

UCH-FC
Doc-Q
B. 957
C. 1

i



ESTUDIO TEÓRICO DE LA CATÁLISIS DE ORO EN SUSTRATOS CON SISTEMA ORGÁNICO π

Tesis

**Entregada A La
Universidad De Chile
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos
Para Optar Al Grado De**

Doctor en Química

Facultad De Ciencias

Por

Darwin Andrés Burgos Carrasco

Abril, 2014

Director de Tesis: Dr. Fernando Javier Mendizábal Emaldía

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

DARWIN ANDRÉS BURGOS CARRASCO

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 29 de noviembre de 2013.

Director de Tesis:

Dr. Fernando J. Mendizábal Emaldía

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Paulo Araya Figueroa



Dr. Ana María Atria Salas

Dr. Patricio Fuentealba

Dr. Ramiro Arratia Pérez



El autor de esta tesis nació en Santiago en octubre de 1982, hijo de Rosa y Luis, se crio en Calera de Tango, comuna rural del sector sur de Santiago. Cursó su estudios básicos en la Escuela San Ignacio de Calera de Tango, estudió la carrera de Técnico en Química Industrial en Maipú. Cursó su licenciatura en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, trabajando en el área de química teórica, siendo dirigido por la Dra. Patricia Pérez López. Se dedicó a la química teórica debido a que desea saber como reaccionan los metales en una reacción química.

Agradecimientos

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a todas las personas que de una forma u otra, me permitieron realizar todo mi trabajo doctoral. De manera particular quiero mencionar:

Al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

A CONICYT por los proyectos FONCEDYT N° 1100162 y 1140503 y Núcleo Milenio P07-006-F.

A mi profesor guía, Doctor Fernando Javier Mendizábal Emaldía.

Al profesor Doctor Miguel González Pérez, Universitat de Barcelona.

Y a mi madre, Rosa Carrasco, quien siempre supo darme su apoyo para proseguir cada proyecto que me proponía.

Índice de materias

Agradecimientos	iii
Índice de materias	iv
Lista de Tablas	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Símbolos, Abreviaturas o Nomenclatura	x
Resumen español	xi
Resumen inglés	xii
I <i>Introducción</i>	1
II <i>Fundamentación Teórica</i>	12
2.1 Diagrama de reacción	12
2.2 Teorías para la formación de productos	14
2.3 Fundamentación del modelo catalítico	15
2.4 Reacciones químicas a estudiar	22
2.5 Métodos de estructura electrónica	24
III <i>Metodología de trabajo</i>	36
IV <i>Resultados y Discusión</i>	41

4.1 Metodología Formación de Aducto	42
4.1.1 Análisis energético	42
4.1.2 Análisis estructural	46
4.1.3 Análisis de índices de reactividad	51
4.2 Metodología Coordinada de Reacción	64
4.2.1 Generación del aducto catalítico	64
4.2.2 Ataque nucleofílico del cloruro al aducto Au ⁺ -etino	87
4.2.3 Variación de la capacidad nucleofílica del cloruro	94
4.2.4 Reacciones completas con distintos modelos catalíticos	100
V <i>Conclusiones</i>	112
VI <i>Referencias</i>	114

Lista de Tablas

3.1	Pseudopotenciales y bases para distintos átomos utilizados.	35
4.1	Energías de formación de Aductos catalíticos para los distintos modelos y ambos sustratos. Resultados para B3LYP y MP2.	42
4.2.1	Parámetros estructurales para todos modelos catalíticos con etino en B3LYP	46
4.2.2	Parámetros estructurales para todos modelos catalíticos con etino en B3LYP	47
4.3.1	Parámetros estructurales para todos modelos catalíticos con etino en MP2	48
4.3.2	Parámetros estructurales para todos modelos catalíticos con eteno en MP2	49
4.4	Índices de reactividad para el aducto $\text{CH}_3\text{COO}-\text{Hg}^+$ en B3LYP	52
4.5	Índices de reactividad para el aducto Au_4^0 -apical en B3LYP	53
4.6	Índices de reactividad para el aducto Au_4^0 -rombo en B3LYP	53
4.7	Índices de reactividad para el aducto AuCl_3 en B3LYP	54
4.8	Índices de reactividad para el aducto Au^+ -etino en B3LYP	55
4.9	Índices de reactividad para el aducto Au^{3+} -etino en B3LYP	56
4.10	Índices de reactividad para el aducto AuCl_3 -etino en B3LYP	57
4.11	Índices de reactividad para el aducto $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$ -etino en B3LYP	58
4.12	Cargas atómicas para el cluster Au_4^+ -apical	59
4.13	Cargas atómicas para el cluster Au_4^+ -rómico	60
4.13	Cargas atómicas para el aduco Au_4^+ -apical-punta-etino	61
4.14	Cargas atómicas para el aduco Au_4^+ -rombo-punta-etino	62
4.15	Frecuencias de los aductos para las metodologías <i>FA</i> y <i>CR</i> .	66
4.16	Frecuencias de aductos catalíticos dados por <i>FA</i> y <i>CR</i> para Au^+ y etino	68
4.16	Frecuencias de aductos catalíticos dados por <i>FA</i> y <i>CR</i> para AuCl_3 -etino	70
4.17	Frecuencias de aductos catalíticos dados por <i>FA</i> y <i>CR</i> para $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$ -etino	73
4.18	Frecuencias de aductos catalíticos dados por <i>FA</i> y <i>CR</i> para Au_4^+ -apical-punta con etino	75

4.19 Frecuencias de los aductos catalíticos dados por <i>FA</i> y <i>CR</i> para Au_4^0 -apical-punta-etino	76
4.20 Frecuencias de aductos catalíticos dados por <i>FA</i> y <i>CR</i> para Au_4^+ -rombo punta-etino	78
4.21 Frecuencias de aducto y producto optimizado desde <i>FA</i> y <i>CR</i> para Au_4^0 -rombo-punta y etino	80
4.22 Frecuencias de aducto desde <i>FA</i> y <i>CR</i> para Au_4^+ -rombo-lado-etino	83
4.23 Frecuencias de aducto desde <i>FA</i> y <i>CR</i> para Au_4^0 -rombo-lado con etino	85
4.22 Cargas atómicas por NBO para los distintos intermediarios de la reacción C_2H_2 con HCl catalizada por Au^+ .	100
4.23 Frecuencias para los distintos intermediarios en la reacción catalizada por Au^+	101
4.24 Cargas atómicas por NBO para los distintos intermediarios de la reacción C_2H_2 con HCl catalizada por $AuCl_3$.	103
4.25 Frecuencias para distintos intermediarios en la reacción catalizada por $AuCl_3$.	105

Lista de Figuras

1.1	Representación esquemática de complejos de oro.	9
2.1	Representación de los parámetros de una reacción química genérica.	13
2.2	Representación de las principales reacciones que involucran especies de oro como catalizador en medio homogéneo.	16
2.3	Representación de las posibles dos geometrías que presente el cluster Au_4 .	20
4.1	Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología <i>FA</i> y <i>CR</i> .	64
4.2	Perfil de energía para la formación del aducto desde <i>CR</i>	65
4.3	Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología <i>FA</i> y <i>CR</i>	66
4.4	Perfil de energía de interacción entre Au^+ y etino	67
4.5	Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología <i>FA</i> y <i>CR</i> para el aducto $AuCl_3$ -etino.	69
4.6	Perfil de energía para la interacción entre $AuCl_3$ con etino.	69
4.7	Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología <i>FA</i> y <i>CR</i>	71
4.8	Perfil energía para la interacción entre CH_3COOHg^+ con etino	72
4.9	Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología <i>FA</i> y <i>CR</i>	73
4.10	Perfil de energía para la interacción entre Au_4^+ -apical-punta y etino.	74
4.11	Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología <i>FA</i> y <i>CR</i>	75
4.12	Perfil de energía para la interacción entre Au_4^0 -apical-punta y etino	76
4.13	Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología <i>FA</i> y <i>CR</i>	77
4.14	Perfil de energía para la interacción entre Au_4^+ -rombo-punta y etino	78
4.15	Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología <i>FA</i> y <i>CR</i>	79
4.16	Perfil de energía para la interacción entre Au_4^0 -rombo-punta y etino	80
4.17	Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología <i>FA</i> y <i>CR</i>	82
4.18	Perfil de energía para la interacción entre Au_4^+ -rombo-lado con etino	82
4.19	Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología <i>FA</i> y <i>CR</i>	84
4.20	Perfil de energía para la interacción entre Au_4^0 -rombo-lado con etino	85

4.21 Cargas atómicas para el modelo catalítico AuCl ₃ .	87
4.22 Interacción Au ⁺ -etino con Cl ⁻ con orientación paralelo-opuesto.	88
4.23 Interacción Au ⁺ -etino con Cl ⁻ con orientación paralelo-junto.	88
4.24 Interacción Au ⁺ -etino con Cl ⁻ con orientación perpendicular.	88
4.25 Producto de la reacción entre Au ⁺ -etino y Cl ⁻ , con orientación paralelo opuesta.	89
4.26 Producto de la reacción entre Au ⁺ -etino y Cl ⁻ , con orientación paralelo junta.	90
4.27 Producto de la reacción entre Au ⁺ -etino y Cl ⁻ , con orientación perpendicular	90
4.28 Energías de interacción para los tres productos de Au ⁺ -etino con Cl ⁻ , originados desde las geometrías paralelo opuesta, paralelo junta y perpendicular, en función de la coordenada de reacción.	92
4.29 Interacción Au ⁺ -etino con HCl con orientación paralelo-opuesto	93
4.30 Interacción Au ⁺ -etino con HCl con orientación paralelo-junto	93
4.31 Interacción Au ⁺ -etino con HCl con orientación perpendicular	94
4.32 Producto de reacción para Au ⁺ -etino con HCl en B3LYP con orientación paralelo opuesto, junto a su matriz-Z en coordenadas cartesianas.	94
4.33 Producto de reacción para Au ⁺ -etino con HCl en B3LYP con orientación paralelo junto, junto a su matriz-Z en coordenadas cartesianas.	95
4.34 Producto de reacción para Au ⁺ -etino con HCl en B3LYP con orientación perpendicular, junto a su matriz-Z en coordenadas cartesianas.	95
4.35 Comparación de las energías de interacción entre el aducto Au ⁺ -etino con el ión Cl ⁻ en distintas orientaciones.	97
4.36 Diagrama de reacción completo para modelo catalítico Au ⁺ con sustrato etino	99
4.37 Perfil de reacción para AuCl ₃ con Etino	102
4.38 Energía de interacción para la reacción entre AuCl ₃ con HCl.	106
4.39 Energía de interacción para la reacción entre AuCl ₃ con Cl ⁻ .	106
4.40 Estructura final de la reacción entre AuCl ₃ y HCl en B3LYP.	107
4.41 Estructura final de la reacción entre AuCl ₃ y Cl ⁻ en B3LYP.	108

Lista de Símbolos, Abreviaturas o Nomenclatura

<i>CR</i>	Metodología Coordinada de Reacción
<i>DFT</i>	Density Functional Theory
<i>FA</i>	Metodología Formación de Aducto
<i>kcal/mol</i>	kilocalorías por un mol de sustancia
f^+	Función de Fukui nucleofílica
f	Función de Fukui electrofílica
μ	Potencial químico electrónico
η	Dureza química
ω	Electrofilia
Å	Angstrom
°	Grados sexagesimales
eV	Electrón-volt
Nu ⁻	Agente nucleofílico o nucleófilo
E ⁺	Agente electrofílico o electrófilo

Resumen español

En esta tesis se presenta un estudio teórico de la catálisis de especies de oro para adiciones electrofílicas a sustratos con sistemas orgánico π no aromáticos en alquenos y alquinos.

Debido a que el oro presenta una actividad catalítica muy alta en comparación a otros metales de transición, principalmente en el ámbito de la catálisis homogénea, y más aún si se contempla que generalmente se utiliza al mismo precursor químico, el AuCl_3 , todo esto para reacciones de adición electrofílica a sustratos con sistema orgánico π no aromático, es que se estudió cómo ocurre paso a paso la inserción de HCl a un enlace π carbono-carbono.

Los modelos catalíticos propuestos son AuCl_3 , cluster del tipo Au_4 rómbico y apical, catiónico y eléctricamente neutros, Au^+ , Au^{3+} , además del modelo catalítico $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$, todos los cuales poseen la capacidad de acelerar velocidades de reacción. La introducción de la sal mercúrica se utiliza para comparar la capacidad catalítica del oro con un catalizador tradicional.

La forma para determinar que modelo catalítico es la mejor especie que produce la catálisis, es midiendo la factibilidad con la cual puede interactuar el catalizador con los posibles intermediarios postulados en esta tesis.

Para determinar que especies son más plausibles como intermediarios, se realiza un estudio de las frecuencias vibracionales de los distintos intermediarios.

Resumen inglés

This thesis was carried out a theoretical study of the catalysis of gold species to electrophilic additions on substrates with non-aromatic organic systems π in alkenes and alkynes.

Gold shows a very high catalytic activity in comparison to other transition metals, mainly in the field of homogeneous catalysis. When it uses the chemical precursor AuCl_3 in reactions of electrophilic addition to substrates with non-aromatic organic system. It is possible to verify that the limiting stage is the inclusion of HCl to a carbon-carbon bond.

The catalytic models proposed are AuCl_3 , Au_4 cluster type rhombic and apical, cationic and electrically neutral, Au^+ , Au^{3+} , besides the catalyst model $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$. All proposed models have the ability to change the mechanisms of reaction. The introduction of the mercuric salt is used to compare with the catalytic ability of gold catalysts old.

The form to determine which catalytic model is the best species that produces the catalysis, is measuring the feasibility with which the catalyst can interact with the possible intermediaries postulates in this thesis. To determine which species are more plausible as intermediates, a study of the vibrational frequencies of the different intermediates was performed.

Índice

	Página
Índice	1
I <i>Introducción</i>	2
II <i>Fundamentación Teórica</i>	13
2.1 Diagrama de reacción	13
2.2 Teorías para la formación de productos	14
2.3 Fundamentación del modelo catalítico	16
2.4 Reacciones químicas a estudiar	22
2.5 Métodos de estructura electrónica	24
III <i>Metodología de trabajo</i>	35
IV <i>Resultados y Discusión</i>	40
4.1 Formación de Aducto	40
4.1.1 Análisis energético	40
4.1.2 Análisis estructural	44
4.1.3 Análisis de índices de reactividad	48
4.2 Coordinada de Reacción	59
4.2.1 Generación del aducto catalítico	59
4.2.2 Ataque nucleofílico del cloruro al aducto Au ⁺ -etino	80
4.2.3 Variación de la capacidad nucleofílica del cloruro	86
4.2.4 Reacciones completas con distintos modelos catalíticos	91
V <i>Conclusiones</i>	101
VI <i>Referencias</i>	103

Capítulo I

Introducción

En la naturaleza, todos los procesos ocurren a través de reacciones químicas, las cuales poseen velocidades muy diversas. Algunas muy rápidas, tanto que no hay equipos disponibles con los cuales poder medirlas, y otras, tan lentas, que es necesario el paso de decenios para poder percibir cambios apreciables. Por este motivo, es que poder entender como ocurren los procesos mediante los cuales los reactivos se transforman en productos es de suma importancia. Junto con esto, es relevante determinar el paso más lento de la reacción, ya que si logra ser optimizado, se puede lograr un aumento en la velocidad de la reacción.

Lograr lo anteriormente señalado no siempre es fácil, ya que muchas veces no es posible detectar, aislar y/o caracterizar los posibles intermediarios que se forman durante el transcurso de la reacción, por lo que muchas veces, la intuición química juega un rol fundamental a la hora de postular los distintos pasos en que transcurre la reacción. Por este motivo, es que en la medida que se disponga de una mejor idea de los posibles intermediarios, más fina podrá ser la búsqueda de éstos últimos, así como mejor utilizada la instrumentación disponible. Para lograr este cometido, existe una serie de procedimientos y técnicas estandarizadas, como por ejemplo, intercambio isotópico, marcaje radiactivo, utilización de distintos tipos de espectroscopias, uso de sustratos con diferencias estructurales que interrumpen la

reacción en algunos de los pasos intermedios, y generación de atrapadores, los cuales, y generalmente combinados, ayudan a entregar información estructural de los distintos intermediarios implicados en la reacción global.¹

Cuando las reacciones presentan velocidades muy bajas, suelen utilizarse sustancias que aumentan dicha velocidad, estos últimos denominados catalizadores. La utilización de catalizadores implica necesariamente un cambio en la secuencia mediante la cual los reactivos se transforman en productos, vale decir, un cambio en el mecanismo de reacción. Ahora bien, la utilización de catalizadores generalmente implica la no detección, caracterización y/o aislamiento de intermediarios. Esto último porque la reacción tiende a ocurrir con tal rapidez, que no es posible hacerlo.

Por otro lado, hay casos en los cuales la unión catalizador-sustrato es tan fuerte, que la reacción no prosigue, con la consecuente interrupción del proceso global. En estas circunstancias, se hace posible estudiar un paso de la reacción, puesto que se ha aislado un intermediario de ésta. Esta obtención se ha originado por la persistencia en el tiempo, o gran estabilidad del intermediario. A ésta fuerte interacción catalizador-sustrato se le denomina envenenamiento del catalizador, siendo en la mayoría de los casos, procesos irreversibles.²

Para estudiar las reacciones en las que interviene un catalizador, es necesario conocer cómo se produce la interacción catalizador-sustrato, a continuación, determinar la formación del producto, y en último término, la recuperación del catalizador y la obtención del producto final.

Para la formación del aducto catalítico, se debe determinar muy bien con que especie está interactuando el catalizador, es decir, con cual de los reactivos es que se está formando el aducto catalítico. A continuación, se debe proceder a la

caracterización del tipo de interacción, determinando si existe un enlace covalente, iónico, puente de hidrógeno o interacciones de van der Waals. Ésta información, generalmente suele obtenerse desde un análisis energético de la formación del aducto.

El hecho de establecer el tipo de interacción que se origina entre el catalizador y sustrato, *a priori*, permite postular por dónde será la entrada del segundo reactivo al aducto catalítico. Al conocer la estructura de éste último, se podrá identificar el o los sitios del aducto que son más susceptibles de reaccionar con el segundo reactivo, así como la forma en que se produzca dicha reacción. En este punto, siempre hay que contemplar que el segundo reactivo puede reaccionar directamente con el sustrato, o eventualmente, interactuar con el catalizador. La posible interacción con el catalizador, originaría un nexo entre el sustrato y el segundo reactivo, con lo que el catalizador realizaría un papel de "puente" entre ambas estructuras. Realizar la discriminación entre una interacción del segundo reactivo con el catalizador o sustrato, sólo puede realizarse mediante cálculos de interacción entre el segundo reactivo y cada parte del aducto catalítico, y a partir estos, seleccionar que interacción dirige la reacción hacia la formación del producto.

Una vez originado el cloroetano, se debe restablecer el catalizador, así como obtener cloroetano aislado. Generalmente, ésta desunión cloroetano-catalizador suele ser un proceso desfavorable desde un punto de vista termodinámico, y en algunos casos, suelen poseer barreras energéticas relativamente bajas.

Como se mencionó anteriormente, existen técnicas experimentales que permiten estudiar como transcurren las reacciones químicas, lo que también puede hacerse desde un punto de vista de la química teórica. En efecto, al hacer un estudio

teórico, se debe disponer de una gran cantidad de información experimental anexa, como referencias de reacciones con sustratos estructuralmente similares, sustitución isotópica o marcaje radioactivo. Con todo esto, se pueden postular estructuras, tanto de intermediarios así como complejos activados, que mejor se correlacionen y modelen la reacción a estudiar, así como también las energéticas asociadas los distintos procesos. Lo anterior, se hace necesario ya que las especies postuladas deben ser lo más semejante; estructural y energéticamente, a las especies químicas que son estudiadas, de manera tal que no se minimicen ni exageren las cuantificaciones de las distintas etapas postuladas. Todo esto, queda sustentado en el hecho que muchas especies cambian drásticamente su reactividad al variar su estructura, lo que obviamente induce a un cambio en su comportamiento frente a otras especies en el medio de la reacción.

Para estudiar teóricamente una reacción química, existen dos vías, por un lado, el postular directamente las especies participantes que la reacción posea, y la otra, la utilización del método de coordenada de reacción.^{3,4}

En el caso de la primera metodología, ésta exige conocer muy bien todas las especies que participan en el desarrollo de la reacción, vale decir, reactivos, productos, e intermediarios, así como complejos activados que conecten los respectivos intermediarios. Si bien ésta metodología pareciera ser la más correcta, no siempre es aplicable, ya que en la mayoría de los casos no se dispone de un conocimiento completo de todos pasos de la reacción estudiada.

La metodología de coordenada de reacción tiene características muy distintas, ya que con ella se puede hacer un seguimiento más minucioso al transcurso de la reacción. Este seguimiento puede realizarse diseñando una coordenada de reacción

que de cuenta explícitamente de cómo se forman los productos a partir de los reactantes. Ésta metodología es muy simple, puesto que en ella se escoge una de las variables del sistema, la cual irá cambiando en el transcurso del tiempo, siendo estos cambios de una diferencia fija. Para cada cambio en particular, el sistema buscará la estructura de más baja energía, repitiéndose este procedimiento hasta encontrar la estructura de menor energía para ambas moléculas reaccionantes. Esta metodología permite elegir que tipos de variables se puede utilizar para describir de la mejor forma posible el transcurso de la reacción, de forma tal de llegar de una manera más correcta a los reactivos. Para el seguimiento de reacciones químicas que presentan más de una etapa elemental, puede hacerse uso de distintas coordenadas de reacción, como ángulos y/o enlaces que se estén modificando, ya sea, creándose o escindiéndose. Este seguimiento debe realizarse para cada una de las etapas, de forma que mejor descrito sea el proceso global estudiado.

Una de las ventajas del uso de la metodología coordinada de reacción, es que de ella pueden obtenerse perfiles energéticos, los cuales permiten determinar si los procesos elementales estudiados ocurren con algún tipo de barrera energética, y de ser así, la cuantificación de esta última. Junto con esto, también permite diseñar perfiles completos de reacciones, con los cuales se pueden confeccionar mecanismos de reacción, así como postular etapas determinantes en dicho mecanismo. Al tener la posibilidad de estimar si una determinada etapa ocurre con o sin barrera energética, y la cuantía de ésta, se está en condiciones de señalar claramente que etapa elemental dentro del conjunto total, es la que posee la mayor barrera, y a partir de estas, indicar cual será la etapa determinante de la reacción global.⁵

Cabe hacer notar un punto muy importante en el uso de la metodología coordinada de reacción, y es que en ella se debe diseñar una coordinada para cada paso elemental que se tenga previsto. Sin embargo, también es posible que en un paso elemental, el sistema evolucione hacia a una estructura que no estaba considerada originalmente, con cual reduce o extiende los pasos del mecanismo contemplado originalmente. Esta variación mecanística, puede darse en casos de procesos concertados.

Desde 1960 los procesos catalíticos que utilizan oro, no habían recibido interés, debido principalmente, al alto costo del metal y su baja reactividad.⁶ Esto último sustentado principalmente por su alto potencial de oxidación.⁷ Sin embargo, Haruta⁸ descubrió la oxidación de CO a bajas temperatura utilizando pequeñas partículas de oro soportadas sobre una matriz de sílice. Desde aquel entonces, es que se ha desarrollado un gran interés por la catálisis de oro.⁶

Dentro de las principales áreas de investigación del oro como catalizador, existen dos vertientes,⁶ por un lado la catálisis homogénea y por el otro, la heterogénea. Para ésta última, los resultados obtenidos se encuentran enmarcados principalmente en el ámbito de las reacciones de oxidación de gases, en las cuales el catalizador se encuentra soportado sobre matrices sólidas. Las catálisis heterogéneas presentan una gran diversidad, como variación del tamaño y/o morfología de la partícula del catalizador, naturaleza química de la matriz, si es de sílice, óxidos de hierro, óxidos de cobalto, y/o mezclas de éstos.^{9,10}, naturaleza del sustrato a catalizar y estado físico de éste último.^{9,10} Si bien la forma que presenta el catalizador es muy diversa, casi en la totalidad de los casos, el tamaño del catalizador cae en la escala de los nanómetros. El tamaño nanométrico del catalizador sería lo que originaría la alta

reactividad que presentan las especies catalíticas de oro. En el conjunto de dichas especies, existe una gran diversidad de tamaño, estructura y morfología, razón por la cual el determinar con exactitud como es la especie catalítica, ayudará a entender de la mejor forma posible, cómo es que ocurre paso a paso el proceso catalítico.

Tomando en consideración el aumento acelerado de las técnicas de determinación de estructuras para sólidos de gran tamaño, así como superficies, es que el número de publicaciones de reacciones heterogéneas catalizadas por oro, supera enormemente a sus contrapartes homogéneas.⁶ Del mismo modo, el uso de nanopartículas de oro abarca ámbitos tan variados como la catálisis química,¹¹ medicina, sensores bioquímicos y químicos,^{12,13} en cosmetología y pintura.¹⁴

Por otro lado, hay grupos de investigación que trabajan desarrollando métodos de síntesis que permitan un mejor manejo en la obtención de las nanopartículas, ya sea con una determinada estructura, tamaño y/o inclusión en una determinada matriz. Ésta línea de investigación se consigue principalmente controlando los tiempos de nucleación de los nanocristales, así como el ambiente para favorecer ciertas especies, que ayuden a estabilizar y permitan crecer al nanocristal para convertirlo en nanopartícula.¹⁵

Por el lado de la catálisis homogénea, esta podría desglosarse en dos líneas, por un lado, la de los complejos, y por otro, la de AuCl_3 junto a AuCl . Para los primeros, la diversidad estructural es amplia, y el solo hecho de tratar de sistematizarla, podría dar origen a un gran estudio. Esto último es debido a que los ligandos utilizados en la formación de estos complejos van desde cadenas alquílicas; hasta anillos heteroaromáticos, pasando por fosfinas, tioles, aminas aromáticas y alquílicas, halógenos, y anillos aromáticos de gran tamaño. Así mismo, en la

estructura de la molécula que contiene al átomo oro, siempre hay grupos químicos electrodonadores unidos directamente a este último átomo, tales como fosfinas, tioles, aminas, cadenas alquílicas, halógenos, órgano-metales y anillos aromáticos de gran tamaño, los que deberían cumplir la función de estabilizar la carga eléctrica del átomo de oro. Esta estabilización se debe al hecho que no se han reportado resultados, en condiciones habituales de laboratorio, especies químicas en las cuales un átomo aislado de oro se encuentre interactuando con algún sistema π . Así mismo, los estudios realizados fueron desarrollados en estado sólido, puesto que fueron trabajos cristalográficos.¹⁶

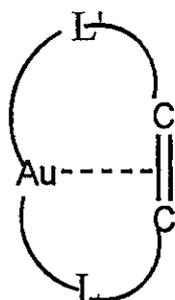
Entre los resultados discutidos, cabe destacar que siempre al menos un átomo de oro, interactúa directamente con algún sistema π que posee el sustrato, y este último, generalmente se encuentra unido a diferentes grupos electrodonadores. Esta interacción es siempre con el sistema π completo, es decir, sin una preferencia marcada hacia algunos de los dos átomos de carbono.¹⁵ Estos mismos estudios, demuestran claramente una longitud en el enlace carbono-carbono mayor a la observada para el sustrato aislado.

El aumento de la longitud del enlace carbono-carbono, claramente es provocada por la interacción con la especie de oro. En algunos de estos estudios, también se dispone de análisis de frecuencias vibracionales, en los cuales se indica una disminución en la frecuencia de vibración del enlace carbono-carbono de por lo menos 15 cm^{-1} , lo que claramente da indicios de una disminución en la fuerza del enlace π .¹⁶

El átomo de oro que inicialmente provenía de los compuestos AuCl_3 ó AuCl , que es el que logra interactuar directamente con el sistema π , origina una unión

cación-sistema π que puede entenderse en términos de interacción nucleófilo-electrófilo. La formación de los distintos complejos de oro que interactúan con el sistema π (ver Fig. N° 1.1), está proporcionado por la sustitución de los distintos átomos de cloro por diversos ligandos (L), para originar el complejo deseado (L-A-L'), el que finalmente interactuará con el sistema π a estudiar.¹⁶

Fig. N° 1.1 Representación esquemática de complejos de oro.



Cabe hacer notar un hecho muy importante acerca de la mayoría de estos complejos, y es el hecho de que no existen estudios en los que se haya comprobado propiedades catalíticas de una forma sistematizada y rigurosa a dichos complejos. Esto último, debido a que el objetivo primordial de estos estudios, es formar un aducto, en el cual, interactúen un átomo de oro con un sistema π .¹⁶ Por este motivo, es que dichos estudios sirven sólo como base para postular modelos y formas de interacción {L-Au}-sistema π , con el propósito entender y explicar cómo el oro ayuda a un aumento en la velocidad de reacción en adiciones electrófilicas a sistemas orgánicos π no aromáticos.

Por otro lado, el caso de AuCl_3 es un tanto diferente, ya que este compuesto si posee propiedades catalíticas comprobadas,^{6,17} entre las que se pueden citar, oxidaciones, halogenaciones, ciclaciones e hidrogenaciones. Todas estas reacciones

se pueden resumir como inserciones de moléculas a dobles o triples enlaces carbono-carbono, y carbono-oxígeno, o en términos químicos más generales, reacciones de adición electrofílicas a sistemas π no aromáticos. Un aspecto muy importante, es que todas las reacciones que utilizan AuCl_3 como catalizador, son realizadas en condiciones suaves, teniendo como comparación los ambientes que se requieren cuando se utilizan sales mercúricas como catalizador para las mismas reacciones.⁷ Lo anterior tiene su origen en que las reacciones que utilizan mercurio, requieren condiciones mucho más enérgicas, como altas temperaturas, y para el caso de gases, altas presiones, así como también tiempos de reacción mayores. A partir de lo descrito, también debe tenerse presente el impacto en el medio ambiente que genera el uso de mercurio, problemática que no se presenta con el uso de AuCl_3 , ya que éste se regenera casi totalmente, y no presenta la toxicidad tan elevada como el mercurio.^{6,7}

Tomando en consideración lo mencionado anteriormente, es que en esta tesis se presentarán un estudio teórico basado en el contexto de química cuántica acerca de la catálisis de oro en sustratos con sistema orgánico π no aromático, en donde se describirá cómo determinar los pasos y formas mediante los cuales el oro ayuda a la inserción de moléculas al sistema π . Este trabajo se inicia con un estudio para la determinación de la cuánta en la energía asociada en la interacción catalizador-sustrato, de forma tal de poder discriminar que modelos catalíticos serán los mejores candidatos como especies catalíticamente activas. Así mismo, se presentará un análisis que correlacione parámetros estructurales de reactividad de los distintos aductos, para poder racionalizar los distintos productos obtenidos, y en la medida de

lo posible, proyectar potenciales productos a obtener. Finalmente, se presentarán diagramas de reacción de todos los pasos involucrados en la generación de cada intermediario, de manera de originar un perfil de reacción, y con el uso de éste, postular mecanismos de reacción.

Capítulo II

Fundamentación Teórica

2.1 Diagrama de Reacción

Una reacción química esencialmente es la modificación de la estructura de la materia. Si se puede seguir en todo instante como los reactivos se transforman en productos, puede realizarse un diagrama de reacción, en el cual se representa paso a paso dicha transformación (ver Fig. N° 2.1). En estos diagramas, se grafica la energía potencial del sistema químico, en función de alguna magnitud física medible del sistema que vaya variando con el transcurso de la reacción, como por ejemplo, ángulos de rotación, longitud de enlace, distancias internucleares, entre otras, variables que son utilizadas como una coordenada de reacción. Al poseer un número de mediciones, se está en condiciones de generar un diagrama de reacción, y a partir de éste, postular posibles estructuras para un aducto catalizador-sustrato.

Fig. N° 2.1 Representación de los parámetros de una reacción química genérica



La necesidad de representar de la mejor forma posible una determinada estructura, como lo requerido en el párrafo anterior, hace necesario describir estructuralmente, vale decir, en términos de densidad electrónica y geometría molecular, a todos los participantes de una reacción, más aún si ésta es catalizada, y ocurre en más de una etapa elemental. Esto último, puede llevarse a cabo utilizando como herramienta, los fundamentos de la Química Teórica y Computacional.^{18,19} Así mismo, esta rama de la química puede originar parámetros moleculares que permitan predecir la reactividad de las moléculas, tanto para un estado excitado como fundamental. De esta forma, es posible obtener estructuras que pueden representar de la mejor forma posible los resultados experimentales, y a partir de esto, postular mecanismo de reacción, de manera que puedan determinarse cuales enlaces se están rompiendo y cuales formando, a medida que los reactantes se transforman en productos.¹⁸

2.2 Teorías para la formación de productos

En Cinética Química existen dos teorías que tratan de explicar la forma en que los reactivos se transforman en productos. Una de ellas, es la teoría de las colisiones, la cual, y en términos generales, indica que los reactivos están en constante movimiento y que al chocar unos con otros, originan los productos. Así mismo, ésta teoría indica que no todos los choques pueden originar productos, sino que sólo lo harán aquellos que poseen la orientación y energía necesaria para lograrlo.²⁰ Como consecuencia de lo anterior, surgen de manera natural conceptos tales como choques eficaces e ineficaces, energía mínima de reacción, velocidad de

colisión, recorrido promedio, frecuencia de colisión, entre otros. Esta teoría fue creada por Max Trautz y William Lewis en 1918, cuando la mayoría de las reacciones eran estudiadas en estado gaseoso.²¹ Una de las restricciones de esta teoría es que asume que las partículas poseen un pseudo-comportamiento de gas ideal, lo que conlleva a suponer que los átomos son esferas rígidas. Ahora bien, ésta teoría no es muy aplicable a sistemas moleculares de gran tamaño, ciertas reacciones en disolución y catálisis enzimáticas,¹⁹ ya que los resultados que ésta teoría origina, presentan un grado apreciable de discrepancia con respecto a los resultados experimentales.

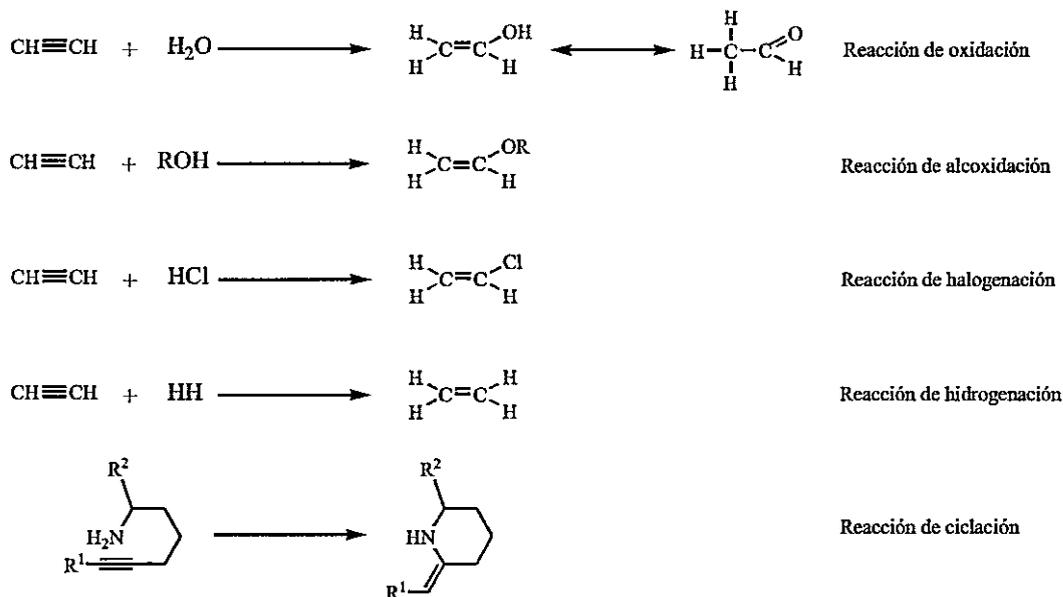
La otra teoría comúnmente utilizada en Cinética Química es la Teoría del Estado de Transición, Teoría Estadística o de las Velocidades Absolutas, creada por Henry Eyring y Michael Polanyi en 1935.²²⁻²⁴ Esta teoría se basa en que los reactantes, al acercarse, comienzan a perturbarse y distorsionarse mutuamente. De esta forma, ciertos enlaces se van debilitando, y simultáneamente, producto del acercamiento, distintos átomos en las moléculas reaccionantes, van formando nuevos enlaces, de forma tal que el conglomerado molecular pasa por una configuración electrónica de gran energía, pero que a su vez, posee un tiempo de vida extremadamente corto. Este aducto una vez formado, tiene dos opciones, la primera de ellas, es desintegrarse en los reactantes, y la segunda, formar los productos. De todo esto, claramente se desprende que la velocidad de la reacción depende únicamente de la formación del estado de transición, vale decir, la velocidad de la reacción es directamente proporcional a la cantidad de especies en estado de transición creado por los reactantes.²⁵

2.3 Fundamentos del modelo catalítico propuesto

En la actualidad, el uso de alquenos y alquinos para producir compuestos orgánicos funcionalizados está muy extendido en la industria química.²⁶⁻²⁹ En este contexto, el poder contar con reacciones que sean económicamente factibles, así como medioambientalmente inocuas, o en su caso, mínimamente contaminantes, es de vital importancia.³⁰ Dentro de las reacciones más producidas por la industria química se encuentran las oxidaciones,³¹ halogenaciones,^{32,33} hidroxilaciones,³⁴ alcoxidaciones,³⁵ hidrólisis,³⁶ ciclaciones,^{37,38} y con menor importancia química, pero no así industrial, las hidrogenaciones (ver Fig. N° 2.2).³⁹ Entre de los estudios que se han realizado en las reacciones de adición electrofílicas hacia sistemas orgánicos π no aromáticos, un lugar muy importante están las oximercuriaciones,⁴⁰ las cuales consisten en adicionar una molécula del estilo E-Nu al enlace π . Ésta reacción de adición sin el uso de sales mercúricas presentan una cinética de reacción muy lenta (o baja), pero al estar presente dicha sal presente en el medio de reacción, la velocidad aumenta considerablemente. El principal inconveniente que posee el uso de estas sales mercúricas, es su elevada toxicidad tanto para el operario como el medio ambiente.³⁰

Examinando la tabla periódica, podría pensarse que el oro por ser vecino del mercurio, debería presentar propiedades muy semejantes, pero no fue sino hasta los años sesenta en que se comprobó experimentalmente tal hipótesis.^{6,7} Hasta antes de ésta fecha, y fundamentado principalmente en el gran potencial de oxidación, y la muy baja reactividad en estado metálico que presenta el oro, éste elemento no fue utilizado con fines químicos sino sólo ornamentales.^{7,41}

Fig. Nº 2.2 Representación de las principales reacciones que involucran especies de oro como catalizador en medio homogéneo.



En el ámbito del uso de oro como catalizador, existen dos grandes áreas, las reacciones en medio homogéneo y heterogéneo. Para las últimas, éstas están dadas principalmente por el uso de nanopartículas,^{42,43} y las cuales, el catalizador de oro está soportado sobre matrices, pudiendo ser éstas matrices de alúmina (Al_2O_3) ó de una mezcla de sílice (SiO_2) con óxido de magnesio (MgO). Una vez formada la matriz, y con el catalizador ya soportado en ella, el sustrato circula a través de dicha matriz, y de esta forma, ocurre la reacción química. Claramente se desprende que el sustrato puede presentarse en estado líquido o gaseoso, pero siempre debiendo presentar la propiedad de poder fluir a través de la matriz. Siguiendo con las nanopartículas de oro, la literatura reporta una extraordinariamente amplia gama de estudios, entre los cuales se estudia la morfología de la nanopartícula, tamaño de ésta, naturaleza del sustrato, y tipo de reacción a trabajar.^{42,44}

Por otro lado, la mayor actividad catalítica que presenta el oro podría deberse principalmente al carácter más electrofílico que presenta este elemento metálico,⁴⁵⁻⁴⁷ propiedad que no posee el mercurio en esa cuantía. Dentro de los variados estudios del oro como catalizador, no pueden omitirse los trabajos presentados por H. Schmidbaur y colaboradores,¹⁶ los que principalmente en el ámbito experimental, dejan muy patente que la interacción de especies químicas que contengan oro en su estructura, y que a la vez se encuentren interactuando con sistemas orgánicos π ,⁴⁸⁻⁵⁰ originan una elongación del enlace carbono-carbono, ya sea en especies etilénicas o acetilénicas.^{51,52} Esta elongación del enlace, es con respecto a la estructura del enlace carbono-carbono sin interactuar con la especie de oro, vale decir, con el sustrato aislado. Examinando los complejos de oro resultantes, se aprecia que no existe una pronunciada elongación del enlace carbono-carbono, sino más bien un apreciable alargamiento del mencionado enlace. Éste fenómeno provoca una alteración de la densidad electrónica del sistema π , lo que a su vez, ocasiona una variación en la hibridación de los átomos de carbono que forman el sistema π , con lo cual dicho sistema adquiere una mayor susceptibilidad de ser atacado por especies nucleofílicas, lo que en último término, originaría un aumento en la velocidad de reacción de adición electrofílica al sistema π .^{40,53} Hay escasos estudio teóricos basados en modelos que describan los experimentos citados. Sin embargo, en los casos en los cuales si están disponibles, existe una buena correlación entre los resultados experimentales y teóricos.^{16,54,55} Se debe mencionar que éstos estudios han sido resultado de análisis cristalográficos, así como estructurales y vibracionales.¹⁶

Cabe hacer notar que la gran mayoría de los trabajos consultados, indican que el complejo de oro debe presentar una interacción directa entre el átomo de oro y el sistema π .⁵⁶⁻⁵⁸

Por el lado de la estructura del complejo de oro, siempre deben estar presentes grupos químicos electrodonadores unidos directamente al átomo de oro, pudiendo ser éstos, tioles, aminas, grupos alquilo, anillos aromáticos, fosfinas o alcóxidos.¹⁶ Éstos grupos químicos cumplen la función de estabilizar la capacidad electrofílica del oro, ya que el oro monovalente en solución acuosa, sólo es estable formando complejos.⁷ Esto último, tiene por objetivo disminuir la gran capacidad electroattractora del oro hacia el sistema π del complejo con el cual está interactuando. Adicionalmente, el Au^+ es capaz de disproporcionar hacia las especies Au^{3+} y Au^0 , cuando se encuentra en solución acuosa, por lo que es aún más difícil poder encontrarlo en este medio como especie monovalente aislada.⁷

Para el caso de las reacciones en medio homogéneo, el precursor químico del catalizador es siempre, AuCl_3 ó HAuCl_4 .^{6,7,17} Examinando ambas estructuras, es posible observar que la especie HAuCl_4 es un complejo formado por AuCl_3 y HCl , por lo que en principio, el único precursor químico utilizado para esta serie de reacciones es el cloruro áurico. Ésta característica es muy importante, puesto que independiente de la naturaleza del sustrato, y/o la reacción química a estudiar, siempre se utiliza AuCl_3 ó HAuCl_4 como catalizador,^{7,17,59} por lo que, *a priori*, podría creerse que todas éstas reacciones poseen un mecanismo de reacción muy similar. Así mismo, se postula que las primeras etapas deben ser muy semejante entre sí, independiente del sustrato utilizado.^{6,7}

Teniendo en cuenta lo mencionado en los párrafos anteriores, surge la interrogante de conocer la naturaleza química de la especie catalítica. Éste es un verdadero reto desde el punto de vista de la química teórica, debido a que en la literatura no se ha postulado alguna especie en particular como catalizador. Esto último debería estar sustentado en el hecho de la incapacidad de aislar intermediarios para alguna de las reacciones estudiadas. Por este motivo, la investigación orientada hacia la elucidación de la especie catalítica, ofrece variadas posibilidades de desarrollo, tanto en el ámbito teórico como experimental.

Fundamentado en lo anteriormente indicado, en esta tesis se propone como especie catalítica un cluster de cuatro átomos de oro con dos posibles estructuras, rombo y apical, los cuales podrán presentar dos cargas eléctricas, positiva o neutra (ver Fig. N° 2.3). Así mismo, también se estudiará la orientación con la cual interactúa el catalizador con el sustrato para formar el aducto catalítico, con el fin de poder discriminar qué aducto, con qué geometría, así como carga eléctrica y orientación, es el que presenta una mayor energía de formación.

Fig. N° 2.3 Representación de las posibles dos geometrías que presente el cluster Au_4 .



La elección de un cluster de cuatro átomos de oro como modelo de especie catalítica, está fundamentado en el hecho que la literatura señala especies químicas del tipo Au_m^n con propiedades catalíticas.⁶⁰⁻⁶² Los estudios han reportado la existencia de cluster de veinte átomos de oro,⁶³ mientras que otros grupos de

investigación, indican la factibilidad para clusters de dos a ocho átomos, al tiempo que se indica una preferencia hacia cluster de cuatro átomos de oro.⁶⁴⁻⁶⁹ Recogiendo lo mencionado, es que en este trabajo se postulan en términos teóricos, como modelo de especie catalítica, cluster de cuatro átomos de oro con las características anteriormente señaladas.

También se ha incluido como modelo de especie catalítica al precursor químico que generaría el cluster, vale decir, al cloruro áurico (AuCl_3). Esta inclusión, obedece principalmente al hecho que el mismo precursor químico es utilizado en reacciones muy diversas (ver Fig. 2.2), y al no haber más reactivos en el medio que participen directamente en la reacción, resulta ser factible que la acción catalítica sea generada por el propio precursor químico.^{7,17,71}

Debido a que el objetivo principal de esta investigación, es obtener información acerca de la capacidad de los modelos catalíticos de oro de interactuar con sistemas π de eteno y etino, estos resultados deben ser comparados con algún modelo ya existente. Esta característica la cumple el acetato mercuríco ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$), el cual se ha utilizado por mucho tiempo como catalizador para las reacciones de adición electrofílicas a sistemas π no aromáticos, y por lo que se utilizará como modelo a contrastar. En éstos términos, el incluir dicha sal mercuríca como modelo de especie catalítica, permitirá generar comparaciones más cuantitativas con los distintos modelo catalíticos de oro.

Por otro lado, y considerando la posibilidad que el catalizador sea una especie con carga positiva, se incluyen en este estudio los modelos catalíticos Au^+ y Au^{3+} , para tener una estimación de la probable interacción de éstos modelos con los sustratos. Así mismo, estos resultados permitirán estudiar los efectos de grupos

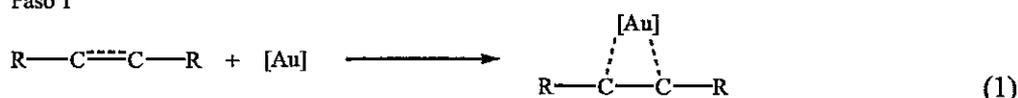
electrodadores (L) que se encuentren unidos directamente al átomo de oro que interactúa con el sistema π .

Estudiar el efecto de los ligandos permitirá estimar el efecto estabilizador de los átomos unidos al oro, puesto que tanto para especies complejas, así como AuCl_3 , siempre el átomo de oro se encuentra unido a grupos químicos con gran capacidad electrodonadora.¹⁶ Esta necesidad de estabilizar especies de oro, ya sea nanopartículas (no importando el tamaño de éstas), o átomos aislados, debe estar dado, muy probablemente, en la gran reactividad que presentan las especies de oro.⁷

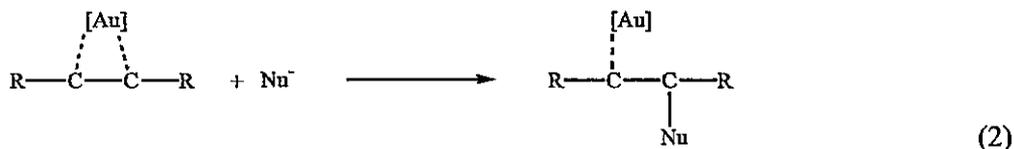
2.4 Reacciones químicas a estudiar

Como se mencionó en los apartados anteriores, esta tesis pretende describir a través de la química cuántica, el comportamiento de las adiciones nucleofílicas y electrofílicas a enlaces múltiples carbono-carbono en presencia de oro. Para lograrlo, se deben postular cuales podrían ser las posibles estructuras que se forman cuando interaccionan el sustrato y el catalizador, de forma tal que puedan originarse los productos deseados. También se debe estudiar la estructura química en que se presenta el oro para realizar la catálisis. En términos generales, y según se desprende de los esquemas revisados en la literatura,⁷ el primer paso de la catálisis es la unión o interacción del oro al sistema π del sustrato, para luego ser atacado nucleofílicamente por alguna especie electrodonadora, como alcoholes, tioles, y otros especies.⁷² Esto se describe en las siguientes etapas:

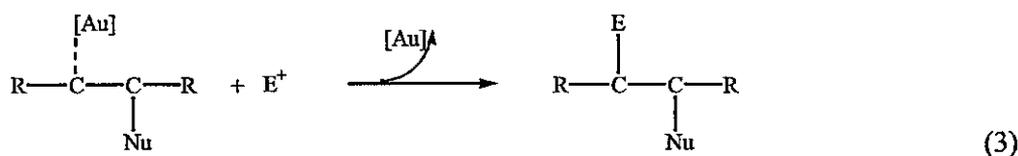
Paso 1



Paso 2



Paso 3



En la primera etapa, el sustrato se activa a través de la interacción con oro,⁷³ el que para este tipo de reacciones presenta mejores rendimientos que sus contrapartes mercurícas. Junto con esto, el oro ofrece condiciones de reacción mucho menos energéticas en comparación a sales de mercurio.⁷⁴

Para la segunda etapa, el aducto catalítico es atacado nucleofílicamente por una especie electrodonadora, con lo que se origina un enlace carbono-Nu. Un aspecto interesante a tener en cuenta, es que para una mismo sustrato y especie catalítica, el utilizar uno u otro nucleófilo, determinará que se formen productos con estereoquímica y rendimiento muy diversos.⁷ Resulta muy interesante el hecho que para nucleófilos oxigenados, hay una variedad de productos a obtener, tales como alcoholes,⁷² carbonilos,⁷⁵ o epóxidos,⁷² dependiendo del tipo de nucleófilo oxigenado,⁷ sin embargo, en todos los casos el ataque nucleofílico al sistema π es hecho por el átomo de oxígeno de la molécula Nu^- .

Finalmente, la tercera etapa, estará determinada por dos factores: Por un lado, la capacidad del electrófilo (E^+) de atacar al aducto $[Au]-C=C-Nu$, con lo que se originará el enlace $C=C-E^+$. Como segundo factor, la facilidad de salida que posea la especie catalítica $[Au]$ del aducto, lo que producirá finalmente la especie $Nu-C=C-E$.

2.5 Métodos de estructura electrónica

Teoría de los Funcionales de la Densidad^{18,19}

Esta metodología de trabajo más conocida como DFT (por sus siglas en inglés Density Function Theory) está basada en que toda la información se encuentra en la densidad electrónica, representada con el cuadrado de la función de onda. Considerando que toda la información está contenida en la función de onda,^{3,4} necesariamente el cuadrado de dicha función, tiene que contener también la información del sistema. Por este motivo la DFT tiene como objetivo primordial el encontrar la densidad electrónica $[\rho(r)]$ del sistema, y de esta forma, obtener toda la información necesaria que posee dicho sistema. Una vez conocida la densidad electrónica, el potencial externo $[v(r)]$, vale decir, la geometría molecular (ya que los núcleos son los encargados de determinar dicho potencial) queda determinada, vale decir, una densidad posee una única geometría molecular. Por condición de normalización, la suma sobre todo el espacio de la densidad electrónica, entregará el número total de electrones $[N]$, y teniendo el número total de electrones y los núcleos, se puede obtener el hamiltoniano del sistema y finalmente resolver la ecuación de Schrödinger, resultando la energía y función de onda del sistema. De lo

anteriormente señalado, queda claro que la geometría molecular (potencial externo) y número de electrones, dependen de la densidad electrónica, y estos a su vez originan unívocamente la energía del sistema, por este motivo, se dice que la energía es un funcional de la densidad electrónica. Una forma esquemática de representar lo anterior es:

$$\rho(r) \rightarrow v[\rho(r)] \rightarrow N[\rho(r)] \rightarrow E[\rho(r)]$$

El nacimiento de la DFT viene dado por los trabajos de Hohenberg y Kohn¹⁸ los que postularon el siguiente teorema: “*Todo observable físico de un sistema, y para el estado fundamental y no degenerado, puede ser calculado, en principio, en forma exacta si se conoce su densidad electrónica*”, vale decir, todo observable físico que posea el sistema es funcional de la densidad electrónica de dicho sistema. Si recordamos el hamiltoniano de un sistema cualquiera, tenemos:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_{\substack{i=1 \\ j < i}}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

El que aplicado sobre una función de onda cualquiera, se obtiene:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Ahora si aplicamos el principio variacional para obtener la mejor función de onda, que matemáticamente se representa como:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Como el hamiltoniano anterior es solamente electrónico, éste sólo contempla energía cinética, atracción núcleo-electrón, e interacción interelectrónica, por lo que se podría tomar un promedio de este hamiltoniano, lo que originará:

$$\bar{H} = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}$$

Hohenberg y Kohn demostraron que la densidad electrónica y el potencial externo están unidos unívocamente, y estos a su vez determinan la geometría del sistema, necesariamente el hamiltoniano también dependerá de la densidad electrónica $\rho_o(r)$, y el promedio también, por lo que:

$$E = E[\rho] = \bar{T}[\rho] + \bar{V}_{Ne}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho]$$

Ahora surge la problemática de conocer en forma explícita las funcionales recién creadas. Partamos por V_{Ne} , la que representa la interacción núcleo-electrón, la que se calcula como:

$$V_{Ne} = \sum_{\alpha,i}^n \frac{1}{r_{\alpha,i}}$$

Donde i denota los electrones y α los núcleos. Como V_{Ne} es un promedio, se debe calcular:

$$E[\rho] = \int \rho(r)r(r)dr + \bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho]$$

Cabe hacer notar que T y V_{ee} son independientes del potencial externo ($v(r)$). Ahora bien, para poder utilizar la relación anterior en una herramienta útil, debe hacerse uso del principio variacional con la densidad electrónica, la cual establece: *existe una densidad electrónica tal $\rho(r)$, que origina un potencial externo $v_p(r)$, que minimiza la energía del sistema y que es dada por la función de onda Ψ_p* , por lo que se puede calcular:

$$\langle \Psi_p | \hat{H} | \Psi_p \rangle = \langle \Psi_p | \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \sum v_p(r) | \Psi_p \rangle \geq E[\rho] = E_0$$

Esta última ecuación es similar a la del método de Hartree-Fock para minimizar la energía.

Como originalmente se había tomado el promedio de la energía cinética, interacción núcleo-electrón e interelectrónica, la última ecuación se transforma en:

$$\bar{T}[\rho_p] + \bar{V}_{ee}[\rho_p] + \int \rho_p(r)r(r)dr = E_p[\rho] \geq E_v[\rho_0]$$

Encontrando la densidad de prueba $\rho(r)$ se podrá seguir con la búsqueda de las otras funcionales, así mismo, éstas dos últimas ecuaciones, dicen lo mismo, pero una para el método de Hartree-Fock y la última, para la densidad como variable.

El método de Kohn y Sham. Éste indica que puede tomarse un sistema ficticio de n electrones no interactuantes sometidos a un cierto potencial externo, y como el

potencial está unido unívocamente con la densidad electrónica, la utilidad del método de Kohn-Sham es tomar un potencial externo $v_p(r)$ que origine una densidad electrónica idéntica a la verdadera, vale decir, $v_p(r) = v_o(r) \rightarrow \rho_o(r)$, pero ahora este nuevo potencial se denominará $v_s(r)$ que originará una densidad $\rho_o(r)$. Siguiendo en el modelo de electrones no interactuantes, podemos construir nuestro hamiltoniano como:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right] = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS}$$

Como el sistema ficticio es de partículas no interactuantes, y como el principio de Pauli indica que la función de onda del estado fundamental debe ser un determinante de Slater, vale decir:

$$\Psi_s = |u_1, u_2, \dots, u_n|$$

Y obviamente que Ψ_s al ser un spin-orbital, debe ser de la forma:

$$u_i = \theta_i^{KS}(r_i) \sigma_i$$

Con estas dos últimas ecuaciones, se puede hacer el mismo cálculo que con el método de Hartree-Fock, vale decir, obtener los valores de la aplicación del operador de Kohn-Sham sobre los orbitales Kohn-Sham, con lo que se obtiene:

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}$$

Hohenberg y Kohn, definieron:

$$\Delta\bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho_s] \quad \text{y} \quad \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j$$

Donde la doble integral es la representación clásica de la interacción interelectrónica dispersada en una distribución continua de densidad de carga con densidad electrónica $\rho(r)$. El factor de $1/2$ aparece para no contar dos veces la interacción de i con j y de j con i . Utilizando estas dos últimas relaciones, se obtiene:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)r(r)dr + \bar{T}_s[\rho_s] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$$

Así mismo, aparece una nueva funcional, la cual es definida como:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$$

Con lo que se puede reescribir la funcional de energía como:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)r(r)dr + \bar{T}_s[\rho_s] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j + E_{xc}[\rho]$$

Ahora se está en condiciones de expresar la funcional de energía del sistema en términos de interacciones núcleo-electrón, dada por el primer término, energía

cinética electrónica, por el segundo término, y repulsión interelectrónica, por el tercer término, quedando sólo por conocer la funcional $E_{xc}[\rho]$. Siendo esta funcional la que dará cuenta de la diferencia entre la energía cinética del sistema ficticio y real, más la diferencia de la interacción interelectrónica del sistema ficticio y real. La exactitud de los resultados obtenidos por este método vendrán dados por lo acertado del modelado de la funcional $E_{xc}[\rho]$, vale decir, que toda la investigación que hasta hoy existe en DFT, está centrada en la creación de buenas funcionales $E_{xc}[\rho]$, llamada funcional de intercambio y correlación electrónica.

Ahora surge el problema de obtener la densidad electrónica, y como se está trabajando con un sistema ficticio, y éste posee la misma la misma densidad electrónica que el sistema real en su estado fundamental, se pueden obtener los spin-orbitales de Kohn-Sham, que poseen las mismas características que los de Hartree-Fock, o sea:

$$\rho_s = \rho_o = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$$

La forma de obtener los spin-orbitales se hace minimizando la funcional $E[\rho]$ usando la densidad electrónica como variable, pero con el requisito de:

$$\int \rho(r) dr = N$$

o de forma alternativa, variando θ_i^{KS} hasta minimizar la energía, ya que éstos últimos son los originan dicha densidad, teniendo en cuenta la ortonormalidad de los spin-

orbitales, tal como sucede con los orbitales de Hartree-Fock que minimizan la energía de Hartree-Fock, esto se traduce en:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha,i=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha,i}} + \int \frac{\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_j + v_{xc}(i) \right] \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}$$

Al obtener los mejores θ_i^{KS} , se obtendrá el mejor valor para $E[\rho]$, y esto se consigue de una forma autoconsistente, tal como ocurre con el método de Hartree-Fock, entonces, el valor de la energía finalmente será dado por:

$$E_o = E_o[\rho] = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_i)}{r_{i,\alpha}} dr_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS} | \nabla^2 | \theta_i^{KS} \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{i,j}} dr_i dr_j + E_{xc}[\rho]$$

Si se perturba el sistema, como por ejemplo modificando la energía en función del número de electrones,²⁰⁻²¹ el cual representaría una reacción química, se originan una serie de parámetros físico-químicos, entre los más utilizados en química están:

$$\mu = \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_{v(r)} \quad \eta = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)}$$

Donde μ es el potencial químico electrónico,²² parámetro que indica la tendencia que tiene un sistema a reaccionar, y η es la dureza química,²²⁻²⁴ el cual indica la

resistencia de dicho sistema a variar su densidad electrónica cuando varía el número de electrones.

Como el número de electrones es una variable discreta, para obtener los valores de μ y η , se debe recurrir a la aproximación de diferencias finitas, seguido por el Teorema de Koopmans,²⁵ el cual asocia el primer potencial de ionización (PI) con el valor de la energía del último orbital ocupado de más alta energía (HOMO) y la afinidad electrónica (AE) con el primer orbital desocupado de más baja energía. Todo esto se representa por las expresiones operacionales siguientes:

$$\mu \approx -\frac{(PI + AE)}{2} \approx \frac{(\epsilon_H + \epsilon_L)}{2} \qquad \eta \approx \frac{(PI - AE)}{2} \approx \frac{(\epsilon_L - \epsilon_H)}{2}$$

Tanto el potencial químico electrónico como la dureza química corresponden a índices globales, es decir, indican la reactividad que posee la molécula como un todo, sin importar la naturaleza estructural que ésta posea. Esto último permite realizar comparaciones de reactividad entre moléculas estructuralmente muy diversas, pero en términos cuantitativos, ya que se puede medir que tanto más reaccionará una molécula con relación a otra. En cambio la dureza química señalará que tanta resistencia tendrá una molécula a reaccionar con relación a otra, pero también comparándolas cuantitativamente.

Otra forma de estudiar la reactividad que presenten las moléculas, es medir cuanto se modifica su reactividad local cuando se agregan o quitan electrones. Una molécula puede presentar una reactividad diferenciada en toda su estructura. Esta facultad de las moléculas de diferenciar su reactividad, origina los índices locales de reactividad. Se les denomina índices locales, debido a que sólo se estudia cómo

reaccionan en una zona particular de su estructura, y no en la molécula completa, como si lo hacen los índices globales.

Los índices locales más utilizados para estudiar la reactividad de las moléculas son las llamadas funciones de Fukui. Estas funciones miden la capacidad que tiene una zona para modificar su densidad electrónica cuando se le agrega o quitan electrones, lo que es dado por:

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right)_N$$

Debido a que $f(r)$ representa una variación del potencial químico inducida por una perturbación externa, mientras mayor sea esta variación, más reactivo será el sistema en el sector r . Por otro lado, cuanto mayor sea la perturbación en la densidad electrónica cuando se modifica el número de electrones, más reactivo será el sitio r de la molécula.

Considerando que la cantidad de electrones que puede entrar o salir de una molécula corresponde a números enteros, las funciones de presentan una discontinuidad para dicha cantidad de electrones. Basado en esta discontinuidad, se utilizan dos tipos de funciones de Fukui, que corresponden a derivadas por la derecha e izquierda.

$$f_k^-(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^- \quad f_k^+(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^+$$

El subíndice k viene indicar un sitio cualquiera de la molécula, y los superíndices $-$ y $+$, señalan las derivadas por la izquierda y derecha respectivamente. La

representación física de las derivadas corresponden a perturbaciones para los casos en que se agregan electrones, ataques nucleofílicos (f^-), y para los casos en que se extraen electrones, ataques electrofílicos (f^+). Con estos dos índices de reactividad local, se puede determinar el comportamiento electrodonador o electroaceptor que posea un determinado sector en una molécula, y de esta forma, saber de que tipos de ataques será más posibles para dichos sectores frente a un electrófilo o nucleófilo.

Todos los parámetros antes mencionado junto a otros más, son los utilizados para describir la reactividad química que poseen los sistemas químicos, y serán los encargados de indicar los sectores de las moléculas que sean susceptibles de ser atacados por distintas especies, ya sea nucleofílicas y/o electrofílicas.

Capítulo III



Metodología de trabajo

Todas las estructuras fueron optimizadas utilizando el programa de química cuántica Gaussian03.⁷⁶ Los átomos son construidos mediante la técnica de pseudopotenciales (PP), con el objetivo de disminuir el costo computacional. Para los átomos de oro y mercurio, se utilizaron PP cuasirelativistas del tipo Andre, con un conjunto de bases doble ζ y dos funciones de polarización f (ver Tabla N° 4.1). Exceptuando el hidrógeno, los átomos representativos tales como carbono, oxígeno y cloro, fueron tratados con PP cuasirelativistas, y el conjunto de bases utilizadas fue de doble ζ con una función de polarización α (ver tabla N° 4.1).

Tabla N° 4.1 Pseudopotenciales y bases para distintos los átomos utilizados.

Átomo	PP	Bases	α
Oro [†]	Andre <i>et. al.</i>	8s 6p 5d 2f / 6s 5p 3d 2f	$\alpha_f=0,20$; 1,19
Mercurio [†]	Andre <i>et. al.</i>	8s 7p 6d 2f / 6s 5p 3d 2f	$\alpha_f=1,58$; 0,545
Cloro [§]	Bergner <i>et. al.</i>	4s 5p / 2s 3p 3d	$\alpha_p=0,078275$ $\alpha_d=0,015477$
Oxígeno [§]	Bergner <i>et. al.</i>	4s 5p / 2s 3p 3d	$\alpha_p=0,284189$
Carbono [§]	Bergner <i>et. al.</i>	4s 4p 1d / 6s 5p 3d	$\alpha_p=0,1516$ $\alpha_d=0,8$
Hidrógeno	--	4s 1p / 2s 1p	$\alpha_p=0,8$

Contemplando que las interacciones intermoleculares en estas reacciones son débiles, es que se debería optar por una metodología de estudio que reprodujera lo mejor posible dichas interacciones. Si embargo, esto no se ha realizado en una forma

[†] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 77, 123 (1990), D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 77, 123 (1990), y J.M.L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* 114, 3408 (2001)

[§] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 80, 1431 (1993).

muy sistemática, ya que los pocos resultados obtenidos están dados en el marco de la DFT, en particular con el uso de la funcional B3LYP,⁷⁷ funcional que no modela de la mejor forma las interacciones débiles. Así mismo, los sistemas π estudiados fueron pequeños, lo que impidió un análisis de los efectos electrónicos propios de los sustituyentes que pudieran presentar el sustrato en los átomos de carbono de dicho sistema π .

La elección de la metodología MP2 se basó en el hecho que ésta modela mucho mejor las interacciones débiles,⁸⁰⁻⁸⁵ puesto que genera valores teóricos que se correlacionan muy bien con sus contrapartes experimentales. Dentro de lo mismo, los pocos resultados teóricos que estaban disponibles en la literatura, tanto para la metodología Hartee-Fock y MP2 en el sistema $\text{Au}^+-\text{C}_2\text{H}_2$, permitirán formular comparaciones entre los resultados obtenidos con los ya publicados.

La metodología *Formación de Aducto*, consiste en generar los distintos aducto catalíticos sólo optimizando una estructura de partida, la cual, está fundamentada en distancias y ángulos de enlaces de las moléculas aisladas, tanto para sustrato como modelos catalíticos. La obtención de la estructura de más baja energía, se consigue optimizando cada una de las variables que posee el sistema, como ángulos y distancias de enlaces, así como distancias entre catalizador y sustrato, de forma tal que el aducto posea la energía más baja, en decir, obtener la estructura del aducto optimizada completamente.

Para determinar la energía de formación de aductos dados por *Formación de Aducto*, se utiliza la aproximación de supermolécula. Esta aproximación consiste en estimar la energía de formación de un aducto mediante una resta entre la energía total del aducto, vale decir, la contribución de las energías electrónica, cinética y

corrección de punto cero, y la suma de las energía totales de las estructuras del catalizador y sustrato aislados, pero utilizando átomos fantasmas para sus contrapartes faltantes. Esto último se visualiza mejor con la relación matemática dada por:

$$\Delta E_{A-B} = E_{A-B}^{total} - (E_{A-b}^{total} + E_{a-B}^{total}) \quad (4)$$

donde A-B representa el aducto dado por las moléculas A y B que se unen. *a* y *b*, representan los fragmentos faltantes de cada estructura pero representado por átomos fantasmas. El conjunto de bases utilizada para A y B debe ser el mismo que para *a* y *b*.

La otra metodología para el estudio de las reacciones es la llamada *Coordenada de Reacción*. Ésta consiste en hacer interactuar a dos estructuras químicas desde una distancia predeterminada. Al acercarse ambas moléculas, éstas van perturbándose mutuamente a medida que va acortándose la distancia.

Una vez que se llega a una distancia mínima, ambas estructuras buscan una geometría tal que su energía sea mínima. Como la perturbación que ambas moléculas sienten varía en función de la distancia entre ambas, se utiliza como variable dicha distancia para obtener la energía del sistema. En efecto, cada vez que las moléculas se acercan, el sistema modifica todos sus parámetros estructurales, de forma de obtener una geometría que posea la energía más baja posible, es decir, una estructura optimizada. Este procedimiento se realiza tantas veces sea posible, hasta conseguir una distancia a la cual la energía del sistema sea mínima.

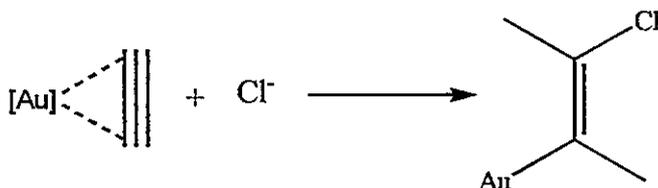
Para el caso particular de las reacciones estudiadas en esta tesis, las coordenadas de reacción utilizadas fueron la distancia entre el átomo de oro y el sistema π del sustrato, esto último, para generar el aducto catalítico. En la etapa de generación del enlace cloro-carbono, la coordenada es la distancia entre el sistema π y el átomo de cloro. Finalmente, para el ataque electrofílico del H^+ , la coordenada utilizada fue la distancia del H^+ al átomo de carbono adyacente al cual se unió el átomo de cloro de la etapa anterior. Todo esto se visualiza mejor en el siguiente secuencia de reacciones:

1.- Primera Coordenada, Generación de aductos catalíticos.



La coordenada de reacción es la distancia del átomo central de oro al centro del doble enlace carbono-carbono.

2.- Segunda Coordenada, Ataque nucleofílico del ión cloruro.



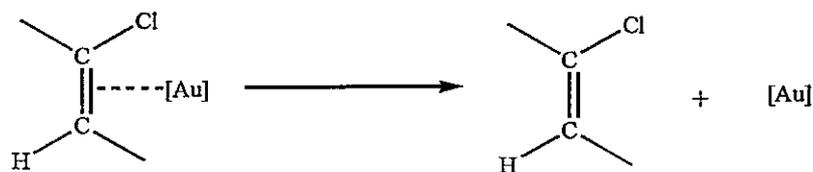
La coordenada de reacción es la distancia del ión cloruro a uno de los dos átomos de carbono.

3.- Tercera Coordinada, Ataque electrofilico del ión H^+ .



La coordenada de reacción es la distancia del ión H^+ al carbono que está unido al catalizador.

4.- Cuarta Coordinada, Regeneración del catalizador y producto.



La coordenada de reacción es la separación del aducto en catalizador y producto final

Capítulo IV

Resultados y Discusión

A continuación se presentará un análisis de los resultados obtenidos en esta tesis, el cual está desglosado en dos grandes áreas. La primera de ellas, es llamada metodología de formación de aductos, y consiste en un estudio, en el cual se analizó la factibilidad de formación de los distintos aductos catalíticos entre el sustrato etino, que interactuaba con cada uno de los modelos catalíticos propuestos. Aquí se discutirán los resultados obtenidos en términos energéticos, parámetros estructurales y de población electrónica.

La segunda parte es la llamada metodología de coordenada de reacción. En esta sección, se discutirán los resultados en función de las frecuencias de vibración que presentan los distintos sustratos obtenidos, así como la orientación desde la cual comienzan a interactuar catalizador y sustrato, y el resultado final al cual se llega.

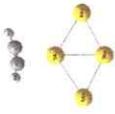
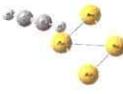
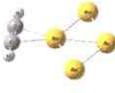
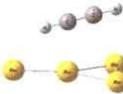
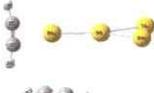
4.1 Formación de Aducto

4.1.1 Análisis Energético

De la tabla N° 4.1 se desprende que la formación de la mayoría de los aductos, son favorables. Dentro de esto, todos los aductos en los que se utilizaron modelos catalíticos con carga eléctrica positiva, originaron energías de formación favorables, salvo el aducto eteno-Au₄apical-superficie con carga positiva. Para los modelos con carga cero, existe una menor tendencia hacia la formación de los

aductos, lo que señala que la carga eléctrica del modelo catalítico, es una variable muy importante al momento de considerar la factibilidad de interacciones entre el modelo con el sistema π del sustrato. Sin embargo, los valores positivos obtenidos por los clusters con carga cero, no sobrepasaron el valor de 1 Kcal/mol, siendo el mayor de 5,57 Kcal/mol (ver Tabla N° 4.1), lo que vendría a indicar que no son procesos particularmente desfavorecidos.

Tabla N° 4.1 Energías de formación de Aductos catalíticos para los distintos modelos y ambos sustratos. Resultados para B3LYP y MP2 y sus geometrías.

	B3LYP			MP2		
	carga	Eteno	Etino	Eteno	Etino	
Au ₄ -rombo-punta	1	-43,14	-32,17	-51,59	-37,14	
	0	-37,50	-23,41	-48,58	-31,37	
Au ₄ -rombo-superficie	1	-36,46	-13,83	-46,93	-20,92	
	0	0,00	-0,58	0,65	-3,79	
Au ₄ -rombo-lado	1	-38,27	-28,56	-50,42	-33,56	
	0	-34,09	-19,48	-43,72	-29,48	
Au ₄ -apical-superficie	1	-1,09	-1,93	5,57	-4,86	
	0	-13,98	-0,57	-31,25	0,23	
Au ₄ -apical-punta	1	-28,64	-26,54	-38,73	-33,63	
	0	0,47	-27,99	-16,22	-12,69	
AuCl ₃		-29,27	-45,87	-28,93	-22,14	
Au ⁺		-62,87	-60,13	-60,61	-50,31	
[CH ₃ COOHg] ⁺		-49,21	-101,19	-54,44	-48,95	
Au ⁺³		-427,80	-431,69	-417,57	-396,65	

Valores expresados en kcal/mol

Por otro lado, las especies Au^+ y Au^{3+} (ver Tabla N° 4.1) señalan que de ser posible la existencia aislada de ambas en el medio de la reacción, la interacción con los sistemas p sería favorable. La especie Au^{3+} , genera aductos más favorables que su contraparte monovalente. Esto es debido a la alta carga eléctrica que posee. Estas dos especies, y según lo reportado por la literatura,¹⁶ son muy poco probable que existan en el medio de reacción, ya que presentan una reactividad muy elevada,⁸⁶ al tiempo de que deben ser producidas por fuertes radiaciones o en condiciones muy especiales,^{87,88} como temperatura y presión muy baja, ya que muchos de estos aductos, se descomponen en condiciones normales. La introducción de las especies Au^+ y Au^{3+} en este estudio, obedece principalmente al hecho de poder estimar cuan favorable es, desde un punto de vista energético, la interacción de éstas especies con los sustratos. Debido a que el AuCl_3 el precursor químico de la especie catalítica, podría especularse la existencia de los iones Au^+ y Au^{3+} en el medio de reacción, ya sea por disociación del AuCl_3 que origina al ión Au^{3+} o una reducción de éste último, originando al ión Au^+ .

Por otro lado, las especies catalíticas reportadas se presentan dentro de complejos con grupos químicos electrodonadores unidos directamente al átomo de oro.¹⁶ En consecuencia, los resultados originados por los modelos Au^+ y Au^{3+} , podrían dar una idea de los efectos que ocasionan los ligandos al momento formar los distintos aductos catalíticos, ya que se ha reportado que la naturaleza química de dichos ligandos, determinan la reactividad que presente el complejo.⁸⁹

Comparando los resultados obtenidos por los modelos AuCl_3 y $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$, se observa que la sal mercúrica siempre origina energías de formación mayores que cualquiera de los otros modelos catalíticos, salvo Au^+ y Au^{3+} , esto para ambos

sustratos. Así mismo, el cloruro áurico, posee energías que en ciertos casos son mayores y en otros menores que los modelos de clusters. Teniendo esto en cuenta, podría pensarse, *a priori*, que los modelos de cluster aquí postulados, presentarían interacciones más similares a las formadas por el cloruro que a las del acetato, aunque debe tenerse presente la poca precisión de los resultados entregados por los clusters. Ésta mayor energía de interacción catalizador-sustrato para el acetato, en comparación con los modelos AuCl_3 y cluster, se correlacionan muy bien con los resultados experimentales, ya que las reacciones en las cuales se utilizan sales mercúricas como catalizador, son realizadas en condiciones más enérgicas que aquellas que utilizan AuCl_3 ó HAuCl_4 como precursor catalítico. Las condiciones de reacción en el uso de sales mercúricas podrían así entenderse en función de la alta energía de formación del aducto,^{7,90} ya que sería energéticamente muy costoso romper este aducto, una vez que se halla formado el producto. Este mismo argumento puede utilizarse para las reacciones con AuCl_3 , pero donde el costo de separación catalizador-producto es mucho menor, traduciéndose en condiciones de reacción menos enérgicas.

Un aspecto muy importante que se debe considerar con respecto a la energía asociada a la formación de los aductos, es que éste parámetro no es una indicio directo de una probable velocidad que presentaría un modelo catalítico. En efecto, si un modelo catalítico presenta una mayor tendencia hacia la formación del aducto, en comparación a otro modelo, no necesariamente el primer modelo reaccionará más rápido que el segundo.^{55,90,91,92} A modo de ejemplo, sólo se ha determinado la factibilidad de la interacción catalizador-sustrato, y considerando el caso de la sal mercúrica, sólo podría especularse acerca de las condiciones en las cuales se

realizaría la reacción, y que *a priori*, ésta sal debería presentar una alta velocidad de reacción, debido a que presenta la mayor energía de interacción catalizador-sustrato, situación que no ocurre.^{7,17}

4.1.2 Análisis Estructural

Para facilitar el análisis de estos resultados, se desglosarán en dos grupos, uno para la metodología B3LYP y el otro, para la metodología MP2, contemplándolos para ambos sustratos, eteno y etino.

B3LYP La tendencia general en el grupo de etenos, es que al ser energéticamente más favorecida la formación de un aducto, disminuye la distancia catalizador-sustrato, al tiempo que aumenta la longitud del enlace carbono-carbono

Tabla Nº 4.2.1 Parámetros estructurales para todos modelos catalíticos con etino en B3LYP

rombo-punta			apical-punta		
Parámetro	Carga +1	Carga 0	Parámetro	Carga +1	Carga 0
Distancia CC	1,3876	1,3962	Distancia CC	1,36541	1,34768
Distancia AC	2,2371	2,1857	Distancia AC	2,55791	2,77981
Enlace CH	1,0922	1,0913	Enlace CH	1,09940	1,09896
Ángulo HCC	120,7564	120,8602	Ángulo HCC	120,93051	120,75341
rombo-lado			Apical-superficie		
Parámetro	Carga +1	Carga 0	Parámetro	Carga +1	Carga 0
Distancia CC	1,37525	1,38282	Distancia CC	1,33840	1,33750
Distancia AC	2,29641	2,22799	Distancia AC	4,84421	4,37417
Enlace CH	1,09128	1,09070	Enlace CH	1,09932	1,09912
Ángulo HCC	121,35923	121,49640	Ángulo HCC	121,53544	119,44660
rombo-superficie			comparación		
Parámetro	Carga +1	Carga 0	Parámetro	CH ₃ COOH ⁺	AuCl ₃
Distancia CC	1,33651	1,33434	Distancia CC	1,37242	1,37307
Distancia AC	4,09106	5,75075	Distancia AC	2,42510	2,51508
Enlace CH	1,09560	1,09486	Enlace CH	1,09455	1,09101
Ángulo HCC	121,18050	121,20407	Ángulo HCC	121,14890	121,26176
Au ⁿ			sustrato aislado		
Parámetro	Carga +1	Carga 0	Parámetro	Etino	Eteno
Distancia CC	1,39355	1,36072	Distancia CC	1,20780	1,33230
Distancia AC	2,25959	2,28615	Enlace CH	1,07330	1,09470
Enlace CH	1,09341	1,24652	Ángulo HCC	179,99910	121,73130
Ángulo HCC	121,21684	127,04631	longitud en Å	ángulos en °	E kcal/mol

(ver Tabla N° 4.2.1). El único caso donde esta tendencia no se presentó fue para el par apical-punta, en el cual, el aducto con carga eléctrica positiva presentó una menor tendencia hacia la formación del aducto que su congénere eléctricamente neutro. Sin embargo, el aducto catiónico presentó una mayor longitud del enlace carbono-carbono, siendo que la distancia de interacción catalizador-sustrato fue menor que en la caso del aducto eléctricamente neutro (ver Tabla N° 4.2.1).

Para el caso de los etinos, se observó la tendencia que al ser más favorecida la formación del aducto catalítico, aumenta la longitud del enlace carbono-carbono, no observándose esta característica para el par apical-superficie. En este dúo, el aducto con carga positiva fue menos favorecido para formar el aducto, pero se observó la

Tabla N° 4.2.2 Parámetros estructurales para todos modelos catalíticos con etino en B3LYP

rombo-punta			apical-punta		
Parámetro	Carga +1	Carga 0	Parámetro	Carga +1	Carga 0
Distancia CC	1,24058	1,23642	Distancia CC	1,22678	1,21884
Distancia AC	2,29074	2,24513	Distancia AC	2,32510	2,40447
Enlace CH	1,07705	1,07565	Enlace CH	1,07794	1,07420
Ángulo HCC	180,00000	180,00000	Ángulo HCC	183,75322	179,43374
rombo-lado			apical-superficie		
Parámetro	Carga +1	Carga 0	Parámetro	Carga +1	Carga 0
Distancia CC	1,21991	1,21694	Distancia CC	1,21032	1,20904
Distancia AC	2,32396	2,35379	Distancia AC	3,49693	3,92566
Enlace CH	1,07809	1,07553	Enlace CH	1,07466	1,07405
Ángulo HCC	180,00000	179,32489	Ángulo HCC	180,00000	180,00000
rombo-superficie			comparación		
Parámetro	Carga +1	Carga 0	Parámetro	CH ₃ COOHg ⁺	AuCl ₃
Distancia CC	1,21067	1,20829	Distancia CC	1,22522	1,22404
Distancia AC	3,61808	5,92962	Distancia AC	2,38381	2,35665
Enlace CH	1,07416	1,07326	Enlace CH	1,08278	1,07701
Ángulo HCC	180,00000	180,00000	Ángulo HCC	171,12974	180,00000
Au ^{III}			sustrato aislado		
Parámetro	Carga +1	Carga +3	Parámetro	Etino	
Distancia CC	1,23636	1,38574	Distancia CC	1,20780	
Distancia AC	2,24861	2,07470	Enlace CH	1,07330	
Enlace CH	1,08247	1,15516	Ángulo HCC	179,99910	
Ángulo HCC	180,00000	180,00000		longitud en Å	ángulos en °

tendencia aquella donde a menor distancia de interacción catalizador-sustrato, mayor longitud de enlace carbono-carbono. Otro caso interesante, es la pareja Au^+ y Au^{3+} . En este par, el modelo áurico presenta una mayor tendencia a la formación del aducto, pero la distancia de interacción es levemente mayor que el modelo auroso, como consecuencia de esto, el aducto con Au^{3+} , presenta una longitud de enlace carbono-carbono menor que su contraparte con Au^+ (ver Tabla N° 4.2.2).

MP2 Si bien las dos parejas rombo-punta y rombo-lado (ver Tabla N° 4.3.1) presentaron una menor tendencia hacia la formación del aducto catalítico, exhibieron una mayor longitud de enlace carbono-carbono, y una menor distancia catalizador-sustrato. Estos resultados son diferentes a los observados para los aductos B3LYP

Tabla N° 4.3.1 Parámetros estructurales para todos modelos catalíticos con etino en MP2

<i>rombo-punta</i>			<i>apical-punta</i>		
<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga 0</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga 0</i>
Distancia CC	1,25258	1,25472	Distancia CC	1,2497	1,23656
Distancia AC	2,1855	2,1815	Distancia AC	2,20047	2,26569
Enlace CH	1,08027	1,0769	Enlace CH	1,07971	1,07498
Ángulo HCC	180	180	Ángulo HCC	191,53054	179,5923
<i>rombo-lado</i>			<i>apical-superficie</i>		
<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga 0</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga 0</i>
Distancia CC	1,24758	1,25582	Distancia CC	1,23119	1,2256
Distancia AC	2,19991	2,15704	Distancia AC	3,04969	3,2899
Enlace CH	1,08048	1,07772	Enlace CH	1,07437	1,07329
Ángulo HCC	180,00	178,04475	Ángulo HCC	180,00	179,72175
<i>rombo-superficie</i>			<i>comparación</i>		
<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga 0</i>	<i>Parámetro</i>	CH_3COOHg^+	$AuCl_3$
Distancia CC	1,24289	1,22319	Distancia CC	1,2451	1,23959
Distancia AC	3,60906	2,97261	Distancia AC	2,2301	2,2895
Enlace CH	1,07924	1,073	Enlace CH	1,08443	1,07743
Ángulo HCC	180,37331	179,48972	Ángulo HCC	169,3113	180
<i>Au³⁺</i>					
<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga +3</i>			
Distancia CC	1,25603	1,36264			
Distancia AC	2,18663	2,02816			
Enlace CH	1,08348	1,14351			
Ángulo HCC	180,00002	158,544			

(tanto para eteno y etino). Para los otros aductos, se presentaron las mismas tendencias que los casos en B3LYP. La pareja apical-superficie con eteno, presentó el fenómeno inverso, el aducto con carga positiva arrojó una menor tendencia hacia la formación del aducto; sin embargo, una menor distancia catalizador-sustrato, dando consecuentemente, una mayor longitud en el enlace carbono-carbono (ver Tabla N° 4.3.1).

Tabla N° 4.3.2 Parámetros estructurales para todos modelos catalíticos con eteno en MP2

<i>rombo-punta</i>			<i>apical-punta</i>		
<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga 0</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga 0</i>
Distancia CC	1,40612	1,42099	Distancia CC	1,38525	1,35426
Distancia AC	2,14784	2,09795	Distancia AC	2,21397	2,22829
Enlace CH	1,09234	1,09195	Enlace CH	1,09102	1,09197
Ángulo HCC	120,0215	120,50427	Ángulo HCC	121,05316	121,43519
<i>rombo-lado</i>			<i>Apical-superficie</i>		
<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga 0</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga 0</i>
Distancia CC	1,39869	1,40901	Distancia CC	1,3674	1,35702
Distancia AC	2,14597	2,11193	Distancia AC	2,9518	3,74489
Enlace CH	1,09235	1,09169	Enlace CH	1,08963	1,0914
Ángulo HCC	120,46125	120,04545	Ángulo HCC	121,34853	121,30849
<i>rombo-superficie</i>			<i>comparación</i>		
<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga 0</i>	<i>Parámetro</i>	<i>CH₃COOHg⁺</i>	<i>AuCl₃</i>
Distancia CC	1,37444	1,33806	Distancia CC	1,38283	1,37687
Distancia AC	3,97016	4,45455	Distancia AC	2,23894	2,39981
Enlace CH	1,09176	1,09283	Enlace CH	1,09342	1,08785
Ángulo HCC	120,60712	121,81062	Ángulo HCC	120,91552	120,91741
<i>Auⁿ</i>			<i>sustrato aislado</i>		
<i>Parámetro</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Carga 0</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Etino</i>	<i>Eteno</i>
Distancia CC	1,40538	1,49809	Distancia CC	1,22132	1,3419
Distancia AC	2,18682	2,15633	Enlace CH	1,07213	1,09529
Enlace CH	1,09281	1,11671	Ángulo HCC	180,00000	121,59400
Ángulo HCC	120,88246	120,33128		ángulos °	longitud Å

Entre las ventajas que tiene comparar modelos catalíticos estructuralmente muy diversos, como por ejemplo CH₃COOHg⁺ con AuCl₃ (ver Tablas N° 4.2 y N° 4.3), puede observarse que la mayor longitud de enlace carbono-carbono, siempre se presentan en aductos con modelos catalíticos que poseen carga positiva, las que a su

vez, tienen energéticas más favorables hacia la formación de sus respectivos aductos. Sin embargo, no siempre los aductos que presentan las menores distancias de interacción catalizador-sustrato, poseen menores energía de formación, razón por la cual, se podría especular que un factor importante al momento de producirse la interacción catalizador-sustrato, es la facilidad con la cual el catalizador interactúa con el sistema π . Esto último, para perturbar en el mayor grado posible al mencionado sistema, dando como consecuencia, una disminución de la densidad electrónica en el sistema π y una menor fuerza de enlace carbono-carbono.

Otro aspecto que debe tenerse presente, son los impedimentos estéricos, los que juegan un rol importante. Si al acercarse catalizador y sustrato, éstos lo hacen sin tener que adoptar alguna orientación en particular, la interacción puede ser más rápida y/o más favorable. Esto lo demuestran los estudios donde el AuCl_3 presenta la mayor velocidad de reacción, en comparación a catalizadores a los cuales se le ha sustituido uno o más átomos de cloro por grandes grupos electrodonadores, los cuales presentan mucho mayores grados de libertad, los que requieren un orientación específica para la reacción catalizador-sustrato.⁹³

4.1.3 Análisis de Índices de Reactividad

Para entender de mejor forma el comportamiento que poseen los distintos aductos catalíticos, se realizó un estudio de la reactividad que presentan cada uno de ellos. Este estudio está basado en los índices de reactividad local. A partir de dichos índices se pretende tener una idea de como reaccionan distintos sectores de una misma molécula cuando se enfrentan al ataque de otra molécula. Estos índices

locales sólo permiten comparar la reactividad de múltiples átomos dentro de una misma molécula, frente a un mismo ataque, es decir, es una comparación intramolecular. Los principales índices locales son las funciones de Fukui, las cuales indican la tendencia de un átomo a recibir cierto tipo de ataques, pudiendo ser éstos nucleofílicos o electrofílicos, con los cuales se puede determinar que sectores de la molécula se comportarán como aceptores o dadores de densidad electrónica, respectivamente.

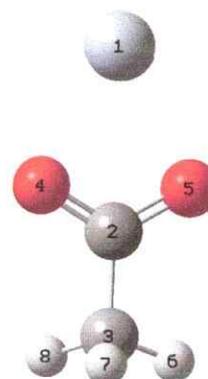
Por otro lado, para hacer un análisis de reactividad intermolecular, entre dos o más moléculas, frente a un mismo ataque, se utilizan descriptores globales, los cuales entregan información de la forma en que reaccionará la molécula como un todo. Para estos casos en particular, los descriptores utilizados son el *potencial químico electrónico* (μ), el cual indica la tendencia a ceder electrones de una molécula; la *dureza química* (η), la que señala la resistencia a deformar la densidad electrónica, y finalmente, la *electrofilia* (ω), parámetro que señala la tendencia a atraer densidad electrónica cuando se forma un nuevo enlace covalente.

Modelo catalítico $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$

La reactividad está dada principalmente en el átomo mercurio y los de oxígeno (ver Tabla N° 4.4). En los átomos de oxígeno se concentra una buena parte de la reactividad hacia ataques electrofílicos, comportándose como electro-dadores. En cambio, el mercurio, concentra más de la mitad de la tendencia hacia un ataque nucleofílico, comportándose como electro-atractores, aunque los átomos de oxígeno también poseen una susceptibilidad apreciable para este mismo tipo de ataques, lo poseen en menor cuantía.

Tabla N° 4.4 Índices de reactividad para el aducto $\text{CH}_3\text{COO-Hg}^+$ en B3LYP

Índices locales			Índices globales
Átomo	$f(-)$	$f(+)$	
-----			$\mu = -12,3513 \text{ eV}$
			$\eta = 2,4458 \text{ eV}$
			$\omega = 31,1873 \text{ eV}$
1 Hg	0,0614	0,6484	
2 C	0,0201	0,0169	
3 C	0,0316	0,0413	
4 O	0,4249	0,1413	
5 O	0,4273	0,1414	
6 H	0,0220	0,0046	
7 H	0,0029	0,0027	
8 H	0,0097	0,0034	

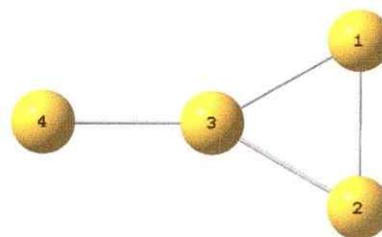


Modelo catalítico Au_4^0 apical

Los dos átomos de oro equivalentes que posee el cluster, presentan una mayor tendencia a recibir ataques nucleofílicos, con una muy baja susceptibilidad por ataques electrofílicos (ver Tabla N° 4.5), esto quiere decir que posee un comportamiento netamente de electro-aceptores. El átomo de oro central, posee un comportamiento tanto de dador como aceptor de electrones, debido a que sus valores no son marcadamente preferentes hacia ataques electrofílicos o nucleofílicos, presenta una mayor inclinación por ataques electrofílicos. Finalmente, el átomo de oro punta, señala una muy clara preferencia por ataques electrofílicos, así como una disminuida tendencia por los nucleofílicos, es decir, posee un marcado comportamiento de electro-dador.

Tabla N° 4.5 Índices de reactividad para el aducto Au_4^0 apical en B3LYP

Índices locales			Índices globales
Átomo	$f(-)$	$f(+)$	
-----			$\mu = -5,2562 \text{ eV}$
			$\eta = 1,8852 \text{ eV}$
			$\omega = 7,3274 \text{ eV}$
1 Au	0,0736	0,4337	
2 Au	0,0736	0,4337	
3 Au	0,1477	0,1074	
4 Au	0,7051	0,0252	

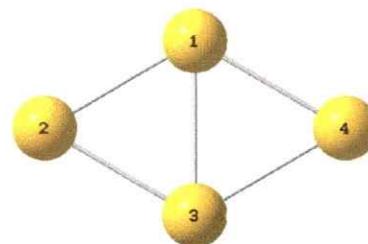


Modelo catalítico Au_4^0 rombo

Los dos átomos de oro que se encuentran más cercanos entre sí, presentan una mayor tendencia por los ataques electrofílicos, comportándose entonces como electro-dadores (ver Tabla N° 4.6). Esta susceptibilidad por dichos ataques es del orden de tres veces mayor que para sus contrapartes nucleofílicas. Por otro lado, los dos átomos de oro que se encuentran más alejados entre sí, presentan una mayor tendencia a ser atacados por nucleófilos, los que arroja un comportamiento de especie electro-aceptora. Para este par de átomos, nuevamente la tendencia por agentes nucleofílicos es del orden de tres veces mayor que para electrofílicos.

Tabla N° 4.6 Índices de reactividad para el aducto Au_4^0 rombo en B3LYP

Índices locales			Índices globales
Átomo	$f(-)$	$f(+)$	
1 Au	0,3437	0,1333	$\mu = -5,0557$ eV
2 Au	0,1561	0,3665	$\eta = 1,9443$ eV
3 Au	0,3440	0,1332	$\omega = 6,5733$ eV
4 Au	0,1562	0,3670	

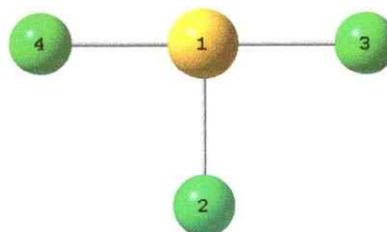


Modelo catalítico $AuCl_3$

El átomo metálico presenta una mucho mayor preferencia por ataques nucleofílicos, siendo aproximadamente tres veces mayor que para los electrofílicos, comportándose como un electro-aceptor (ver Tabla N° 4.7). Los dos átomos de cloro equivalentes, presentan una preferencia por ataques electrofílicos más de tres veces mayor que los nucleofílicos, indicando un comportamiento como especie electro-dadora fuerte. El átomo de cloro central, presenta una nula susceptibilidad frente a agentes electrofílicos, pero una acentuada preferencia por ataques nucleofílicos, comportándose entonces como un electro-aceptor fuerte.

Tabla N° 4.7 Índices de reactividad para el aducto AuCl₃ en B3LYP

Índices locales			Índices globales
Átomo	$f(-)$	$f(+)$	
1 Au	0,1264	0,3869	$\mu = -7,8763$ eV
2 Cl	0,0000	0,3367	$\eta = 1,8656$ eV
3 Cl	0,4368	0,1382	$\omega = 16,6264$ eV
4 Cl	0,4368	0,1382	



La no incorporación de las especies catalíticas Au⁺ y Au³⁺, obedece al hecho que al ser especies atómicas, toda su reactividad estará centrada en un solo átomo, motivo por el cual no amerita análisis, ya que no existen átomos con los cuales realizar comparaciones en la reacción frente a agentes nucleofílicos o electrofílicos.

Si bien la electrofilia de los modelos Au₄⁰, con geometría rombo y apical (ver Tablas N° 4.5 y 4.6), presentaron valores cercanos, fueron menos de la mitad que el presentado por el modelo AuCl₃ (ver Tabla N° 4.7). Esta discrepancia podría indicar *a priori*, que el cloruro presentaría un mayor enlace con el sistema π del sustrato, y una mayor energía de interacción. Sin embargo, no fue así, debido a que los tres modelos catalíticos presentaron distancias catalizador-sustrato muy similares entre sí. Por estos motivos, es que sólo tener presentes índices de reactividad basados en métodos de estructura electrónica para proyectar la reactividad de las moléculas, no siempre se correlaciona bien con otros parámetros estructurales experimentales que sean tomados como indicios de una reactividad ya establecida como primaria (energía de formación de aducto y longitud enlace π).

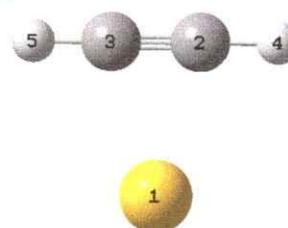
Aducto catalítico Au⁺-etino

Este compuesto presenta altos valores en los índices para ataques electrofílicos, siendo estos últimos, mucho mayores que sus contrapartes para

ataques nucleofílicos (ver Tabla N° 4.8). Si bien la magnitud para un ataque nucleofílico sobre el átomo de Au es abrumadora, los átomos de carbono son los segundos átomos que posee mayor probabilidad para ataques nucleofílicos. Por este motivo, en la medida que se propicie o den las condiciones para un ataque orientado hacia el sistema π , mayor probabilidad habrá de insertar algún nucleófilo en algunos de los dos átomos de carbono.

Tabla N° 4.8 Índices de reactividad para el aducto Au^+ -etino en B3LYP

Índices locales			Índices globales
Átomo	$f(-)$	$f(+)$	
1 Au	0,4037	0,8507	$\mu = -11,7986$ eV
2 C	0,2964	0,0745	$\eta = 4,6934$ eV
3 C	0,2968	0,0753	$\omega = 14,8300$ eV
4 H	0,0015	-0,0002	
5 H	0,0015	-0,0002	

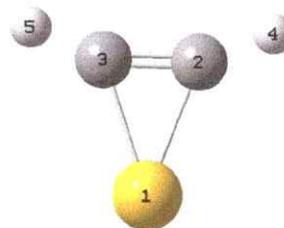


Aducto catalítico Au^{3+} -etino

Para este aducto, se observan valores para las funciones de Fukui en los átomos de carbono para ataques electrofílicos (ver Tabla N° 4.9) en menor cuantía que sus pares en el aducto Au^+ -etino (ver Tabla N° 4.8). Esto último claramente es provocado por la alta carga eléctrica que posee el átomo de oro(III). Por otro lado, los átomos de carbono presentan altos valores para ataque nucleofílicos, también provocado por la carga eléctrica del catión.

Tabla N° 4.9 Índices de reactividad para el aducto Au^{3+} -etino en B3LYP

Índices locales			Índices globales
Átomo	$f(-)$	$f(+)$	
1 Au	0,6894	0,2637	$\mu = -28,7852$ eV
2 C	0,1512	0,3664	$\eta = 2,4019$ eV
3 C	0,1523	0,3674	$\omega = 172,4819$ eV
4 H	0,0035	0,0012	
5 H	0,0036	0,0012	



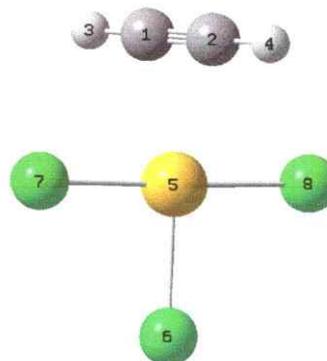
Si se comparan los índices globales, claramente se observa que existe una mayor reactividad en este aducto, en particular hacia ataques nucleofílicos, lo que está dado por la carga eléctrica del átomo de oro(III). La mayor reactividad para recibir densidad electrónica, se fundamenta en el marcado aumento de la electrofilia, que incrementó su valor en más de 10 veces.

Aducto catalítico AuCl₃-etino

En los átomos de carbono de este aducto, es donde se presentan valores muy bajos en las funciones de Fukui (ver Tabla N° 4.10), tanto para ataques nucleofílicos como electrofílicos, por lo que podría indicarse que existe una escasa reactividad en ellos. Esto no ocurre en los átomos de cloro, donde se concentra gran parte de la distribución de los valores de las funciones. Los átomos de cloro más cercanos al sustrato, son más susceptibles de ser atacados por especies electrofílicas, en cambio, el cloro central, presenta una mayor tendencia hacia este tipo de ataque. Lo mismo ocurre para ataques nucleofílicos, pero para éstos últimos, es el átomo de oro el que se lleva la mayor cuantía.

Tabla N° 4.10 Índices de reactividad para el aducto AuCl₃-etino en B3LYP

Índices locales			Índices globales
Átomo	$f(-)$	$f(+)$	$\mu = -6,8612$ eV
1 C	0,0076	0,0536	$\eta = 2,7307$ eV
2 C	0,0076	0,0534	$\omega = 8,6199$ eV
3 H	0,0001	0,0005	
4 H	0,0001	0,0005	
5 Au	0,0038	0,3056	
6 Cl	0,4732	0,2326	
7 Cl	0,2537	0,1770	
8 Cl	0,2538	0,1769	

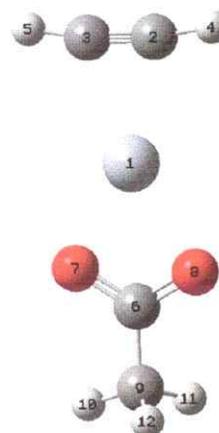


Aducto catalítico $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$ -etino

Los átomos de carbono presentan reactividad hacia ataques nucleofílicos, considerando que entre los átomos de mercurio y oxígeno, se concentra la mayor parte de los valores de las funciones de Fukui nucleofílicas (ver Tabla N° 4.11). Si bien los valores no son muy altos, y en términos comparativos, se presenta una mayor tendencia hacia ataques nucleofílicos que electrofílicos, siendo los valores de estos últimos, muy bajos.

Tabla N° 4.11 Índices de reactividad para el aducto $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$ -etino en B3LYP

Índices locales			Índices globales
Átomo	$f(-)$	$f(+)$	$\mu = -9,9602 \text{ eV}$
1 Hg	0,0618	0,6362	$\eta = 4,3266 \text{ eV}$
2 C	0,0064	0,0552	$\omega = 11,4646 \text{ eV}$
3 C	0,0054	0,0824	
4 H	0,0009	-0,0005	
5 H	0,0008	0,0000	
6 C	0,0221	0,0019	
7 O	0,4350	0,0936	
8 O	0,4222	0,1068	
9 C	0,0208	0,0168	
10H	0,0153	0,0040	
11H	0,0071	0,0021	
12H	0,0021	0,0015	



Cabe recordar que los valores de las funciones de Fukui son muy dependientes de la cantidad de átomos que presente la molécula a estudiar, y considerando que los valores de estas funciones integran a 1, se origina que al aumentar el número de átomos, disminuyan los valores de dichas funciones. Por este motivo, es que el análisis antes descrito, siempre fue relativo a la molécula en sí misma, y cuando hubo otros aductos con el mismo número y tipo de átomos, se pudo realizar una comparación. En consecuencia, las funciones de Fukui sólo permiten realizar comparaciones intramoleculares, y no intermoleculares, para determinar

como puede reaccionar distintos sectores de una molécula en particular para un cambio en su densidad electrónica.

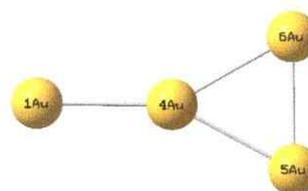
Para los modelos catalíticos Au_4^+ -apical, Au_4^+ -rombo, y aducto Au^0 -etino, no fue posible obtener sus índices de reactividad, razón por la cual no fueron incluidas en esta sección. Sin embargo, se puede hacer un análisis cualitativo de cómo reaccionarían éstas moléculas frente a ataques nucleofílicos o electrofílicos, basados únicamente en los valores que presenten sus respectivas cargas atómicas. Si bien un análisis utilizando cargas atómicas, puede llegar a parecer un análisis general desde un punto de vista riguroso, es sumamente útil. El analizar las cargas atómicas permite predecir cualitativamente, qué zonas de una molécula son más susceptibles de ser atacados por especies electrodadoras o electroceptoras, con lo que se originan perfiles de reactividad nucleofílicos y/o electrofílicos para una molécula en estudio.

Modelo catalítico Au_4^+ -apical

El átomo apical (ver Tabla N° 4.12) presenta la mayor carga positiva, más de la mitad de la carga total de molécula, lo que indicaría un comportamiento como electroaceptor. El átomo de oro unido al apical (el que se encuentra en el centro), es el que presenta la menor de las cargas, lo que se correlacionaría más bien con un comportamiento de electrodador, los que es reportado para átomos de oro centrales en clusters.^{94,95}

Tabla N° 4.12 Cargas atómicas para el cluster Au_4^+ -apical

Cargas atómicas	Configuración electrónica
Au 1 0,20658	Au 1 [core] $6s^{0,31} 5d^{4,96} 6p^{0,02}$
Au 2 0,20659	Au 2 [core] $6s^{0,31} 5d^{4,96} 6p^{0,02}$
Au 3 0,06016	Au 3 [core] $6s^{0,43} 5d^{4,95} 6p^{0,05}$
Au 4 0,52667	Au 4 [core] $6s^{0,04} 5d^{4,94}$



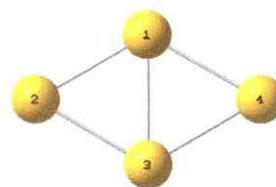
Los dos átomos de oro equivalentes, presentan una carga positiva apreciable, pero en mucho menor cuantía que el oro apical, lo que puede interpretarse como un carácter electroceptor pero mucho mejor que el mencionado oro apical.

Modelo catalítico Au_4^+ -rombo

Este cluster presenta una simetría estructural que se reflejó en sus cargas atómicas (ver Tabla N° 4.13). Los dos átomos de oro que se encuentran más cercanos entre sí (átomos 1 y 3), presentaron los valores más bajos en sus cargas atómicas, lo que indicaría un comportamiento más bien de electrodador, es decir, susceptible hacia ataques electrofílicos. Este comportamiento está acorde con lo reportado en la literatura.^{94,95} Por otra parte, los dos átomos de oro más alejados entre sí (átomos 2 y 4), presentan cargas con valores de más de el doble que los anteriores átomos. Los átomos alejados deberían presentar un carácter más de electroceptor, deberían ser más susceptibles hacia ataques nucleofílicos.

Tabla N° 4.13 Cargas atómicas para el cluster Au_4^+ -rómico

Cargas atómicas	Configuración electrónica
Au 1 0,15728	Au 1 [core]6s ^{0,35} 5d ^{4,93} 6p ^{0,05}
Au 2 0,34210	Au 2 [core]6s ^{0,19} 5d ^{4,95} 6p ^{0,02}
Au 3 0,15764	Au 3 [core]6s ^{0,35} 5d ^{4,93} 6p ^{0,05}
Au 4 0,34298	Au 4 [core]6s ^{0,19} 5d ^{4,95} 6p ^{0,02}



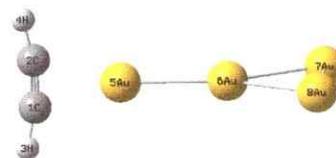
Aducto catalítico Au_4^+ -apical-punta-etino

Tomando en cuenta que este modelo catalítico indicaba una mayor carga en el átomo de oro apical, éste debería atacar electrofílicamente al sustrato por el mencionado átomo, lo que ocurrió (ver Tabla N°4.13) en la formación de este aducto.

Junto con esto,

Tabla N° 4.13 Cargas atómicas para el aduco Au₄⁺-apical-punta-etino

Cargas atómicas			Configuración electrónica		
C	1	-0,09477	C	1	[core]2s ^{0,52} 2p ^{1,57}
C	2	-0,09404	C	2	[core]2s ^{0,52} 2p ^{1,57}
H	3	0,14799	H	3	1s ^{0,35}
H	4	0,14786	H	4	1s ^{0,35}
Au	5	0,35686	Au	5	[core]6s ^{0,22} 5d ^{4,91} 6p ^{0,01} 7p ^{0,01}
Au	6	0,10747	Au	6	[core]6s ^{0,40} 5d ^{4,93} 6p ^{0,01}
Au	7	0,21250	Au	7	[core]6s ^{0,30} 5d ^{4,96} 6p ^{0,02}
Au	8	0,21612	Au	8	[core]6s ^{0,30} 5d ^{4,96} 6p ^{0,02}



el ataque no fue preferente hacia alguno de los átomos de carbonos, ya que este aducto presenta los mismos valores en las cargas para ambos átomos de carbono, pero con un significativo aumento en sus valores, en comparación al sustrato aislado (-0,23085). Las cargas atómicas en los átomos de carbono, indican un aumento en la susceptibilidad hacia ataques nucleofílicos, debido a que aumentó la densidad electrónica en dichos carbonos. Este aumento en la susceptibilidad hacia ataques nucleofílicos, podría ser la explicación al hecho que aumenta la velocidad de reacción cuando se adicionan moléculas del tipo Nu-E a sistemas π en presencia de oro.

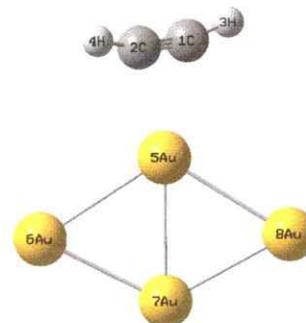
Aducto catalítico Au₄⁺-rombo-punta-etino

Los átomos de que están más lejanos entre si, presentaron cargas atómicas con valores negativos, en cambio los átomos de oro que están más cerca, valores positivos (ver Tabla N° 4.14). Esta variación en las cargas atómicas corresponde claramente una transferencia de densidad electrónica desde el sustrato al modelo catalítico. Así mismo, ésta transferencia pareciera ser que se repartió por todo el cluster, debido a que todos los átomos disminuyeron sus cargas atómicas.

El átomo de oro que interactúa directamente con el sistema π del sustrato, mostró el valor de carga atómica más alto, lo que se correlaciona con la menor capacidad electroreceptora que tenían este átomo de oro. En cambio, los átomos de oro más alejados entre sí en el modelo catalítico, mostraron cargas atómicas negativas, lo que indica que recibieron mucha mayor cantidad de densidad electrónica, lo que se correlaciona con su mayor capacidad electroreceptora dada por estos mismos átomos en el modelo catalítico.

Tabla N° 4.14 Cargas atómicas para el aducto Au_4^+ -rombo-punta-etino

Cargas atómicas	Configuración electrónica
C 1 -0,11815	C 1 [core] $2s^{0,52} 2p^{1,59}$
C 2 -0,11571	C 2 [core] $2s^{0,52} 2p^{1,59}$
H 3 0,15061	H 3 $1s^{0,35}$
H 4 0,15051	H 4 $1s^{0,35}$
Au 5 0,09503	Au 5 [core] $6s^{0,33} 5d^{4,89} 6p^{0,17}$
Au 6 -0,13499	Au 6 [core] $6s^{0,67} 5d^{4,94} 6p^{0,02} 8s^{0,01}$
Au 7 0,11769	Au 7 [core] $6s^{0,34} 5d^{4,98} 6p^{0,06}$
Au 8 -0,14497	Au 8 [core] $6s^{0,68} 5d^{4,95} 6p^{0,02} 8s^{0,01}$



4.2 Metodología Coordinada de Reacción

En este apartado, se detallará la discusión para los sistemas estudiados. Se desarrollará un análisis tanto para resultados obtenidos con la metodología *Formación de Aducto* así como *Coordinada de Reacción*.

4.2.1 Generación de aducto catalítico

Para el conjunto de sistemas, se lograron resultados muy semejantes a los originados por la metodología *Formación de Aductos (FA)*. Esto no sólo se desprende de una comparación estructural, sino más bien del hecho que las

frecuencias que presentan los aductos catalíticos son muy semejantes, lo que está revelando que estamos frente a dos moléculas que representan la misma estructura química. La diferencia numérica que existe entre ambas metodologías, está dado únicamente por las mínimas diferencias que existen entre ambas geometrías resultantes finales. Así mismo, estas pequeñas diferencias pueden estar originadas en el hecho que para el caso de la metodología *Coordenada de Reacción (CR)*, el ataque electrofílico del modelo catalítico es totalmente simétrico al sistema π del sustrato, en cambio, para la metodología *Formación de Aducto*, se permitía el ataque preferente hacia uno de los dos átomos de carbono del sustrato. Este ataque preferente no se presentó en una forma muy marcada, por lo que ésta pequeña preferencia hacia uno de los dos átomos de carbono, la que a su vez origina una muy leve diferencia estructural, sería la causante de la diferencias numéricas observadas entre ambas metodologías de trabajo.

Etino-Au⁰

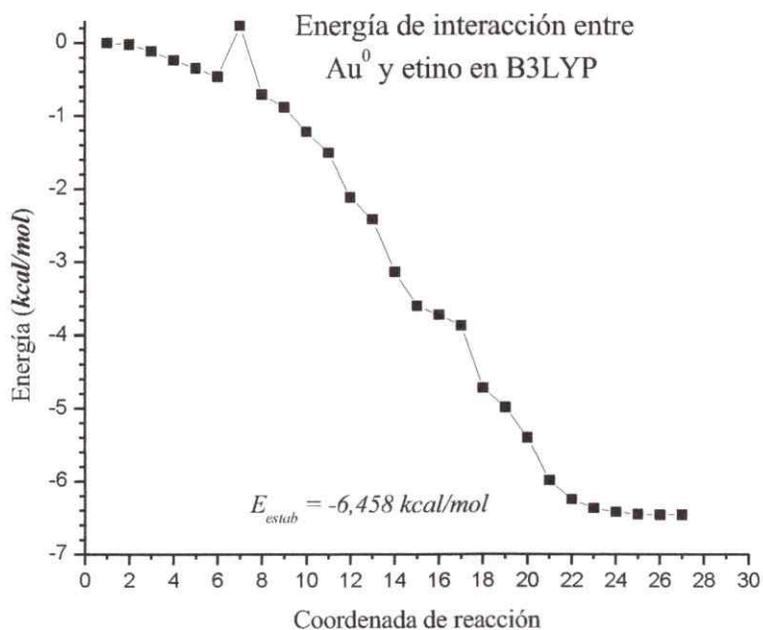
Ambas estructuras no corresponden a una misma molécula, ya que existe una variación apreciable entre ambas estructuras (ver Fig. 4.1). La estructura dada por *Formación de Aducto* no es un mínimo de energía, ya que presenta una frecuencia negativa, en cambio, *Coordenada de Reacción* entrega un mínimo, puesto que ésta estructura posee todas sus frecuencias vibracionales positivas. La única similitud es que ambas posee la misma dimensionalidad, bidimensional. Para el caso de la estructura dada por *Coordenada de Reacción* es evidente una preferencia por unos de los átomos de carbono, no siendo así para el caso del producto dado por la metodología *Formación de Aducto*. El perfil energético indica que la interacción no

es muy fuerte (ver Fig. N° 4.2), ya que no logra superar las 6,5 kcal/mol, por lo que este aducto catalítico puede romperse fácilmente.

Fig. N° 4.1 Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología FA y CR.

Matriz desde FA				Matriz desde CR			
79	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.643736	0.000000	0.055774
6	0.000000	0.000000	2.592900	6	0.107814	0.000000	1.198860
6	1.171272	0.000000	2.263905	1	0.281337	0.000000	-0.971275
1	-1.010512	-0.001018	2.957248	1	0.088089	0.000000	2.278408
1	2.223704	0.001018	2.048800	79	2.742689	0.000000	0.026357

Fig. N° 4.2 Perfil de energía para la formación del aducto desde CR



El análisis de las frecuencias indica que *Coordenada de Reacción* entrega una estructura que corresponde a un mínimo de energía (ver Tabla N° 4.15), puesto que posee sólo frecuencias positivas. En cambio, el aducto dado por *Formación de*

Aducto, posee una frecuencia vibracional imaginaria que se expresa con una magnitud negativa, indicando que esta estructura no corresponde a un mínimo de energía. Esta frecuencia negativa, corresponde a un movimiento del átomo de oro, el cual origina la pérdida de la bidimensionalidad del sistema, pasando éste a la tridimensionalidad.

Tabla N° 4.15 Frecuencias de los aductos para las metodologías FA y CR.

FA			CR		
-142,2406	107,7594	625,2377	206,0335	355,2642	506,5770
627,9188	765,6899	773,6836	583,4416	752,2832	899,6258
2034,1851	3414,6342	3506,9643	1754,6607	3236,9640	3389,9936

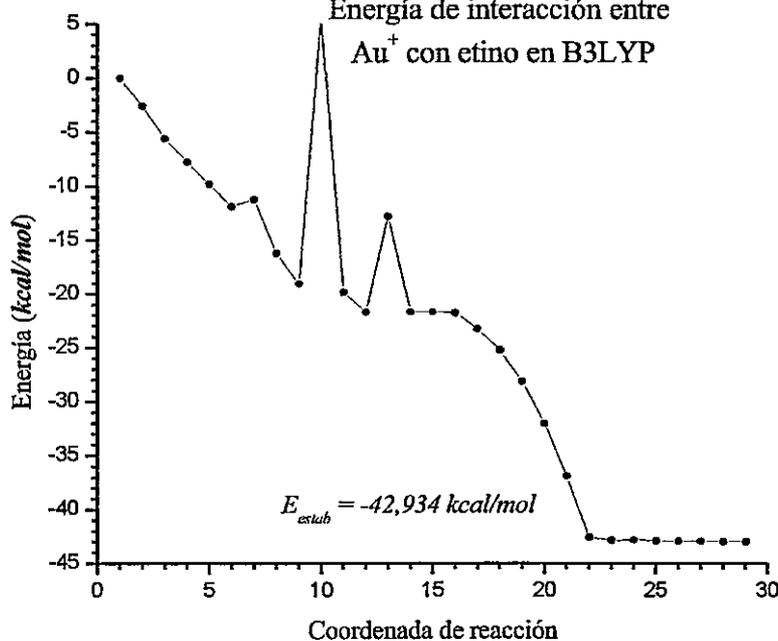
Etino-Au⁺

Para este modelo catalítico, se presenta prácticamente la misma molécula para ambas metodologías en la obtención de los aductos. Las dos estructuras son bidimensionales, así como mínimos de energía, debido a que ambas poseen todas sus frecuencias positivas, y muy similares (ver Fig. N° 4.3).

Fig. N° 4.3 Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología FA y CR

Matriz desde FA				Matriz desde CR			
79	-0.013408	0.000000	-0.053824	6	0.417476	0.000000	-0.091108
6	-0.033376	0.000000	2.140784	6	0.489712	0.000000	1.147351
6	1.159700	0.000000	1.800911	1	0.103367	0.000000	-1.128989
1	-0.977602	0.000000	2.674094	1	0.297546	0.000000	2.214694
1	2.243217	0.000000	1.756508	79	2.555563	0.000000	0.405965

Fig. N° 4.4 Perfil de energía de interacción entre Au⁺ y etino
Energía de interacción entre Au⁺ con etino en B3LYP



La única diferencia está dada en la forma en que están dispuestos los átomos de hidrógeno, puesto que para *Formación de Aducto* existe un alejamiento la linealidad del esqueleto del hidrocarburo. Con respecto a la variable de energía, desde la Fig. N° 4.4, se observa que el proceso de interacción ocurre sin barreras, y la energía implicada es cercana a -43 kcal/mol, por lo que estamos frente a una interacción mucho más relevante que su contraparte sin carga eléctrica

Tabla N° 4.16 Frecuencias de aductos catalíticos dados por FA y CR para

FA			CR		
277,8560	333,8004	621,7886	275,3476	331,0296	621,9743
749,4846	770,5986	837,8507	749,6091	769,7583	837,2421
1910,7404	3308,0209	3394,3210	1910,6349	3307,7811	3394,1110

Examinando la Tabla N° 4.16, se observa que ambas estructuras corresponden a un mínimo de energía, puesto que ambos aductos poseen todas sus frecuencias

positivas, siendo estos valores muy semejantes entre sí, lo que implica que ambas deben ser estructuralmente casi idénticas.

Etino-AuCl₃

Ambas metodologías entregan estructuras muy semejantes (ver Fig. N° 4.5), donde la pequeña diferencia está dada principalmente por el ángulo formado entre el plano del AuCl₃ y la línea que forman los átomos del etino. Esta diferencia estructural se ve reflejada en las frecuencias vibracionales, que si bien son muy cercanas unas a otras, son menos parecidas que sus congéneres para el caso del aducto catalítico Au⁺.

Fig. N° 4.5 Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología FA y CR

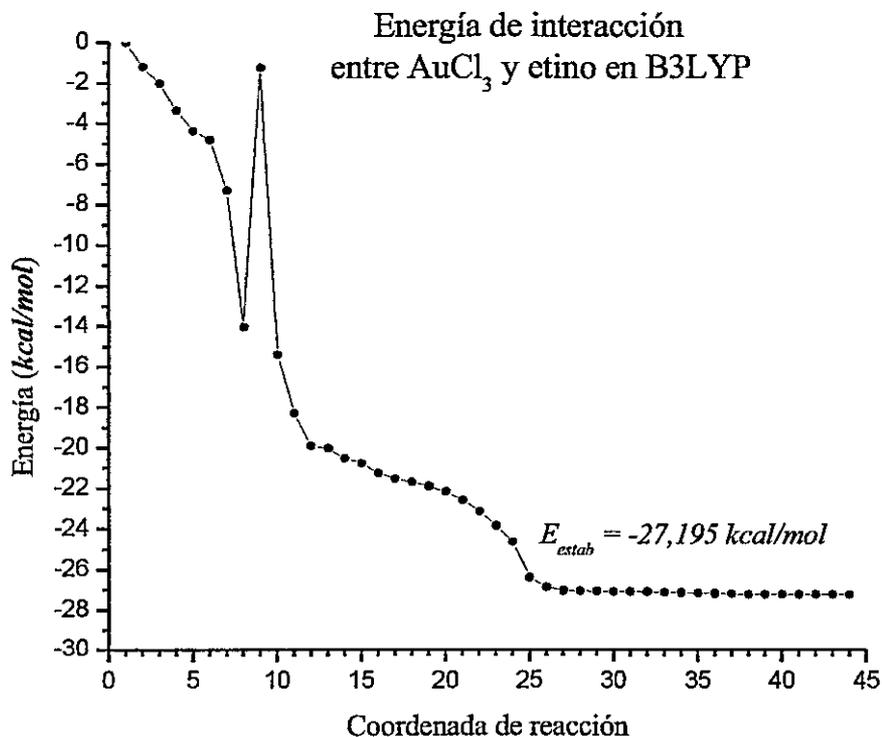
Matriz desde FA				Matriz desde CR			
6	0.041378	0.009384	-0.000243	6	-0.884742	0.493183	0.306451
6	0.041343	-0.009196	1.224512	6	-0.804741	-0.354480	1.187220
1	-0.104361	-0.004554	-1.068300	1	-0.813125	1.268861	-0.437721
1	-0.104536	0.004769	2.292550	1	-0.586349	-1.103002	1.930998
79	2.309041	0.000014	0.612219	79	-3.074762	-0.131111	0.758522
17	4.673319	-0.000051	0.612155	17	-2.847813	-2.394644	0.020547
17	2.279648	-2.180014	-0.414576	17	-5.417752	-0.342265	0.772225
17	2.279774	2.179647	1.639841	17	-3.244650	2.138994	1.494484

--	--

Examinando el perfil energético (ver Fig. 4.6), nuevamente ésta interacción se origina sin una barrera de energía que el sistema deba superar. Por otro lado, las -27,195 kcal/mol indican una interacción, que se encuentra entre los valores dados por el Au⁰ (-6,45 kcal/mol) y el Au⁺ (-42,934 kcal/mol), por lo que puede pensarse, *a priori*, que el AuCl₃ presenta cierto comportamiento dado por características entre Au⁰ y Au⁺. Indicar que el comportamiento del AuCl₃ está dado por Au⁰ y Au⁺ se

sustenta en una idea básica. Por un lado, el compuesto es eléctricamente neutro (cercanía al Au^0), por lo que el sustrato "siente" lo mismo que si se le acerca el Au^0 , y ambas interacciones a largas distancias debieran ser similares. Por otro lado, el estado de oxidación del oro en el cloruro es +3, por lo que a cortas distancias el sustrato debiera "sentir" que se le acerca un catión, debido a que la interacción catalizador-sustrato es por el átomo de oro. En síntesis, el valor de la interacción etino- AuCl_3 , está en concordancia con lo esperado, y más aún si se tiene en mente los valores de las funciones de Fukui (ver Tabla N° 4.10), los que indican que el átomo de oro centra una buena parte de la susceptibilidad hacia ataques nucleofílicos (que está dado por el sustrato).

Fig. N° 4.6 Perfil de energía para la interacción entre AuCl_3 con etino.



Examinando las frecuencias vibracionales (ver Tabla N° 4.16), se observa que si bien son relativamente similares, esto para *Formación de Aducto* y

Coordenada de Reacción, no se observó la misma semejanza dada para el caso de Au^+ -etino. Ésta diferencia numérica, está dada en gran medida por que el aducto dado por *Formación de Aducto* posee los hidrógenos que están fuera del eje dado por lo átomos de carbono, además de tener un ángulo entre el eje formado por los carbonos y el plano de AuCl_3 que no es igual al de su contraparte dada por *Coordenada de Reacción*. Así mismo, el sustrato para *Coordenada de Reacción* posee todos sus átomos en solo eje.

Tabla N° 4.16 Frecuencias de aductos catalíticos dados por FA y CR para AuCl_3 -etino

FA			CR		
79,9659	80,1215	120,0846	73,4139	75,6836	117,7975
137,7185	140,4740	158,1620	139,8762	142,9925	161,1307
241,8161	246,7820	291,1376	261,5777	268,1321	305,9296
329,3719	334,1573	628,4960	344,2198	344,9887	625,0761
742,0678	756,3560	836,8165	739,4738	755,8483	835,8378
1989,3391	3373,9406	3465,0095	1987,8156	3378,7023	3469,3016

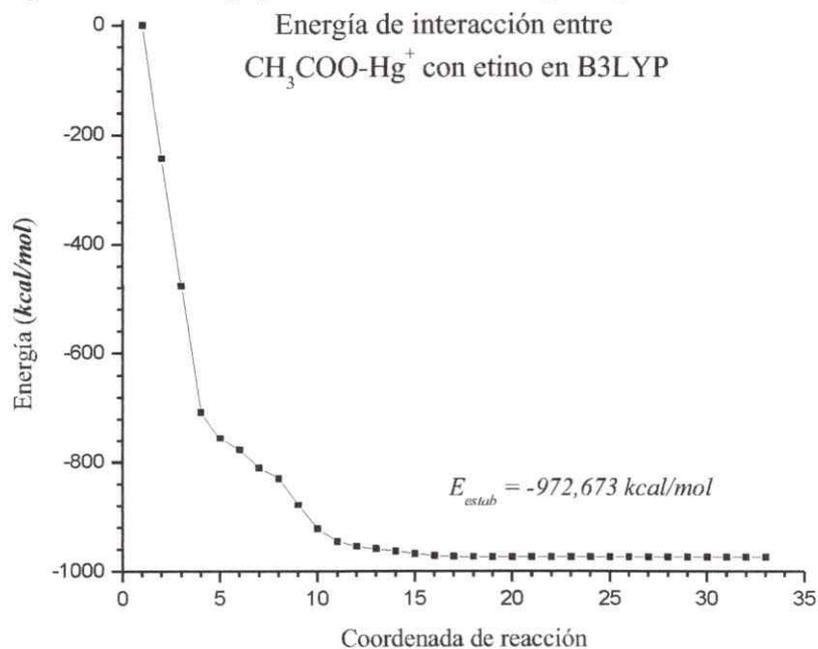
Etino- $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$

Los aductos obtenidos por *Coordenada de Reacción* y *Formación de Aducto*, poseen una semejanza estructural apreciable (ver Fig. N° 4.7). Si embargo, existe un mayor acercamiento entre los átomos de carbono del sustrato y el átomo de mercurio para el caso del aducto dado por *Coordenada de Reacción*.

El perfil energético indica una gran energía de interacción (ver Fig. N° 4.8), la que debe ser explicada por la carga eléctrica que posee el átomo de mercurio, que si bien está atenuada por la presencia del grupo carboxilato, aún así ejerce una fuerza de atracción fuerte hacia el sustrato.

Fig. Nº 4.7 Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología FA y CR

Matriz desde FA				Matriz desde CR			
80	0.052643	-0.005125	-0.000870	6	-2.671621	-0.614392	0.000850
6	-0.020809	-0.049934	2.328125	6	-2.669302	0.614627	-0.000312
6	1.168879	0.069154	2.043658	1	-2.854384	-1.682962	0.002420
1	-1.012822	-0.152743	2.752897	1	-2.850060	1.683558	-0.001693
1	2.245537	0.173767	1.973339	80	-0.423105	-0.000723	-0.000042
6	-0.552233	-0.032752	-2.535307	6	2.182738	0.007154	-0.000289
8	0.660421	0.080745	-2.144940	6	3.676190	0.001107	0.000352
8	-1.457428	-0.133929	-1.637631	8	1.519547	1.099136	0.000375
6	-0.901509	-0.014696	-3.987205	8	1.521904	-1.089144	-0.000913
1	-0.069241	-0.412339	-4.578597	1	4.065557	1.023447	-0.006333
1	-1.827162	-0.575211	-4.158380	1	4.023074	-0.541935	0.891252
1	-1.067118	1.035495	-4.276101	1	4.024612	-0.555208	-0.881567

Fig. Nº 4.8 Perfil energía para la interacción entre $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$ con etino

Respecto de las frecuencias de vibración (ver Tabla N° 4.17), se desprende que ambas estructuras son muy semejantes. La originada por *Coordenada de Reacción*, presenta una frecuencia negativa, la que corresponde a un movimiento en el cual los átomos de hidrógeno del etino, se mueven perpendicularmente al plano formado por el hidrocarburo y el grupo carboxilato de la sal orgánica. En cambio, la estructura dada por *Formación de Aducto* posee todas sus frecuencias positivas, por lo que representa un mínimo de energía.

Tabla N° 4.17 Frecuencias de aductos catalíticos dados por FA y CR para $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$ -etino

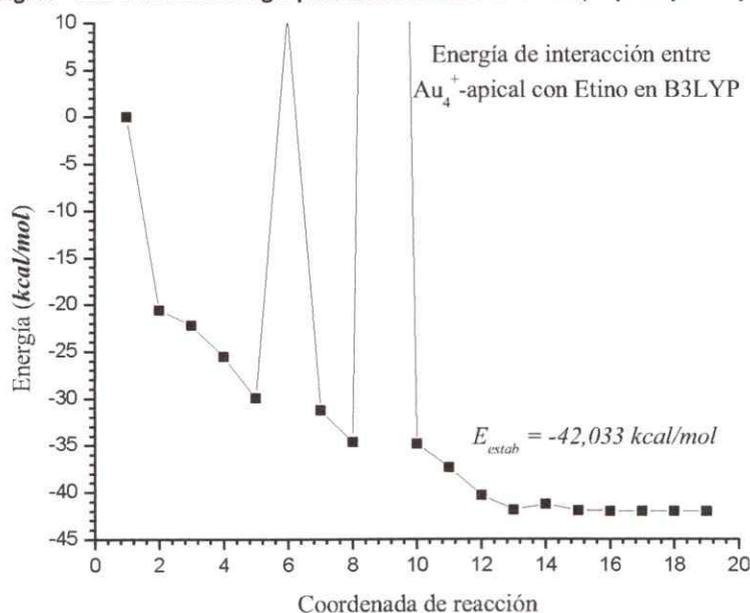
FA			CR		
26,2036	54,2812	68,9716	-24,0518	52,7761	69,4774
104,3315	167,7101	177,2799	103,9321	164,9028	179,3130
242,7570	251,8763	333,6100	243,9400	253,3224	333,6214
458,9094	616,9791	632,9108	458,0065	620,4156	632,8141
707,1079	734,2219	768,2201	704,3775	734,3021	768,2243
833,1919	969,6665	1025,4059	833,2412	968,1349	1024,3071
1055,2794	1371,1501	1405,6912	1056,6497	1368,1883	1405,9985
1423,8695	1463,0550	1471,0734	1434,3289	1445,8753	1478,7359
1968,8544	3061,2743	3141,8195	1968,9460	3065,6944	3134,1568
3187,7741	3314,3722	3409,2720	3191,2978	3314,6060	3409,5028

Etino-Apical-punta _+1

La estructura dada por la metodología *Coordenada de Reacción* es totalmente bidimensional, en cambio la entregada por la *Formación de Aducto*, presenta una pequeña desviación de la bidimensionalidad (ver Fig. N° 4.9).

Fig. N° 4.9 Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología FA y CR

Matriz desde Aducto				Matriz desde CR			
6	0.000000	0.000000	0.000000	Au	-0.006199	0.000000	2.883744
6	0.000000	0.000000	1.231770	C	0.614703	0.000000	0.717071
1	-0.224558	0.000000	-1.056029	C	-0.616931	0.000000	0.716722
1	-0.224549	0.001970	2.287799	Au	-0.048602	0.000000	5.569788
79	2.163681	0.001588	0.617092	Au	-1.361582	0.000000	7.984039
79	4.844655	0.003987	0.622337	Au	1.280171	0.000000	7.971155
79	7.185692	1.359662	0.620273	H	1.670989	0.000000	0.494915
79	7.189215	-1.345541	0.633559	H	-1.672702	0.000000	0.491895

Fig. N° 4.10 Perfil de energía para la interacción entre Au_4^+ -apical-punta y etino.

Nuevamente, un análisis de las frecuencias indica que ambas estructuras son diferentes en su geometría molecular, esto por ser una bidimensional y la otra tridimensional (ver Tabla N° 4.18). Ambos aductos no corresponden a un mínimo de energía, esto es originado principalmente por la diferencia en la dimensionalidad, siendo bidimensional el dado por *Coordenada de Reacción* y tridimensional el dado

por *Formación de Aducto*, lo que es representado muy bien por las frecuencias que poseen cada uno de los aductos.

Tabla N° 4.18 Frecuencias de aductos catalíticos dados por FA y CR para Au₄⁺-apical-punta con etino

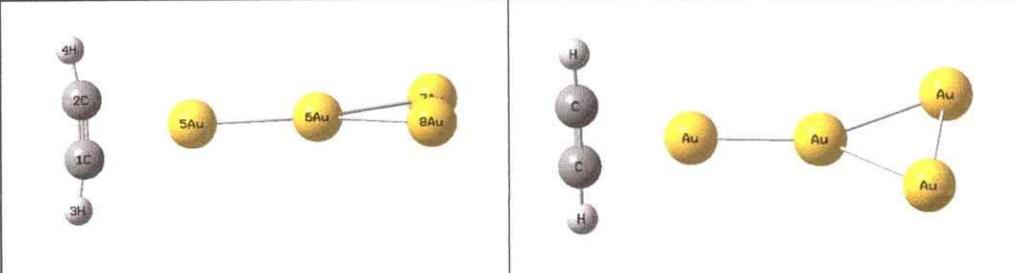
FA			CR		
-17,0644	-8,0547	17,1258	-21,6530	-17,2619	-8,7204
34,0564	43,2524	72,8293	38,9560	46,6112	73,5030
103,3606	117,9640	163,3538	89,5449	129,8492	161,1506
267,5414	277,2481	632,5822	266,8666	278,8010	629,9930
726,0935	751,4501	805,2354	725,1945	749,9010	805,2896
1947,0216	3349,6202	3435,7330	1947,9376	3351,6216	3437,7373

Etino-Apical-punta_0

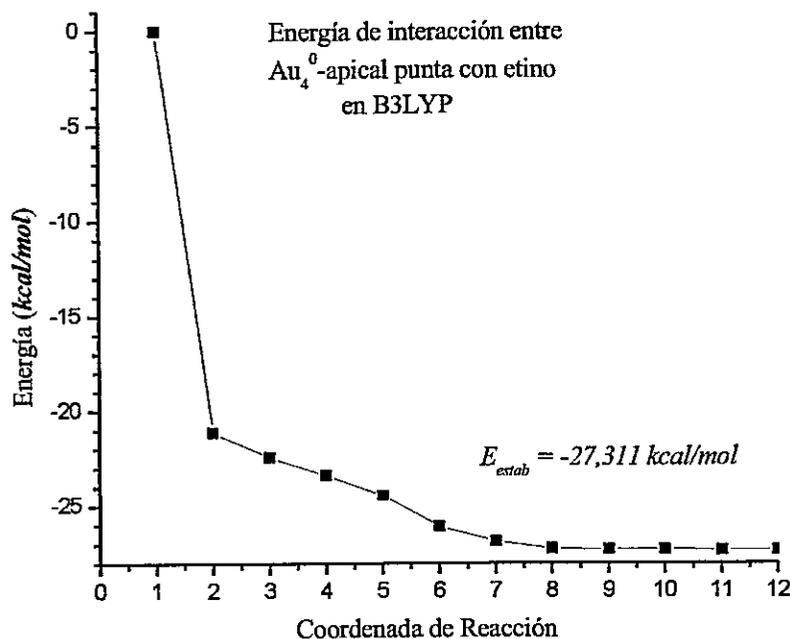
Para este par de estructuras (ver Fig. N° 4.11), se observa una tridimensionalidad mucho más acentuada que su contraparte catiónica, aunque la originada por *Coordenada de Reacción* es más cercana a la bidimensionalidad que su homóloga dada por *Formación de Aducto*.

Fig. N° 4.11 Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología FA y CR

Matriz desde Aducto				Matriz desde CR			
6	0.000000	0.000000	0.000000	Au	-0.014501	-0.002801	2.554354
6	0.000000	0.000000	1.226010	C	0.612453	0.000440	0.332666
6	-0.183229	0.000000	-1.059919	C	-0.613803	0.000847	0.328052
6	-0.182766	0.013026	2.285929	Au	-0.046020	-0.006994	5.128179
79	2.237408	-0.021989	0.617613	Au	-0.079150	-1.339692	7.606312
79	4.815905	-0.045438	0.629289	Au	-0.081326	1.264499	7.644878
79	7.177793	1.304269	0.640587	H	1.671808	0.000434	0.146814
79	7.165722	-1.416063	0.639337	H	-1.671326	0.001543	0.131720



La energética indica una interacción cercana a la dada por el AuCl₃ (ver Fig. N° 4.12), puesto que ambos presentan la misma carga eléctrica y un átomo de oro que interactúa directamente con el sustrato.

Fig. Nº 4.12 Perfil de energía para la interacción entre Au_4^0 -apical-punta y etino

En el ámbito de las frecuencias (ver Tabla Nº 4.19), se puede observar que hay frecuencias muy similares, pero otras no tanto. La diferencia debe estar dada por la mayor o menor cercanía hacia una bidimensionalidad que presenten los sistemas.

Tabla Nº 4.19 Frecuencias de aductos catalíticos dados por FA y CR para Au_4^0 -apical-punta-etino

FA			CR		
11,4635	20,7584	51,4748	11,4538	26,8559	31,0045
65,6573	65,8166	75,9457	60,0960	66,6275	69,3765
101,1850	123,6228	175,1363	82,4980	150,5807	168,7383
214,5548	222,2668	639,2203	219,8251	225,1771	638,9318
668,2715	750,7834	760,2947	673,1662	748,3282	761,1514
1973,4928	3388,1967	3473,1945	1972,3967	3388,5789	3473,2970

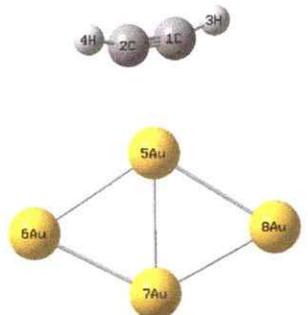
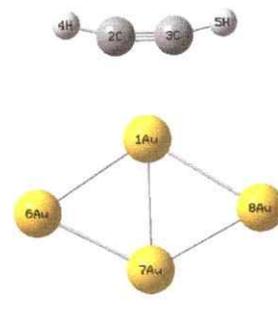
Etino-Rombo-punta_+1

La estructura dada por *Coordenada de Reacción* es totalmente bidimensional, no así la originada por *Formación de Aducto* (ver Fig. Nº 4.13). En esta última, se presentan dos átomos de oro del cluster que se encuentran por encima y debajo del

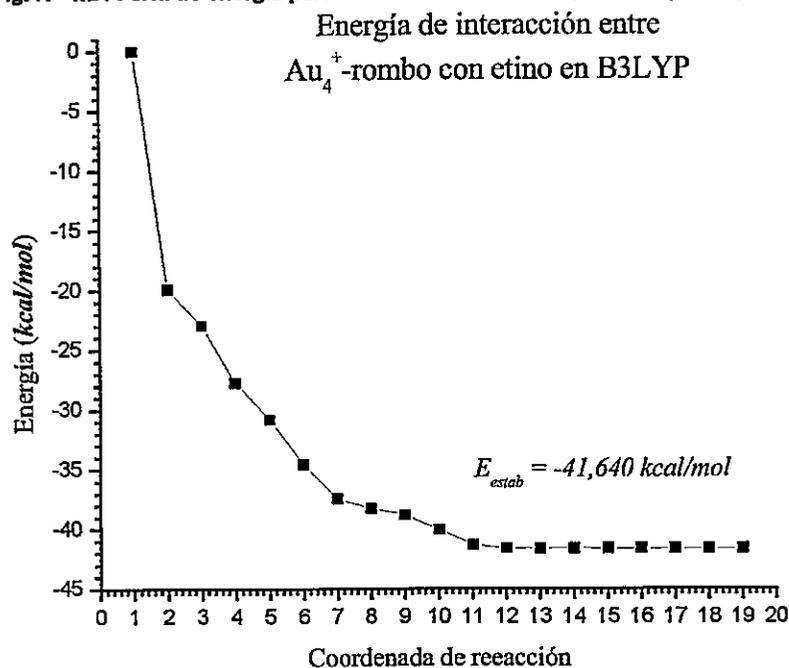
plano formado por el sustrato y los otros dos átomos de oro. Las frecuencias presentadas por ambas estructuras, presentan una gran diferencia, lo que debe estar sustentado en las diferencias de dimensionalidad de ambas estructuras.

Fig. N° 4.13 Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología FA y CR

Matriz desde FA				Matriz desde CR			
6	0.000000	0.000000	0.000000	79	-0.001864	0.000000	2.763060
6	0.000000	0.000000	1.231549	6	0.610443	0.000000	0.594104
1	-0.236289	0.000000	-1.053232	6	-0.622074	0.000000	0.595946
1	-0.236289	0.000000	2.284780	1	1.659307	0.000000	0.339998
79	2.176383	0.007826	0.605498	1	-1.671678	0.000000	0.345141
79	3.702113	-1.416846	2.493046	79	2.352993	0.000000	4.298660
79	4.925740	0.018378	0.596250	79	-0.022294	0.000000	5.519817
79	3.678396	1.444602	-1.292876	79	-2.381754	0.000000	4.264577

	
--	---

El diagrama energético indica una interacción de magnitud muy semejante a la dada por el cluster Au_4^+ -apical y Au^+ (ver Fig. N° 4.14), lo que nos viene a indicar que las especies con la misma carga eléctrica y un átomo interactuando directamente con el sustrato, presentan interacciones de semejante magnitud.

Fig. N° 4.14 Perfil de energía para la interacción entre Au_4^+ -rombo-punta y etino

Observando los valores de las frecuencias para ambos aductos (ver Tabla N° 4.20), puede desprenderse que ambas estructuras presentan geometrías moleculares muy distintas, lo que claramente está fundamentado en la bidimensionalidad del aducto dado por *Coordenada de Reacción* y la tridimensionalidad dada por *Formación de Aducto*, que acarrea como resultado distintas interacciones entre catalizador y sustrato.

Tabla N° 4.20 Frecuencias de aductos catalíticos dados por FA y CR para Au_4^+ -rombo punta-etino

FA			CR		
7,3894	18,8572	41,0503	27,7523	54,9907	57,8989
59,7495	66,5599	79,2572	79,4376	80,9359	89,6877
83,2809	137,5334	139,3812	107,8596	150,9527	151,1844
263,0933	271,1234	632,0734	326,1635	360,3602	658,2713
714,7282	750,4671	793,7271	720,8728	724,3752	744,5834
1946,6155	3350,7324	3436,0117	1877,9937	3357,7857	3429,5661

Etino-Rombo-punta_0

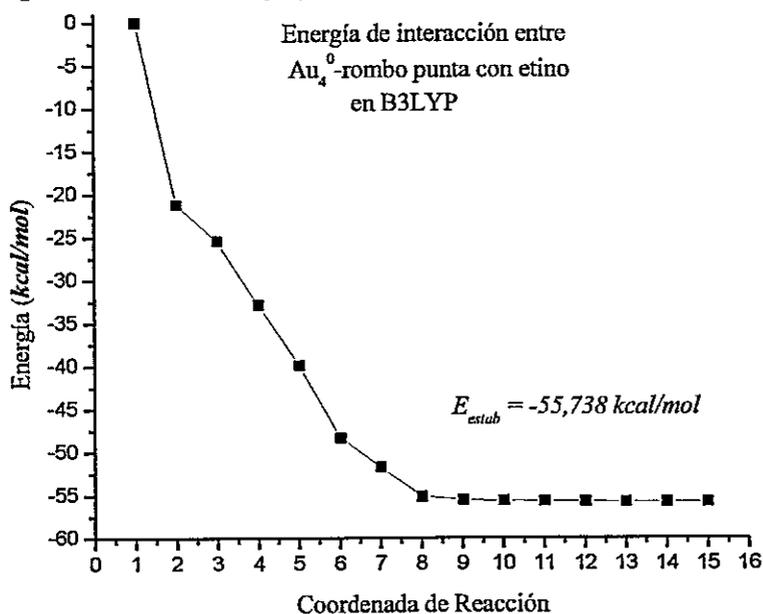
Estas dos estructuras presentan una semejanza estructural extraordinariamente alta, siendo ambas casi bidimensionales (ver Fig. N° 4.15). Esta semejanza está sustentada en los valores de las frecuencias, los cuales son casi idénticos.

Fig. N° 4.15 Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología FA y CR

Matriz desde FA				Matriz desde CR			
6	0.274773	0.000203	-0.014495	Au	-0.002503	0.000001	2.762878
6	0.284466	-0.000080	1.229259	C	0.616898	0.000000	0.674043
1	-0.070077	0.000224	-1.035652	C	-0.626956	0.000000	0.675089
1	-0.044429	-0.000432	2.255672	H	1.640479	0.000000	0.336077
79	2.367852	-0.000107	0.591100	H	-1.651495	0.000000	0.340188
79	3.873291	0.000334	2.980985	Au	2.386704	0.000000	4.263420
79	5.039649	-0.000514	0.570186	Au	-0.022902	0.000001	5.434197
79	3.835966	0.000395	-1.822253	Au	-2.417145	-0.000001	4.235410

--	--

Por el lado de la energía de interacción (ver fig. N° 4.16), ésta es de mayor cuantía que todos sus antecesores donde se encontraba un átomo de oro presente. Así mismo, este resultado está fuera de la tendencia que se había presentado para los casos con carga eléctrica positiva o cero, los cuales siempre la especie catiónica presentaba una mayor energía de interacción que su homóloga eléctricamente neutra.

Fig. Nº 4.16 Perfil de energía para la interacción entre Au_4^0 -rombo-punta y etino

Un análisis de los valores para las frecuencias, indica la extraordinaria semejanza en las geometrías moleculares para ambos aductos, lo que viene a demostrar que se llegó a una misma molécula a partir de puntos de inicio muy distintos (ver Tabla Nº 4.21).

Tabla Nº 4.21 Frecuencias de aducto y producto optimizado desde FA y CR para Au_4^0 -rombo-punta y etino

FA			CR		
27,7408	54,8415	57,8148	27,7809	54,6839	57,9241
79,4568	80,8856	89,6600	79,2895	81,0143	89,4950
106,4767	150,8762	151,2177	106,6033	150,7353	150,9690
326,1735	360,0957	657,7425	326,5891	360,4626	658,0210
720,4439	723,7366	744,0391	720,6880	723,9599	744,2774
1878,3895	3358,6930	3430,4321	1878,3093	3358,3993	3430,1849

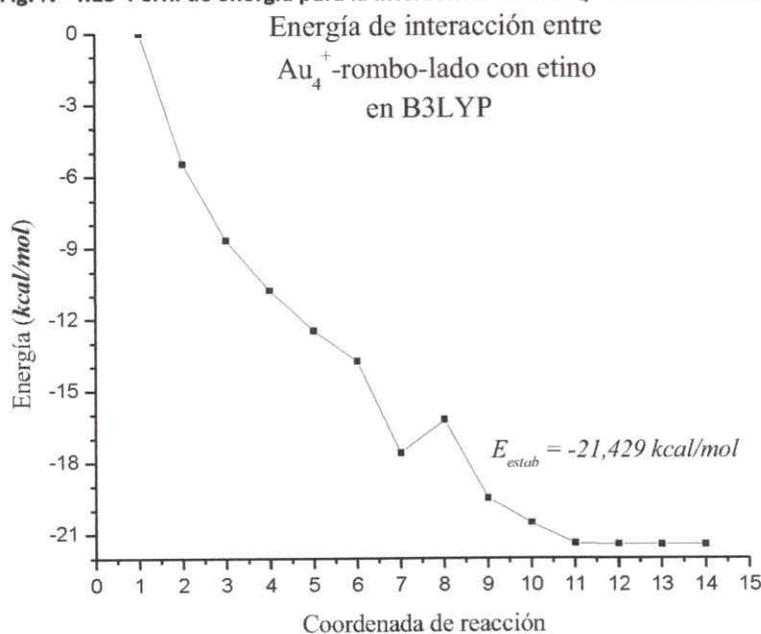
Etino-Rombo-lado₊₁

En este aducto hay una gran diferencia estructural, ya que la estructura dada por la metodología *Formación de Aducto*, presenta una geomertía muy similar a la

originada para el caso del cluster rombo punta (ver Fig. 4.17). En cambio para la estructura dada por *Coordenada de Reacción*, el resultado es una variación radical en la geometría del cluster, ya que se obtiene un cuadrado, el cual interactúa por dos átomos de oro vecinos, con los dos átomos de carbono del sustrato, formando una doble interacción catalizador-sustrato. Esta diferencia en la forma de interactuar, está sustentado en las frecuencias, las cuales son muy disímiles. El producto originado desde *Formación de Aducto* posee sólo frecuencias positivas, en cambio la estructura dada por *Coordenada de Reacción*, posee dos frecuencias negativas, lo cual indica que no es un mínimo de energía. La cuantía de la interacción es más bien cercana a especies eléctricamente neutras (ver Fig. N° 4.18), aunque con valores menores. Este valor menor puede deberse principalmente a que el aducto dado por *Coordenada de Reacción* interactúa por dos átomos, y los otros lo hacen sólo por uno de ellos.

Fig. N° 4.17 Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología FA y CR

Matriz desde FA				Matriz desde CR			
79	2.328780	0.038322	2.659644	C	0.640032	0.000000	0.458302
79	-0.016836	1.157472	2.027958	C	-0.640094	0.000000	0.460358
79	-2.226388	-0.188603	1.350075	Au	1.337657	0.000000	2.437195
79	0.130622	-1.587168	1.990435	Au	1.325290	0.000000	5.140578
6	-0.132659	-3.772377	1.479583	Au	-1.337140	0.000000	5.143467
6	0.626757	-3.743626	2.449038	Au	-1.330520	0.000000	2.441695
1	-0.756084	-4.034380	0.638108	H	1.473769	0.000000	-0.249286
1	1.275718	-3.956702	3.284982	H	-1.475359	0.000000	-0.245413

Fig. N° 4.18 Perfil de energía para la interacción entre Au_4^+ -rombo-lado con etino

Para este dúo de aductos, se aprecia claramente que las diferencias en las frecuencias, se correlacionan muy bien con la marcada diferencia estructural que presentan ambos aductos (ver Tabla N° 4.22). Para el aducto dado por *Coordenada de Reacción*, el que posee una estructura para el catalizador de gran simetría, presenta frecuencias menores de cero, las cuales vienen a indicar que este aducto no es un mínimo de energía, ya que interacciones entre dos pares de átomos no suelen ser muy comunes. Las interacciones entre los dos átomos de carbono con dos átomos de oro, forma una estructural muy poco estable, la que probablemente sea muy reactiva, debido a los tensionado del cuadrado que se forman entre los dos pares de átomos tan distintos.

Tabla N° 4.22 Frecuencias de aducto desde FA y CR para Au_4^+ -rombo-lado-etino

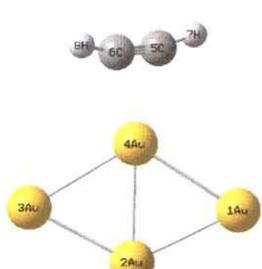
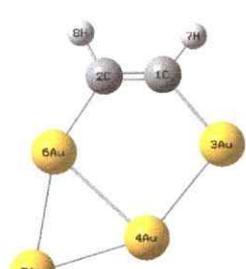
FA			CR		
6,9945	27,1077	41,2913	-23,4402	-20,9496	18,8842
59,3662	66,5382	79,7775	19,8772	110,3026	113,8369
82,6592	138,9343	139,9740	124,3169	195,7400	267,5434
266,2209	273,4346	632,4287	460,5333	543,9776	620,1163
715,0554	750,5554	793,4670	644,0621	878,3579	958,7636
1945,0241	3349,5218	3434,5941	1642,3816	3141,0748	3175,0727

Etino-Rombo-lado_0

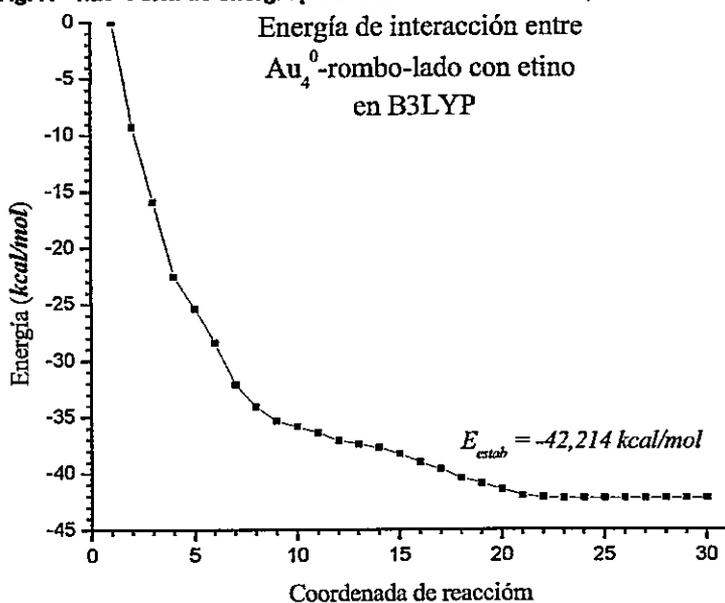
Nuevamente este par de estructuras presenta una marcada diferencia estructural (ver Fig. N° 4.19). Para el caso originado por *Formación de Aducto*, la interacción es por un sólo átomo, y el cluster presenta una estructura de rombo, como en el caso anterior, en cambio, el producto dado por *Coordenada de Reacción*, presenta una estructura más cercana a un romboide, el cual pareciera que tiende hacia un cuadrado.

Fig. N° 4.19 Matrices-Z y figuras de los aductos para la metodología FA y CR

Matriz desde FA				Matriz desde CR			
79	2.122685	-0.091393	1.128282	6	0.701661	0.000513	0.371941
79	0.011345	1.279639	2.031621	6	-0.595046	-0.001005	0.564523
79	-2.267662	0.187878	2.907733	79	2.196388	-0.007531	1.767022
79	-0.182825	-1.461781	1.982458	79	0.785990	0.003279	4.048864
6	0.255219	-3.676063	2.088643	79	-1.635708	0.000082	5.131781
6	-0.936359	-3.583444	1.790506	79	-1.495804	-0.003425	2.396757
1	1.252574	-3.992240	2.354487	1	1.268620	0.006165	-0.568867
1	-1.968186	-3.741160	1.515160	1	-1.229636	0.001922	-0.333894

	
--	---

Adicionalmente, éste último producto interactúa por dos de sus átomos de oro con los dos átomos de carbono del sustrato. La mencionada disparidad en la estructura de ambos aductos, queda de manifiesto en la prácticamente nula semejanza que presentan las frecuencias de cada uno de los aductos (ver Tabla N° 4.23). Por el lado de la energética (ver Fig. N° 4.20), aquí nuevamente se obtiene una anomalía, ya que éste cluster presenta una mayor energía de interacción que sus contrapartes catiónicas, característica inversa a los otros modelos catalíticos.

Fig. N° 4.20 Perfil de energía para la interacción entre Au_4^0 -rombo-lado con etino

Examinando los valores de las frecuencias (ver Tabla N° 4.23), se puede observar que la disparidad en ellos, está fundamentada en que ambas son extraordinariamente disímiles, pero al mismo tiempo, ambas corresponden a un mínimo de energía. Otro factor que vuelve a repetirse, es la diferencia en la dimensionalidad entre ambos aductos, lo que obviamente genera cambios en las geometrías y estos a su vez se proyectan en las frecuencias.

Tabla N° 4.23 Frecuencias de aducto desde FA y CR para Au_4^0 -rombo-lado con etino

FA			CR		
7,3144	26,1697	40,9083	17,3549	47,1134	50,6135
59,7648	66,5847	79,4417	80,0279	91,4733	116,4027
83,2494	137,8221	139,5603	156,2354	273,2045	331,9328
266,4321	271,8387	632,5254	420,5076	578,6124	579,1834
715,5199	750,5710	794,0078	741,0119	965,6929	1087,4455
1945,1830	3349,6359	3434,7285	1599,8595	3089,9019	3121,4725

La principal ventaja que tiene el haber realizado un análisis de generación de aductos con las dos metodologías mencionadas anteriormente, es que en la mayoría

de los casos, ambas se validan, puesto que partiendo desde puntos iniciales muy distintos, se llega a los mismos productos. En otras palabras, cada método da cuenta muy bien de la formación del aducto catalítico, esto tanto para catalizadores como sustratos muy diversos, ya sea estructural como químicamente.

4.2.2 Ataque Nucleofílico del Cloruro al Au^+ -etino

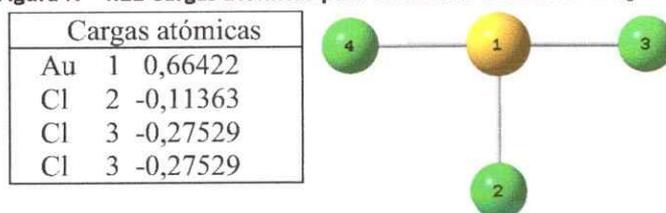
En este punto es donde comienza a ocurrir la reacción química propiamente tal, ya que se hacen reaccionar las dos moléculas reactantes, es decir, el etino y el ión cloruro.

La literatura reporta^{6,7,17} que en la mayoría de los casos de catálisis homogénea, el precursor catalítico es el cloruro áurico (AuCl_3). Éste último, es un compuesto eléctricamente neutro, por lo que es de esperar, y más aún, teniendo en cuenta los resultados de las funciones de Fukui, que la interacción entre el sistema π del sustrato y el catalizador, sea por el átomo de oro del AuCl_3 . Por otro lado, el oro es un átomo metálico, por lo que debiera presentar un marcado carácter catiónico al formar parte del AuCl_3 .

Contemplando que el AuCl_3 presenta una estructura con cuatro átomos, posee grados de libertad que ocasionan que los resultados no puedan obtenerse en poco tiempo. Naturalmente esto mismo es aplicable a los modelos Au^4 con geometría apical y rómbica. Por este motivo, es que en un primer momento, se utilizarán como modelos básicos las especies catalíticas Au^+ y Au^0 , ya que éstas deberían representar muy bien el comportamiento que posea el modelo catalítico AuCl_3 .

La fundamentación para la elección de los modelos Au^0 y Au^+ , está sustentada en la idea que las interacciones AuCl_3 -etino a largas distancias, son muy similares a las dadas por el aducto Au^0 -etino, puesto que catalizador y sustrato son eléctricamente neutros. Por otro lado, a cortas distancias, la interacción AuCl_3 -etino, debiera asemejarse a la dada por Au^+ -etino, debido a que el átomo de oro presenta un apreciable grado de especie catiónica en la sal (ver Fig. N° 4.21). Esta característica catiónica sería la cuasante de la interacción por el átomo de oro entre el AuCl_3 y etino.

Figura N° 4.21 Cargas atómicas para el modelo catalítico AuCl_3 .



El aducto es originado por la interacción del sustrato con la especie catalítica, y que según lo publicado,^{6,7,17} debe ser la primera especie en formarse. Esto se desprende del hecho que si se mezclan cloruro de hidrógeno con etino, no se detecta reacción, pero si en dicha mezcla se encuentra presente el catalizador, si se detecta la formación del producto. El segundo paso de la reacción es el ataque nucleofílico del ión cloruro al sistema π del aducto catalítico, es decir, un ataque nucleofílico del cloruro.

A la luz de los resultados obtenidos, se detallarán tres tipos de orientaciones para el ataque nucleofílico del ión cloruro al aducto catalítico. Éstas tres formas de ataque, fueron originados debido a que los resultados indicaban una marcada dependencia en los productos formados, con respecto a la orientación espacial con la

cual atacaba el ión cloruro. Éste análisis contempla tres puntos de partida para el ataque del nucleófilo hacia el aducto catalítico. Primero, una orientación paralela opuesta del ión cloruro con respecto al catalizador (ver Fig. N° 4.22), segundo, una orientación paralelo junto del ión cloruro con respecto al catalizador (ver Fig N° 4.23), y tercero, una orientación perpendicular del ión cloruro con respecto al catalizador (ver Fig. N° 4.24).

Figura N° 4.22 Interacción Au^+ -etino con Cl^- con orientación paralelo-opuesto.

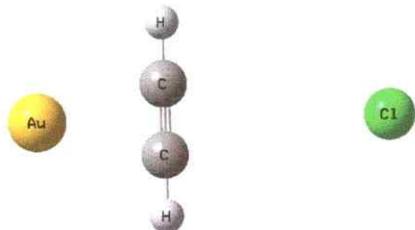


Figura N° 4.23 Interacción Au^+ -etino con Cl^- con orientación paralelo-junto.

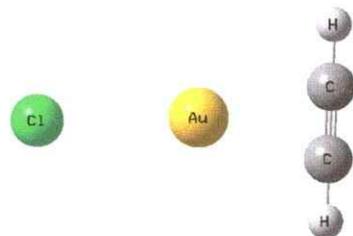
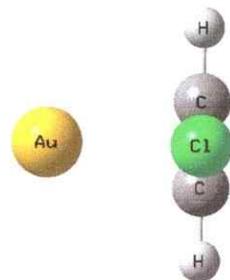


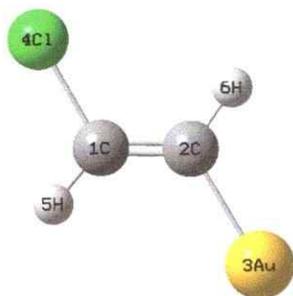
Figura N° 4.24 Interacción Au^+ -etino con Cl^- con orientación perpendicular.



Para el caso del ataque con orientación paralelo opuesto (ver Fig. 4.22), se obtiene un producto que posee un enlace covalente cloro-carbono con una adición

anti con respecto al átomo de oro (ver Fig. 4.25). El ión cloruro está enlazado covalentemente con el otro átomo de carbono del sustrato. Este producto posee una energía de formación menor que cero (ver Fig. N° 4.28), lo que indica claramente que es un proceso termodinámicamente favorable. La Fig. N° 4.25 corresponde a una estructura de mínima energía, ya que no posee frecuencias negativas, lo que situado en un diagrama de energía potencial en función de una coordenada de reacción, representaría un estado de mínima energía.

Figura N° 4.25 Producto de la reacción entre Au^+ -etino y Cl^- , con orientación paralelo opuesta.



Por otro lado, los productos formados para los ataques del cloruro al aducto catalítico con orientaciones paralelo-junto y perpendicular (ver Fig. 4.23 y 4.24), presentaron productos finales con una estructura muy similar (ver Fig. 4.26 y 4.27). Estos productos no indican la formación de enlace covalente entre algún átomo de carbono del sistema π con el ión cloruro que atacó dicho sistema, sino más bien un enlace con el átomo de Au^+ .

Figura N° 4.26 Producto de la reacción entre Au^+ -etino y Cl^- , con orientación paralelo junta.

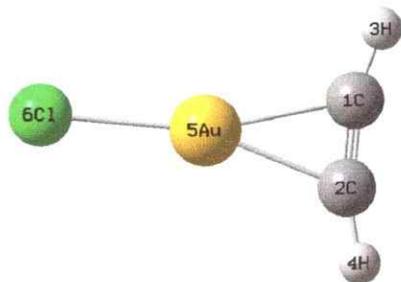
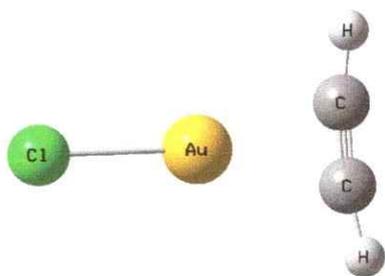


Figura N° 4.27 Producto de la reacción entre Au^+ -etino y Cl^- , con orientación perpendicular

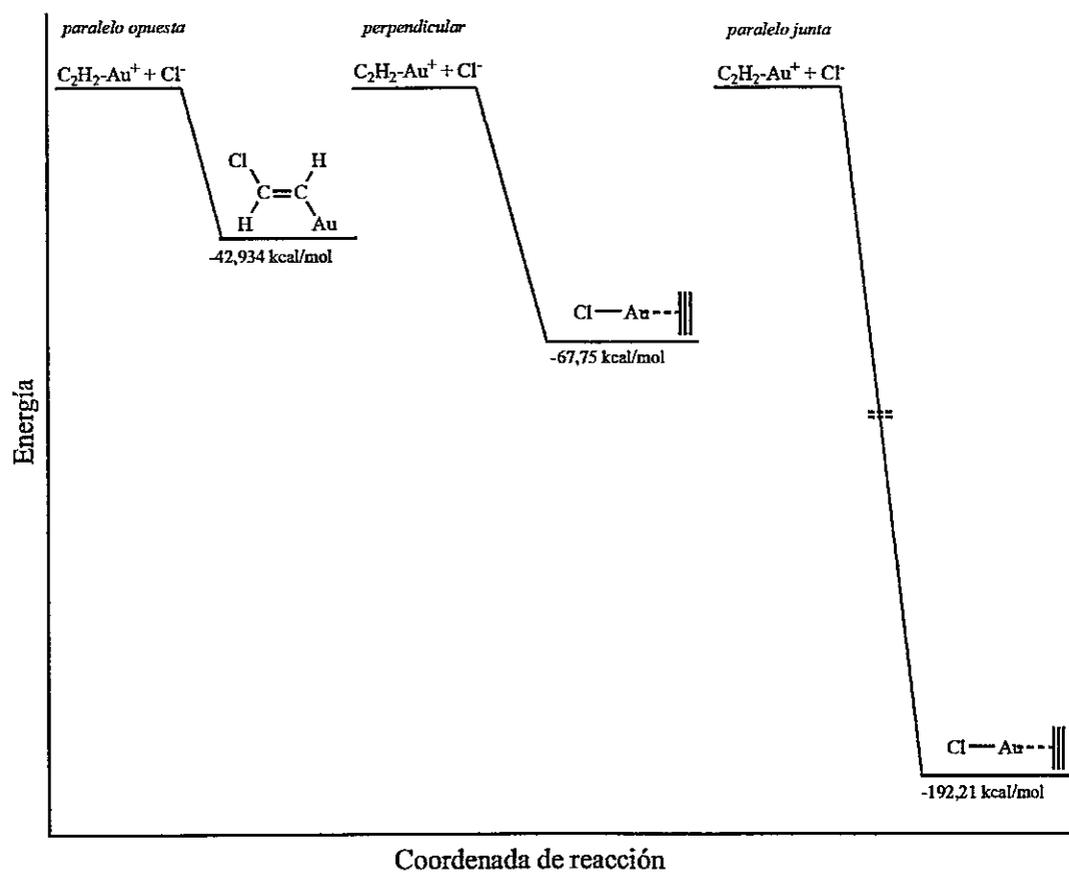


Las figuras N° 4.26 y N° 4.27 claramente están indicando una interacción entre especies iónicas (Au^+ y Cl^-), las cuales están muy favorecidas por la cercanía que se presentó entre ambas. Así mismo, estos dos productos obtenidos, demuestran la fuerte capacidad orientadora que posee el catión Au^+ con respecto a especies cargadas. La capacidad orientadora del modelo catalítico Au^+ , aumenta en la medida que exista una mayor capacidad de interacción, con lo que mayor será la probabilidad de formar uniones químicas entre ambos (Au^+ y Cl^-). La fuerte unión entre el modelo catalítico y el cloruro, actúa en directo desmedro de las interacciones entre el nucleófilo (Cl^-) y el sistema π del sustrato. Esto último, es lo que originará como resultado final, la no formación del producto deseado, es decir, la inserción del ión cloruro al triple enlace carbono-carbono, con la consecuente formación hacia el cloroetano.

Comparando los productos obtenidos para el ataque del cloruro desde las tres orientaciones, el producto dado desde la orientación paralelo-opuesto, es el que da origen a un enlace covalente entre unos de los dos átomos de carbono del sustrato con el átomo de Au^+ . Junto con esto, se origina un enlace covalente entre el cloruro y el otro átomo de carbono del sustrato. Estos dos últimos hechos no se presentan para los productos dados por las orientaciones paralelo-junta y perpendicular. Adicionalmente, la energética asociada al ataque con orientación paralelo-opuesta es

la menor de las tres posibles orientaciones. Los productos dados por las geometrías paralelo-junta y perpendicular, indican una mucho mayor preferencia de interacción entre el anión Cl^- con el catión Au^+ , más que con el sistema π del sustrato. Esto último se entiende en términos de enlaces iónicos, ya que Au^+ y Cl^- son iones, por lo que en la medida en que ambos posean una mayor posibilidad de poder interactuar, éstos irán en desmedro de cualquier otro tipo de interacción, como en este caso lo sería la interacción entre el sistema π y el cloruro (ver Fig. 4.28).

Figura N° 4.28 Energías de interacción para los tres productos de Au^+ -etino con Cl^- , originados desde las geometrías paralelo opuesta, paralelo junta y perpendicular, en función de la coordenada de reacción.



Una consecuencia inmediata de las interacciones Au^+-Cl^- , es que éstos productos quedan imposibilitados de proseguir con la reacción, ya que al estar tan fuertemente unidos Cl^- y Au^+ , el halogenuro no puede adicionarse nucleofílicamente al sistema π del sustrato, imposibilitando la formación del cloroetano.

4.2.3 Variación de la capacidad nucleofílica del cloruro

Teniendo presente que las especies a adicionar son Cl^- y H^+ , se ha estudiado la reacción entre cloruro de hidrógeno (HCl) con el sustrato. Al agregar un protón al cloruro variará enormemente la capacidad nucleofílica del cloruro para adicionarse al sistema π del sustrato. Para esto último, se realizó un estudio de la interacción entre el sustrato y el HCl con tres orientaciones distintas, las mismas que para el caso de la adición del cloruro (ver Fig. N° 4.29 a N° 4.31). Para este caso, la molécula de cloruro de hidrógeno (HCl) atacará al sustrato por el átomo de cloro, de forma tal que primero se adicione el átomo de cloro al sistema π , y luego el hidrógeno al otro átomo de carbono del triple enlace carbono-carbono, con lo que finalmente se obtendrá el cloroetano como producto.

A continuación se detallarán los resultados obtenidos para la reacción del cloruro de hidrógeno con el aducto Au^+ -etino para las tres orientaciones distintas.

Figura N° 4.29 Interacción Au^+ -etino con HCl con orientación paralelo-opuesto

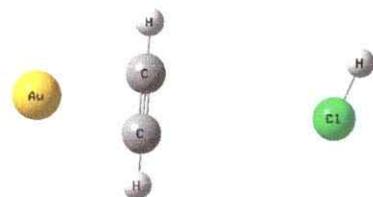


Figura N° 4.30 Interacción Au⁺-etino con HCl con orientación paralelo-junto

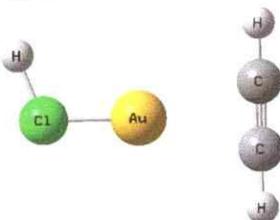
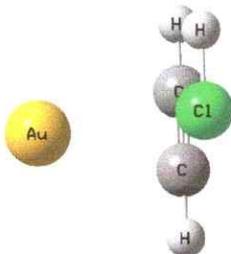


Figura N° 4.31 Interacción Au⁺-etino con HCl con orientación perpendicular



Al realizar las interacciones descritas por las tres figuras N° 4.28 a N° 4.30, se observa que la única especie que puede conducir a la obtención directa del producto deseado, es la Fig. N° 4.32, siendo ésta estructura originada por la interacción entre el aducto catalítico Au⁺-etino con el cloruro de hidrógeno HCl, con una orientación paralelo opuesto (Fig. N° 4.29).

Fig. N° 4.32 Producto de reacción para Au⁺-etino con HCl en B3LYP con orientación paralelo opuesto, junto a su matriz-Z en coordenadas cartesianas.

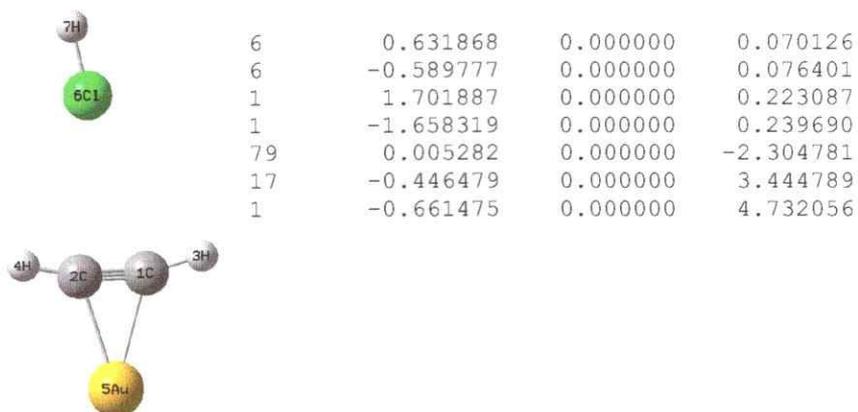


Fig. N° 4.33 Producto de reacción para Au⁺-etino con HCl en B3LYP con orientación paralelo junto, junto a su matriz-Z en coordenadas cartesianas.

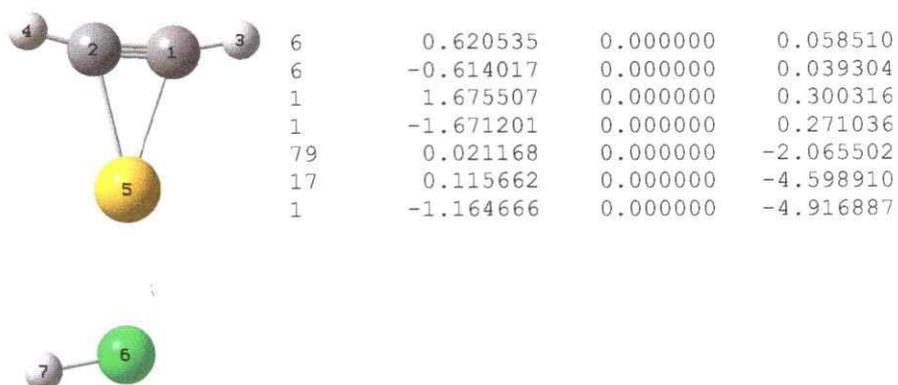
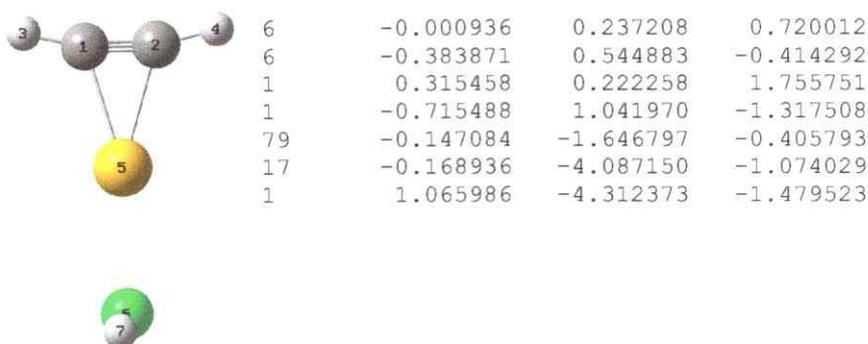


Fig. N° 4.34 Producto de reacción para Au⁺-etino con HCl en B3LYP con orientación perpendicular, junto a su matriz-Z en coordenadas cartesianas.

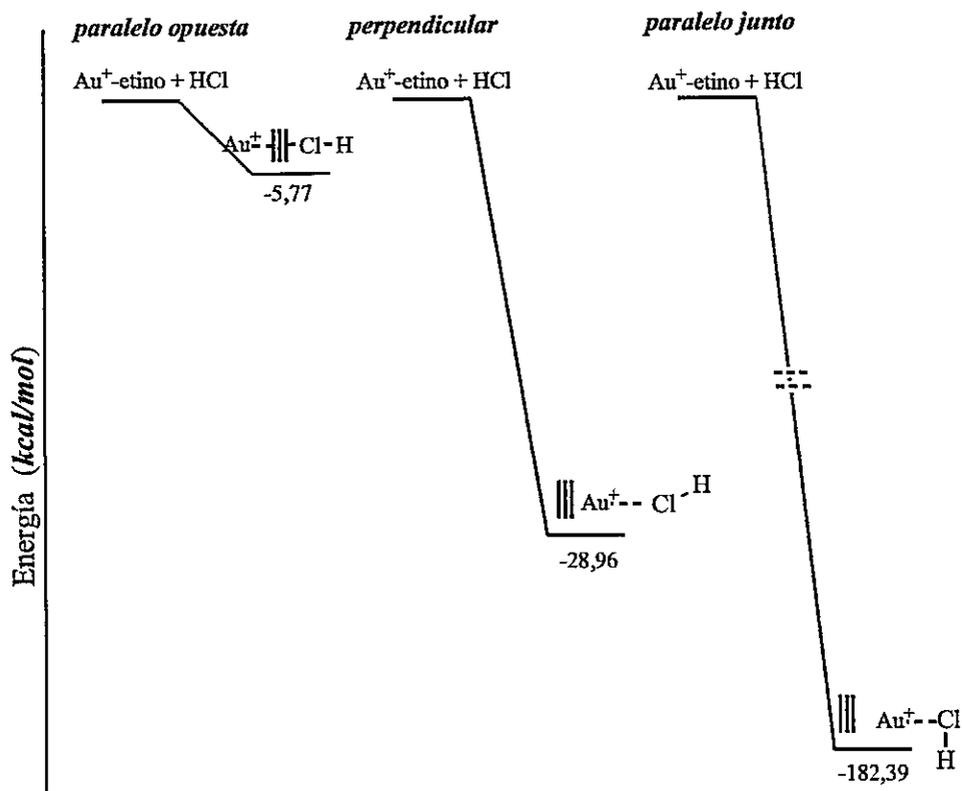


Los productos originados por el ataque nucleofílico del cloruro para las orientaciones paralelo-junto y perpendicular, no conducen directamente a una estructura que esté en la dirección del producto deseado. Sin embargo, las estructuras de las Fig. N° 4.33 y 4.34 puedan generarlo, pero por vías mecánicas que aún no están claramente direccionadas y/o conectadas con la vía postulada en esta tesis. Esto último se debe a que en ambos casos, existe una favorecida interacción del tipo ión-dipolo, debido a que no existe impedimento para la interacción del ión Au⁺ con la molécula HCl. Ésta interacción ión-dipolo es la causante que el átomo de cloro no pueda atacar nucleofílicamente a los átomos de carbono del sistema π del sustrato.

Por otro lado, la justificación que el aducto Au^+ -etino-HCl con orientación paralelo-opuesta, sea la que origine un producto con mayor semejanza al cloroeteno (el producto final), puede darse en términos de una obstaculización por parte del hidrocarburo para que interactúen el Au^+ y el HCl. Esto último, ocasionaría una mayor interacción entre el átomo de cloro y el sistema π del sustrato, debido a que al estar perturbada la nube π por la presencia del catión Au^+ , los átomos de carbono son más susceptibles de ser atacados nucleofílicamente por el HCl.

Por otro lado, si se observan el gráfico en el cual se indican las energías de interacción que presentan los tres productos con el HCl (ver Fig. N° 4.35), claramente se observa que la energía para la orientación paralelo-junto y perpendicular, son termodinámicamente mucho más favorable para el caso del producto dado desde la orientación paralelo-opuesto. En principio, esto se debe a un efecto "apantallador" producido por el sustrato, el cual se encuentra separando al Au^+ del HCl, disminuyendo la capacidad de interacción entre las dos últimas especies químicas, lo que redundaría en el bajo valor de la energía de estabilización cuando se origina el ataque nucleofílico del HCl al sistema π del aducto catalítico. Esto último, no permite una interacción ión-dipolo entre el Au^+ y el HCl, interacción que posee mayores valores que sus contrapartes de van der Waals, siendo estas últimas, las que se presentan para el caso de la orientación paralelo-opuesto.

Fig. N° 4.35 Comparación de las energías de interacción entre el aducto Au⁺-etino con el ión Cl⁻, en distintas orientaciones.



Si bien hay evidencia que una potencial interacción HCl-etino-AuCl₃,⁹⁶ sea la responsable de la inserción de cloruro de hidrógeno a la molécula de etino, éste aducto sólo se ha postulado teóricamente en reacciones donde el catalizador (AuCl₃ en este caso) se encuentra soportado sobre una matriz hecha de carbono. Por el hecho de utilizar matrices para soportar el catalizador, se está indicando que la reacción se realizó en fase heterogénea, por lo que incluir el aducto HCl-etino-AuCl₃ estaría muy alejado de las potenciales especies que podrían originarse en reacciones en fase homogénea, como las estudiadas en esta tesis. Por este motivo, es que no se utilizará

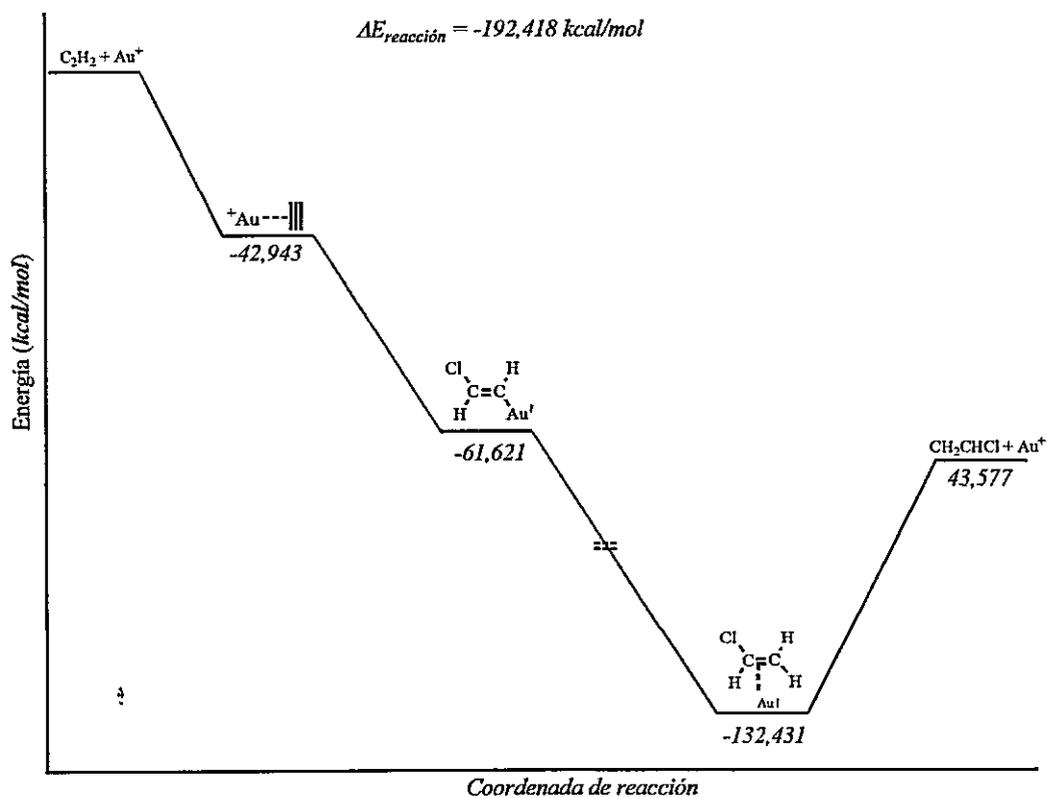
en aducto HCl-etino-AuCl₃ como intermediario para modelar las reacciones con sus diversos modelos catalíticos.

4.2.4 Reacciones con distintos modelos catalíticos

Reacción con Au⁺

Tomando en consideración las orientaciones que originaban productos estructuralmente relacionados con el cloroetano y para el modelo catalítico Au⁺, se diseñó un perfil de reacción completo: la interacción del catalizador con el sustrato hasta la ruptura de la unión catalizador-producto final.

Fig. Nº 4.36 Diagrama de reacción completo para el modelo catalítico Au⁺ con el sustrato etino



La Fig. N° 4.36 muestra un diagrama de energía, que posee un perfil de reacción termodinámicamente muy favorable, al tiempo que la reacción transcurre con suma facilidad. Se observa que el paso limitante de la reacción es la separación del modelo catalítico Au^+ del cloroetano, ya que tanto la formación del aducto catalítico así como el ataque nucleofílico del ión Cl^- y posterior ataque electrofílico del H^+ , son procesos que ocurren sin barreras de energía que el sistema deba superar. El proceso más favorable es la inserción del H^+ , el cual es más del doble de lo favorable que su antecesor proceso de ataque del ión Cl^- . Esto último tiene su explicación en el hecho que al presentarse cambios estructurales tan grandes, como pasar de una hibridación sp a sp^2 , y un consecuente reordenamiento en la interacción del Au^+ con el producto, el sistema debe experimentar cambios energéticos importantes. Adicionalmente a esto, se debe mencionar el hecho que el ión cloruro no es un nucleófilo muy fuerte, por lo que el proceso de inserción del Cl^- al aducto catalítico Au^+ -etino, no puede presentar una gran energía asociado a ello, debido a que no se presentan formación de nuevos enlaces químicos formales.

Observando las cargas atómicas en cada paso de la reacción (ver Tabla N° 4.22), se aprecia que el átomo de oro siempre permanece recibiendo densidad de carga desde el sistema π , ya que nunca logra una carga atómica de +1, sino que siempre inferior. Esto último señala claramente que existe una fuerte interacción con uno de los dos átomos de carbono del sistema π , ya que siempre el carbono que se encuentra unido al átomo de oro, presenta una carga más negativa que su congere que se encuentra unido al cloruro, lo que viene a demostrar el traspaso de densidad de carga desde el cloruro al átomo de oro, y que una parte de ésta, es retenida por el carbono unido al átomo de oro.

Tabla N° 4.22 Cargas atómicas por NBO para los distintos intermediarios de la reacción C_2H_2 con HCl catalizada por Au^+ .

Au^+ -etino		Au^+ -cloroetino		Cloroeteno- Au^+	
C	1 -0.21392	C	1 -0.21127	C	1 -0.23432
C	2 -0.21427	C	2 -0.42908	C	2 -0.48541
H	3 0.31918	H	3 0.23657	H	3 0.28569
H	4 0.31925	H	4 0.24227	H	4 0.28584
Au	5 0.78976	Au	5 0.24406	Au	5 0.71813
		Cl	6 -0.08256	Cl	6 0.14130
				H	7 0.28876

Con la entrada del ión cloruro se presenta una gran diferencia en las cargas atómicas de los átomos de carbono. Esto es producido por la gran capacidad electro-dadora del cloruro, ya que este último al unirse al carbono, cede gran cantidad de densidad electrónica, que esta reflejado en el valor muy cercano a cero en su carga atómica. La carga cedida por el ión cloruro, es recibida principalmente por el catión oro y el carbono al que se encuentra unido a este catión, puesto que ambos disminuyeron sus valores de cargas atómicas.

La inserción del ión H^+ en el sistema π , origina un marcado carácter de doble enlace, y por otro lado, el ión Cl^- y Au^+ , pierden densidad de carga, la que va a parar al ión H^+ que se ha insertado en el carbono adyacente al que se unió el cloruro. En este paso, el átomo de oro deja el plano formado por el sistema cloroeteno, y la distancia al carbono ha aumentado.

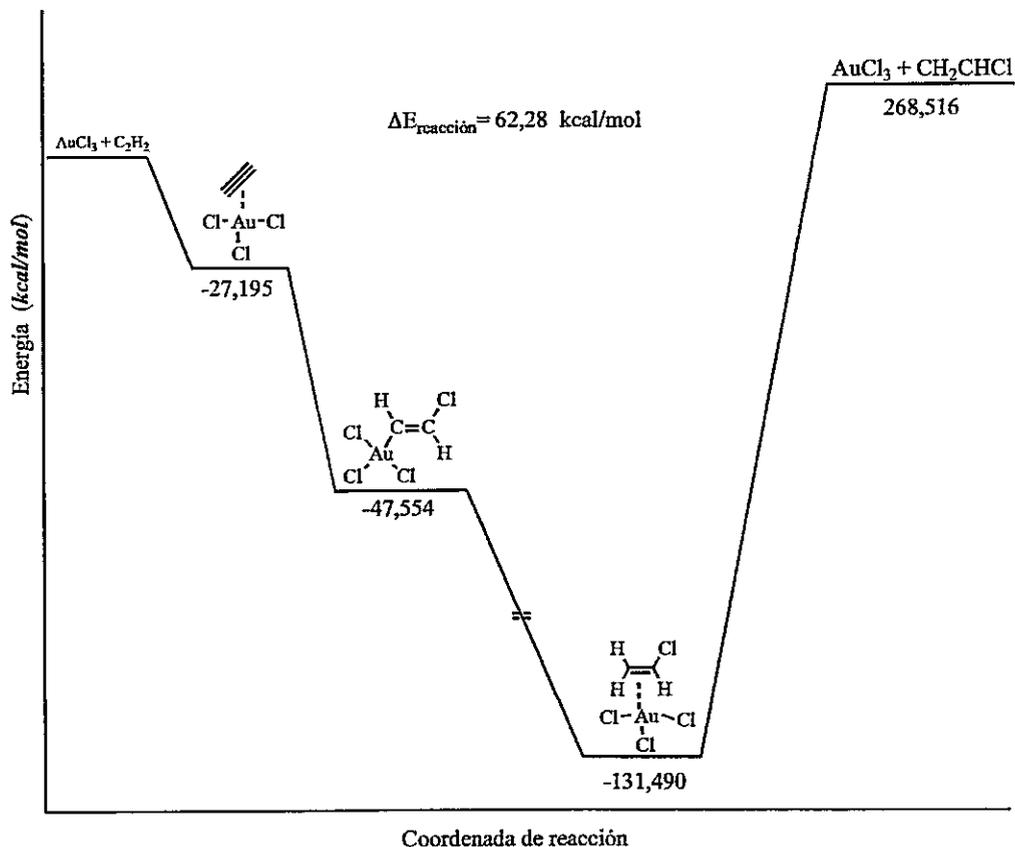
Examinando las frecuencias vibracionales (ver Tabla N° 4.23), puede verse que cada intermediario de la reacción, corresponde a un mínimo de energía en una superficie de energía potencial, puesto que no se presentaron frecuencias negativas que corresponderían a estados de transición.

Tabla Nº 4.23 Frecuencias para los distintos intermediarios en la reacción catalizada por Au⁺.

Au ⁺ -etino			Au ⁺ -cloroetino			Cloroeteno-Au ⁺		
275,3476	331,0296	621,9743	157,3078	172,1112	227,4494	101,1404	310,6287	365,5118
749,6091	769,7583	837,2421	620,8893	680,5944	707,1618	381,4661	661,6411	788,8655
1910,634	3307,7811	3394,1110	915,6083	1116,8797	1240,0064	952,2519	1016,2192	1056,8093
			1633,4001	3197,1704	3265,5470	1253,5788	1342,9996	1488,7414
						3117,0854	3188,3548	3228,2985

Reacción con AuCl₃

Este es el modelo catalítico más importante, ya que es el precursor químico de la inmensa mayoría de las reacciones por oro en fase homogénea. Así mismo, es la materia prima para la fabricación de nanopartículas de oro, con las cuales se realizan la gran mayoría de las reacciones en fase heterogénea, principalmente con sustratos en estado gaseoso.

Figura Nº 4.37 Perfil de reacción para AuCl₃ con Etino

Todos los procesos de interacción del sustrato con el catalizador, cloruro y protón, son termodinámicamente favorables (ver Fig. N° 4.37). Si bien los perfiles de energía de cada etapa, indican un punto donde se presenta un fuerte aumento de la energía potencial, dicho punto, no es indicio que el proceso tenga asociada una barrera energética (ver Fig. 4.6). Este punto que se escapa de la tendencia, representa una configuración electrónica de alta energía, el cual es originada por los distintos arreglos que debe buscar el aducto cuando van interactuando catalizador y sustrato. Para el caso en que los procesos de interacción estuvieran dados con barreras energéticas, necesariamente deben presentarse una serie de puntos que indiquen un aumento y posterior descenso en la energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción, serie de puntos que no se presentó en estos casos.

Al observar la Fig. N° 4.37 que muestra el perfil completo de la reacción, puede desprenderse que el proceso de inserción del H^+ es el que desprende más energía, lo que indica que es la etapa donde ocurren los mayores cambios, siendo por un lado, el cambio en la hibridación de sp a sp^2 en los átomos de carbono, y por otro, el cambio en la interacción del modelo catalítico $AuCl_3$ con el sistema π . El producto originado, $AuCl_3$ -cloroetano, posee casi todas las características del producto final, el cloroetano, sólo que la presencia cercana de la sal áurica origina una perturbación del halogenuro de alquilo, principalmente en los ángulos y falta de la planaridad del sistema.

Finalmente, la salida del modelo catalítico es la etapa limitante de la reacción, puesto que presenta una energética termodinámicamente desfavorable. Junto con esto, la cuantía energética de esta etapa, claramente da signos que el $AuCl_3$ interactúa fuertemente con el sistema π del cloroetano.

Examinando las cargas atómicas del aducto AuCl_3 -etino (ver Tabla N° 4.24), se observa que el cloruro áurico actúa como un electro-atractor, ya que si se suman las cargas atómicas del AuCl_3 , se obtiene un valor de -0,28574, que indica una carga negativa. Ésta carga eléctrica obviamente fue densidad electrónica cedida por el sustrato.

Tabla N° 4.24 Cargas atómicas por NBO para los distintos intermediarios de la reacción C_2H_2 con HCl catalizada por AuCl_3 .

AuCl_3 -etino	AuCl_3 -cloroetino	Cloroeteno- AuCl_3
C 1 -0.15829	C 1 -0.38056	C 1 -0.44090
C 2 -0.15900	C 2 -0.19648	C 2 -0.17324
H 3 0.30147	H 3 0.24471	H 3 0.28094
H 4 0.30156	H 4 0.24349	H 4 0.28379
Au 5 0.51218	Au 5 0.53881	Au 5 0.49576
Cl 6 -0.28862	Cl 6 -0.39440	Cl 6 -0.30844
Cl 7 -0.22026	Cl 7 -0.50427	Cl 7 -0.22209
Cl 8 -0.28904	Cl 8 -0.39435	Cl 8 -0.28144
	Cl 9 -0.15697	Cl 9 0.07963
		H 10 0.28601

Pasando ahora a la etapa donde se produce el ataque nucleofílico del ión Cl^- , aquí nuevamente la sal áurica actúa como electro-aceptor, lo que es reflejado por la suma de las cargas atómicas. Adicionalmente, el carbono que se encuentra unido al átomo de cloro, presenta un acentuado aumento de su densidad electrónica, ya que su carga atómica se torna más negativa. Esto es resultado de la fuerte donación de densidad de carga dada por el ión cloruro. Esto último ocasiona que el cloruro quede con menos de una tercera parte de su carga eléctrica, proporcionando claras señales que es un excelente electro-dador, y que el sistema π es un muy buen "puente" para transportar densidad de carga hacia el AuCl_3 .

Por otro lado, la entrada del H^+ origina un cambio radical en el cloruro que entró en la etapa anterior al sistema π , ya que pierde totalmente su carga eléctrica negativa, y adquiere una muy pequeña carga eléctrica positiva. Esto último debe estar ocasionado por la gran densidad de carga que adquirió el H^+ , debido a que

presenta una carga atómica positiva menor a 0,3, lo que demuestra que posee las mismas características de los dos hidrógenos originales. También se puede hacer notar que el AuCl_3 aún permanece interactuando con gran cuantía con el cloroetano, ya que ambas moléculas presentan una carga eléctrica neta de 0,31622, siendo positiva para el cloroetano y negativa para el AuCl_3 . Esto último arroja como resultado que el proceso de ruptura del aducto catalizador-producto, debe ser un proceso termodinámicamente desfavorable, ya que la "atracción electrostática" no deja de ser apreciable.

El paso de la ruptura de la interacción catalizador-producto final, es energéticamente desfavorable, y siendo todos los otros totalmente favorables, la escisión en la interacción catalizador-producto será la etapa limitante de la reacción.

Tabla Nº 4.25 Frecuencias para los distintos intermediarios en la reacción catalizada por AuCl_3 .

AuCl_3 -etino			AuCl_3 -cloroetano			Cloroetano- AuCl_3		
73,4139	75,6836	117,7975	28,6613	67,3839	88,8602	54,6298	69,6593	99,6766
139,8762	142,9925	161,1307	104,1549	136,0170	148,9059	115,5387	139,5425	144,9723
261,5777	268,1321	305,9296	203,9671	214,2256	254,2589	160,2122	282,2307	305,9882
344,2198	344,9887	625,0761	280,9557	297,4678	325,3984	339,0586	340,5267	354,0416
739,4738	755,8483	835,8378	586,3185	679,6528	730,0587	964,3042	999,3950	1047,4035
1987,8156	3378,7023	3469,3016	922,6292	1109,8145	1226,2980	1283,5137	1357,3873	1530,9469
			1649,7459	3209,3457	3286,4171	3144,6019	3221,7981	3260,5173

Si se examinan las frecuencias de cada uno de los intermediarios (ver Tabla Nº 4.25), nuevamente se puede apreciar que las estructuras obtenidas son mínimos de energía, puesto que poseen todas sus frecuencias positivas, por lo que se descarta la posible existencia de estados de transición, vale decir, configuraciones de alta energía.

Reacción de AuCl_3 con HCl

Para la interacción del HCl con el aducto Au^+ -etino, sólo el ataque con la orientación paralelo-opuesta genera un producto deseado. En cambio, para los

ataques paralelo-junto y perpendicular, se originó una fuerte interacción Au^+ -cloruro, teniendo como explicación la formación de interacciones del tipo ión-dipolo, ocurriendo un hecho similar para el ataque nucleofílico del ión cloruro al aducto AuCl_3 -etino. Para este último caso, el cloruro se unió al AuCl_3 , formando un complejo. Para entender mejor estos acontecimientos, se tienen las siguientes ecuaciones:



Ambos productos de reacción, poseen energías de estabilización muy similares (ver Fig. N° 4.38 y 4.39), además de indicar que son procesos termodinámicamente muy favorables.

Fig. N° 4.38 Energía de interacción para la reacción entre AuCl_3 con HCl.

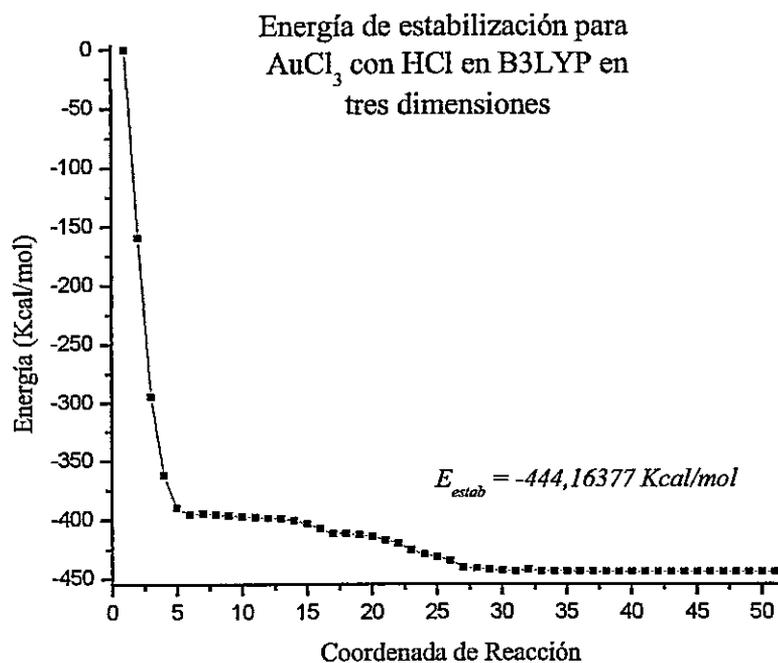
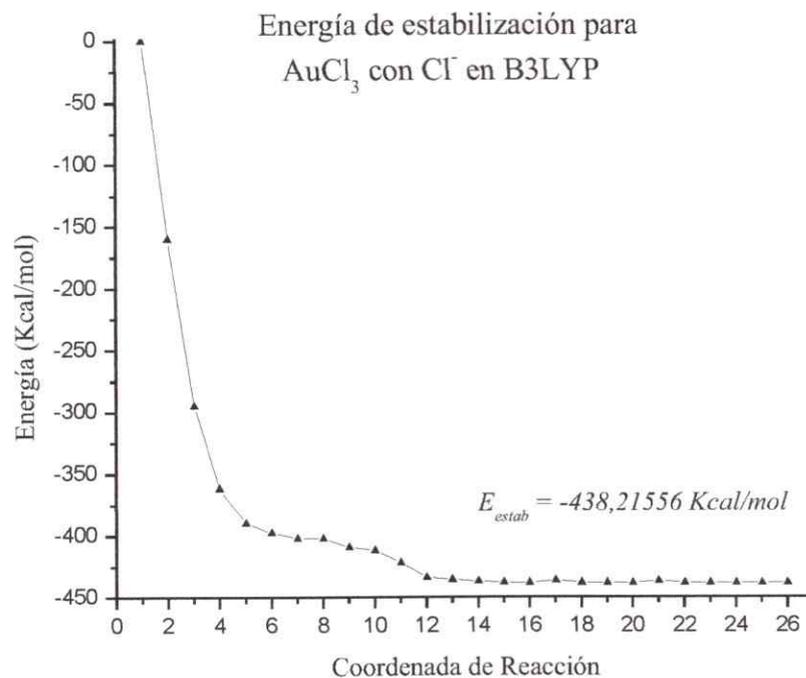
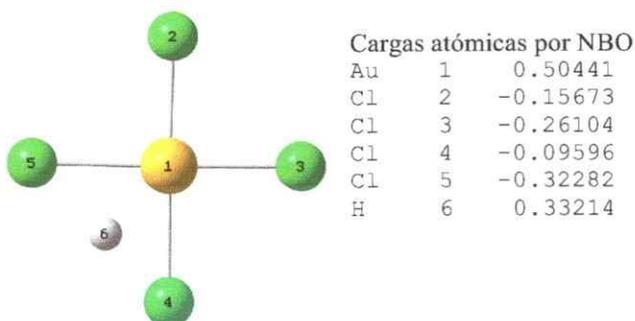


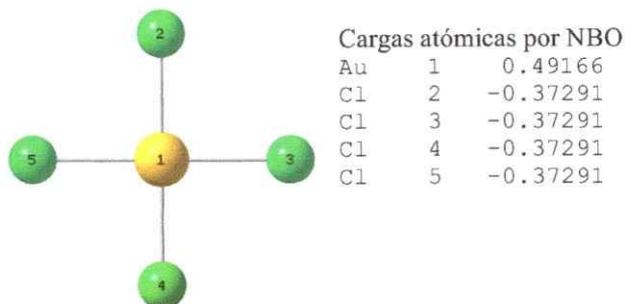
Fig. N° 4.39 Energía de interacción para la reacción entre AuCl_3 con Cl^- .

Lo interesante de éstas reacciones es que en el HAuCl_4 el protón se encuentra deslocalizado entre dos átomos de cloro (ver Fig. N° 4.40). Dicho fenómeno viene a indicar que el enlace hidrógeno-cloro del HCl va escindiéndose en la medida que el cloruro de hidrógeno va acercándose al AuCl_3 , hasta que se llega a un estado final, en el cual, el protón se encuentra entre dos átomos de cloro vecinos. No formando enlaces covalentes con alguno de ellos. Por este motivo, sería más riguroso representar la estructura del HAuCl_4 como $\text{H}^+ - \text{AuCl}_4^-$.

Fig. N° 4.40 Estructura final de la reacción entre AuCl_3 y HCl en B3LYP.

Para el caso de la reacción (2), el producto final de la reacción indica una total equivalencia entre los cuatro átomos de cloro, esto tanto para la estructura originada por *Coordenada de Reacción*, así como para la dada por un optimización refinada de ésta última (ver Fig. N° 4.41). Esto es reafirmado por los valores que presentaron las cargas atómicas por NBO del complejo tetraurato.

Fig. N° 4.41 Estructura final de la reacción entre AuCl_3 y Cl^- en B3LYP.



Tomando en consideración los índices de reactividad basados en las funciones de Fukui para el aducto AuCl_3 -etino (ver Tabla N° 4.10), en donde, y en términos generales, existe una mayor factibilidad de un ataque electrofílico que uno nucleofílico hacia los átomos de cloro que posee el aducto AuCl_3 -etino, es de esperar un ataque electrofílico por parte del protón, más que un ataque nucleofílico por parte del Cl, cuando se acerca el HCl al aducto catalítico. Esta orientación en el acercamiento del HCl a dicho aducto, es lo que debiera provocar una interacción preferente con el AuCl_3 más que con el etino.

Capítulo V

Conclusiones

Las interacciones catalizadores-sustratos son en su mayoría energéticamente favorables para la metodología *Formación de Aducto*, siendo todas favorables para la metodología *Coordenada de Reacción*, demostrando claramente que ambos métodos originan resultados disímiles. La magnitud de las interacciones catalizador-sustrato son sumamente dependientes del modelo catalítico a utilizar, siendo este conjunto de valores muy dispares entre si. En el mismo ámbito, los modelos catalíticos catiónicos, presentan magnitudes de interacción mucho mayores que modelos eléctricamente neutros.

Una forma de estimar *a priori* la reactividad de los distintos modelos es con los índices de reactividad obtenidos a partir de métodos de estructura electrónica derivados de la Teoría de los Funcionales de la Densidad. Los índices de reactividad de los aductos catalíticos, indican tendencias preferentes hacia ataques nucleofílicos, pero los cuales no siempre determinan con total certeza que el ataque esté orientado preferentemente hacia el sistema π , ya que una buena parte de la susceptibilidad hacia ataques nucleofílicos está depositada en los distintos modelos catalíticos propuestos.

Al interactuar el modelo catalítico con el sustrato se origina una elongación del enlace carbono-carbono, tomando como referencia al sustrato aislado. La

mencionada elongación se encuentra correlacionada con una disminución en las frecuencias de vibración del sistema orgánico π del mencionado sustrato.

El ataque nucleofílico del ión cloruro al aducto catalítico es estereoespecífico, ya que para generar el producto deseado, el nucleófilo debe atacar con una orientación específica al aducto, de lo contrario, se forman especies muy estables, las cuales no se encuentran en directa relación al producto deseado. La energética asociada al ataque del ión cloruro a los aductos catalíticos, es favorable, presentan valores diversos unos con otros. El ataque electrofílico del catión H^+ presenta rangos de valores muy similares entre si, siendo su energética la más favorable de todos los procesos, generando doble enlace carbono-carbono en el sustrato, lo que debe estar sustentado en el cambio de hibridación de ambos átomos de carbono del sistema π , y su consecuente e irreversible cambio de geometría propia de cada tipo de hibridación.

El paso limitante de los perfiles de reacción es la salida del modelo catalítico del producto, ya que este proceso presenta energéticas desfavorables, siendo la cuantía de estos procesos nuevamente muy dependientes del modelo catalítico utilizado.

Contemplando los diferentes modelos postulados en esta tesis, y a la luz de los resultados obtenidos, es que se postula que el modelo catalítico más probable para ser el catalizador, debe ser el cloruro aúrico. Esta sal presentó un comportamiento en el cual la formación de los distintos intermediarios fue favorable, y el potencial paso limitante acorde a los resultados experimentales, debiera ser la ruptura del enlace entre el modelo y el producto formado.

Capítulo VI

Referencias

- [1] G. Barrow, Química Física, *Editorial Reverté S.A.* capítulo 11, Barcelona, España 1964.
- [2] P. Atkins y J. de Paula, Atkins Química Física, *Editorial Médica Panamericana*, 8ª Edición, 2008, capítulo 22, Buenos Aires, Argentina
- [3] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, *John Wiley & Son, Ltd.* England 2002.
- [4] C. J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2nd Edition, *John Wiley & Son, Ltd.* England 2006.
- [5] I. Levine Físico-Química, *McGraw-Hill*, 3ª edición, capítulo 23, Madrid 1992.
- [6] A. S. K. Hashmi and G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7896-7936.
- [7] S. A. Hashmi, *Chem. Rev.* 2007, 107, 3180-3211.
- [8] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett.* 1987, 4, 405-415.
- [9] G. Schmid and B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 3081-3098.
- [10] A. Corma and H. García, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 2096-2126.
- [11] C. Della Pina, E. Falletta, L. Prati and M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 2077-2095.
- [12] R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 2028-2045.

- [13] R. A. Sperling, P. Rivera Gil, F. Zhang, M. Zanella and W. J. Parak, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1896-1908.
- [14] M. Chen and D. W. Goodman, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1860-1870.
- [15] C. P. Poole and F. J. Owens, Introduction to Nanotechnology, *Jhon Wiley & Sons. Inc.* **2003** U.S.
- [16] H. Schmidbaur and A. Schier, *Organometallics* **2010**, 29, 2-23.
- [17] A. S. K. Hashmi and M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1766-1775.
- [18] I. Levine, Química Cuática, *Pretence Hall*, 5^{ta} edición, **2001**.
- [19] G. Cuevas y F. Cortés, Introducción a la Química Computacional, *Fondo de Cultura Económica*, México, **2003**.
- [20] G. M. Barrow, Química-Física, capítulo 11, *Editorial Reverté S.A.* Barcelona **1964**.
- [21] M. Trautz, *Eur. J. Inorg. Chem.* (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie,) **1916**, 96, 1-28.
- [22] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107-118.
- [23] M C Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 875-895.
- [24] W.K. F. Wynne-Jones and H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 492-502.
- [25] A. W. Adamson, Química Física, capítulo 14 *Editorial Reverté S.A.*, España **1979**.
- [26] K. C. Volhardt y N. E. Schore, Química Orgánica, *Editorial Omega S.A.* Barcelona, 2^{da} Edición, **1996**.
- [27] G. J. Hutching, *Catalysis Today* **2002**, 72, 11-17.
- [28] G. E. Coates, M. L. Green and K. Wade, Organometallic Compounds, 3rd ed.; *Methuen*: London, **1967**, 1, 151.

- [29] G. Hutchings, *Catal. Today*, **2007**, 122, 196-200.
- [30] A. Arcadi, G. Bianchi, S. Di Giuseppe and F. Marinelli, *Green Chem.* **2003**, 5, 64-67.
- [31] Fukuda, Y. and Utimoto, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2013-2015.
- [32] R.O. C. Norman, W. J. E. Parr and C. B. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1976**, 18, 1983-1987.
- [33] G. J. Hutchings, *J. Catal.* **1985**, 96, 292-295.
- [34] Fukuda, Y. and K, Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3729-3731.
- [35] Xin Zhang and Avelino Corma, *Chem. Commun.*, **2007**, 3080-3082.
- [36] Alan J. Hall and Derek P. N. Satchell *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1976**, 2, 1278-1284.
- [37] A. S. Hashmi, T. Frost and J. W. Bast, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3769-3771.
- [38] Y. Xia and G. Huang, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 7842-7855.
- [39] Paul A. Sermon, Geoffrey C. Bond and Peter B. Wells, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1979**, 75, 385-394.
- [40] J. Chatt, *Chem. Rev.*, **1951**, 48, 7-43.
- [41] R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, and S. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11925-11935.
- [42] A. S. Hashmi, M. Pernpointner and M. Hansmann, *Faraday Discuss.*, **2011**, 152, 179-184 y G. J. Hutchings, *Catal. Today*, **2005**, 100, 55-61.
- [43] M. C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293-346.
- [44] M. Chen and D. W. Goodman *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1860.
- [45] P. Pykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4412-4456.
- [46] Pekka Pykkö *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, 358, 4113-4130.

- [47] Pekka Pyykkö *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1967-1997.
- [48] W. L. Budde, and R. E. Dessy, *Chem. Ind.* **1963**, 735.
- [49] Armer, B.; Schmidbaur, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1970**, 9, 101-113.
- [50] A. S. Hashmi. *Gold Bull.* **2004**, 37, 51-56.
- [51] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Dantona, J. Strähle, and H. Weiss, *Organometallics* **1987**, 6, 1207-1210.
- [52] M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **1975**, B29, 29-36.
- [53] T. J. Brown, A. Sugi, M. G. Dickens and R. A. Widenhoefer, *Organometallics*, **2010**, 29, 4207-4209.
- [54] C. K. Kim, K. A. Lee, B. S. Lee, and H. W. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 391, 321-324.
- [55] M. García-Mota, N. Cabello, F. Maseras, A. M. Echevarren, J. Pérez-Ramírez, and N. López, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 1624-1629.
- [56] D. Zuccaccia, L. Belpassi, F. Tarantelli, A. Macchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3170-3171.
- [57] C. Brouwer and C. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1744-1747.
- [58] M. Schelwies, A. L. Dempwolff, F. Rominger and G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5598-5601.
- [59] S. Hashmi, E. Kurpejović, W. Frey and J. Bats, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 5879-5885.
- [60] W. S. Taylor, A. S. Campbell, and D. F. Barnas, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2654-2661.
- [61] F. Wang, D. Zhang, X. Xu and Y. Ding, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 18032-18039.

- [62] R. F. Höckendorf, Y. Cao and M. K. Beber, *Organometallic* **2010**, *29*, 30001-30006.
- [63] J. Li, X. Li, H. Zhai and L. Wang, *Science*, **2003**, *299*, 864-867.
- [64] S. M. Lang, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, and U. Landman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 980-983.
- [65] S. M. Lang, T. M. Bernhardt, *Int. J. Mass Spectrometry*, **2009**, 286-299.
- [66] S.M. Lang and T.M. Bernhardt, *Eur. Phys. J. D*, **2009**, *52*, 139-142.
- [67] S. M. Lang, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, and U. Landman, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 6788-6795.
- [68] S. M. Lang, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, B. Yoon and U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8939-8951.
- [69] S. M. Lang and T. M. Bernhardt, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 024310-024319.
- [70] H. S. De, S. Krishnamurty, D. Mishra, and S. Pal, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 17278-17285.
- [71] H. Raä, B. Engels, T. Hupp, and A. S. Hashmi, *Int. J. Quant. Chem.* **2007**, *107*, 359-365.
- [72] R. L. Caret y A. S. Wingrove, *Química Orgánica*, Oxford University Press, Mexico **2001**.
- [73] M. A. Cinellu, G. Minghetti, F. Cocco and S. Stoccoro, *Angew. Chemi. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6892-6895.
- [74] A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker and H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7006-7007.
- [75] J. C. Fierro-González and B. C. Gates, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2127-2134.
- [76] Gaussian98 revision a9, M. e. Frisch, Gaussian Inc., 1998, Pittsburgh, PA **1998**.

- [77] V. Barone, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 226, 392-398.
- [78] F. Mendizábal *Int. J. Quant. Chem.*, **1999**, 73, 317-324.
- [79] F. Mendizábal. *Organometallics*, **2001**, 20, 261-265.
- [80] H. Hosoya and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, 37, 249-265.
- [81] S. Sakaki, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 30, 159-167.
- [82] R. D. Bach and H. F. Henneike, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5589-5602.
- [83] T. Ziegler and A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1558-1565.
- [84] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Dantona, J. Strähle, and H. Weiss, *Organometallics* **1987**, 6, 1207-1210.
- [85] D. J. Gorin and F. D. Toste, *Nature*. **2007**, 446, 395-403.
- [86] P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6704-6710.
- [87] D. McIntosh and G. A. Ozin, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 121, 127-136.
- [88] D. F. McIntosh, G. A. Ozin and R. P. Messmer, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3321-3327.
- [89] H. V. Rasika Dias, and J. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 7814-7816.
- [90] A. Fürstner and P. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3410-3449.
- [91] D. Schröder, J. Hrusak, R. H. Hertwig, W. Koch, P. Schwerdtfeger, and H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, 14, 312-316
- [92] N. S. Nechaev, V. M. Rayon and G. Frenking, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 3134-3142.
- [93] A. S. Hashmi, J. P. Weyrauch, M. Rudolph and E. Kurpejović, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6545-6547.
- [94] K. Balasubramanian, P. Y. Feng and M. Z. Liao, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 3561-3570.

- [95] H. S. De, S. Krishnamurty and S. Pal, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 6690-6703
- [96] M. Conte, A. F. Carley, C. Heirene, D. J. Willock, P. Johnston, A. A. Herzing, C. J. Jeil, *J. Catal.* **2007**, 250, 231-239.