

## ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y REACTIVIDAD PARA LOS SISTEMAS CIS Y TRANS-2R-BUTADIENO (R=H, OH, NH<sub>2</sub> Y CN)

R. Pumachagua<sup>\*1</sup>, R. H. Pecho<sup>2</sup>, R. H. Pino<sup>2</sup>, E. O. Nagles<sup>3</sup>, J. J. Hurtado<sup>3</sup>

### RESUMEN

En este trabajo se estudian los detalles estructurales como: ángulos y distancia de enlace, propiedades globales como: energía, potencial químico ( $\mu$ ), dureza molecular ( $\zeta$ ), índice de electrofilia ( $\bar{u}$ ) y momento dipolar, además de propiedades locales como las funciones de Fukui ( $f^+(r)$ ,  $f^-(r)$ ) para determinar los sitios activos del cis- y trans-2R-butadieno (R=H, OH, NH<sub>2</sub> y CN). Se optimizaron las moléculas a niveles de *Hartree Fock* y la Teoría de los Funcionales de la densidad; también se efectuó el estudio vibracional de dichos sistemas. Se encontró que las moléculas cis-butadieno y trans-butadieno son las más reactivas mostrando la reactividad local máxima sobre los carbonos 1 y 4.

**Palabras clave:** vibración molecular, teoría de los funcionales de la densidad, función de Fukui, cis- y trans-butadieno.

## THEORETICAL STUDY OF STRUCTURAL PROPERTIES AND REACTIVITY FOR SYSTEMS CIS AND TRANS-2R-BUTADIENE (R = H, OH, NH<sub>2</sub> AND CN)

### ABSTRACT

In this paper we study the structural details, such as angles and bond distance, the global properties such as energy, chemical potential ( $\mu$ ), molecular hardness ( $\zeta$ ), electrophili index ( $\bar{u}$ ) and dipole moment, in addition to local properties as the Fukui functions ( $f^+(r)$ ,  $f^-(r)$ ) to determine the active sites of cis-and trans-2R-butadiene (R = H, OH, NH<sub>2</sub> and CN). Molecules were optimized to levels of *Hartree Fock* and the Density Functional Theory was also carried out the vibrational study of the systems. It was found that the molecules cis-butadiene and trans-butadiene are the most reactive, and present the maximum local reactivity on carbons 1 and 4.

**Key words:** molecular vibration, theory of the functional ones of the density, function of Fukui, cis- and trans-butadiene.

### INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el diferenciar un isómero de otro es posible gracias a los datos espectroscópicos que ellos presentan<sup>1</sup>; por ejemplo, es posible diferenciarlos por el desplazamiento químico en un <sup>1</sup>H-NMR<sup>2</sup>. Sin embargo, su producción y separación desde una mezcla es difícil, y en

<sup>\*1</sup> Universidad Nacional Federico Villarreal, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Jr. Chepén s/n (El Agustino) Perú. rpumachagua@yahoo.es

<sup>2</sup> Alumnos de la Universidad Nacional Federico Villarreal, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Jr. Chepén s/n (El Agustino) Perú.

<sup>3</sup> Alumnos de la Universidad Santiago de Cali. Calle 5 No 69-00, Pampalinda. Cali (Valle del Cauca) Colombia

algunos casos, como en la industria farmacéutica, el no contar con un isómero puro puede ser fatal. Por lo tanto, se hace indispensable comprender la reactividad que los isómeros presentan; ésta puede llevarse a cabo computacionalmente, al estudiar los diferentes cambios en la geometría de un isómero a otro, que resultan en una diferente distribución electrónica<sup>3,4,5</sup>. La reactividad será diferente de un isómero a otro, por tanto, entender cuáles son los cambios de distancias, ángulos y cargas, sitios nucleofílicos o electrofílicos podrían ayudarnos a desarrollar o mejorar un sistema de separación como el de columna de intercambio iónico.

En este trabajo se estudia teóricamente las moléculas *cis*- y *trans*-butadieno mediante la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), usando las funciones B3LYP/6-31+G(d,p), observando cómo varían sus propiedades al reemplazar el hidrógeno de la posición 2, por tres diferentes grupos funcionales: -OH, -NH<sub>2</sub> y -CN. Se tratará principalmente de discutir los cambios en la densidad electrónica por cálculos de la función de *Fukui* a través de las cargas de población de *Mulliken*.

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El teorema de *Hohenberg-Kohn*<sup>6</sup> nos indica que la densidad electrónica  $\tilde{n}(r)$  determina el potencial externo  $\mu(r)$ . La densidad electrónica determina el número total de electrones ya que  $\tilde{n}(r)$  integra a N, resultando:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{i})$$

$$E = E_v[\rho] \quad (\text{ii})$$

$$E = E[N, v(r)] \quad (\text{iii})$$

A partir de esto, se genera un conjunto de propiedades globales que dan cuenta de la reactividad del sistema por las variaciones de la energía con respecto a N.

Entre las propiedades globales se encuentra el potencial químico que mide la tendencia de los electrones a moverse del sistema en equilibrio, de manera que los electrones fluyen desde regiones de alto potencial químico hacia regiones donde el potencial químico es bajo. Este flujo ocurrirá hasta que el potencial químico sea constante a través de todo el sistema.

De esta forma, el potencial químico se define:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (\text{iv})$$

Luego, la resistencia impuesta por el sistema al cambio en su distribución electrónica se define como la Dureza Molecular, que es considerado otro descriptor de reactividad. Se expresa como:

$$\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \quad (\text{v})$$

La medida de la estabilización energética del sistema, cuando se satura de electrones que provienen del medio externo, es el índice global de electrofilia, que se define como:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{vi})$$

Luego, para conocer el lugar donde la reacción es favorable, se utilizan los descriptores de Fukui<sup>7</sup>, que nos dicen que el lugar donde ocurre una reacción es donde el reactante produce un cambio en el potencial químico del sistema electrónico; en otras palabras, en el lugar donde la función de Fukui es grande. Se define como:

$$f(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_v = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N \partial v(\vec{r})} \right) = \left( \frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \quad (\text{vii})$$

Donde  $\bar{n}$  es la densidad electrónica,  $N$  es el número de electrones,  $\mu$  es el potencial químico y  $v$  es el potencial externo producido por los núcleos. Mirando el operador momento dipolar eléctrico para una molécula, se obtienen tres índices de reacción, debido a que, como es una función de  $N$ , como  $E(N)$ , la curva tiene discontinuidades. De esta manera tenemos:

$$f(\vec{r})^- = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_v^- \quad (\text{viii})$$

para un ataque electrofílico

$$f(\vec{r})^+ = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_v^+ \quad (\text{ix})$$

para un ataque nucleofílico

$$f(\vec{r})^0 = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_v^0 \quad (\text{x})$$

para un ataque radicalario.

Estas son las reglas de la teoría clásica orbital frontera en reacciones químicas. Este método predice la posición de las reacciones electrofílicas como el lugar en la molécula donde la densidad del HOMO es grande y la de las reacciones nucleofílicas donde la densidad del LUMO es mayor. Por otro lado, la densidad electrónica del estado basal  $\bar{n}(r)$  en la teoría *Kohn-Sham* es un funcional del orbital más alto ocupado,  $\bar{O}_{\max}$ .

Haciendo la aproximación del operador momento dipolar eléctrico de diferencias finitas se derivan las siguientes expresiones:

$$f(\vec{r})^+ = \rho N + 1(\vec{r}) - \rho N(\vec{r}), \quad (\text{xi})$$

$$f(\vec{r})^- = \rho N(\vec{r}) - \rho N - 1(\vec{r}), \quad (\text{xii})$$

$$f(\vec{r})^0 = \frac{\rho N + 1(\vec{r}) + \rho N - 1(\vec{r})}{2}, \quad (\text{xii})$$

En donde se tienen las densidades electrónicas de las moléculas (ion) negativas (N+1), neutras (N) y positivas (N-1); todas teniendo la misma estructura geométrica. Las funciones de *Fukui* condensadas se obtienen tomando en cuenta la aproximación de las diferencias finitas para el análisis de la población de *Mulliken*.

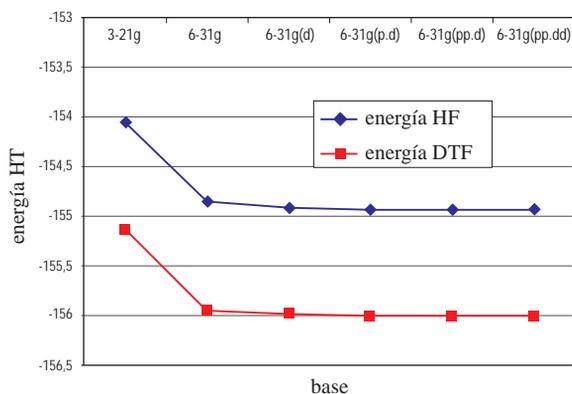
### Detalles computacionales

Todos los cálculos han sido realizados utilizando Gaussian 03<sup>5</sup>. Para un estudio preliminar de la variación de energía total de sistema, se utilizó *Hartree-Fock* (HF) y la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), utilizando el funcional híbrido B3LYP que incluye los funcionales de *Becke* para el intercambio electrónico, *Lee-Yang-Parr* para la correlación electrónica y 20% de intercambio HF no local.

Los conjuntos de set de bases utilizadas para modelar los orbitales atómicos son de tipo Gaussiano, y se utilizaron los siguientes conjuntos de bases: 3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) y 6-31++G(d,p). Para estudiar las propiedades de densidades electrónicas de cada átomo, se utilizó B3LYP/6-31+G(d,p).

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### Estudio del efecto del conjunto de bases sobre la energía total del sistema



**Figura 1:** Efecto de la base sobre la energía para *cis*-butadieno

En primer lugar se optimizaron las moléculas de cis- y trans-butadieno, utilizando *Hartree Fock* (HF) y DFT (B3LYP), con el fin de escoger una base que entregara una menor energía y cuyo tiempo de cálculo no fuera excesivamente alto.

En la figura 1 se observa la variación de energía del cis-butadieno a medida que la base se hace más grande; al añadir más funciones de base, funciones polarizadas y difusas, la energía total del sistema disminuye hasta un plató. Por ejemplo, cuando se optimiza con diferente base, en todos los sistemas se encontró que la mejor es la 6-31++G(d,p), que es la que entrega menor energía.

A partir de este resultado, se ha decidido trabajar con la base 6-31++G(d,p), que entrega óptima energía en relación a los otros conjuntos de bases estudiados, y el tiempo computacional no es muy elevado en comparación a bases más grandes que entregan resultados similares.

### Efecto de la funcionalización de butadieno

Se observa de la tabla 1 que cuando se reemplaza el hidrógeno en posición 2 por alguno de los grupos funcionales, hay diversas variaciones en la estructura electrónica de cada compuesto. Se observa también que la molécula con menor energía, es decir la más estable, es el trans-nitrilo-butadieno. Además, entre los isómeros cis- y trans- de cada molécula hay poca diferencia en su energía de optimización, y se observa claramente que el cis- y trans-butadieno son las moléculas que tienen mayor energía, lo que indica que son menos estables que las moléculas funcionalizadas.

Con respecto al potencial químico podemos decir que si éste aumenta, un sistema será más reactivo, tal cual esperaríamos para el cis- y trans-butadieno, que son las moléculas que tienen mayor energía (tabla 1).

Asimismo, la dureza está relacionada con la reactividad, y mientras más duro sea un sistema, menor reactividad debería presentar. De la tabla 1, se observa que las moléculas con mayor dureza son: el trans-butadienol, y el cis-nitrilo-butadieno, lo que se ajusta con el gap HOMO-LUMO y su energía total.

La electrofilidad es una medida de la avidez que tiene un sistema por captar densidad electrónica, y según los datos de la tabla 1, los sistemas que presentan mayor avidez por densidad electrónica son los dos isómeros del nitrilo butadieno, a pesar que su gap HOMO-LUMO es bastante elevado.

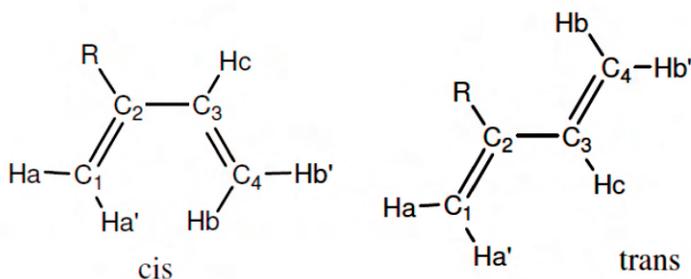


Figura 2. Etiquetado de los átomos

**Tabla 1:** Propiedades estructurales y electrónicas. Los valores están dados en electrón Volt (eV)

	Butadieno R=H		Aminobutadieno R=NH <sub>2</sub>		Butadienol R=OH		Nitrilobutadieno R=CN	
	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
Energía Total	-4245,10	-4245,28	-5749,99	-5749,78	-6290,14	-6290,12	-6727,83	-6753,22
gap HOMO-LUMO	7,90	7,67	11,74	12,25	12,22	12,34	12,34	11,97
Pot. Químico (μ)	-2,55	-2,71	-2,00	-2,13	-2,64	-2,72	-3,68	-3,56
Dureza (ζ)	3,95	3,84	5,87	6,12	6,11	6,17	6,17	5,98
Electrofilidad (û)	3,28	3,82	1,37	1,48	2,28	2,39	4,38	4,25

**Tabla 2:** Funciones de Fukui para los sistemas estudiados, se utiliza la numeración provista en la figura 2.

	$f^+_{(r)}$	$f^-_{(r)}$	$f^+_{(r)}$	$f^-_{(r)}$
<b>cis-butadieno</b>			<b>trans-butadieno</b>	
C <sub>1</sub>	-0,384	-0,178	C <sub>1</sub>	-0,440
C <sub>2</sub>	0,056	-0,049	C <sub>2</sub>	0,119
C <sub>3</sub>	0,055	-0,049	C <sub>3</sub>	0,119
C <sub>4</sub>	-0,384	-0,178	C <sub>4</sub>	-0,441
H <sub>c</sub>	-0,071	-0,098	H <sub>c</sub>	-0,066
<b>cis-nitrilo butadieno</b>			<b>trans-nitrilo butadieno</b>	
C <sub>1</sub>	-0,084	-0,404	C <sub>1</sub>	-0,267
C <sub>2</sub>	-0,377	-0,189	C <sub>2</sub>	0,073
C <sub>3</sub>	-0,352	-0,281	C <sub>3</sub>	0,111
C <sub>4</sub>	0,408	0,28	C <sub>4</sub>	-0,521
H <sub>c</sub>	0,013	0,081	H <sub>c</sub>	0,074
C <sub>(R)</sub>	-0,914	-0,242	C <sub>(R)</sub>	-0,189
N <sub>(R)</sub>	0,026	-0,017	N <sub>(R)</sub>	-0,054
<b>cis-amino butadieno</b>			<b>trans-amino butadieno</b>	
C <sub>1</sub>	-0,156	-0,232	C <sub>1</sub>	-0,642
C <sub>2</sub>	-0,417	0,055	C <sub>2</sub>	0,229
C <sub>3</sub>	0,096	-0,035	C <sub>3</sub>	0,193
C <sub>4</sub>	-0,875	-0,105	C <sub>4</sub>	-0,452
H <sub>c</sub>	-0,013	-0,066	H <sub>c</sub>	-0,063
N <sub>(R)</sub>	-0,571	-0,190	N <sub>(R)</sub>	-0,084
H <sub>(R)</sub>	-0,052 ; -0,025	-0,061 ; -0,073	H <sub>(R)</sub>	-0,012 ; -0,034
<b>cis-butadienol</b>			<b>trans-butadienol</b>	
C <sub>1</sub>	-0,015	-0,042	C <sub>1</sub>	-0,029
C <sub>2</sub>	0,018	0,002	C <sub>2</sub>	-0,014
C <sub>3</sub>	0,069	-0,043	C <sub>3</sub>	-0,061
C <sub>4</sub>	-0,427	-0,119	C <sub>4</sub>	-0,174
H <sub>c</sub>	-0,073	-0,075	H <sub>c</sub>	-0,075
O <sub>(R)</sub>	-0,046	-0,150	O <sub>(R)</sub>	-0,125
H <sub>(R)</sub>	-0,036	-0,049	H <sub>(R)</sub>	-0,054

### Estudio de la reactividad a través de los índices de Fukui

Para determinar las zonas de las moléculas donde es más probable que se presentará un ataque nucleofílico o electrofílico, se utilizó la aproximación de diferencias finitas empleando las cargas de *Mulliken*, utilizando la densidad electrónica para determinar las superficies de ataque.

Para el *cis*-butadieno, tal como se observa de la tabla 2, las zonas de ataque nucleofílico en la que  $f_{(e)}^+$  es grande son los carbonos 1 y 4, tal como se puede apreciar en la figura 3. En el caso del ataque electrofílico  $f_{(e)}^-$  las zonas de ataque son también los carbonos 1 y 4.

En el caso de *trans*-butadieno, las zonas de ataque nucleofílico y electrofílico están ubicadas sobre los carbonos 1 y 4 (figura 5 y 6); esto es debido a la conjugación existente en el esqueleto carbonado, que permite una deslocalización de carga para un ataque nucleofílico, y que es una zona rica en electrones debido a la nube  $\delta$  del doble enlace.

Para el *cis*-nitrilo-butadieno se observa que el ataque nucleofílico sucede sobre el nitrógeno del grupo nitrilo y el carbono 4 del esqueleto de butadieno; en cambio para el ataque electrofílico las zonas susceptibles a ataque son los carbonos 1 y 4, al igual que en su análogo no funcionalizado.

En el caso de *trans*-nitrilo-butadieno, las zonas susceptibles de ataque nucleofílico está sobre los carbonos 1 y 4. Para el ataque electrofílico, las zonas susceptibles de ataque son los carbonos 1, 4 y el nitrógeno del grupo nitrilo.

Para el *cis*-amino butadieno, el ataque nucleofílico ocurre sobre el carbono 4 y el nitrógeno del grupo amino. Se puede observar de la tabla 1 que las zonas susceptibles de ataque electrofílico son carbonos 1 y 4, además del nitrógeno del amino; sin embargo, su diferencia no es muy grande, por lo tanto un ataque electrofílico sobre este sistema no sería muy específico.

En el caso de *trans*-amino butadieno, el ataque nucleofílico sucede principalmente en el carbono 1 y 4; y en el caso del ataque electrofílico, es en el carbono 4 y el nitrógeno del amino.

Para el *cis* butadienol, el ataque nucleofílico ocurre en los carbonos 1 y 4. Para el ataque electrofílico, el ataque es sobre el oxígeno y el carbonos 1 debido a la alta densidad electrónica que se presenta en estos átomos.

Para el *trans*-butadienol, podríamos decir que el ataque nucleofílico es poco probable, debido principalmente a la naturaleza donadora del átomo de oxígeno, y la alta conjugación que dejan al sistema muy rico en densidad electrónica; por lo que no hay zonas en las cuales se presente un ataque nucleofílico. Sin embargo, según la tabla 1, podría suceder en el carbono 4 y el oxígeno del grupo hidroxilo. En el caso del ataque electrofílico, éste sucederá en el carbono 1.

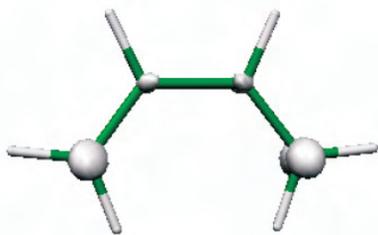


Figura 3:  $f_{(e)}^+$  para *cis*-butadieno

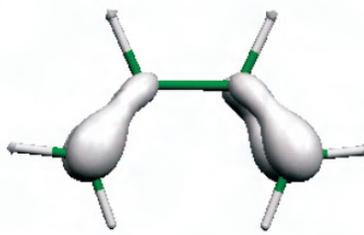


Figura 4:  $f_{(e)}^-$  para *cis*-butadieno

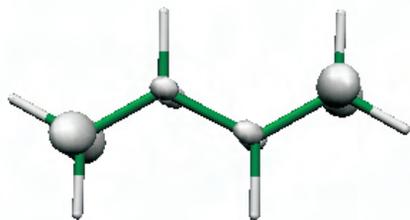


Figura 5:  $f^+_{(g)}$  para trans-butadieno

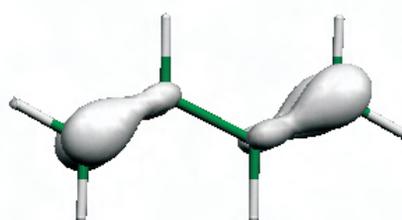


Figura 6:  $f^-_{(g)}$  para trans-butadieno

### Estudio vibracional

Para comenzar, se estudiaron las vibraciones más representativas de las moléculas y que son activas en el IR; luego se continuó con las vibraciones de los grupos funcionales alcohol, amino y nitrilo

También se tomaron en cuenta las vibraciones de stretching de los hidrógenos terminales simétrica y asimétrica. De todos los sistemas, tal como se presenta en la tabla 3, el valor experimental de la vibración es  $\nu(=CH_2)$  3080  $cm^{-1}$ , y la simétrica es  $\nu(=CH_2)$  2997  $cm^{-1}$ , podemos ver que cuantitativamente no dicen mucho comparándola con los datos teóricos; sin embargo cualitativamente, que es el nivel de cálculo que estamos utilizando, éstas presentan una relación muy estrecha. Para la vibración  $\nu(C=C)$  1670  $cm^{-1}$ , podemos ver que este valor presenta relación con lo obtenido para el cis- y trans- butadieno obtenido teóricamente.

Las vibraciones de bending, fuera del plano de menor energía, son  $\nu(=CH_2)$  909  $cm^{-1}$  y  $\nu(=CH_2)$  939  $cm^{-1}$ , que también presentan relación con lo obtenido teóricamente. Al comparar estos valores con los obtenidos en la optimización, con frecuencia se nota claramente una desviación de los valores experimentales. Pero, recordemos que el medio en que se toman los espectros experimentales es muy diferente al del cálculo computacional.

Los grupos funcionales OH,  $NH_2$  y CN, presentan vibraciones características. De las cuales estudiamos las más importantes y activas al IR.

Se observa claramente de la tabla 3 que las vibraciones de los grupos funcionales no se presentan para todas las moléculas.

**Tabla 3:** Modos vibracionales de los sistemas estudiados, los valores están dados en número de onda ( $cm^{-1}$ ).

	Butadieno R=H		Aminobutadieno R= $NH_2$		Butanediol R=OH		Nitrilobutadieno R=CN	
	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
$\hat{I}_{as}(=CH_2)$	3244	3245	3423	3430	3251	3424	3414	3423
$\hat{I}_s(=CH_2)$	3146	3153	3344	3329	3163	3337	3318	3336
$\hat{I}(C=C)$	1672	1673	1863	1793	1733	1823	1824	1792
$\hat{a}_{as}(=CH_2)$	939	933	1092	1091	953	1080	930	1088
$\hat{a}_s(=CH_2)$	1029	1063	1127	1130	1026	1159	1152	1173
$\hat{I}(-NH_2)$	---	---	3784	3798	---	---	---	---
$\hat{I}(-OH)$	---	---	---	---	3823	4024	---	---
$\hat{I}(-CN)$	---	---	---	---	---	---	2571	2603

Los valores experimentales de estas vibraciones son para el grupo amino  $\nu(-\text{NH}_2)$  3500  $\text{cm}^{-1}$ ; para el grupo hidroxilo  $\nu(-\text{OH})$  3640  $\text{cm}^{-1}$ ; y para el grupo nitrilo  $\nu(-\text{CN})$  2260  $\text{cm}^{-1}$ . Se observa que al igual que el estudio de vibraciones anteriores, éstas tienen una desviación de valor experimental, debido a los parámetros diferenciales de cada técnica en común.

### CONCLUSIONES

- El sistema más estable fue el que contenía el grupo funcional -CN, mientras que el menos estable, es decir, el más reactivo, es el butadieno sin grupos funcionales.
- A partir de las funciones de *Fukui* se halló exactamente las zonas susceptibles de ataque nucleofílico o electrofílico; dentro de este contexto podemos decir que las zonas más reactivas son los carbonos 1 y 4.
- Se logró caracterizar los modos vibracionales de las moléculas estudiadas, principalmente las bandas de absorbancia en el IR de los grupos funcionales: -OH, -NH<sub>2</sub> y -CN, las cuales fueron comparadas con los valores experimentales, encontrando concordancia cualitativa entre lo teórico y lo experimental.

### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. William Tiznado Vásquez, de la Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile, por todo el apoyo brindado para la realización del cálculo computacional.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Cuevas G. Cortés F. Introducción a la Química Computacional. Fondo de cultura económica. Primera edición en español, 2003.
2. M. Virginia Popa, *Revista Mexicana de Física*. 53(4)241-253.
3. K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection* (Springer-verlag, Berlin, 1973) p. 134; *Science* (Washington, D.C. 1982) p. 99.
4. G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* 90(1968)223.
5. M. Vincent, I. Hillier, N. Burton, *Chem. Phys. Letters* 233(1995) 111-114.
6. R. Parr & W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press. 1989.
7. R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galván, P. Pérez, *Chem. Phys. Letters* 304(1999) 405-413.