

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias

Trabajo de Fin de Grado

**Estudio estructural y de
acidez en fase gas**

Sara del Río Plaza

Director: Al Mokhtar Lamsabhi ¹

¹ Departamento de Química

Índice general

1. Introducción	7
2. Metodología	9
3. Resultados y discusión	13
3.1. Estabilidad de estructuras	13
3.2. Acidez en fase gas	18
3.2.1. Hidratación específica	23
4. Conclusión	29

Abstract

In this essay we are treating about classic acids' structural stability in gas phase (H_3PO_4 , H_2SO_4 and H_2CO_3), and also other acids after replacing an electropositive atom (hydrogen) with an electronegative one (halogen) such as fluorine or chlorine ($HFSO_4$, $HClCO_3$, H_2FPO_4 , HCl_2PO_4), all of this using DFT at B3LYP/6-311+G(2p,2f) level of theory.

With this method (and also performing a natural bond orbital analysis (NBO) to describe the changes in molecules' electron configurations) we dealt with the study of intrinsic acidity of a series of oxoacids and organic acids. This is indeed a really interesting part of this work because the lack of interactions with a solvent leads to a much different acidity.

The variation of intrinsic acidity according to molecule's substituents is also treated in this study, increasing as we add more electronegative substituents. The addition of a water molecule in the molecule's active site turns into increasing the acidity.

G4 calculations have been also achieved in order to enhance the total energy precision. The main objective was to get on a good correlation between experimental and theoretical data.

Key words: intrinsic acidity, specific hydration, Brönsted' s acids, DFT, hydrogen bond.

Capítulo 1

Introducción

Para abordar el tema de la estabilidad y la acidez de los ácidos hay que tener en cuenta la definición ácido-base de Brönsted y de Lewis. [1]

Según Brönsted [2] los ácidos son sustancias que actúan como dadoras de protones y las bases son especies que actúan comoceptoras. En esta definición, el término protón se refiere al ion de hidrógeno H^+ , por lo que un ácido es una especie que contiene al menos un átomo de hidrógeno ácido que puede transferirse como un protón, a una especie que actúa como base. La teoría de Brönsted se centra en la transferencia de un protón de una especie a otra, Sin embargo los conceptos de ácidos y bases tienen un significado mucho más amplio que la transferencia de protones. Pueden clasificarse más sustancias como ácidos o bases si se consideran las definiciones desarrolladas por G. N. Lewis [2], el cual dice que un ácido de Lewis es un aceptor de un par de electrones y una base de Lewis es un donante de un par de electrones. Cuando una base de Lewis dona un par de electrones a un ácido de Lewis, ambos forman un enlace covalente coordinado. Un protón (H^+) es un aceptor de un par de electrones y, por tanto, un ácido de Lewis, ya que puede aceptar un par solitario de electrones de una base de Lewis. es decir, un ácido de Brönsted es donante de un ácido de Lewis particular, un protón.

En dichas definiciones, ya que no se hace mención a ningún disolvente, se aplica a disolventes no acuosos e incluso a reacciones en fase gaseosa. El comportamiento ácido-base de una sustancia puede variar en gran medida con el disolvente. Por ejemplo, los ácidos fuertes en agua no existen como tal, sólo en su forma disociada y son más fuertes que el catión oxonio, puesto que la donación de protones ocurre desde el ácido al agua, la fortaleza de un ácido fuerte en agua se nivela a la fuerza del ion oxonio y la de cualquier base fuerte a la fuerza del OH^- . Los ácidos y bases que se encuentren dentro del rango de estabilidad ácido-base en agua son débiles.

La acidez de una sustancia en fase gaseosa está relacionada con la energía necesaria para romper heterolíticamente el enlace H-A, esta energía se puede obtener como la suma de la energía necesaria para romper el enlace H-A homolíticamente más la energía necesaria para ionizar H y A (que es la suma del potencial de ionización del hidrógeno y la afinidad electrónica de A). Estos dos procesos son endotérmicos, por lo que la disociación de un ácido no es favorable termodinámicamente en fase gas [1]. En contraste, en disolución acuosa, los iones se hidratan fuertemente, sobretudo el protón por su pequeño tamaño, la energía en dicho proceso es la que explica la disociación de los ácidos en agua.

La cuestión abordada en el presente trabajo es la estabilidad estructural de isómeros y conformeros de diversas estructuras en fase gas, se harán "puzzles" haciendo uso de herramientas computacionales con el fin de determinar la estructura más estable, a medida que avancemos nos irán surgiendo diferentes preguntas; ¿cómo afectan dichos cambios a la acidez de las moléculas?, ¿cómo afectaría a esta propiedad una hidratación en el punto ácido?

Con ayuda de las componentes termodinámicas de ácidos orgánicos y oxácidos, se hará un estudio riguroso del efecto que produce en la acidez, la sustitución de hidrógenos por halógenos en fase gaseosa, y una hidratación específica en el punto ácido. [5]

Capítulo 2

Metodología

La química computacional es una herramienta útil para estudiar los ácidos en fase gas. Es una técnica que hace uso de los fundamentos cuánticos para calcular las estructuras y las propiedades de moléculas en distintos estados. Sus resultados pueden predecir propiedades físico-químicas y es el complemento ideal que se ha revelado imprescindible para acompañar al experimento. Los estudios computacionales pueden llevarse a cabo con el fin de facilitar el trabajo en el laboratorio, ser usados para predecir moléculas hasta la fecha totalmente desconocidas o explotar mecanismos de reacción que no han sido fáciles de estudiar experimentalmente. Así, la química computacional puede ayudar a la experimental a predecir objetos químicos totalmente nuevos y explicar fenómenos experimentales, la idea de las herramientas de simulación es tratar de ir hacia donde las demás técnicas no logran llegar o les cuesta mucho, con la revolución tecnológica hoy en día, se pueden tratar sistemas muy complejos.

La energía total está determinada por una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, haciendo uso de la aproximación de Born-Oppenheimer se simplifica dicha ecuación. Esto conduce a la evaluación de la energía total como una suma de energía electrónica en las posiciones fijas del núcleo más la energía de repulsión del mismo. Algunos métodos para determinar la energía total y predecir la estructura molecular de un sistema son, entre otros muchos: HF (hartree Fock), MPx (Moller-Plesset), DFT (teoría del funcional de densidad), etc.

Los métodos ab initio como Hartree-Fock ayudan a resolver la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano molecular, esta resolución es aproximada, conociendo siempre el margen de error de antemano. Estos métodos no incluyen ningún parámetro empírico en sus ecuaciones, éstas vienen directamente de principios teóricos sin incluir datos experimentales, tampoco incluye la correlación electrónica por lo que el error de dichos métodos es considerable.[6]

La teoría del funcional de densidad es utilizada para determinar la estructura electrónica molecular, expresan la energía total en términos de densidad total en lugar de la función de onda, en estos cálculos hay un hamiltoniano aproximado y una expresión aproximada para la densidad electrónica total. La calidad de los resultados obtenidos, y su eficiencia computacional hacen que los métodos DFT se utilicen con frecuencia, la precisión de éstos se debe a que se incluye la correlación electrónica, aunque de forma aproximada ya que el funcional no es exacto, se ha probado su eficiencia en muchos sistemas orgánicos e inorgánicos. [4] [6]

Por otro lado los métodos compuestos G1, G2, G3 y G4 [10] proporcionan una mayor precisión en los resultados, puesto que están basados en la teoría del funcional de densidad, combinando también métodos como Hartree-Fock, Moller-Plesset. Todos estos métodos también son preparados para la imaginación de nuevos compuestos.

Para el diseño de la estructura de todos los ácidos a estudiar se ha utilizado Gaussian09 [12], cuyo programa también ha ayudado a resolver los cálculos DFT expuestos en este trabajo, se ha utilizado el funcional B3LYP [3] [4] que es un método híbrido que contiene elementos DFT y la teoría Hartree-Fock, HF se utiliza para expresar la energía de intercambio en la aproximación del potencial de correlación de intercambio en la ecuación de Kohn-Sham. Se realizaron optimizaciones de estructura completa utilizando la base 6-311G**, donde ningún compuesto tiene frecuencias imaginarias en la geometría optimizada final. La energía total se calculó utilizando la base 6-311+G(2df,2p) por su mayor precisión.

Las componentes termodinámicas se calcularon utilizando métodos estándar [7], teniendo en cuenta las energías del punto cero (ZPE) y las correcciones del punto cero y térmicas de la entalpía (TCE) y la energía libre de Gibbs (GFE). Al usar la base mencionada antes (6-311G**), estos números llevan una corrección, las energías escaladas serían las siguientes:

$$H(0K) = E_{HF} + 0,9887 * ZPE$$

$$H(298K) = E_{HF} + TCE + ZPE - 0,9887 * ZPE$$

$$G = E_{HF} + GFE$$

Se consideró la conformación de energía más baja de cada compuesto en el estudio de estabilidad y se han diseñado nuevas estructuras para hacer un análisis más extenso de la acidez en fase gas.

Se realizó un análisis de poblaciones NBO (orbitales de enlace natural), éste se basa en un método para transformar de manera óptima una función de onda en forma localizada, correspondiente a los elementos de un centro (pares solitarios-LP), y de dos centros (enlaces-BD) tal como se observarían en la estructura de Lewis de una molécula.

En dicho análisis, el conjunto de bases orbitales atómicas a la entrada se transforma a través de orbitales atómicos naturales (NAOs) y orbitales híbridos (NHOs) en orbitales de enlace natural (NBOs). Los NBO obtenidos corresponden a la imagen normalmente utilizada de Lewis donde los enlaces de dos centros y los electrones no enlazantes están localizados [8] [8].

También en este estudio teórico se utilizó el método desarrollado por Bader, Átomos en Moléculas (AIM) [9], este es un postulado de mecánica cuántica relativo a que todo lo que puede conocerse respecto a un sistema está contenido en su función de onda Ψ . El valor de una cantidad física se obtiene de la función de onda mediante la acción del correspondiente operador en Ψ . De esta forma, a partir de Ψ , puede obtenerse más información química que simplemente las energías y sus geometrías asociadas. Se localiza la densidad entre enlaces químicos denominados puntos críticos de enlace o BCP. Así se puede decir si la interacción es electrostática covalente sólo por la derivada de la densidad.

Se usó el método compuesto G4 para una mayor precisión de resultados, previamente dudosos, con el fin de compararlos con los experimentales. [10]

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Estabilidad de estructuras

Antes de estudiar la acidez de los compuestos a proponer, se hace un análisis de la estabilidad de sus isómeros y confómeros con el fin de buscar las estructuras más estables. Se estudiarán los posibles isómeros y confómeros de los ácidos sulfúrico, carbónico y fosfórico (ANEXO) con el fin de hallar la estructura más estable en fase gas.

Isómeros H_2SO_4	ΔE	Isómeros H_2CO_3	ΔE	Isómeros H_3PO_4	ΔE
$Conf_1$	4,2	$Conf_1$	0,0	$Conf_1$	1,0
$Conf_2$	2,5	$Conf_2$	1,4	$Conf_2$	0,5
$Conf_3$	0,0	—	—	$Conf_3$	0,0
—	—	—	—	$Conf_4$	0,6

Tabla 3.1: Diferencias de la energía total con valores en kcal/mol de cada isómero conformacional de los ácidos.

A la vista de los resultados de energías expuestos en la Tabla 3.1, el isómero más estable del ácido sulfúrico es el confórmero 3, ver figura 3.1, debido a que dicha disposición espacial minimiza las repulsiones de los pares de electrones originando una baja energía y a su vez una mayor estabilidad, ésta también se debe a la posible formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, ya que los hidrógenos 3 y 7 de dicho confórmero están dirigidos hacia los átomos de oxígeno 5 y 4 respectivamente, con dos pares de electrones libres en orbitales p, la distancia de los H a los O es menor que la suma de sus radios de Van Der Waals, los H presentan una carga positiva y los oxígenos una negativa como se

3.1. ESTABILIDAD DE ESTRUCTURAS

muestra en la figura 3.1.

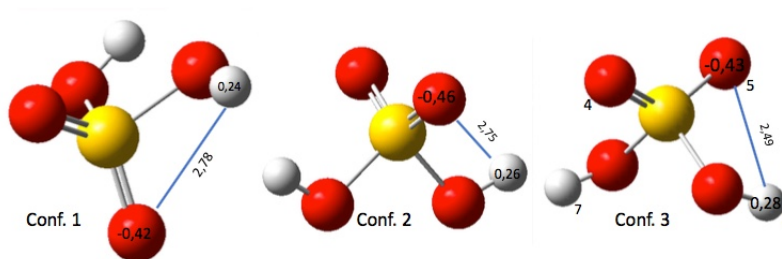


Figura 3.1: Estructuras conformacionales con los parámetros q y $d(O\cdots H)$ de interés para un enlace de hidrógeno, distancias en Å

Radios de Van Der Waals en Å

$O \rightarrow 1,5$

$H \rightarrow 1,2$

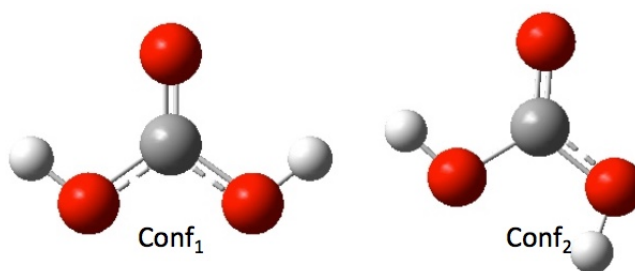


Figura 3.2: Confórmeros del H_2CO_3 .

El confórmero del ácido carbónico más estable es el confórmero 1, ver figura 3.2, pero hay que tener en cuenta que la diferencia de energía es mínima, los dos confórmeros presentan una estructura trigonal plana, y un enlace muy fuerte CO. A primera vista, se diría que el confórmero 2 es el más estable debido a la repulsión electrónica de los pares libres de los dos oxígenos, pero si nos fijamos en la deslocalización electrónica se ve que, los tres enlaces del confórmero 1 son π , ya que hay resonancia entre los oxígenos de los grupos OH y, en el confórmero 2 hay dos enlaces π debido a la resonancia entre un oxígeno del grupo OH y otro del grupo CO, y un enlace σ C-OH, por tanto los enlaces del confórmero 1 son más fuertes y la molécula presenta menor energía total y mayor estabilidad, tabla 3.2.

Confórmeros del H_2CO_3	$d(C - OH_{(1)})$	$d(C - OH_{(2)})$
$Conf_1$	1,340	1,340
$Conf_2$	1,360	1,340

Tabla 3.2: Distancias C-OH del ácido carbónico con valores en Å

En cuanto a los confórmeros del ácido fosfórico, no se puede decir que el confórmero 3 (ANEXO) sea el más estable ya que las diferencias de energía son demasiado pequeñas, y entra dentro del error que puede tener el método teórico usado. Ver tabla 3.1. Esto es debido a que las cuatro distancias P-O de los confórmeros son relativamente altas y no hay posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno para ninguna de las estructuras propuestas.

Se estudia también la estabilidad de los isómeros y confórmeros de los ácidos anteriores sustituyendo uno o varios átomos de hidrógeno por halógenos. Tablas de la 3.3 a la 3.6. Al sustituir un átomo de hidrógeno por un halógeno la distribución de carga de la molécula se verá afectada, y por tanto, la disposición espacial de los átomos, el halógeno podrá asociarse tanto al átomo central como a uno de los oxígenos. Una de las ideas propuestas derivadas de este estudio de estabilidad, es localizar la estructura más favorable para conseguir evaluar el efecto de la sustitución sobre la acidez. Ver estructuras de todos los isómeros considerados en el ANEXO.

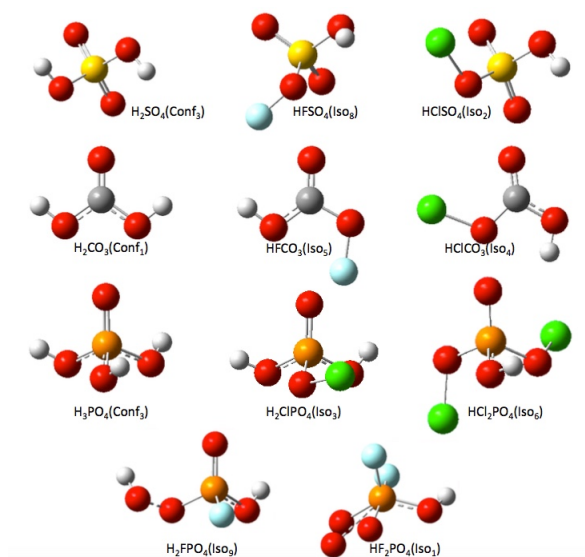


Figura 3.3: Estructura de los isómeros más estables de los ácidos objeto de estudio.

En primer lugar se estudian los isómeros y confórmeros del ácido sulfúrico sustituido, donde el isómero 2 del $HClSO_4$ tiene dos enlace S-O muy fuerte ($d(S-O)=1,43\text{\AA}$) y la disposición del cloro es tal que no hay impedimento estérico ya que está en trans con el hidrógeno. (Ver Fig 3.3 $HClFSO_4(iso_2)$). El isómero 8 del $HFSO_4$ es la molécula más estable (Ver Fig 3.3 $HFSO_4(iso_8)$) en la sustitución de un hidrógeno por un átomo de flúor, ya que es la única con dos enlaces S-O muy fuertes ($d(S-O)=1,43\text{\AA}$), además sienten mucha atracción ya que el azufre tiene gran carga natural positiva (2,39) y los dos oxígenos gran carga negativa (-0,81 cada uno).

3.1. ESTABILIDAD DE ESTRUCTURAS

Isómeros $HFSO_4$	ΔE	Isómeros $HClSO_4$	ΔE
<i>iso</i> ₁	10,8	<i>iso</i> ₁	0,1
<i>iso</i> ₂	10,8	<i>iso</i> ₂	0,0
<i>iso</i> ₃	10,8	<i>iso</i> ₃	65,0
<i>iso</i> ₄	10,8	<i>iso</i> ₄	64,2
<i>iso</i> ₅	42,7	<i>iso</i> ₅	24,4
<i>iso</i> ₆	10,8	<i>iso</i> ₆	0,1
<i>iso</i> ₇	101,3	<i>iso</i> ₇	110,0
<i>iso</i> ₈	0,0	<i>iso</i> ₈	4,8

Tabla 3.3: Diferencias de energía total con valores en kcal/mol de cada isómero conformacional del ácido sulfúrico sustituyendo un hidrógeno por un halógeno.

Los conformeros más estables del ácido carbónico sustituido con halógenos presentan distancias menores de enlaces C-O, dos isómeros de cada compuesto halogenado presentan hibridación sp^2 , es decir, enlaces más fuertes, por ello la diferencia entre los isómeros 4 y 5 es tan pequeña, en el caso del compuesto de flúor la diferencia es de 2 Kcal/mol esto puede ser porque el enlace de hidrógeno que se forma es más débil en el isómero 4, debido a la proximidad del flúor al oxígeno que interviene y por consiguiente, una carga menos negativa de éste (-0,25). Véase la figura 3.4.

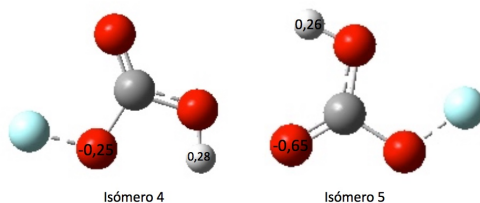


Figura 3.4: Confórmeros del $HFCO_3$

Isómeros $HFCO_3$	ΔE	Isómeros $HClCO_3$	ΔE
<i>Iso</i> ₁	4,0	<i>Iso</i> ₁	49,9
<i>Iso</i> ₂	3,9	<i>Iso</i> ₂	49,0
<i>Iso</i> ₃	92,7	<i>Iso</i> ₃	92,0
<i>Iso</i> ₄	1,8	<i>Iso</i> ₄	0,0
<i>Iso</i> ₅	0,0	<i>Iso</i> ₅	0,3

Tabla 3.4: Diferencias de la energía total con valores en Kcal/mol de cada isómero conformacional del ácido carbónico sustituyendo un hidrógeno por un halógeno

Análogamente a los casos de los ácidos anteriores se concluye que los compuestos

más estables al sustituir un hidrógeno por un halógeno en el ácido fosfórico son el isómero 9 en el caso del H_2FPO_4 y en el de H_2ClPO_4 el Isómero 3 (Figura 3.4), la estabilidad de éstos se debe a su geometría tetraédrica, hibridación sp^3 , los isómeros restantes con dicha estructura son los que no presentan gran diferencia energética (isómeros 1, 2 y 3 para el compuesto con flúor e isómeros 1, 2, 11 y 12 para el de cloro), no es posible explicar la estabilidad del isómero comparada con éstos ya que tenemos que tener en cuenta el error del cálculo computacional.

Isómeros H_2FPO_4	ΔE	Isómeros H_2ClPO_4	ΔE
Iso_1	1,3	Iso_1	0,9
Iso_2	1,3	Iso_2	0,9
Iso_3	0,01	Iso_3	0,0
Iso_4	8,6	Iso_4	40,0
Iso_5	8,6	Iso_5	40,0
Iso_6	56,7	Iso_6	29,1
Iso_7	8,4	Iso_7	40,7
Iso_8	8,6	Iso_8	43,5
Iso_9	0,0	Iso_9	30,0
Iso_{10}	57,9	Iso_{10}	90,2
Iso_{11}	22,2	Iso_{11}	1,3
Iso_{12}	23,2	Iso_{12}	0,5

Tabla 3.5: Diferencias de la energía total con valores en Kcal/mol de cada isómero conformacional del ácido fosfórico sustituyendo un hidrógeno por un halógeno.

Por último, al sustituir un hidrógeno más por otro halógeno las moléculas de mayor estabilidad son el isómero 1 para el HF_2PO_4 , ésto es debido a que es el único isómero que forma un enlace de hidrógeno con el flúor ($d(H-F)=2,2\text{\AA}$), en el caso del HCl_2PO_4 el isómero 6, hay que tener en cuenta que hay dos isómeros más de esta última molécula muy parecidos en energía, son las únicas con geometría tetraédrica, en el caso del isómero 6, no hay tanto impedimento estérico por parte de los átomos de cloro, traducándose ésto en una mayor estabilidad de la molécula.

3.2. ACIDEZ EN FASE GAS

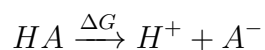
Isómeros HF_2PO_4	ΔE	Isómeros HCl_2PO_4	ΔE
Iso_1	0,0	Iso_1	98,7
Iso_2	18,0	Iso_2	38,5
Iso_3	–	Iso_3	39,3
Iso_4	–	Iso_4	39,3
Iso_5	–	Iso_5	38,5
Iso_6	60,6	Iso_6	0,0
Iso_7	60,6	Iso_7	2,1
Iso_8	15,9	Iso_8	19,5
Iso_9	36,5	Iso_9	0,1
Iso_{10}	39,1	Iso_{10}	38,7

Tabla 3.6: Diferencias de la energía total con valores en Kcal/mol de cada isómero conformacional del ácido fosfórico sustituyendo dos hidrógenos por dos halógenos.

Si se observa la tabla 3.6, el vacío de los isómeros 3, 4 y 5 del HF_2PO_4 se debe a que las geometrías propuestas no se optimizaron ya que no se llegó a un mínimo de energía.

3.2. Acidez en fase gas

La acidez en fase gaseosa de un ácido neutro HA se refiere a la siguiente reacción:



Donde ΔG es la acidez en fase gaseosa, dicha cantidad es de interés fundamental y proporciona información valiosa sobre las propiedades intrínsecas, independientes del disolvente de los ácidos. [5]

Con el fin de estudiar el impacto de las sustituciones de hidrógenos por halógenos en la acidez en fase gas de los ácidos, se han propuesto una serie de moléculas sustituyendo hidrógenos por flúor. Para calcular la acidez en fase gas se han hecho los mismos cálculos computacionales con sus aniones.

ACIDEZ			
Ácido	ΔG	ΔG_{exp}	$\Delta G_{H.especf}$
CF_3COOH	314,0	316,3	309,0
CF_3COSH	311,6	312,5	303,4
CF_3SO_3H	292,9	299,5	292,3
$FHSO_3$	293,6	299,8	293,1
$H_2CFCOOH$	328,1	—	320,6
$H_2CFCOSH$	324,0	—	314,5
$H_2CF SO_3H$	303,6	—	302,9
H_2CO_3	328,0	—	319,7
$H_2S_2O_6$	281,8	—	283,4
H_2SO_4	302,6	302,2	301,3
H_3CCOOH	338,6	—	328,9
H_3CCOSH	330,5	—	319,5
H_3CSO_3H	312,7	315,0	309,7
HCF_2COOH	321,4	—	315,0
HCF_2COSH	316,8	—	308,6
HCF_2SO_3H	297,9	—	298,4
HPO_3	303,5	303,3	300,9
HNO_3	315,0	317,8	309,5
H_3PO_4	321,4	—	332,6
H_2FPO_4	329,3	—	
HF_2PO_4	385,7	—	
H_2ClPO_4	337,0	—	
HCl_2PO_4	332,2	—	
$HFSO_4$	283,0	—	285,0
$HClSO_4$	293,3	—	288,5
$HFCO_3$	309,1	—	
$HClCO_3$	312,5	—	

Tabla 3.7: Acidez teórica en energía con y sin interacción de una molécula de agua y acidez experimental, valores en Kcal/mol. [5]

Se han estudiado distintos tipos de ácidos, por un lado, los oxácidos estudiados en la parte 1 del presente trabajo añadiendo alguno más y, por otro lado, algunos ácidos orgánicos de interés, así se hace un estudio de acidez en fase gaseosa más extenso y riguroso.

Los resultados dados en la Tabla 3.7 apoyan el siguiente orden de acidez intrínseca para los ácidos orgánicos: $CF_3SO_3H > HCF_2SO_3H > H_2CF SO_3H > CF_3COSH > H_3CSO_3H > CF_3COOH > HCF_2COSH > HCF_2COOH > H_2CFCOSH > H_2CFCOOH > H_3CCOSH > H_3COOH$, y el siguiente para los oxácidos: $H_2S_2O_6 > FHSO_3 > H_2SO_4 > HPO_3 > HNO_3 > H_3PO_4 > H_2CO_3$.

3.2. ACIDEZ EN FASE GAS

Los ácidos llamados normalmente fuertes (CF_3SO_3H , $FHSO_3$, HCF_2SO_3H , H_2SO_4 , HPO_3 , $H_2CF_2SO_3H$) están en un intervalo de acidez relativamente estrecho (10,7 kcal/mol), se tienen algunos valores experimentales, donde la variación con los calculados computacionalmente no llega a las 3 Kcal/mol exceptuando al CF_3SO_3H y al $FHSO_3$ que difieren de 6-7 kcal/mol.

Al tener una diferencia tan alta, se ha llevado a cabo un cálculo a nivel G4 para estos dos últimos ácidos con el fin de comprobar si el primer cálculo sobreestima la acidez de dichos ácidos, cuyos los resultados han sido similares a nivel B3LYP/6-311G**, para el CF_3SO_3H una acidez de 291,9 kcal/mol y para el $FHSO_3$ 294,8 kcal/mol.

Para comprobar el acuerdo entre la teoría y el experimento, se presenta una gráfica con los datos experimentales frente a los teóricos. La correlación obtenida es razonable como se puede apreciar en la figura 3.5. ($\Delta G_{exp} = 0,0836 * \Delta G + 52,83$ ($r^2=0,9201$)). Al descartar los valores anteriores que difieren en 5-7 kcal/mol de los experimentales dicha correlación es excelente, como se observa en la figura 3.6, teniendo un $\Delta G_{exp}=1,245 * \Delta G + 74,71$ ($r^2=0,996$). Esto muestra que el método teórico utilizado, describe muy bien la acidez de los compuestos propuestos.

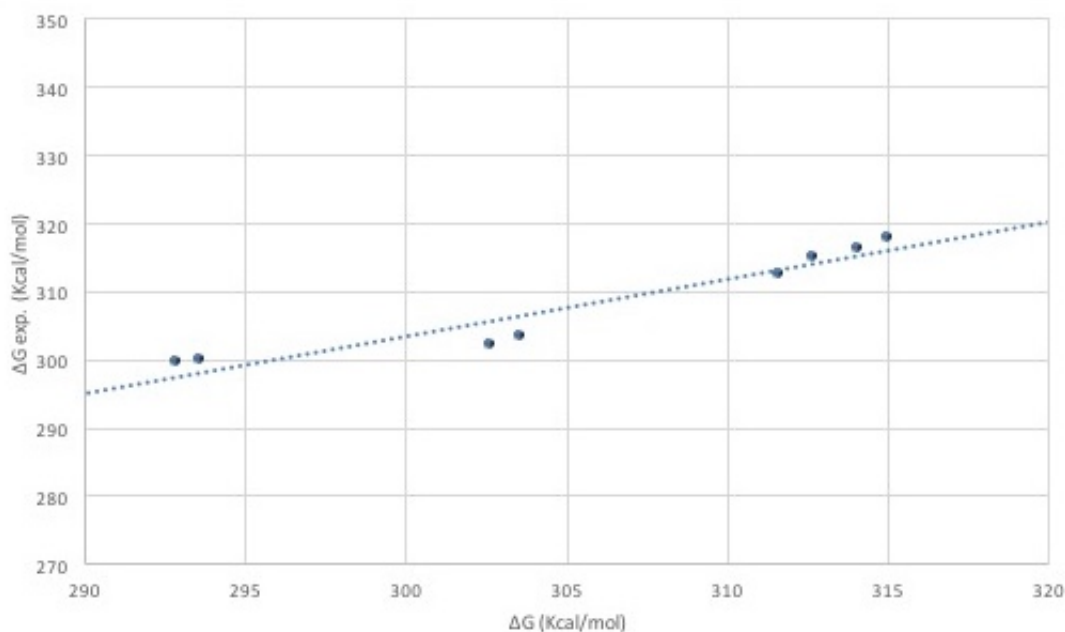


Figura 3.5: Presentación de datos teóricos y experimentales con valores en Kcal/mol

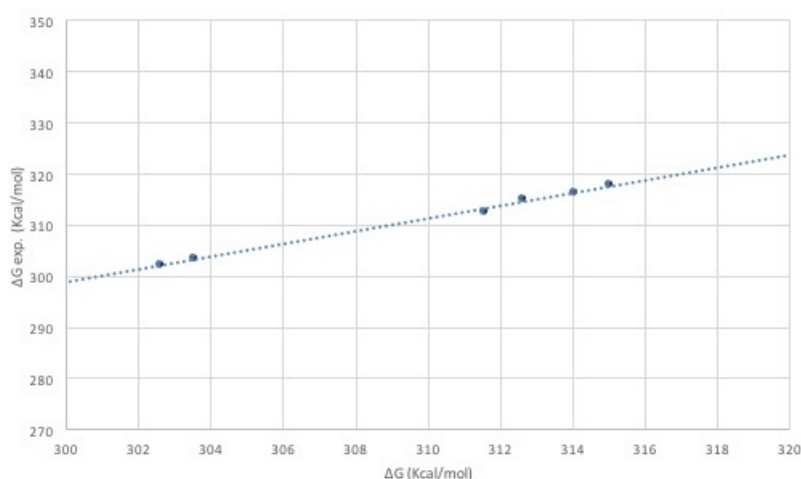


Figura 3.6: Presentación de datos teóricos y experimentales con valores en Kcal/mol

La acidez es proporcional a la tendencia del ácido a perder un protón. Se ve como el orden de acidez sustituyendo el grupo ácido es $COOH < COSH < SO_3H$, ya que en los aniones correspondientes se debe tener en cuenta la estabilización por resonancia, deslocalización de enlaces π (figura 3.7), que es mayor en el SO_3^- ya que hay mayor número de átomos, en cuanto a las otras dos estructuras, los iones COS^- y COO^- son estabilizados por resonancia, pero en el COS^- es mayor, se puede explicar observando la carga natural en dichos átomos dada en la tabla 3.8. Ver figura 3.7.

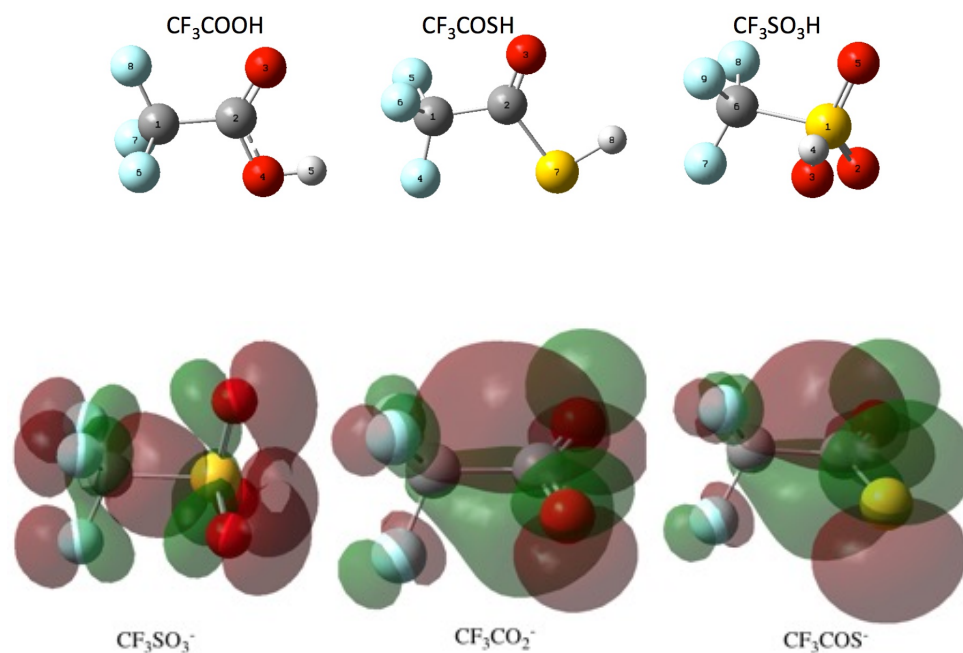


Figura 3.7: Arriba, las estructuras de CF_3COOH , CF_3COSH , CF_3SO_3H , y abajo los orbitales moleculares HOMO de los aniones asociados a dichas estructuras.

3.2. ACIDEZ EN FASE GAS

SO_3^-	Carga Natural	COS^-	Carga Natural	COO^-	Carga Natural
S	2.21439	C	0.22678	C	0.68743
O	-0.97579	O	-0.61533	O	-0.73587
O	-0.97575	S	-0.48786	O	-0.74097
O	-0.97579	—	—	—	—

Tabla 3.8: Cargas naturales de la moléculas CF_3COOH , CF_3COSH , CF_3SO_3H

Comparamos también la sustitución de átomos de flúor por átomos de hidrógeno en el grupo CF_3 de la molécula. En la tabla 3.7 se puede apreciar que cuantos más átomos de flúor haya en la molécula mayor es su acidez, esto se debe a la elevada electronegatividad del flúor, cuántos más átomos de flúor haya, mayor capacidad atractora tendrá el grupo, y mayor será el efecto inductivo, polarización de carga transmitida por enlaces σ , si se observan los puntos críticos de enlace O-H de cada molécula, (figura 3.8) y las cargas naturales de dichos átomos (tabla 3.9) se comprueba la facilidad de romper dicho enlace en presencia de átomos electronegativos.

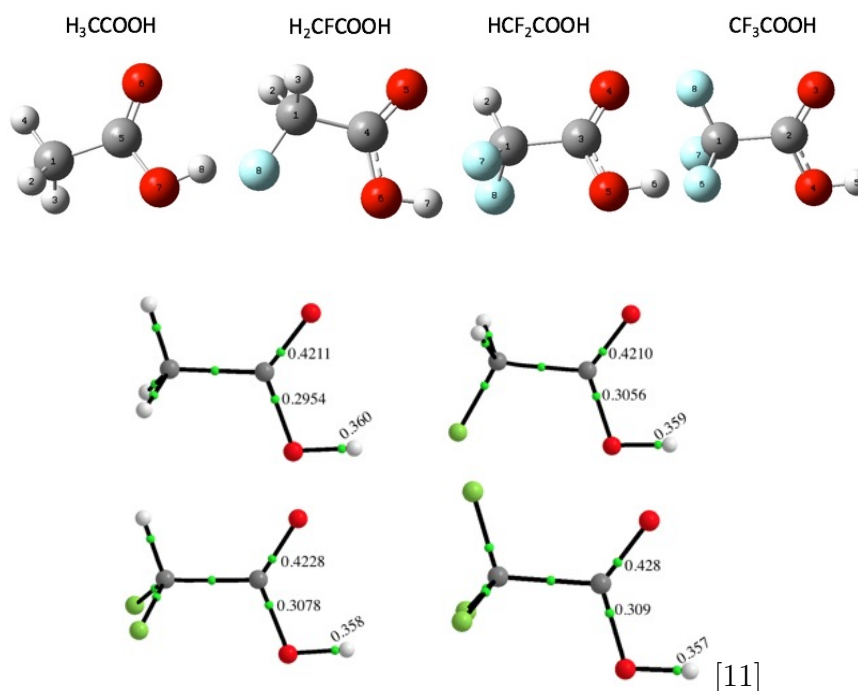


Figura 3.8: Gráfico de la presentación de los puntos críticos de enlace (BCP) obtenidos por el análisis AIM, destacando la densidad electrónica en verde de los BCP más significativos, en las moléculas arriba expuestas.

Como se ven en la figura 3.8 a medida que aumentamos el número de átomos de flúor, disminuye la densidad electrónica en el enlace $O\cdots H$ de 0,36 a 0,35. Ésto es debido a la capacidad atractora del flúor, el enlace $O\cdots H$ se debilita facilitando su ruptura, traducándose esto en un aumento de su acidez.

CF_3-	Carga Nat.	HCF_2-	Carga Nat.	H_2CF-	Carga Nat.l	H_3C-	Carga Nat.
C	1.01480	C	0.51364	C	-0.00147	C	-0.68072
C	0.72404	H	0.21440	H	0.18224	H	0.22348
O	-0.53625	C	0.73986	H	0.18224	H	0.22348
O	-0.66183	O	-0.57168	C	0.78381	H	0.21946
H	0.48893	O	-0.69699	O	-0.59271	C	0.82796
F	-0.34630	H	0.52359	O	-0.66617	O	-0.59224
F	-0.34629	F	-0.36121	H	0.47979	O	-0.69688
F	-0.33709	F	-0.36161	F	-0.36772	H	0.47546

Tabla 3.9: Carga Natural de moléculas con el grupo carboxi

Como en los ácidos orgánicos, en los oxoácidos al sustituir un hidrógeno por un flúor también aumenta la acidez de la molécula, si nos fijamos en la tabla 3.7 situada al inicio de este apartado, comprobamos que la molécula $HFCO_3$ es más ácida que el H_2CO_3 , como hemos dicho antes por el efecto inductivo del flúor, ya que es un grupo atractor, en el caso de sustituir el hidrógeno por un cloro, pasa exactamente lo mismo, aumenta la acidez debido a su electronegatividad, pero ésta es menor si lo comparamos con la molécula con flúor ya que el cloro es menos electronegativo, pasa lo mismo en el caso del H_2SO_4 , por otro lado, cuando añades HF a dicho ácido, también aumenta la acidez (ver FHSO₃) por el mismo motivo.

Por otro lado, en el caso del ácido fosfórico observamos que ocurre al revés, esto es por la estabilidad molecular de la estructura, el hidrógeno ácido y el halógeno tienden a salir de ésta formando un enlace HX.

3.2.1. Hidratación específica

Se estudia el efecto que tiene poner una molécula de agua en el sitio activo de los ácidos anteriormente estudiados en la acidez en fase gas, en la tabla 3.7 también se indica los valores de acidez en presencia de la molécula de agua cerca del sitio ácido.

A la vista de los resultados expuestos, la acidez aumenta al haber una molécula de agua en el punto ácido, debido a la formación de enlaces de hidrógeno fuertes como se verifica observando la existencia de puntos críticos de densidad en dichos enlaces en la figura 3.9, y mirando las distancias $d(O\cdots H)$ en la tabla 3.10.

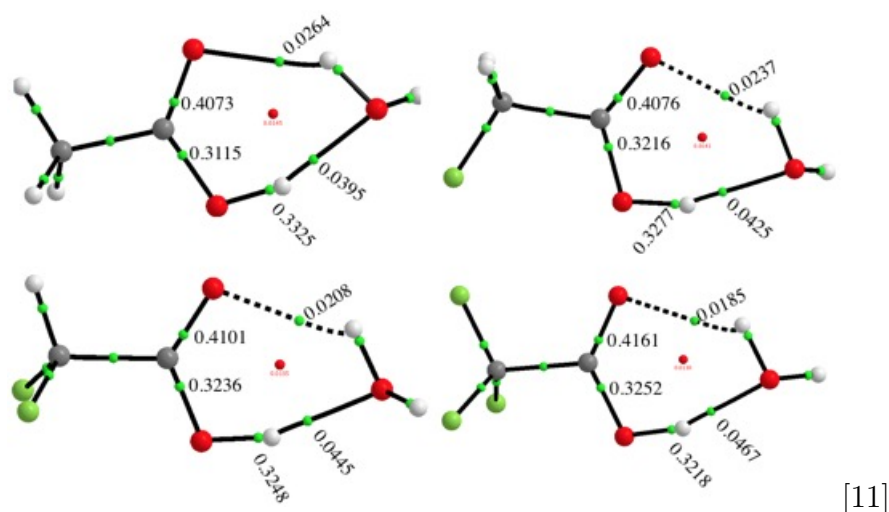


Figura 3.9: Gráfico de presentación de los BCP obtenidos con el análisis AIM.

Se puede apreciar como con la presencia de mayor número de átomos de flúor, la densidad del enlace $O\cdots H$ también decrece, y como consecuencia, la densidad en el enlace $C=O$ aumenta de 0,4 a 0,42.

Si comparamos el enlace $O-H$ en las moléculas con y sin interacción de una molécula de agua, observando la densidad en el punto crítico de dicho enlace, figuras 3.8 y 3.9, ésta descende con la interacción de la molécula de agua (H_3CCOOH de 0,360 a 0,335) .

En este punto hay que tener en cuenta la donación de electrones σ por parte del ácido a la molécula de agua y la retrodonación π por parte de los pares libres del oxígeno de la molécula de agua.

Ácidos- H_2O	distancia	$d(O \cdots H)$ (Å)	$\rho_{BCP}(u.a.)$
$CF_3COOH - H_2O$	$d(O_9 - H_5)$	1,693	0,04665
	$d(O_3 - H_{10})$	2,137	0,01852
$CF_3COSH - H_2O$	$d(O_9 - H_8)$	1,923	0,03014
	$d(O_3 - H_{10})$	2,049	0,02064
$CF_3SO_3H - H_2O$	$d(O_{10} - H_4)$	1,614	0,05653
	$d(O_5 - H_{12})$	2,191	0,01631
$FHSO_3 - H_2O$	$d(O_7 - H_4)$	1,610	0,05682
	$d(O_5 - H_8)$	2,313	0,01323
$H_2CFCOOH - H_2O$	$d(O_9 - H_7)$	1,735	0,04251
	$d(O_5 - H_{11})$	2,012	0,02375
$H_2CFCOSH - H_2O$	$d(O_3 - H_{10})$	1,985	0,02356
	$d(O_9 - H_6)$	1,990	0,02633
$H_2CF SO_3H - H_2O$	$d(O_{10} - H_4)$	1,649	0,05205
	$d(O_5 - H_{11})$	2,079	0,02015
$H_2CO_3 - H_2O$	$d(O_7 - H_5)$	1,737	0,04163
	$d(O_2 - H_9)$	2,201	0,01575
$H_2S_2O_6 - H_2O$	$d(O_{11} - H_{10})$	1,548	0,06753
	$d(O_2 - H_{12})$	2,048	0,01959
$H_2SO_4 - H_2O$	$d(O_8 - H_5)$	1,651	0,05181
	$d(O_6 - H_9)$	2,146	0,01768
$H_3CCOOH - H_2O$	$d(O_9 - H_8)$	1,767	0,03947
	$d(O_6 - H_{10})$	1,961	0,02645
$H_3CCOSH - H_2O$	$d(O_3 - H_{10})$	1,958	0,02496
	$d(O_9 - H_5)$	2,000	0,02587
$H_3CSO_3H - H_2O$	$d(O_{10} - H_4)$	1,689	0,04736
	$d(O_5 - H_{11})$	2,065	0,02080
$HCF_2COOH - H_2O$	$d(O_9 - H_6)$	1,715	0,04446
	$d(O_4 - H_{11})$	2,078	0,02083
$HCF_2COSH - H_2O$	$d(O_9 - H_7)$	1,949	0,02858
	$d(O_3 - H_{10})$	2,021	0,02186
$HCF_2SO_3H - H_2O$	$d(O_{10} - H_4)$	1,634	0,05386
	$d(O_5 - H_{12})$	2,110	0,01899
$HPO_3 - H_2O$	$d(O_6 - H_2)$	1,659	0,05063
	$d(O_4 - H_7)$	2,103	0,01920
$HNO_3 - H_2O$	$d(O_6 - H_2)$	1,677	0,04803
	$d(O_4 - H_7)$	2,261	0,01515

Tabla 3.10: Análisis de enlaces de hidrógeno $O \cdots H$ en los ácidos objeto de estudio.

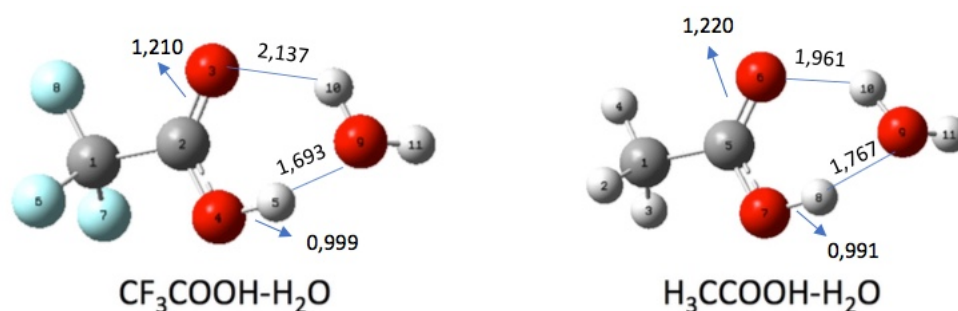


Figura 3.10: Estructura molecular de hidratación del CF_3COOH y del H_3CCOOH y distancias internucleares de interés en Å

Teniendo en cuenta el análisis NBO de dichas moléculas también se confirma la mayor facilidad para romper el enlace O-H cuando se expone el punto activo del ácido a una molécula de agua.

La energía de interacción entre dos o tres fragmentos se puede dividir en interacción electrostática, orbitalaria y de repulsion de Pauli (Columbiana)[13]. En gran parte, la contribucion de la parte orbitalaria puede explicar los cambios intrínsecos en el seno de los complejos moleculares. Esa contribucion viene dada por la donación y retrodonacion electrónica entre los distintos componentes del complejo. Así, la molécula H_3CCOOH , los dos pares libres de electrones del átomo O_7 donan electrones a orbitales antienlazantes del $C_5 = O_6$, esta donación se traduce en forma de energía a 5,69 y 44,35 Kcal/mol, mientras que en la molécula de $H_3COOH - H_2O$, al formar un enlace de hidrógeno, la donación por parte de los pares de electrones libres del O_7 energéticamente se traduce en 7,28 y 53,66 Kcal/mol, por lo que el enlace O-H se debilita, y en consecuencia aumenta la acidez de dicha molécula.

La diferencia de acidez entre el CF_3COOH y el H_3CCOOH es de 24,53 Kcal/mol, y la diferencia en las mismas moléculas, hidratadas ($CF_3COOH - H_2O$ y $H_3CCOOH - H_2O$) tiene un valor de 19,89 Kcal/mol. Esto lleva a pensar que el efecto del agua en el ácido trifluoretanoico, no es completo, puesto que el efecto inductivo de los tres halógenos compite con éste. En el caso del ácido etanoico, al no tener efecto inductivo por parte de ningún halógeno, sino que tiene un CH_3 , dador de densidad electrónica, el incremento de la acidez de dicho ácido hidratado es mayor. Se ven algunas de las distancias de dichos ácidos en la figura 3.10.

Con el análisis NBO se muestra que hay una donación del par de electrones libre del O_9 de la molécula de $CF_3COOH - H_2O$ al enlace $O_4 - H_5$, esa donación se traduce en 24,26 Kcal/mol de energía, no hay prácticamente retrodonación por parte del $O_4 - H_5$, 0,06 Kcal/mol. En la molécula $H_3COOH - H_2O$, O_9 dona el par de electrones al enlace $O_7 - H_8$ (18,59 Kcal/mol de energía), en este caso la retrodonación es nula por parte del

enlace $O_7 - H_8$. La donación por uno de los pares de electrones libres de los átomos de oxígeno O_4 y O_7 de las moléculas $CF_3COOH-H_2O$ y $H_3CCOOH-H_2O$ respectivamente, a los enlaces $C=O$ correspondientes, es mayor en el ácido $CF_3COOH - H_2O$ que en el $H_3CCOOH - H_2O$, traducándose esto en una mayor acidez del primer complejo.

Capítulo 4

Conclusión

1. Para determinar la estabilidad de diferentes conformeros de ácidos en fase gas, hay que tener en cuenta la posible formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares.
2. La estabilidad de oxácidos en fase gas depende de la electronegatividad de los sustituyentes y de el tamaño de los mismos, siendo dentro de un período, más estable una molécula con los sustituyentes más electronegativos, y dentro de un grupo más estable la molécula con los sustituyentes de mayor tamaño.
3. Gracias a un análisis NBO, se muestra como efecto inductivo en los ácidos tiene un papel de elevada importancia en la acidez de éstos en fase gas, utilizando métodos DFT con una base relativamente grande como es la 6-311+G(2df,2p) se tiene la sucesión indicada en el apartado anterior y produce un acuerdo bastante satisfactorio con los valores experimentales, aun así sobreestima la acidez de algunos ácidos alrededor de 5, los cálculos G4 son mucho más precisos y sería el siguiente paso para continuar con el estudio.
4. La acidez aumenta con el efecto de una hidratación específica en fase gas por la formación de enlaces de hidrógeno muy fuertes, pero el impacto de esta hidratación compite con el efecto inductivo del halógeno y el incremento de acidez no es muy elevado.
5. Los cálculos DFT se completaron en 19 moléculas sin mediciones experimentales, proporcionando así una base de datos termoquímica y estructural rigurosa para futuros estudios termodinámicos.

Bibliografía

- [1] Alcañiz, E. de Jesús *Química Inorgánica*. Recuperado de <http://www3.uah.es> Págs. 35-54 2012
- [2] Jones, L. / Atkins (2012) *Principios de Química. 5a ed.* Editorial Médica Panamericana Págs. 401-453
- [3] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr. *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785
- [4] A. D. Becke *J. Phys. Chem.*, 88 (1998) 1053
- [5] *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, No. 21, 2000 Págs. 5114-5124
- [6] Bertran Rusca, J.; Branchadell Gallo, V.; Moreno Ferrer, M.; Sodupe Roure, M. (2012) *Química Cuántica. 1a ed.* Editorial Síntesis Págs. 169-198
- [7] Joseph W. Ochterski, Ph.D *Thermochemistry in Gaussian*. 2000
- [8] Weinhold, F; Landis, C. R. (2005) *Valency and Bonding. A natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge
- [9] Bader, R. F. (1990). Atoms in molecules. John Wiley., Sons, Ltd.
- [10] Curtiss, L. A., Redfern, P. C., Raghavachari, K. (2007). Gaussian-4 theory. The Journal of chemical physics, 126(8), 084108. ISO 690
- [11] Bader, R. F. W. (2000). AIM 2000 program. McMaster University, Hamilton, ON.
- [12] Frisch, A. (Ed.). (2004). Gaussian 03. Gaussian.
- [13] Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J. (2007). Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. Reviews in Computational Chemistry, Volume 15, 1-86.