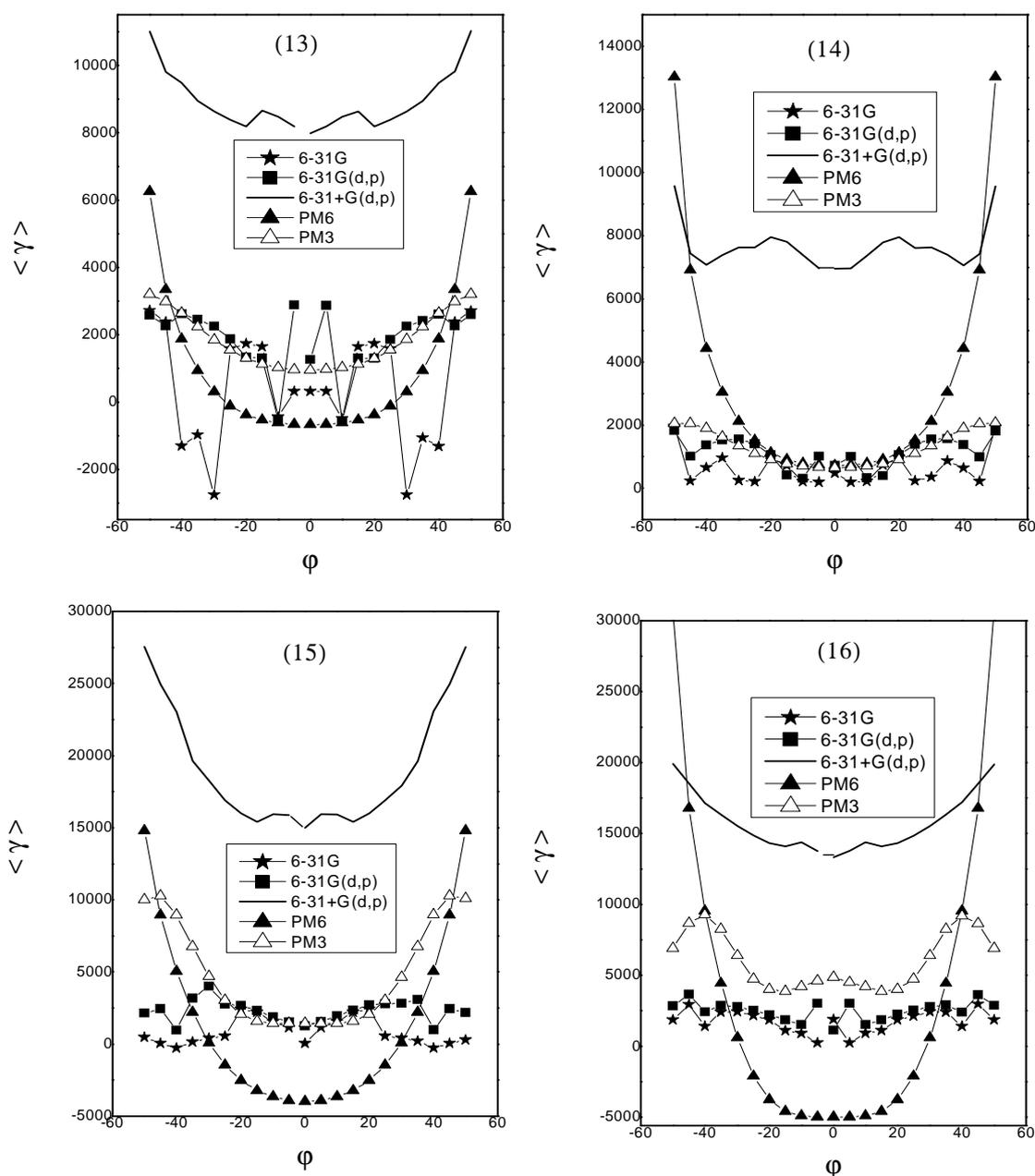


Figura 39.- Gráficos de $\langle \gamma \rangle$ (u.a) como función del ángulo ϕ a partir de los cálculos HF con los conjunto base 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) y los cálculos semiempíricos PM6 y PM3 para los tietanos estudiados. 13) X=S,Y=NH; 14) X=S,Y=O; 15) X=S, Y=PH; 16) X=S, Y=S.

Las diferentes componentes tensoriales γ_{ijkl} tienen una contribución importante al promedio de la segunda hiperpolarizabilidad $\langle \gamma \rangle$.

En general, para la serie de azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos estudiados se observan notables diferencias entre los resultados obtenidos para $\langle \gamma \rangle$ a partir de los cálculos HF/6-31+G(d,p) en relación a los conjuntos base 6-31G(d,p) y 6-31G hasta del 80% en cuanto a magnitud, mientras en la mayoría de los casos los cálculos semiempíricos PM3 y PM6 describen una tendencia cualitativa similar a la presentada por los cálculos HF/6-31+G(d,p). Lo que evidencia que las características de la función base y el nivel de cálculo son muy importantes para calcular estas propiedades. En vista de estas diferencias encontradas para el cálculo de la segunda hiperpolarizabilidad γ , enfocaremos nuestras discusiones en los cálculos HF con el conjunto base 6-31+G(d,p), ya que este calculo presenta las menores desviaciones en el calculo de la energía de estos heterociclos en relación a la referencia [17], y por el hecho que en general el cálculo de las hiperpolarizabilidades utilizando los conjunto base con funciones difusa permite reproducir mejor los resultados teóricos con los experimentales [10]. Además, recordemos que la segunda hiperpolarizabilidad esta definida a partir de un tensor de orden cuatro de la energía, donde las desviaciones en el cálculo de la energía pueden ser muy importantes.

Las mayores magnitudes de γ para la azetidina 1 (azetidina-3-imino) (ver figura 36, gráfica 1) se presentan para configuraciones con una alta tensión anular, mientras las menores respuesta de γ se observan alrededor de ángulos ϕ correspondientes a la configuración mas estable para este heterociclo entre 10° y 20° (configuración ecuatorial).

Para la azetidina 2 (azetidina-3-one) (ver figura 36, gráfica 2) observamos notables variaciones en la magnitud de γ para ángulos φ mayores de $\pm 35^\circ$, ángulos a los cuales se aprecian las menores respuestas. Para configuraciones geométricas con ángulos entre -35° y 35° , la magnitud de γ presenta pocas variaciones.

Por otra parte, la azetidina 3 (azetidina-3-ylidenefosfino) (ver figura 36, gráfica 3) presenta variaciones significativas de γ entre ángulos φ de -10° y 15° . Para esta molécula las menores respuestas de γ se observan para configuraciones geométricas cerca de la planaridad con ángulos φ de ± 5 , mientras los mayores valores de γ los encontramos para configuraciones con alta tensión anular, especialmente configuraciones ecuatoriales. Finalmente, para la azetidina 4 (azetidina-3-tione) (ver figura 36, gráfica 4) se puede notar que las mayores magnitudes de γ se encuentran para configuraciones axiales con ángulos φ mayores a -25° , siendo la magnitud de γ muy similar para el resto de configuraciones geométricas.

En la figura 37, se observan las graficas de γ como función de ángulo φ para los diferentes oxetanos estudiados. Para el oxetanos 5 (oxetano-3-imino) (ver figura 37, gráfica 5), se revelan variaciones para el rango de ángulo φ entre -10° y 10° , siendo la mayor respuesta de γ para estos ángulos y la menor para la configuración más estable. Por otra parte, el oxetanos 6 (oxetanos-3-one) (ver figura 37, gráfica 6) para ángulos φ por encima de -20° y 20° presenta grandes desviaciones hasta de 5000 u.a., llegando inclusive a valores negativos de γ . Los menores valores de γ para este oxetano se encuentran para una configuración de $\pm 45^\circ$, y los mayores respuestas se observan para configuraciones con ángulos φ entre 20° y -20° , donde la magnitud de la propiedad presenta pequeñas variaciones.

Para el oxetano 7 (oxetano-3-ylidenefosfino) (ver figura 37, gráfica 7) se observan las menores magnitudes de γ para las configuración planas, mientras la

mayores para configuraciones caracterizadas por un alta tensión anular. Finalmente, para el oxetano 8 (oxetano-3-tione) (ver figura 37, grafica 8) las configuraciones de ángulos $\pm 40^\circ$ presentan las menores respuestas de γ , mientras las mayores se encuentran para configuraciones con ángulos φ de ± 20 y configuraciones altamente tensas.

Por otra parte, en general para los diferentes fosfetanos (ver figura 38, gráficos 9-12) estudiados se observan un incremento en la magnitud de γ para valores más valores negativos del ángulo φ , siendo entonces las configuraciones con ángulos φ positivos las que revelan las menores respuesta. Finalmente, para los diferentes tietanos (ver figura 39, gráficos 13-16) se observa un incremento de en la magnitud de γ con el aumento del ángulo φ para valores negativos y positivos, encontrándose la menor respuesta de γ para la configuración plana.

En este TEG se ha hecho especial énfasis a los ángulos φ donde las distintas P.E.E. presentan las mayores y menores respuestas, y en el caso específico de las hiperpolarizabilidades esto es sumamente importante debido a sus posibles aplicaciones en la Óptica No Lineal.

Por otra parte, encontramos para el oxetano 6 (oxetano-3-one) (ver figura 37, grafica 6) cambios bruscos de signo para γ con la variación del ángulo φ , y actualmente los cambios de signo tienen un interés particular debido a su importancia en el estudio de los procesos de autoenfoque y desenfoque, lo que le da potenciales aplicaciones como dispositivos en fotónica y Óptica No Lineal [60].

De acuerdo a los resultados obtenidos para $\langle \gamma \rangle$, en primer lugar, encontramos que esta propiedad es muy susceptible a la geometría determinada por el ángulo φ observándose notables variaciones en la magnitud de γ con el cambio de este ángulo φ para los diferentes heterociclos estudiados. En segundo lugar, la naturaleza

química de estos heterociclos tiene una gran influencia sobre la segunda hiperpolarizabilidad γ . En general, los fosfetanos ($X=PH$) y tietanos ($X=S$) presentan las mayores magnitudes de γ seguido por las azetidinas ($X=NH$) y los oxetanos ($X=O$). Por otra parte, el sustituyente Y también tiene una importante influencia sobre esta propiedad, y para una serie de estos heterociclos con un X fijo y un Y variable (NH, O, PH, S) se aprecia que la segunda hiperpolarizabilidad aumenta en relación al sustituyente X en el siguiente orden: $PH > S > NH > O$.

En general, las P.E.E μ, α, β y γ tiene una notable dependencia de la geometría de la molécula definida por el ángulo φ , en especial para las hiperpolarizabilidades donde los cambios respecto a la conformación geométrica son más notorios en relación al momento dipolar inducido y la polarizabilidad. Las P.E.E. para las azetidinas, oxetanos, fosfetanos y tietanos presentan un comportamiento asimétrico como función del ángulo φ , que se debe a que las configuraciones axiales y ecuatoriales son distintas geoméricamente. Mientras los oxetanos y tietanos presentan un comportamiento simétrico de las P.E.E. como función del ángulo φ .

Para finalizar este capítulo, es importante resaltar que los métodos ab initio a nivel HF con los conjuntos base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p), y los métodos semiempíricos empleados para la realización de este TEG, permitió hacer predicciones teóricas del efecto del ángulo φ sobre las P.E.E para la serie de heterociclos estudiados. Sin embargo, este estudio se considera semicuantitativo debido a que no toman en cuenta los efectos de correlación electrónica, y en consecuencia, son necesario cálculos teóricos con un mayor nivel de cálculo como los métodos MP2, MP4 o TDF con funciones base muy extendidas para garantizar un cálculo teórico completo.

CAPITULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

IV.1.- CONCLUSIONES

- Con los métodos ab initio a nivel HF utilizando los diferentes conjuntos base 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p) se obtienen las menores desviaciones para $E(\varphi)$ vs. φ y para el ángulo φ de la conformación más estable de los heterociclos estudiados en relación a los resultados de la referencia [17].
- Los efectos de correlación electrónica en vista de las desviaciones observadas a partir de los cálculos HF y los cálculos semiempíricos son muy importantes para los cálculos de $E(\varphi)$ de los heterociclos estudiados.
- Las azetidinas y los fosfetanos son moléculas no planas caracterizadas por tener ángulos φ diferentes de cero entre para la configuración más estable de acuerdo a la descripción de la geometría realizada a partir de los cálculos ab initio con los diferentes conjuntos base y los cálculos semiempíricos.
- Los oxetanos y tietanos son estructuras enteramente planas con un ángulo φ igual a cero para la configuración más estable de acuerdo a los resultados obtenidos tanto con los métodos ab initio como con los semiempíricos. Con excepción de la molécula 15 (con Y=PH).

- En general, β y γ para los heterociclos estudiados son sensibles a cambios del ángulo φ .
- La naturaleza química de la molécula definida por los sustituyente X y Y influye en el comportamiento y magnitud de las diferentes P.E.E.
- Los cálculos semiempíricos PM3 y PM6 describen para muchos casos una tendencia cualitativa similar en relación a los cálculos HF.
- Los cálculos HF con el conjunto base 6-31+G(d,p) difieren de los cálculos con los conjuntos base 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p) para el cálculo de la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades como función del ángulo φ , por lo que el uso de funciones difusas es determinante para determinar estas propiedades.
- Para una serie de heterociclos con un X fijo se observan los mayores de $\langle\beta\rangle$ para moléculas cuya combinación de sustituyente es PH-NH y PH-O.
- Para una serie de heterociclo con un X fijo se observan un aumento en los valores de $\langle\alpha\rangle$ y $\langle\gamma\rangle$ de acuerdo al sustituyente Y en el siguiente orden: PH> S> NH> O>.
- Los fosfetanos presentan los mayores valores de la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades, seguido por los tietanos, azetidinas y oxetanos.

IV.2.- RECOMENDACIONES

Para mejorar las tendencias y magnitud de los resultados obtenidos en este proyecto de investigación para los heterociclos de cuatro miembros se recomienda la realización de cálculos teóricos ab initio con conjunto base mas extendidos como las funciones base 6-31++G(d,p) para así obtener una mejor descripción de la geometría de los distintos sistemas estudiados. Además, para una mayor exactitud de los resultados se recomienda el uso de métodos de mayor extensión de cálculo que incluyan los efectos de correlación electrónica como los métodos MP2, MP4 o TDF.

CAPITULO V: BIBLIOGRAFIA**BIBLIOGRAFIA**

- 1.- Boyd, R.W, *Nonlinear Optics*, Academia Press, New Cork, 1992.
- 2.- Shen, Y.R. , *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons. Berkeley, 1984.
- 3.- Karna, S.P. y Yeates, A.T. , *Nonlinear Optics Materials: Theory and Modeling*. American Chemical Society, Washintong D.C., 1996.
- 4.- Zernike, F. Y Midwinter J., *Applied Nonliear Optics*, John Wiley & Sons, New York, 1973.
- 5.- Luis J.M., Duran M., and Andres J.L., *J. Chem. Phys.* 107,1501,1997.
- 6.- Luis J.M., Duran M., and Andres J.L., *J. Chem. Phys.* 217,29,1997.
- 7.- Birge R. *Molecualr and Biomolecular Electronics* (ACS, USA, 1994).

8.- Lindsay, G.A. y Singer K.D. , *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics*, American Chemical Society, Washington D.C. , 1995.

9.- Hornak, L.A., *Polymers for Lightwave and Integrated Optics: Technology and Applications*, Ed. Marcel Dekker, New York, 1992.

10.- Kanis, D.R., Ratner M.A., y Marks T.J., *Chem. Rev.* , 1994, 94, 195-242.

11.- Stiegman, A.E., Graham, E., Perry, K.J., Khundkar, L.R., Cheng, L.T., Perry, J.W., *J.Am. Chem. Soc.*, 1991, 113,7658-7666.

12.- Kanis, D.R., Marks, T.J., Ratner, M.A., *Mol.Crys. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sec. B: Nonlinear Opt.*, (impreso).

13.- Cheng, L.T., Tam, W., Meredith, G.R., Marder, S.R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, 189, 137-153.

14.- Pugh, D., *Chemical Modelling:Applications and Theory* , The Royal Society of Chemistry, Vol. 1, 2000.

15.- Pugh, D, "*Chemical Modelling: Applications and Theory*", The Royal Society of Chemistry, Vol. 3, 2004.

16.- (a) Hinchliffe A.; Soscún H; *CIENCIA*. 1997, 5(3), 241-248. (b) Hinchliffe A.; Soscún H; *Electronic Journal of Theoretical Chemistry*, 1997, 2, 255-262. (c) Hinchliffe A.; Soscún H; *Electronic Journal of Theoretical Chemistry*, 1997, 2, 315-324. (d) Hinchliffe A.; Soscún H; Pérez J., *Electronic Journal of Theoretical Chemistry*, 1997, 2, 325-336. (e) Hinchliffe A.; Soscún H; *Asian Journal of*

Spectroscopy. 1997, 1, 169-180. (f) El-Bakali Kassimi E; Lin Zijing., *J. Phys. Chem.*, 1998, 102, 9906-9911.

17.- Vansteenkiste P., Van Speybroeck V., Verniest G., De Kimpe N., Waroquier M., *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 2797-2803.

18.- (a) Blakes, J., *Organic N-Compounds III: 3-and 4-Membered Ring Systems With at Least One N-Atom in the Ring System. In Methods of Organic Chemistry*, Cuarta edicion., Houben-Weyl., Stuttgart, 1992, Vol. E16c-d.

(b) Alcaide, B., Almendros, P., *Prog. Heterocycl. Chem.*, 2003, 15, 100-115.

19.- Dejaegher, Y., Kuzmenok, N.M., Zvonok, A.M., De Kimpe, N., *Chem. Rev.*, 2002, 102, 29-60.

20.- (a) Couty, F., Evano, G., *Org. Prep. Proceed. Int.*, 2006, 38,427.

(b) Brauner-Osborne H., Bunch L., Chopin N., Couty F., Evano G., Jensen A.A., Kusk M., Nielsen B., Rabasso N., *Org. Biomol. Chem.* , 2005, 3, 3926.

21.- (a) Bach, T., Kather, K., Kraemer, O., *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 1910.

(b) Bach, T., Schroder, J., *Liebigs Ann. Recl.*, 1997, 11, 2265.

22- Vansteenkiste, P., Van Speybroeck, V., Verniest, G., De Kimpe, N., Waroquier, M., *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 3838.

23.- (a) Carreira, L.A., Lord, R.C., *J. Chem. Phys.*, 1969, 57, 3225.

(b) Meinzer, A.L., Pringe, W.C., *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 1178.

(c) Rosas, R.L., Cooper, C., Laane, J., *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 1830.

24.- Katritzky, A.R., Lagowski, J.M., *Química Fundamental de Heterociclos*, Editorial Alambra S.A., Madrid, 1998, 199-201.

25.- (a) Aliev, Z.G., Atovmyan, L.O., Sipyagin, A.M., Kartsev, V.G., Dobrokhotova, O.V., *Kim. Geterotsikl. Soedin*, 1987, 468.

(b) Aliev, Z.G., Atovmyan, L.O., Sipyagin, A.M., Kartsev, V.G., Dobrokhotova, O.V., *Kim. Geterotsikl. Soedin, Chem. Abstr.*, 1988, 108, 131447x

26.- Gibson, J.S., Harris, D.O., *J. Chem. Phys.*, 1972, 57, 2318.

27.- Chadwick, D., Frost, D.C., Weiler, L., *Tetrahedron Lett.*, 1971, 4543.

28.- Levine, I.N., *Química Cuántica*, 5ta Edición, Prentice Hall, New York, 2001.

29.- Leach, A.R., *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Primera Edición, Addison Wesley Longman Limited, Harlow, 1996.

30.- Richards, W.G., Horsley, J.A., *Ab initio Molecular Orbital Calculations for Chemistry*, Oxford Science, 1970.

31.- Roothaan, C.C., *New Developments in Molecular Orbital Theory, Rev. Mod. Phys.*, 23, 69-89, 1951.

32.- Dovesi, R., Saunders V.R., Roetti C., Causa M., Harrison N.M., Orlando R., Apra E., *CRYSTAL95, User's Manual*. University of Torino. Torino, 1996.

33.- Orlando, R., Dovesi, R., Roetti, C., Saunders, V.R., *Ab initio Hartree-Fock calculations for periodic compound: application to semiconductores, J. Phys.: Condens. Matter.* 2, 7769-7789, 1990.

34.- Hehre, W.J., Stewart, R.F., Pople, J.A., *J. Chem. Phys.*, 1969, 51, 2657.

- 35.- Stewart, R.F., *J.Chem. Phys.*, 1970, 52, 431.
- 36.- Hehre, W.J., Ditchfield, R., Pople, J.A., *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, 2257.
- 37.- Hariharan, P.C., Pople, J.A., *Theor. Chim. Acta*, 1973, 28, 213.
- 38.- Collins, J.B., Schleyer, P.V., Binkley, J.S., Pople, J.A., *J. Chem. Phys.*, 1976, 64, 5142.
- 39.- Gordon, M.S., *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 76, 163.
- 40.- Binkley, J.S., Pople, J.A., Hehre, W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 939.
- 41.- Gordon, M.S., Binkley, J.S., Pople, J.A., Pietro, W.J., Hehre, W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 2797.
- 42.- Pietro, W.J., Francl, M.M., Hehre, W.J., Defrees, D.J., Pople, J.A., Binkley, J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 5039.
- 43.- GAUSSIAN 94, Revision E.1, Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Gill, P.M.W., Johnson, G., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Keith, T., Petersson, G.A., Montgomery, J.A., Raghavachari, K., Al-Laham, M.A., Zakrzewski, V.G., Ortiz, J.V., Foresman, J.B., Ciolowski, J., Stefanov, B.B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C.Y., Ayala, P.Y., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Replogle, E.S., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, D.J., Binkley, J.S., Defrees, D.J., Baker, J., Stewart, J.P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C., y Pople, J.A., GAUSSIAN, Inc. Pittsburgh PA, 1995.

- 44.- Bredas J.L., Adant C., Tackx P., y Persoons A., *Chem. Rev.*, 1994, 94, 243-278.
- 45.- Bingham, R.C., Dejar M.J.S., Lo D.H., *Ground States of Molecules, XXV, MINDO/3. An Improved Version of the MINDO Semiempirical SCF-MO Method*, *J. Am. Chem. Soc.*, 97: 1285-1293, 1975.
- 46.- <http://openmopac.net/index.html>.
- 47.- Stewart, J.J.P., *MOPAC 2000 Vol. 1.3 User's Manual*, FUJITSU LIMITED, 2000.
- 48.- (a) Dewar, M.J.S., Thiel, W., *Ground States of Molecules, 38, The MNDO Method Approximations and Parameters*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99: 4899-4907, 1977.
- 49.- Thiel, W., Voityuk A., *Extensión of the MINDO Formalism to d orbitals: Integral Aproximations and Preliminary Numerical Results*, *Theor. Chim. Acta*, 81:391-404, 1992.
- 50.- Dewar, M.J.S., Zoebisch, E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P., *AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model*, *J. Am. Chem. Soc.*, 107: 3902-3909, 1985.
- 51.- Stewart, J.J.P., *Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods. J. Comp. Chem.*, 10:209-220, 1989.
- 52.- Cohen, H.D., Roothaan, C.C., *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, S34.
- 53.- Komornicki, A., McIver, W., *Rapid Geometry Optimization for Semiempirical Molecular Orbitals Methods. Chem. Phys. Lett.*, 10:303, 1971.

54.- Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., Montgomery, J.A., *J. Comput.Chem.* 14, 1347-1363, 1993.

55.- Alyar, H., Kantarci, Z., Bahat, M., Kasap, E., *J. Mol. Struc.*, 2007, 834-836, 516-520.

56.- Yang, M., Champagne, B., *J. Phys. Chem. A* , 2003, 107, 3942-3951.

57.- Lukes, V., Breza, M., Biskupic, S., *THEOCHEM*, 2002, 618, 93-100.

58.- Bartkowiak, W., Zalesny, R., Niewodniczanski, W., Leszczynski, J., 2001, *J. Phys. Chem. A.*, 105, 10702-10710.

59.- De La Torre, G., Sánchez, L., Nazario, M., *Compuestos orgánicos con propiedades Ópticas No Lineales*, Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Química, Universidad Complutense de Madrid, E-28040, 2002.

60.- Nalga, H.S, Miyata, S., *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, Capitulo 10, 396.

61.- Manne R., *Some Constants and Conversion Factors of Use for Quantum Mechanical Calculations*, Unpublished Report, Quantum Chemistry Group, University of Uppsala, 1963.