



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

Modelización Computacional de la Reactividad Química:

Reacción de $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{X}$ (Cl, Br)

Autor: Jesús Abellán Burgos

Tutor/es: Pilar Redondo y Víctor M. Rayón

ÍNDICE

1. Resumen/Abstract.....	5
1.1 Resumen.....	7
1.2 Abstract	8
2. Introducción	9
3. Objetivos y Plan de Trabajo.....	17
3.1 Objetivos	19
3.2 Plan de Trabajo.....	20
4. Metodología	21
4.1 Aproximación de Born-Oppenheimer	24
4.2 Superficies de energía potencial	25
4.3 Métodos de la química cuántica	27
4.4 Teoría del Funcional de la Densidad	29
4.5 Funciones de base	30
4.6 Teoría de la Estructura Molecular de Bader.....	30
5. Discusión y Resultados	33
5.1 Reacción de Ge^+ + Clorometano.....	36
5.1.1 Análisis Termodinámico de la Reacción Ge^+ + CH_3Cl	36
5.1.2 Análisis de la SEP de la Reacción Ge^+ + CH_3Cl	39
5.1.3 Análisis de la Densidad Electrónica de la Reacción Ge^+ + CH_3Cl	45
5.1.4 Mecanismo de la Reacción Ge^+ + CH_3Cl	50
5.2 Reacción de Ge^+ + Bromometano	51
5.2.1 Análisis Termodinámico de la Reacción Ge^+ + CH_3Br	51
5.2.2 Análisis de la SEP de la Reacción Ge^+ + CH_3Br	53
5.2.3 Análisis de la Densidad Electrónica Reacción Ge^+ + CH_3Br	59
5.2.4 Mecanismo de la Reacción Ge^+ + CH_3Br	63
5.3 Efecto de la Sustitución de Cloro por Bromo en la Reacción de Ge^+ + CH_3X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	64
6. Conclusiones.....	67
7. Bibliografía.....	71
8. Listado de Tablas y Figuras.....	75

1. Resumen/Abstract

1.1 Resumen

Se ha llevado a cabo un estudio computacional para las reacciones del catión germanio con clorometano y bromometano. El estudio se ha realizado dentro del contexto de la teoría del funcional de la densidad DFT empleando el funcional modificado de Perdew–Wang-1-parámetro MPW1K junto con el conjunto de funciones de bases de Ahlrichs, QZVPP. Para ambas reacciones hemos caracterizado las estructuras de productos, reactivos, intermedios y estados de transición. En la reacción de $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ el producto más favorable desde un punto de vista termodinámico es el $\text{CH}_3 + \text{GeCl}^+$, situado a $-24,84$ kcal/mol de los reactivos. Se ha analizado la formación de otros dos posibles productos, $\text{GeCH}_2^+ + \text{HCl}$ y $\text{GeCHCl}^+ + \text{H}_2$, que están situados a $-6,13$ kcal/mol y $7,81$ kcal/mol respecto de los reactivos respectivamente. Para la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ el producto más favorable desde el punto de vista termodinámico es también $\text{CH}_3 + \text{GeBr}^+$, situado a $-27,27$ kcal/mol. Los otros dos posibles productos, $\text{GeCH}_2^+ + \text{HBr}$ y $\text{GeCHBr}^+ + \text{H}_2$, se sitúan a $-4,17$ kcal/mol y $3,98$ kcal/mol respecto de los reactivos. El análisis de la SEP para ambas reacciones nos indica que, desde el punto de vista cinético, el proceso más favorable es el que conduce a la formación del producto más exotérmico. Asimismo, hemos llevado a cabo un análisis exhaustivo de la densidad de carga a lo largo del camino de reacción más favorable en ambas reacciones para ver cómo van cambiando los enlaces en el transcurso de la reacción. Finalmente, se ha analizado el efecto de la sustitución de un átomo de cloro por uno de bromo en el reactivo CH_3X .

1.2 Abstract

A computational study of the reactions of CH_3Cl and CH_3Br with the cation Ge^+ has been carried out. The study has been performed in the framework of the Density Functional Theory (DFT) using the modified functional Perdew–Wang-1-parameter (MPW1K) in conjunction with the Ahlrichs' basis set. For both reactions we have characterized the structures of products, reactants, intermediates and transition states on their corresponding doublet potential energy surface. In the case of reaction $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$, the most favorable product from a thermodynamics point of view is $\text{CH}_3 + \text{GeCl}^+$, lying 24,84 kcal/mol under reactants. The formation of other two possible products has been considered, $\text{GeCH}_2^+ + \text{HCl}$ and $\text{GeCHCl}^+ + \text{H}_2$, lying -6,13 kcal/mol and 7,81 kcal/mol from reactants, respectively. For the reaction of $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$, the most favorable product from a thermodynamics point of view is also $\text{CH}_3 + \text{GeBr}^+$, lying 27,27 kcal/mol under reactants. The other two possible products $\text{GeCH}_2^+ + \text{HBr}$ and $\text{GeCHBr}^+ + \text{H}_2$, are located -4,17 kcal/mol and 3,98 kcal/mol respect to the reactants, respectively. The analysis of potential energy surface for both reactions shows that from a kinetic point of view, the most favorable process is the one that gives the most exothermic product. In addition, we have carried out an exhaustive analysis of the charge density through the most favorable reaction path for both reactions in order to discuss the changes in the bond characters through the reaction. Finally, the substitution effect of chlorine atom for bromine one in the reactant CH_3X has been analyzed.

2. Introducción

En los últimos años se ha venido observado un incremento de los estudios realizados en un campo de enorme interés: el campo de la activación selectiva de enlaces covalentes. El enorme interés que suscita encontrar nuevas respuestas en este terreno proviene de su potencial para aplicaciones sintéticas y procesos catalíticos. En este contexto nos encontramos con los haluros de metilo, moléculas sencillas pero adecuadas para modelizar la activación de enlaces carbono-halógeno así como para el estudio de la competitividad de activación entre enlaces carbono-halógeno y carbono-hidrógeno.

Los haluros de metilo de hecho se han utilizado recientemente como un interesante sustrato para reacciones en fase gas con diferentes cationes, ya que constituyen un modelo simple que permite analizar esa competitividad. En particular la interacción de estos iones con haluros de metilo ha sido el objetivo de varios estudios experimentales y teóricos.

Debemos señalar que, al igual que en gran parte de estos estudios, uno de los grandes problemas a la hora de intentar funcionalizar selectivamente un enlace carbono-flúor es la enorme energía de disociación que posee este tipo de enlace, lo que hace de la mayoría de los intentos de crear nuevos enlaces C-X una tarea verdaderamente difícil. Aparte de su relevancia dentro de la química sintética, la activación del enlace carbono halógeno tiene un gran interés para aquellos interesados en realizar estudios medioambientales debido a la incuestionable influencia de los fluoro-carbonos, cloro-carbonos y demás mezclas de compuestos carbono halogenados en los mecanismos de destrucción de la capa de ozono o en gases de efecto invernadero.

El interés que tiene estudiar estas reacciones en fase gaseosa es que nos proporcionan la oportunidad de investigar los mecanismos intrínsecos de las reacciones independientemente de los efectos del disolvente en fase condensada. Todas estas razones han hecho que el estudio de las interacciones entre cationes metálicos y compuestos álcali halogenados hayan atraído la atención de diferentes grupos de investigación durante las últimas dos décadas en áreas como la química organometálica (Zhao et al. 2006), la bioquímica (Caraiman et al. 2002) y la química atmosférica (Koyanagi et al. 2004).

En este contexto encontramos unas primeras aproximaciones al estudio de esta reactividad. En 1997 se llevaron a cabo estudios tanto teóricos como experimentales sobre

el mecanismo de reacción del catión calcio con fluorometano (Harvey et al. 1997). Para explicar el proceso de activación del enlace carbono-halógeno los autores propusieron un mecanismo de “arpón”: el catión metálico transfiere un electrón al halógeno (el “arpón”) que, al cargarse negativamente, experimenta una atracción electrostática hacia el metal, lo que favorece la ruptura del enlace carbono-halógeno.



Los autores terminaron por concluir que no todas las observaciones experimentales podían explicarse mediante este mecanismo.

Un extensivo trabajo teórico y experimental fue llevado a cabo para estudiar la reactividad del fluorometano con cationes de los lantánidos (Cornehl et al. 1996). Esta reacción fue estudiada a través de espectrometría de masas proporcionando evidencias experimentales de que la extracción del átomo de flúor sucedía a través de un mecanismo de arpón. Se concluyó que estos cationes de lantánidos reaccionaban con el fluorometano a temperatura ambiente predominantemente a través de una transferencia del átomo de flúor (Koyanagi et al. 2005). De forma alternativa, Heinemann et al. (1995) sugieren que la formación de los productos $MF^{+} + \bullet R$ puede tener lugar a través de un mecanismo de adición oxidativa:



Por tanto, ambos mecanismos deben ser tenidos en cuenta.

Años más tarde se llevó a cabo un exhaustivo estudio en el que se analizaron reacciones en fase gas del fluorometano con 46 cationes atómicos diferentes, incluyendo 29 cationes de metales de transición y 17 cationes de grupos principales (Zhao et al. 2006). En estas reacciones se pudieron observar diferentes canales de reacción dependiendo esencialmente del monocación atómico que se considera.

Como se comentó anteriormente, los haluros de alquilo son sustratos interesantes para las reacciones con cationes metálicos, ya que permiten estudiar la competitividad entre la activación del enlace carbono hidrógeno y el enlace carbono halógeno. En particular los

haluros de metilo y en especial los de flúor, cloro y bromo, tienen momentos dipolares sustanciales que pueden contribuir a interesantes características de reactividad. En los últimos años en nuestro grupo de investigación se han realizado estudios teóricos para analizar la reactividad de diferentes cationes metálicos, alcalinotérreos, metales de transición y elementos del cuarto periodo, con fluorometano (Varela-Álvarez et al. 2009; Varela-Álvarez et al. 2011; Redondo et al. 2013; Barrientos et al. 2013). También se han realizado un estudio para las reacciones de clorometano y bromometano con cationes alcalinotérreos (Redondo et al. 2014)

En este contexto, hemos escogido para la realización de este Trabajo Fin de Grado estudiar la reactividad de los dos haluros de metilo mencionados anteriormente, clorometano y bromometano, con el monocatión metálico Ge^+ .

El germanio fue descubierto por Dimitri Ivanovich Mendeleiev en 1871, quien predijo que el germanio debía tener unas propiedades similares al silicio, por lo que lo denominó como ekasilicio. Sin embargo, no fue hasta 1886 cuando Clemens Alexander Winkler, quien le dio el nombre actual, demostró la existencia de este elemento en un mineral llamado argirodita.

Sus propiedades químicas, así como los compuestos que forma han sido objeto de un amplio número de estudios. Se han realizado estudios con respecto a su estabilidad ante cambios en la temperatura (Thomas et al., 2011) o su resistencia al ataque de determinadas especies como el ácido clorhídrico (Thomas et al., 2011), o su solubilidad en peróxido de hidrogeno (Scoyer et al., 2000) o hidróxido de potasio (Cohen et al., 1965).

En cuanto a los compuestos que puede formar son de especial interés los óxidos de germanio y los halogenuros de germanio. En este trabajo vamos a prestar un especial interés a estos últimos. El germanio reacciona con los halógenos para producir di y tetrahaluros.

El germanio debe su utilidad a una serie de propiedades características; es un semiconductor intrínseco, es transparente a parte del espectro infrarrojo, tiene un índice de refracción extremadamente alto, muestra una baja dispersión cromática y permite fabricar redes tridimensionales con cierta ordenación estructural.

Estas propiedades determinan la utilidad del germanio en varios campos. Para ello se han llevado a cabo estudios para sus diversos usos, como por ejemplo en la fabricación de componentes electrónicos, aleaciones, catalizador de algunas reacciones de polimerización más conocidas (PET), equipos de visión nocturna, lentes y fibras ópticas (Butterman y Jogerson, 2005).

El cloruro de metilo o clorometano es un gas incoloro, insoluble en agua y además es altamente inflamable. Este compuesto también tiene un amplio abanico de posibilidades de uso. Se utiliza como solvente, refrigerante, como agente metilante, cómo es tratante de grasas, aceites y resinas, se utiliza también en síntesis de metil cloro silanos, compuestos cuaternarios de amonio, herbicidas, caucho, butilo, etcétera.

También se utiliza en ceras, aceites minerales y en otras aplicaciones; como componente de productos decapantes y desengrasantes del metal así como aditivo propelente y en las formulaciones de agentes antiadherentes para la preparación de espuma de poliuretano. También tiene un uso muy extendido en las industrias del metal textil cuero y plásticos así como en la industria farmacéutica y alimentaria.

Por último añadir que en el terreno industrial es bien conocida su eficacia como disolvente y propelente en aerosoles, si bien su utilización en preparados cosméticos está limitada en la Unión Europea a un máximo de un 35%.

El bromuro de metilo o bromo metano es un gas similar al anterior que ha sido ampliamente utilizado como fumigante en agricultura, almacenes y tratamientos de cuarentena tiene un gran espectro de actividad y su aplicación es muy fácil.

Se le considera un producto económico debido a que elimina todos los organismos vivos con los que entra en contacto. Sin embargo en el año 1992 una reunión internacional en Copenhague para el revisado del Protocolo de Montreal, protocolo diseñado para la protección de la capa de ozono, incluye al bromuro de metilo como sustancia activa responsable de la destrucción de la capa de ozono.

Como consecuencia de esta reunión y otras posteriores, se llega a acuerdos para disminuir progresivamente la aplicación de esta sustancia hasta su total prohibición,

prohibición que ya está vigente en algunos países de la Unión Europea como Holanda y donde está a punto de ser un hecho en otros como Alemania y Suiza.

El problema con esta sustancia radica en que tiene un efecto 60 veces más destructor del ozono que compuestos similares de cloro y por tanto cantidades más pequeñas de bromuro de metilo causan daños considerables a la capa de ozono. Sin embargo se sigue empleando masivamente puesto que no cuenta con un sustituto igual de válido para sus aplicaciones industriales.

En el presente estudio nos centraremos en las reacciones entre el catión germanio con el clorometano y el bromometano. Para ello hemos llevado a cabo un estudio teórico-computacional sobre los distintos caminos de reacción. Asimismo nos ha parecido interesante comprobar si la sustitución del clorometano por el bromometano implica cambios significativos en los caminos de reacción, es decir, si existe un evidente cambio en la termodinámica de la reacción o si cambia de manera importante la configuración de la superficie de energía potencial. Por tanto nuestro estudio también incluye un análisis teórico-computacional de la reacción del germanio con el bromometano.

En consecuencia, y para tratar de arrojar un poco de luz a este asunto, en este trabajo de investigación hemos llevado a cabo un estudio teórico-computacional explorando de forma exhaustiva las superficies de energía potencial doblete de los caminos de reacción del germanio con el clorometano y con el bromometano. Caracterizamos diferentes especies correspondientes a las estructuras de los reactivos, productos, estados de transición y de los intermedios que aparecen a lo largo de los diferentes caminos de reacción. Es importante destacar que un análisis detallado de los diferentes parámetros termodinámicos a lo largo de la reacción pueden ayudarnos a entender cómo funciona el mecanismo de reacción para estos compuestos y así entender un poco mejor la activación selectiva de los enlaces dentro de estas moléculas de interés.

En el presente proyecto además del análisis estructural y de proporcionar una información detallada de la superficie de energía potencial y por tanto de los caminos de reacción que se descubran, se pretende llevar a cabo un análisis topológico de la densidad electrónica utilizando la teoría de Bader, para así estudiar detalladamente los enlaces

existentes en las distintas especies a lo largo de los distintos caminos de reacción para comprender mejor la evolución de la propia reacción.

Finalmente se ha realizado una comparativa a todos los niveles anteriormente detallados entre las reacciones del clorometano y el bromometano para analizar las repercusiones que tiene la sustitución de un átomo de cloro por uno de bromo en los reactivos.

3. Objetivos y Plan de Trabajo

3.1 Objetivos

Los objetivos que se pretenden alcanzar en la realización de este trabajo fin de grado son:

- Realizar un estudio computacional de la reacción en fase gas del clorometano con el monocatión Germanio.
- Describir la superficie de energía potencial utilizando la teoría del funcional de la densidad.
- Predecir el producto y el camino más favorable de la reacción.
- Analizar los enlaces más relevantes para la reactividad de productos, reactivos e intermedios de interés así como para estados de transición.
- Repetir todo el proceso para la reacción en fase gas del bromometano con el monocatión Germanio.
- Realizar un análisis comparativo de ambas reacciones con el objeto de racionalizar las diferencias entre los dos sustratos halogenados.

3.2 Plan de Trabajo

Para la culminación de los objetivos expuestos en el apartado anterior, este trabajo de fin de grado se ha desarrollado de la siguiente manera:

- Caracterización de los reactivos y productos en la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ para evaluar la energética de los diferentes procesos.
- Caracterizar los puntos estacionarios de superficie de energía potencial para la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$. A partir de esto determinar el camino de reacción más favorable.
- Análisis de la densidad electrónica a lo largo del camino de reacción.
- Discutir el mecanismo por el que tiene lugar la reacción de $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$.
- Repetir los puntos anteriores para la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$.
- Comparación de los resultados para las reacciones del clorometano y del bromometano para el análisis de la influencia que tiene la elección de un halógeno u otro.
- Obtención de conclusiones.
- Elaboración de la memoria del trabajo.

4. Metodología

Para la elaboración de este apartado nos hemos basado en libros de Química Computacional, donde se desarrollan las diferentes metodologías que se han empleado en este estudio (Jensen 1999; Bertrán et al. 2000; Cramer 2004)

La química cuántica se basa en la ecuación de Schrödinger establecida en 1925 por el físico austriaco Erwin Schrödinger y que, en lo que concierne a los estados estacionarios de un sistema poli-electrónico molecular, se escribe de la siguiente forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

dónde \hat{H} representa al hamiltoniano no relativista independiente del tiempo, Ψ corresponde a la función de onda (e incluso si como toda función de onda esta no posee un sentido físico propio, el cuadrado de su módulo permite sin embargo obtener la probabilidad de encontrar el sistema en un estado dado) y E es la energía total del sistema. Esta ecuación describe la evolución en el espacio de una partícula masiva no relativista (la velocidad del electrón se considera mínima con respecto a la de la luz).

Para un sistema de n electrones y N núcleos, el Hamiltoniano molecular en unidades atómicas tiene la forma siguiente:

$$\hat{H} = -\sum_{K=1}^N \frac{\nabla_K^2}{2M_K} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{R_{i,K}} + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=2}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (2)$$

El primer término representa la energía cinética de los N núcleos de masa M_K , mientras que el segundo se refiere aquella de los electrones. Los tres términos siguientes designan respectivamente la atracción coulombiana núcleo-electrón, la repulsión coulombiana electrón-electrón y la repulsión coulombiana núcleo-núcleo. La función de onda, solución de la ecuación de Schrödinger, es por tanto una función de $3(n+N)$ variables cuya determinación está basada en el hecho de que el valor medio de H para un estado dado es siempre mayor o igual al valor de la energía exacta del estado fundamental del sistema.

Tomando como notación r para el conjunto de coordenadas electrónicas y R para el conjunto de coordenadas nucleares, se puede escribir esta función de la forma siguiente:

$$\Psi = \Psi(r, R) \quad (3)$$

De la ecuación (2) se puede deducir la energía:

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

4.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

Los sistemas con N cuerpos, como los que estudiamos aquí no pueden ser resueltos de manera exacta y por tanto es necesario hacer aproximaciones y buscar soluciones aproximadas. Una de estas aproximaciones es la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta se basa en el hecho de que los electrones tienen una masa netamente inferior a aquella de los núcleos, desplazándose más rápidamente que estos últimos. Suponemos, por tanto, que los núcleos se quedan fijos con respecto a un punto de referencia considerado para el estudio del movimiento y solo tendremos en cuenta el movimiento de los electrones de la molécula; esto permite despreciar el primer término de la ecuación precedente, es decir la energía cinética de los núcleos (ya que estos se consideran fijos) y de tomar como constante la repulsión coulombiana núcleo-núcleo. Esta energía cinética y la repulsión coulombiana son ahora consideradas como parámetros y ya no como variables.

El Hamiltoniano, por tanto, se considera como un hamiltoniano electrónico y representa el movimiento de los electrones en un campo de núcleos fijos. La ecuación (2) toma ahora la forma siguiente:

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{i,K}} + \sum_{i=2}^n \sum_{j<1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Si reescribimos la ecuación de Schrödinger, se obtiene:

$$H_e(r, R)\Psi_e(r, R) = E(R)\Psi_e(r, R)$$

cuya solución es la función de onda $\Psi_e(r, \mathbf{R})$ que describe el movimiento de los electrones (en un campo de núcleos) y dónde las coordenadas \mathbf{R} son parámetros fijos.

El conjunto de energías electrónicas determinadas por una muestra de geometrías constituye una superficie de energía potencial. El movimiento de los núcleos que está en el origen de los espectros infrarrojo y roto-vibracionales es tratado, a posteriori, resolviendo una ecuación de Schrödinger nuclear en la cual la energía electrónica previamente calculada representa el papel de un potencial. Los apartados que siguen no tratarán evidentemente todos los métodos de la química cuántica sino solo aquellos que hemos utilizado en nuestros estudios. Nos centramos por tanto en la teoría del funcional de la densidad (DFT) (no periódica) que se basa en la utilización de la densidad electrónica.

4.2 Superficies de energía potencial

Una de las grandes potencialidades de la química cuántica es su capacidad de predecir la geometría de equilibrio de una molécula o su espectro roto-vibracional, datos que son de gran utilidad para los químicos experimentales. Este tipo de estudios necesitan conocer no sólo la energía de una determinada configuración nuclear sino también sus derivadas primera y segunda con respecto a las coordenadas nucleares. Por otro lado, una sencilla extensión de los procedimientos matemáticos para hallar mínimos de energía permite encontrar el estado de transición de una determinada reacción, lo que conlleva multitud de aplicaciones en el campo de la reactividad química. El punto de partida de todos estos estudios es el concepto de superficie de energía potencial que deriva de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica se obtiene la energía de una configuración nuclear determinada. Obteniendo este valor de energía potencial para todas las distintas configuraciones nucleares posibles se conforma lo que se conoce como superficie de energía potencial (SEP). El análisis detallado de esta superficie nos permite estudiar el movimiento de los núcleos. Este concepto de superficie es fundamental para que varios métodos químico-cuánticos puedan ser aplicados a la solución de problemas químicos concretos en campos tales como la Espectroscopia o la Cinética Química.

Desde un punto de vista topológico, hay dos tipos de puntos críticos de interés químico: los mínimos y los puntos de silla de primer orden.

- **Mínimos:** en estos puntos estacionarios se obtienen los valores propios positivos al diagonalizar la matriz de derivadas segundas de la energía.

- **Puntos de silla o estados de transición:** Son puntos estacionarios análogos a los mínimos, pero en los que se obtienen tantos valores propios negativos como el orden del propio punto de silla al diagonalizar la matriz de derivadas segundas.

Desde el punto de vista de interés químico real los puntos de silla más importantes en el análisis de una reacción química son los de primer orden que se identifican con los estados de transición del proceso.

Dependiendo de cada caso particular tendremos que alcanzar un determinado grado de complejidad de nuestros cálculos. Si sólo queremos estudiar las configuraciones nucleares estables bastará con hallar los mínimos. Si el estudio a realizar es un análisis sencillo de la cinética de la reacción, atendiendo a la teoría del estado de transición, se deben localizar los puntos de silla. En última instancia, si lo que se busca es realizar un estudio dinámico de la reacción será necesario obtener y estudiar todos los posibles caminos de reacción.

Una vez localizado el punto, es preciso comprobar que además de ser el gradiente nulo, todos los valores propios de la matriz de derivadas segundas de la energía son positivos. Con estos dos requisitos confirmados podremos asegurar que nos encontramos ante un mínimo de energía de la SEP, si bien no podremos aventurarnos a afirmar que sea el único o el mínimo absoluto. Solo después de un minucioso y exhaustivo análisis de la SEP y valiéndonos de intuición química, podremos saber que estructuras son susceptibles de ser verdaderos mínimos de energía.

Como en el caso de los mínimos, una vez hallado el estado de transición este debe ser caracterizado como tal, es decir, debe tener el gradiente nulo y esta vez un único valor propio negativo del hessiano. A este valor propio negativo le corresponde un vector propio que nos va a indicar la dirección de la reacción desde el estado de transición hacia reactivos o productos según se tome el vector en un sentido o en otro. Este vector se conoce como vector de transición.

Como camino de reacción en general se entiende cualquier trayectoria sobre la superficie de energía potencial que conecta dos mínimos, que corresponden a reactivos y productos de la reacción a estudiar.

4.3 Métodos de la química cuántica

Basándonos en las diferencias para el cálculo de las superficies de energía potencial podremos hacer una distinción entre los diferentes métodos computacionales. La química computacional abarca un amplio rango de métodos matemáticos que pueden dividirse en dos grandes categorías.

- **Mecánica molecular** aplica las leyes de la física clásica al núcleo molecular sin considerar explícitamente los electrones.
- **Mecánica cuántica** se va a basar en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica y se va a subdividir a su vez en tres grandes grupos según el tratamiento realizado: métodos *ab initio*, métodos semiempíricos y métodos basados en la teoría del funcional de la densidad.

Las diferentes metodologías de la química cuántica difieren en cómo abordan el planteamiento del Hamiltoniano y/o en el cálculo de los elementos del determinante secular. Podemos distinguir en general las siguientes metodologías.

- a) Métodos semiempíricos. En ellos se pueden despreciar algunos términos del Hamiltoniano o simplificar algunas integrales, despreciándolas u obteniéndolas a partir de información experimental.
- b) Métodos *ab initio*. La resolución analítica de la ecuación de Schrödinger para un sistema polielectrónico es imposible. Buscaremos por tanto una solución aproximada para la cual la función de onda Ψ aparezca bajo la forma de un producto de funciones monoeléctricas, cada una dependiente solamente de las coordenadas de un solo electrón.

Se plantea por tanto un Hamiltoniano efectivo y las integrales se evalúan haciendo uso únicamente de los valores de constantes universales, no haciendo uso de información experimental.

- Método Hartree-Fock (HF)

El método HF tiene como objetivo encontrar la energía mínima de un sistema descrito por una función de onda que es un determinante de Slater construido con spin-orbitales ortonormales (funciones monoeléctricas). En este método las soluciones son encontradas a través de un proceso de interacción denominado método de campo autoconsistente, en el que la repulsión interelectrónica se considera de forma promediada.

- Métodos post Hartree-Fock o métodos abinitio correlacionados.

En el modelo HF la probabilidad de presencia de un electrón en un volumen elemental dv_1 es independiente de la probabilidad de encontrar otro electrón con un volumen elemental vecino dv_2 . El hecho de tener en cuenta el principio de Pauli en este modelo hace que la probabilidad de presencia de dos electrones con un mismo spin en un mismo punto del espacio sea nula.

Por tanto la energía HF calculada previamente está en realidad sobreestimada en relación al valor de la energía exacta. La diferencia entre estas dos energías se llama **energía de correlación** y es la energía que incorporamos en estos métodos a través de procedimientos variacionales, perturbativos o agregados acoplados.

c) Teoría del funcional de la densidad. Aplica una metodología alternativa centrándose en la densidad electrónica. También puede formularse de manera similar a Hartree-Fock si se utiliza la formulación de Kohn-Sham.

4.4 Teoría del Funcional de la Densidad

Contrariamente a los métodos de funciones de ondas, que utilizan un operador hamiltoniano exacto y hacen aproximaciones sobre la función de onda, el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT) propone aproximaciones sobre el operador hamiltoniano y permite la optimización sobre la densidad exacta.

La teoría del funcional de la densidad se basa en dos teoremas demostrados por Hohenberg y Kohn que demuestran:

- (a) La densidad determina todas y cada una de las propiedades de un sistema de N electrones. La energía electrónica de un sistema de N electrones es por tanto un funcional de la densidad
- (b) La densidad que proporciona la energía del estado fundamental es concretamente la densidad del estado fundamental. Cualquier otra densidad proporciona una energía más alta.

Ambos teoremas han permitido el desarrollo de una teoría de la estructura electrónica complementaria a la basada en la función de onda pero que, alternativamente, se basa en la densidad electrónica. El desarrollo de esta teoría (Teoría del Funcional de la Densidad) tuvo que esperar al desarrollo de funcionales suficientemente precisos (el funcional exacto es, a día de hoy, aún desconocido) así como a la mejora de métodos numéricos de integración. Actualmente, existen un conjunto amplio de funcionales (aproximaciones al funcional exacto, y desconocido) que se pueden agrupar en diferentes familias. En este trabajo en concreto hemos utilizado el funcional modificado de Perdew–Wang-1-parámetro MPW1K (Lynch et al. 2000). Este funcional ha sido optimizado para cálculos cinéticos.

4.5 Funciones de base

Las funciones de base son de una gran importancia para el cálculo de la química cuántica porque influyen fuertemente en el valor de la energía y en el resultado de la estructura molecular. Este parámetro base es el segundo parámetro a elegir dentro de la metodología y debe coordinarse con el primer parámetro que es el método de cálculo en sí mismo.

Este estudio se ha realizado utilizando el conjunto de funciones de bases de Ahlrichs, QZVPP (Weigend & Ahlrichs 2005). Estas bases son de tipo gaussiana y de calidad cuádruple-zeta e incluyen funciones de polarización tanto en los hidrógenos como en los átomos pesados.

4.6 Teoría de la Estructura Molecular de Bader

El análisis topológico es un método de partición del espacio basado únicamente en las propiedades de una función de la densidad. Si la función utilizada es la densidad electrónica total, nos encontramos enmarcados en el método de R. Bader (1990). La teoría de la estructura molecular de Bader es un formalismo que permite definir de manera matemática el concepto de átomo en una molécula, el enlace químico, la estructura y la estabilidad molecular. Además permite describir los distintos tipos de enlaces e interacciones entre átomos, relacionándolos con los conceptos que habitualmente se maneja en química.

La teoría de Bader gira en torno al análisis de la densidad de carga electrónica, $\rho(r)$. Las propiedades topológicas de $\rho(r)$ vienen resumidas por el número y clase de los puntos críticos, es decir de aquellos puntos en los cuales se anula su gradiente ($\nabla\rho(r) = 0$). Los puntos críticos se clasifican por el par (ω, σ) , donde ω es el rango (número de valores propios del Hessiano o curvaturas de $\rho(r)$ no nulas en el punto crítico), y σ es la signatura (diferencia entre el número de curvaturas positivas o valores propios positivos con respecto a las curvaturas negativas o valores propios negativos). A estos parámetros también se les

conoce como r (rango) y s (signatura) y cada punto singular estará caracterizado para una pareja de valores de r y s .

Hay distintos tipos de puntos críticos que van a ser importantes para la descripción estructural de un sistema molecular. Para el caso de un punto singular donde la matriz del Hessiano sea de rango 3 ($r = 3$) existen 4 posibilidades:

a) (3,-3). Máximo local (atractor). Corresponden a máximos locales de $\rho(r)$ y se asocian a las posiciones de los núcleos.

b) (3,-1). Punto de silla de primer orden. Máximos en dos direcciones y mínimos en la tercera (dos valores propios negativos y un valor propio positivo). Corresponden a puntos críticos de enlace.

c) (3,+1). Punto de silla de segundo orden. Máximos en una dirección y mínimos en las otras dos (dos valores propios positivos y un valor propio negativo). Corresponden a puntos críticos de anillo en estructuras cíclicas.

d) (3,+3). Fuente. Mínimo local de $\rho(r)$. Corresponden a puntos críticos de caja.

De todos ellos son particularmente importantes los puntos (3,-1), ya que caracterizan matemáticamente la existencia de enlace químico entre dos átomos. Además el valor de $\rho(r)$ en el punto crítico de enlace se puede correlacionar con el orden de enlace. Los puntos críticos de anillo (3,+1), permiten caracterizar matemáticamente la existencia de una estructura cíclica.

Otra magnitud también fundamental en la teoría de Bader es la Laplaciana de $\rho(r)$, ya que entre otras cosas permite clasificar las interacciones entre los átomos. La Laplaciana de la densidad de carga determina dónde se encuentra concentrada la carga electrónica ($\nabla^2\rho(r) < 0$) y dónde disminuye la densidad de carga ($\nabla^2\rho(r) > 0$). El análisis de la Laplaciana de $\rho(r)$ permite identificar distintos tipos de interacciones entre átomos:

a) Cuando $\rho(r)$ toma un valor alto y ($\nabla^2\rho(r) < 0$) la carga electrónica se concentra en la región internuclear, y se dice que se trata de una interacción compartida (covalente).

b) Cuando $\rho(r)$ es pequeña y ($\nabla^2\rho(r) > 0$) se habla de interacción de capa cerrada, característica de enlaces iónicos, enlaces de hidrógeno o moléculas de van der Waals.

c) Se dan diversas interacciones intermedias, cuando no se pueden clasificar categóricamente en una de las anteriores.

Una propiedad interesante es la densidad de energía total $H(r)$ es la suma de las densidades de energía cinética $G(r)$ y potencial $V(r)$ en el punto crítico. La densidad de energía total es útil para caracterizar el grado de covalencia de un enlace. Si $H(r)$ es negativa, el sistema se estabiliza por la acumulación de densidad de carga electrónica en la región internuclear, característica típica de interacciones covalentes. Si $H(r)$ es positivo la acumulación de densidad de carga en la región entre los núcleos conduce a una desestabilización del sistema que es el comportamiento observado en interacciones iónicas y sistemas de Van der Waals. Junto a esto se puede analizar de forma cuantitativa el carácter covalente de una interacción teniendo en cuenta la relación $|V(r)|/G(r)$. Este cociente toma valores mayores que 2 para interacciones covalentes, menores que 1 para interacciones no covalentes y entre 1 y 2 para enlaces covalentes parciales.

5. Discusión y Resultados

A lo largo de este trabajo Fin de Grado hemos realizado un estudio teórico que nos permita analizar la evolución de dos reacciones referibles entre el monocatión del germanio, Ge^+ , con clorometano y bromometano. Para cada una de las reacciones consideradas hemos realizado en primer lugar un estudio de la energética de los posibles productos que pueden obtenerse. Continuamos con la localización de los diferentes intermedios y estados de transición, que nos conectan los reactivos con los productos a través de los diferentes caminos de reacción. Analizaremos su estabilidad energética relativa así como sus parámetros geométricos. Finalmente, elucidaremos cuál es el camino de reacción más favorable para cada una de las reacciones, siendo este el más interesante desde el punto de vista experimental.

Además, realizaremos un análisis de la densidad electrónica a lo largo del camino de reacción más favorable. Esto nos permite discutir como varían el tipo de enlaces que presentan los diferentes compuestos a medida que avanzamos desde los reactivos a los productos.

Una vez descritas y caracterizadas las dos reacciones, los resultados obtenidos nos van a permitir analizar los efectos, tanto estructurales como energéticos, que produce la sustitución del cloro por el bromo en el reactivo.

El estudio se ha realizado a nivel DFT utilizando el funcional modificado de Perdew–Wang-1-parámetro MPW1K (Lynch et al. 2000) junto con el conjunto de funciones de bases de Ahlrichs, QZVPP (Weigend & Ahlrichs 2005) que es de tipo cuádruple-zeta e incluye funciones de polarización.

5.1 Reacción de Ge⁺ + Clorometano

Para el estudio de esta reacción hemos realizado un análisis exhaustivo de la superficie de energía potencial de la reacción entre el catión germanio y el clorometano. Se han caracterizado los puntos significativos: reactivos, productos, intermedios y estados de transición.

El estado electrónico fundamental del Ge⁺ es un ²P y el correspondiente del CH₃Cl es ¹A₁, por tanto la reacción tendrá lugar en la superficie de energía potencial doblete. La superficie de energía potencial cuadruplete no se ha considerado porque está mucho más alta en energía (el estado ⁴P del Ge⁺ está situado 136.55 kcal/mol por encima del estado fundamental ²P (Barrientos et al. 2013)). Todas las estructuras que vamos a caracterizar a lo largo de los distintos caminos de reacción van a presentar estados de multiplicidad doblete.

5.1.1 Análisis Termodinámico de la Reacción Ge⁺ + CH₃Cl

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos para las geometrías optimizadas de los reactivos y de los diferentes productos que se pueden obtener en esta reacción. En la Tabla 1 se recogen las energías relativas, tomando como referencia la energía de los reactivos. En esta tabla se incluyen diferencias de energía electrónica con y sin la energía de vibración en el punto cero, diferencias de entalpía y energía libre de Gibbs. Las funciones termodinámicas entalpía y energía libre de Gibbs se han calculado haciendo uso de la termodinámica molecular considerando las aproximaciones de gas ideal, rotor rígido y oscilador armónico a una temperatura de 298 Kelvin y una presión de una atmósfera.

Todas las estructuras que se presentan en la Figura 1 corresponden a auténticos mínimos, todas sus frecuencias armónicas de vibración son reales, dentro de su correspondiente superficie de energía potencial. Como puede observarse se han considerado tres posibles productos para la reacción Ge⁺+ CH₃Cl: en el primero se produce la ruptura del enlace C-Cl dando lugar a formación de GeCl⁺+ CH₃, en los dos siguientes se produce la formación de un enlace C-Ge con eliminación de una molécula de cloruro de hidrógeno dando GeCH₂⁺+ HCl o de una molécula de hidrógeno para dar GeCHCl⁺+ H₂.

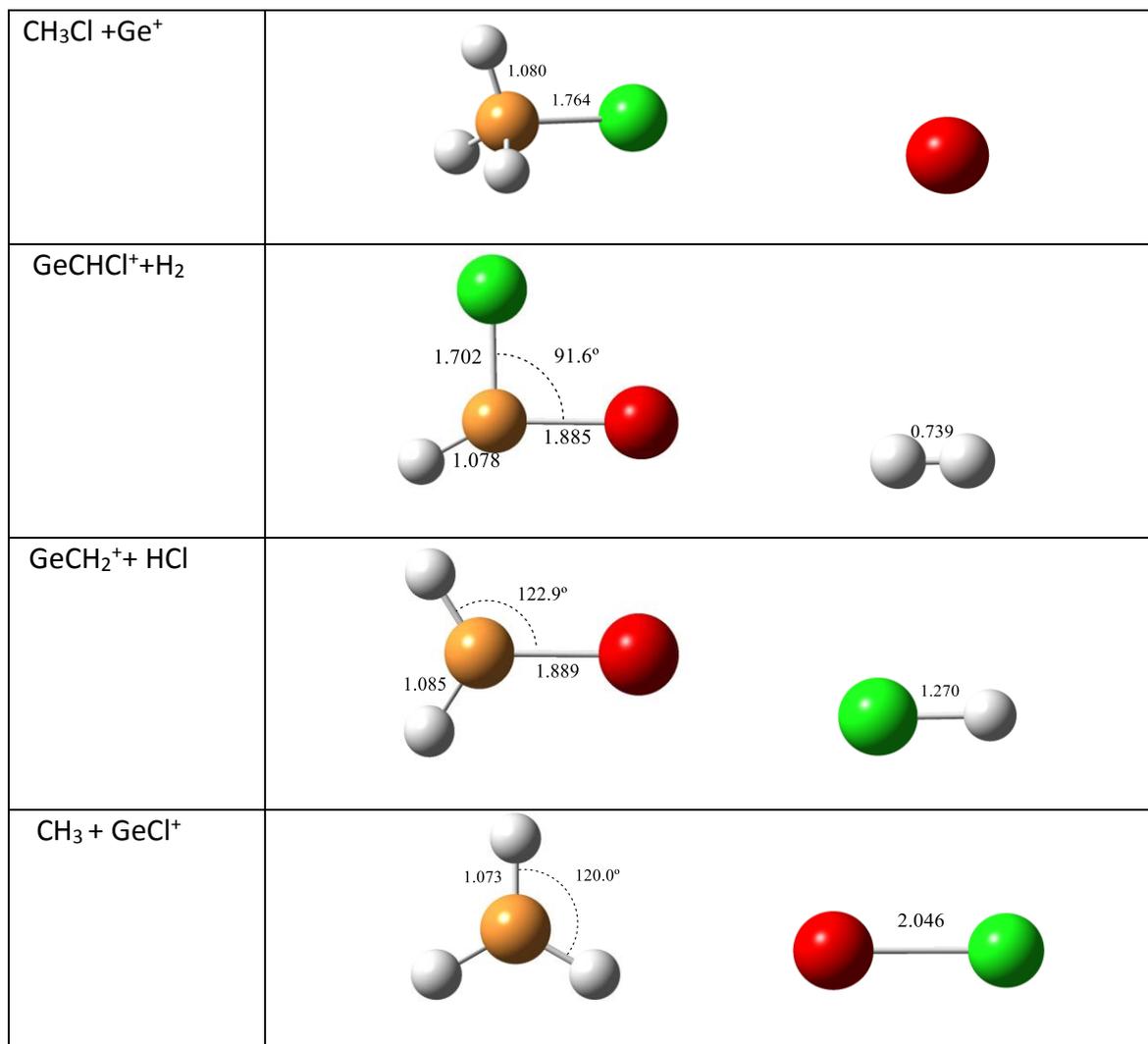


Figura 1: Geometrías optimizadas de los reactivos y productos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.

En la Figura 1 puede observarse que la distancia C-Cl disminuye ligeramente al pasar del reactivo CH₃Cl al producto GeCHCl⁺. Mientras que la distancia C-Ge en los productos GeCHCl⁺ y GeCH₂⁺ es prácticamente igual.

Atendiendo a los datos de energía electrónica de la Tabla 1 podemos observar que el producto más favorable desde un punto de vista termodinámico es la formación del GeCl⁺ + CH₃ situado por debajo de los reactivos en -24,84 kcal/mol y a nivel MPW1K/QZVPP. Por otro lado la formación de GeCH₂ es también un proceso claramente exotérmico, situándose -6,13 kcal/mol por debajo de los reactivos. Sin embargo el producto de la eliminación de hidrógeno molecular, GeCHCl⁺ + H₂ es claramente endotérmico, situándose 7,81 kcal/mol por encima de los reactivos. La variación de la entalpía de reacción en los tres procesos es

similar a la de la energía. Si comparamos los valores de variación de entalpía y energía libre de Gibbs, vemos que el factor entrópico favorece la formación de los tres productos.

Tabla 1: Energías, entalpías y función de Gibbs relativas en kcal/mol de los diferentes productos obtenidos en la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.

	$\Delta E(\text{kcal/mol})$	$\Delta(E+\text{ZPVE})(\text{kcal/mol})$	$\Delta H(\text{kcal/mol})$	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
$\text{Ge}^+(^2P) + \text{CH}_3\text{Cl}(^1A_1)$	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{CH}_3(^2A_2'') + \text{GeCl}^+(^1\Sigma)$	-20,34	-24,84	-24,08	-27,27
$\text{HCl}(^1\Sigma) + \text{GeCH}_2^+(^2A')$	-0,09	-6,13	-5,36	-8,43
$\text{H}_2(^1\Sigma_g^+) + \text{GeCHCl}^+(^2A'')$	16,17	7,81	8,96	7,28

Otro posible producto que se puede formar en este tipo de reacciones (Zhao et al. 2006) es la formación del hidruro del metal, GeH , más el catión CH_2Cl^+ . La formación de este producto es muy endotérmica y no va a ser competitiva con los productos considerados, por ello no se ha incluido.

Como hemos visto la formación de dos de los productos son procesos claramente exotérmicos, pero para saber cuál será el más favorable para obtenerse experimentalmente hay que tener en cuenta además las barreras energéticas que deben atravesar a lo largo del camino de reacción. Este aspecto le vamos a discutir en el siguiente apartado. Considerando la exotermicidad de los procesos y las barreras de activación podremos determinar cuál sería el producto que se formaría en mayoritariamente en esta reacción.

5.1.2 Análisis de la SEP de la Reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$

En este apartado vamos a discutir los caminos de reacción que nos llevan desde los reactivos a los diferentes productos. Para ello, se han localizado los diferentes puntos críticos en la superficie de energía potencial, intermedios y estados de transición. Las geometrías optimizadas para los intermedios localizados en la SEP se recogen en la Figura 2 y sus correspondientes energías, entalpías y energías libres de Gibbs relativas a los reactivos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Energías, entalpías y energías libres de Gibbs relativas a los reactivos en kcal/mol de los diferentes intermedios obtenidos en los diferentes caminos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.

	$\Delta E(\text{kcal/mol})$	$\Delta(E+\text{ZPVE})(\text{kcal/mol})$	$\Delta H(\text{kcal/mol})$	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
$\text{GeClCH}_3^+(\text{}^2\text{A})$	-37,03	-36,59	-36,75	-31,70
$\text{ClGeCH}_3^+(\text{}^2\text{A}')$	-56,55	-57,39	-57,66	-51,59
$\text{GeHClCH}_2^+(\text{}^2\text{A}'')$	-32,82	-36,11	-36,50	-29,66
c-HClGeCH ₂ ⁺ (² A''')	-16,53	-20,82	-20,46	-15,55
t-HClGeCH ₂ ⁺ (² A''')	-18,18	-22,18	-21,96	-16,64

Los intermedios localizados corresponden a isómeros estructurales de estequiometría $[\text{Ge},\text{C},\text{H}_3,\text{Cl}]^+$. Si nos fijamos en la Figura 2, la distancia de enlace Ge-Cl más corta se encuentra en los intermedios GeHClCH_2^+ y ClGeCH_3^+ (2.04 y 2.06 Å, respectivamente) y las mayores distancias se observan en el isómero que se obtiene por interacción del HCl con GeCH_2^+ , HClGeCH_2^+ (2.54 Å). Para este isómero se han localizado dos conformeros que hemos denotado como c-HClGeCH₂⁺ con el H en posición *cis* respecto al grupo CH₂ y t-HClGeCH₂⁺ en posición *trans*. La distancia de enlace C-Ge más corta, 1.89 Å, corresponde al intermedio GeHClCH_2^+ , mientras que la más larga, 1.96 Å, se encuentra en el intermedio ClGeCH_3^+ . La distancia C-H permanece prácticamente constante de un isómero a otro y es análoga a la distancia C-H del metano (1.087 Å (Hirota 1979)).

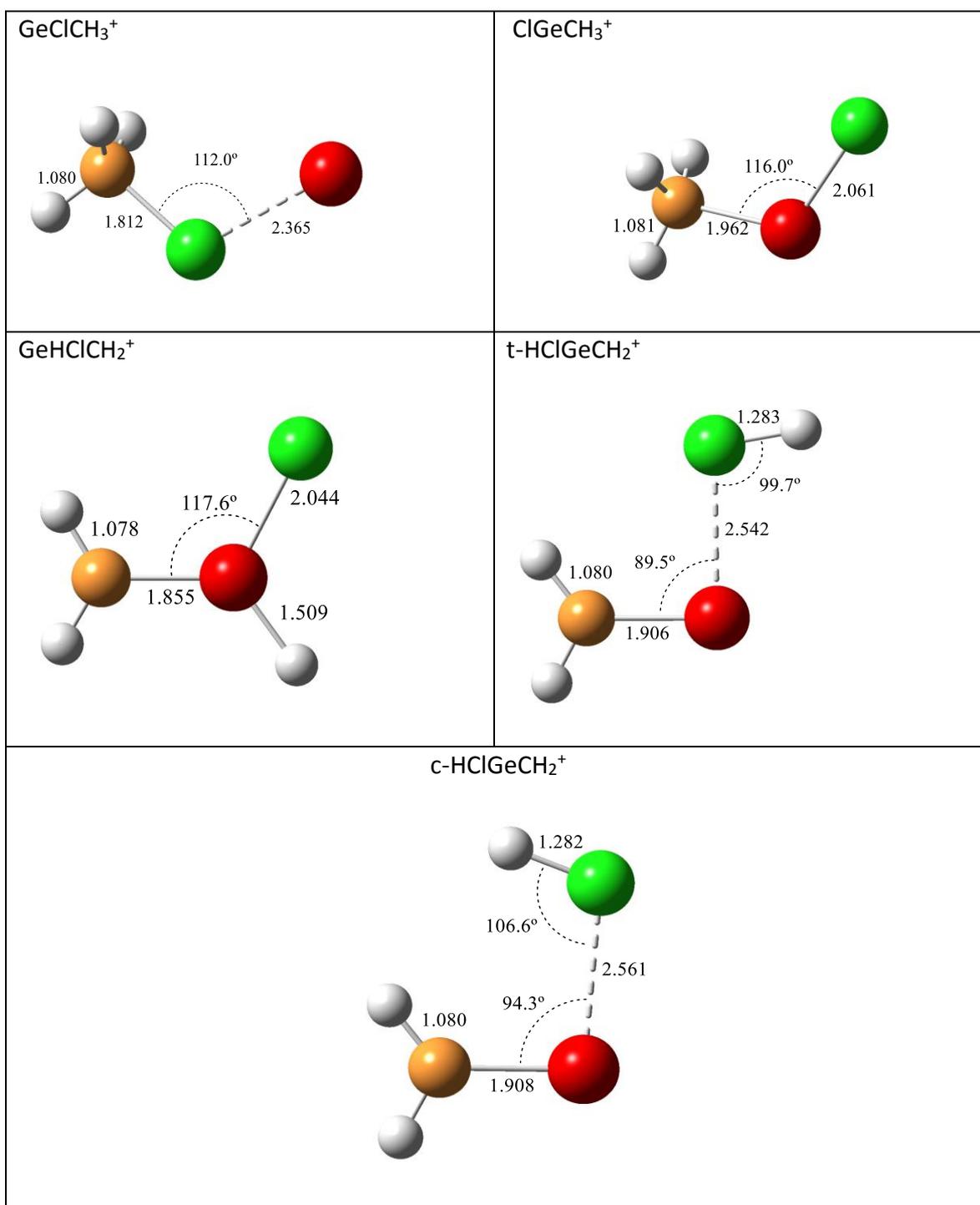


Figura 2: Geometrías optimizadas de los intermedios de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.

Como puede verse en la Tabla 2, todos los intermedios son estables respecto a los reactivos (energías relativas negativas). El intermedio más estable es ClGeCH_3^+ y los menos estables son los dos conformeros del isómero HClGeCH_2^+ . Como puede observarse en la Tabla 2, al comparar los valores ΔH y ΔG en todos los casos el factor entrópico es más favorable para los reactivos, haciendo que ΔG sea menos negativo que ΔH .

En la Figura 3 se muestran los parámetros geométricos más importantes de los estados de transición que se han localizado en la superficie de energía potencial de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$. Todos los estados de transición presentan una frecuencia imaginaria asociada al modo normal que presenta un máximo en la coordenada de reacción.

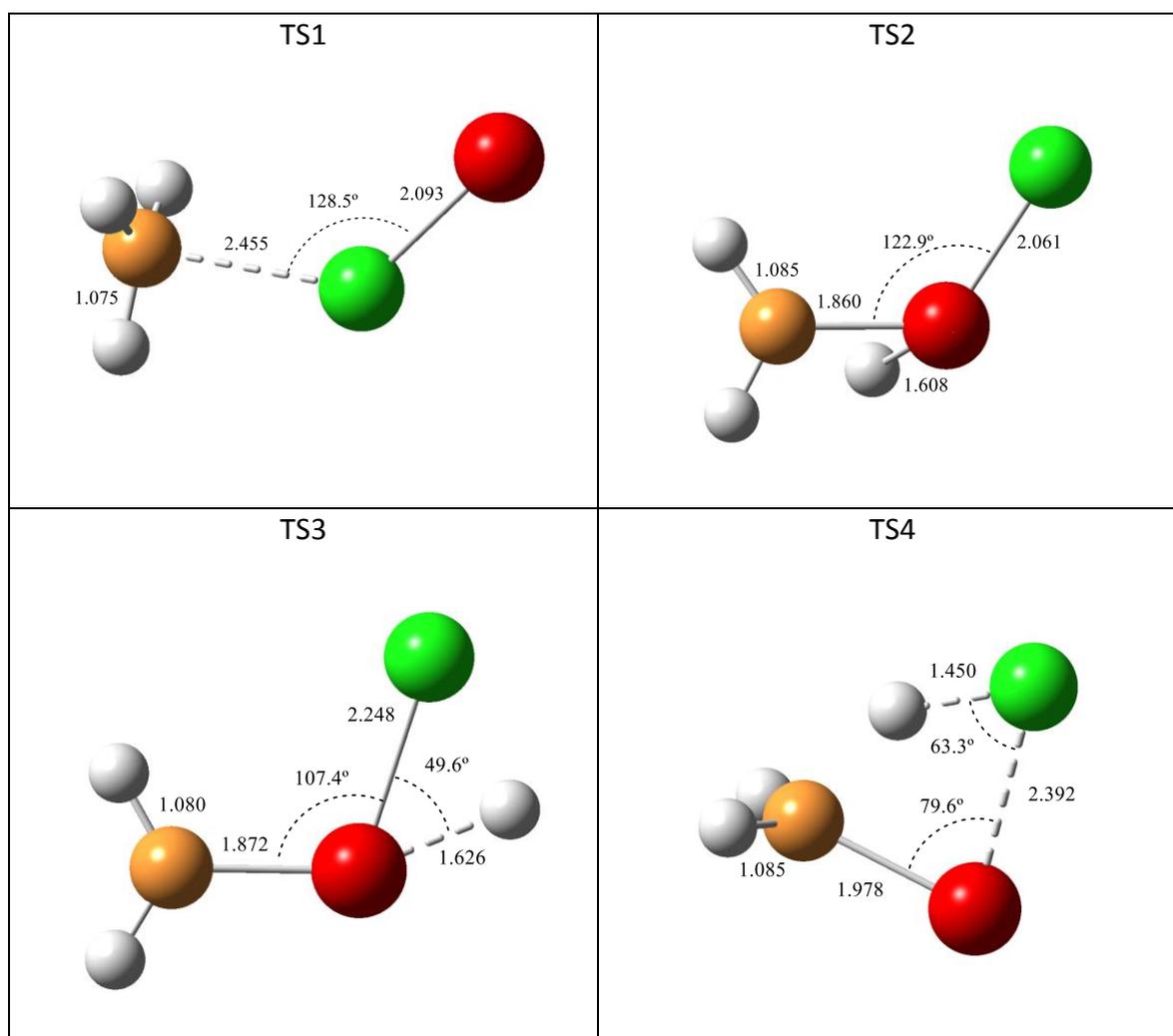


Figura 3: Geometrías optimizadas de los estados de transición de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.

En la Tabla 3 se recogen las energías relativas respecto a los productos de los diferentes estados de transición. Igual que ocurre con los intermedios de reacción (Tabla 2) el factor entrópico es más favorable para los reactivos.

Tabla 3: Energías, entalpías y energías libres de Gibbs relativas respecto a los reactivos en kcal/mol de los estados de transición localizados en los diferentes caminos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.

	$\Delta E(\text{kcal/mol})$	$\Delta(E+\text{ZPVE})(\text{kcal/mol})$	$\Delta H(\text{kcal/mol})$	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
TS1(^2A)	-20,53	-22,84	-22,92	-18,15
TS2(^2A)	6,49	2,08	1,49	8,61
TS3(^2A)	21,40	15,68	15,43	21,85
TS4(^2A)	-3,16	-9,27	-9,64	-3,04

En la Figura 4 se muestra esquemáticamente el perfil de energía de la reacción de CH_3Cl con Ge^+ que nos permitirá analizar los diferentes caminos reacción que nos conectan los reactivos a los productos.

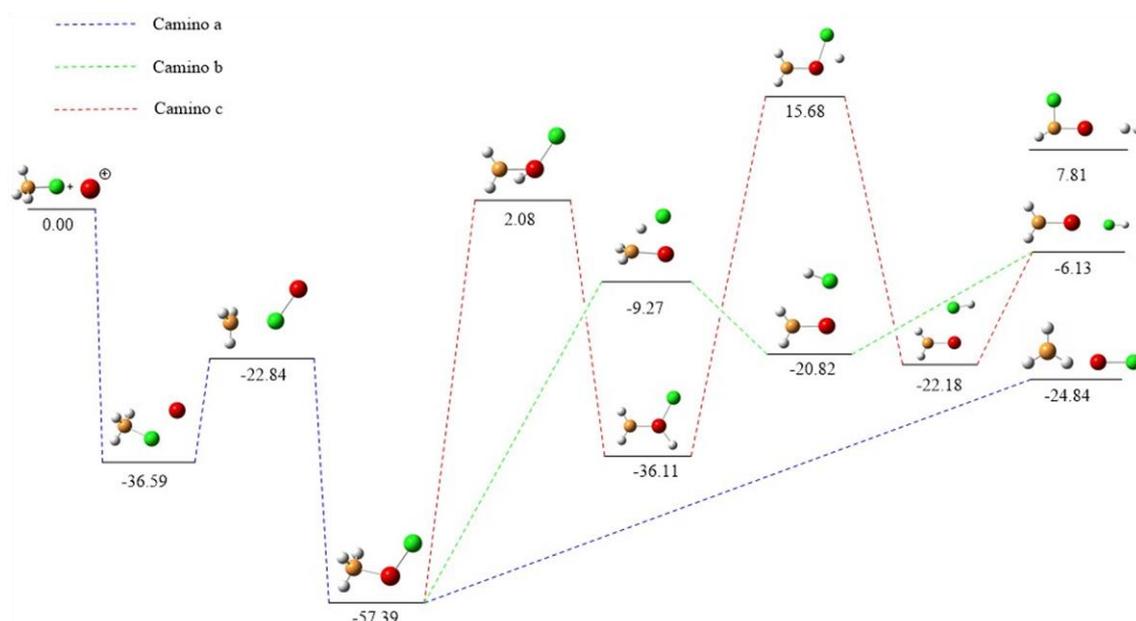


Figura 4: Perfil de energía, $\Delta(E+\text{ZPVE})$, en kcal/mol para la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculado a nivel MPW1K/QZVPP.

En la superficie de energía potencial doblete correspondiente a la reacción Ge^+ con CH_3Cl hemos caracterizado diferentes caminos de reacción que nos llevan a la formación de los dos productos exotérmicos.

Como puede verse en la Figura 4, el camino de reacción *a* comienza por la formación del complejo inicial GeClCH_3^+ (situado 36.59kcal/mol por debajo de los reactivos a nivel MPW1K/QZVPP), que se forma directamente a partir de los reactivos por atracción electrostática entre el catión Ge^+ y la molécula CH_3Cl . A continuación se produce la inserción del germanio en el enlace carbono-flúor, dando lugar al intermedio más estable ClGeCH_3^+ . Esta isomerización sucede a través de un estado de transición TS1, que está localizado 22.84 kcal/mol por debajo de los reactivos. En este estado de transición se produce la ruptura del enlace C-Cl y la posterior formación del C-Ge. Desde el intermedio ClGeCH_3^+ , la formación del producto más exotérmico $\text{CH}_3 + \text{GeCl}^+$ se produce directamente. De forma global el *camino a* puede resumirse:



Es un proceso claramente exotérmico, exergónico y libre de barreras netas de activación.

La formación del segundo producto exotérmico, $\text{HCl} + \text{GeCH}_2^+$, puede tener lugar a través de dos rutas diferentes: el *camino b* y el *camino c*. Las primeras etapas de estos caminos son comunes a las descritas en el *camino a*. Una vez que se ha formado el intermedio más estable, ClGeCH_3^+ , en el *camino b* la migración de un átomo de hidrógeno unido al carbono hacia el cloro a través del estado de transición TS4 nos lleva al intermedio *c*- HClGeCH_2^+ , el cual se disocia directamente en los productos, $\text{HCl} + \text{GeCH}_2^+$. Como se puede observar en la Figura 4, el estado de transición está localizado 9.27 kcal/mol por debajo de los reactivos. De forma global el proceso que transcurre a través del camino b es exotérmico, exergónico y no presenta barrera neta de activación. Este camino puede resumirse:



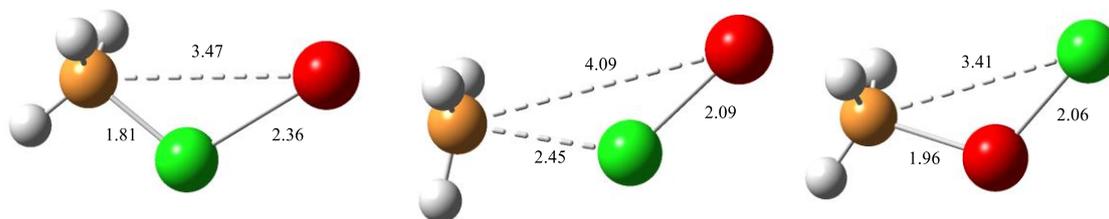
El *camino c* también nos conduce a los mismos productos, $\text{HCl} + \text{GeCH}_2^+$. En este caso una vez que se ha formado el intermedio ClGeCH_3^+ se produce la migración de un átomo de hidrógeno desde el átomo de carbono al germanio a través del estado de transición TS2 y nos lleva al intermedio GeHClCH_2^+ . La subsecuente migración del hidrógeno unido al átomo de germanio al flúor nos conduce al isómero *t*- HClGeCH_2^+ . Esta isomerización se produce a través del estado de transición TS3. Finalmente, desde el último intermedio, la formación de $\text{GeCH}_2^+ + \text{HCl}$ es un proceso directo. Como puede verse en la Figura 4, el *camino c* visto en su

conjunto involucra dos estados de transición claramente localizados por encima de los reactivos (TS2 y TS3 están situados 2,08 y 15,68kcal/mol por encima de los reactivos) y por tanto el proceso global presenta barrera neta de activación.



Desde un punto de vista cinético el camino más favorable, corresponde al que presenta menores barreras de activación. La formación del producto $\text{HCl} + \text{GeCH}_2^+$ será más favorable a través del *camino b*. Comparando los caminos *a* y *b* concluimos que la evolución más favorable del intermediario ClGeCH_3^+ es la disociación directa a los productos, *camino a*. De hecho, la formación de $\text{GeCH}_2^+ + \text{HCl}$ es un proceso menos exotérmico que además debe sobrepasar la barrera asociada con TS4, situado 15,57 kcal/mol por encima de los productos $\text{CH}_3 + \text{GeCl}^+$.

Por tanto y de acuerdo con nuestros resultados para la superficie de energía potencial de la reacción del catión germanio con cloruro de metilo el proceso más favorable corresponde al *camino a*:



Podemos concluir que en esta reacción se producirá la ruptura del enlace C-Cl y se formará el catión GeCl^+ .

5.1.3 Análisis de la Densidad Electrónica de la Reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$

Para completar el estudio de la reacción hemos realizado un análisis de la densidad electrónica en los puntos estacionarios localizados en el camino de reacción de más favorable, *camino a*. Cuando se produce una reacción se van formando y rompiendo enlaces y todo ello conlleva una evolución de la densidad electrónica a lo largo del camino de reacción.

Para analizar la variación de la densidad electrónica hemos empleado el método de Bader, que como ya hemos visto en el apartado de metodología nos permite conocer si existe o no una interacción entre dos átomos lo suficientemente significativa como para hablar de enlace químico. Esto se conseguía a través del análisis de la densidad electrónica $\rho(r)$ y más concretamente del gradiente de ésta. La aparición de un punto crítico de enlace entre dos átomos nos revela que existe un enlace químico entre ellos. Una vez sabemos que la interacción existe entre estos dos átomos, podremos analizar qué tipo de interacción presentan.

Siguiendo la teoría de Bader podemos encontrarnos delante de dos situaciones extremas. Primero, una interacción de capa compartida característica de enlaces covalentes, los cuales se caracterizan por un valor relativamente alto de la densidad electrónica, un valor negativo del gradiente $\nabla^2\rho(r)$ y de la densidad de energía total $H(r)$, y en los cuales podemos encontrar que el cociente entre el valor absoluto de la densidad de la energía potencial $V(r)$ y densidad de energía cinética $G(r)$ debe ser superior a 2. El otro tipo de interacciones son las interacciones de capa cerrada, que se corresponden con enlaces iónicos o interacciones de van der Waals, los cuales se caracterizan por tener valores de densidad electrónica bajos, valores de $H(r)$ y del gradiente $\nabla^2\rho(r)$ positivos y un cociente entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y densidad de energía cinética $G(r)$ cuyo valor sea inferior a 1. Cuando encontramos casos en los que los valores de los distintos conceptos no se encuadran dentro de ninguna de las dos situaciones anteriores estamos ante una interacción intermedia.

Los datos calculados de las propiedades topológicas de la distribución de densidad electrónica, calculados en los puntos críticos de enlace para los reactivos, intermedios, estado de transición y productos que encontramos en el camino de reacción más estable, α , están recogidos en la Tabla 4. En la Figura 5 se muestran los puntos críticos de enlace junto a la Laplaciana de la densidad electrónica.

Todas las especies presentan puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos contiguos. Atendiendo a los valores de la Tabla 4, todos los enlaces C-H presentan una densidad de carga electrónica alta, un valor de la Laplaciana de la densidad de carga electrónica negativo, una relación $|V(r)|/G(r)$ mayor de 2 y una densidad energía total negativa. Los valores son similares en todos los compuestos. Por tanto, todos los enlaces C-H corresponden claramente a interacciones covalentes.

Es interesante analizar la evolución del enlace Cl-C a lo largo de la reacción. En el reactivo, CH_3Cl , posee una densidad electrónica relativamente alta, un valor de la Laplaciana de la densidad de carga electrónica negativo, una relación $|V(r)|/G(r)$ mayor que 2 así como una densidad de energía total negativa presentando características de interacciones claramente covalente. Cuando se forma el intermedio GeClCH_3^+ , vemos que el punto crítico del enlace Cl-C tiene unas características similares a las encontradas en el reactivo, es por tanto un enlace con carácter covalente. Al formarse el enlace Ge-Cl en el intermedio se produce una ligera disminución de la densidad electrónica de carga lo que se refleja en que la distancia de enlace C-Cl aumenta ligeramente al pasar del reactivo al intermedio (pasando de 1.76 Å en CH_3Cl a 1.81 Å en el intermedio GeClCH_3^+ , en ver Figuras 1 y 2).

Tabla 4: Propiedades de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace para los diferentes reactivos, productos e intermedios y estados de transición de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$: La densidad de carga electrónica $\rho(r)$, la Laplaciana de la densidad de carga $\nabla^2\rho(r)$, la relación entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética $G(r)$, y la densidad de energía total $H(r)$.

Compuesto	Enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V(r) /G(r)$	$H(r)$
CH_3Cl	Cl-C	0.192	-0.305	3.135	-0.143
	C-H	0.296	-1.130	8.907	-0.323
GeClCH_3^+	Ge-Cl	0.068	0.095	1.507	-0.024
	Cl-C	0.167	-0.219	2.819	-0.122
	C-H1	0.299	-1.172	10.420	-0.328
	C-H2/H3	0.300	-1.179	10.294	-0.330
TS1	Cl-C	0.044	0.070	1,251	-0.006
	Cl-Ge	0.114	0.260	1,439	-0.051
	C-H1	0.299	-1.176	10.091	-0.330
	C-H2/H3	0.299	-1.174	9,931	-0.331
ClGeCH_3^+	Ge-Cl	0.125	0.254	1,483	-0.059
	C-Ge	0.124	0.004	1,986	-0.067
	C-H1	0.292	-1.111	9,076	-0.317
	C-H2/H3	0.284	-1.054	8,435	-0.304
GeCl^+	Ge-Cl	0.128	0.296	1,453	-0.061
CH_3	C-H	0.294	-1.110	8,054	-0.323

En el estado de transición TS1 la densidad de carga electrónica en el enlace Cl-C baja considerablemente, el valor de la Laplaciana de la densidad de carga electrónica es positivo y la relación $|V(r)|/G(r)$ tiene un valor próximo a 1, presentando ahora una interacción de capa cerrada con un ligero carácter covalente. Esto indica que al pasar del intermedio GeClCH_3^+ al estado de transición se está produciendo una debilitación del enlace C-Cl, esto se refleja en un aumento de la distancia de enlace (ver Figura 2).

A continuación, vamos a comentar las características del enlace Ge-Cl a lo largo del camino de reacción α . En todas las especies en las que aparece este enlace las características que presenta el punto crítico de enlace son: la Laplaciana de la densidad de carga electrónica es positiva, la relación $|V(r)|/G(r)$ se encuentra en un estado intermedio entre 1 y 2 y su densidad de energía total es negativa. Por tanto, en todos los casos se trata de una interacción de capa cerrada con cierto carácter covalente. El único cambio observable en este enlace es el valor de la densidad de carga electrónica, que es mínima para el intermedio GeClCH_3^+ , aumenta al llegar al primer estado de transición y se mantiene estable a partir de ahí. Esto implica que al pasar por el estado de transición se produce un fortalecimiento en la interacción entre los átomos de Ge y Cl. Como puede verse en las Figuras 1, 2 y 3 la distancia Ge-Cl pasa de 2.36 Å en el intermedio GeClCH_3^+ , a 2.09 Å en el TS1 y por último a un valor de 2.04 Å en el intermedio ClGeCH_3^+ y el producto GeCl^+ .

Por último el enlace Ge-C que se forma en el intermedio ClGeCH_3^+ , es una interacción covalente, pero presenta cierto carácter iónico ya que la Laplaciana es ligeramente positiva y el cociente $|V(r)|/G(r)$ es muy cercano a dos.

Lo más significativo del análisis de la densidad de carga a lo largo del *camino α* de reacción es que al pasar del primer intermedio GeClCH_3^+ al estado de transición TS1 se ve que el enlace C-Cl se va rompiendo y se va fortaleciendo el enlace Ge-Cl.

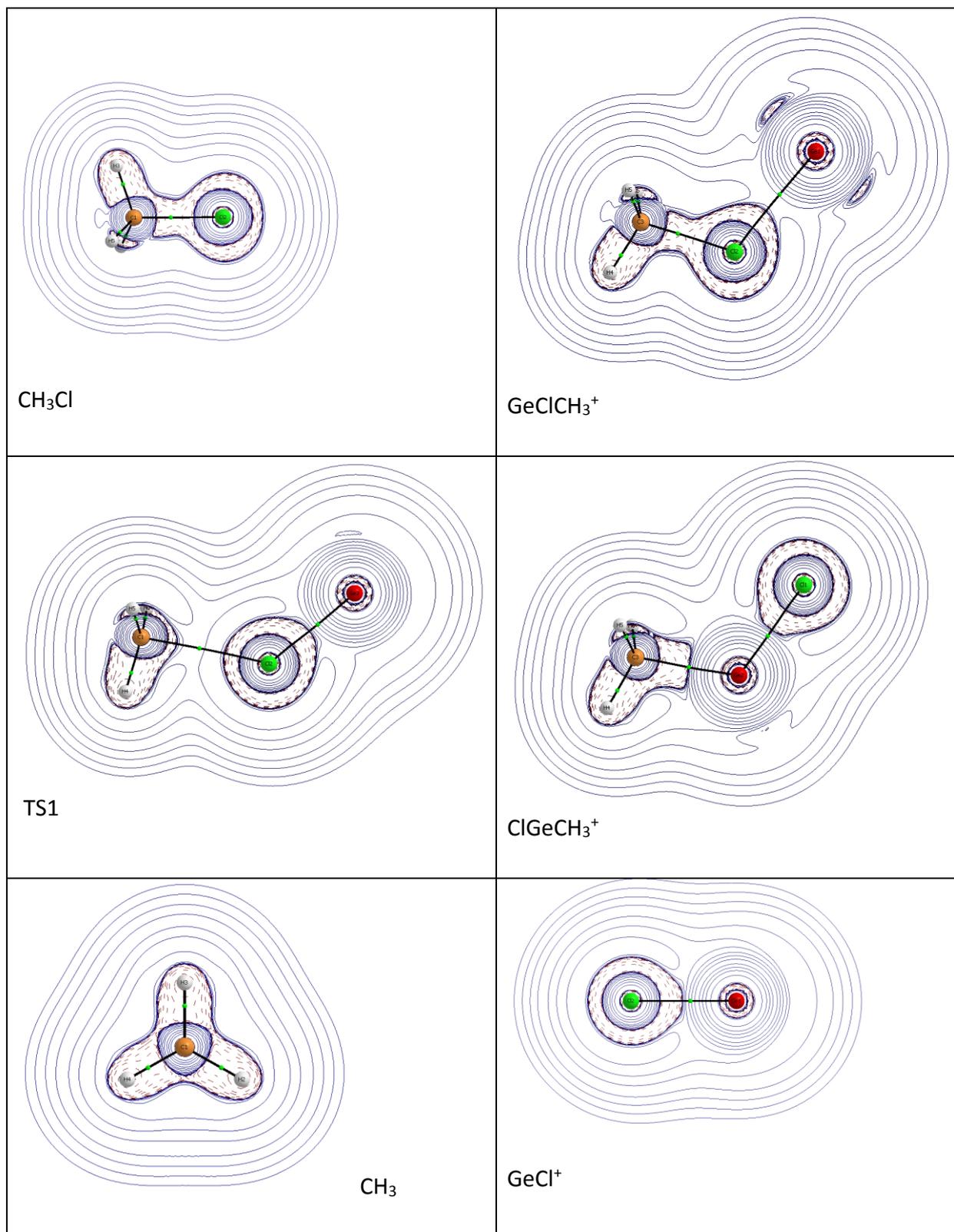


Figura 5: Mapa de contorno de la distribución de la de la Laplaciana de la densidad electrónica. Las líneas rojas discontinuas indican regiones donde $\nabla^2\rho(r) < 0$ y las líneas continuas moradas zonas donde $\nabla^2\rho(r) > 0$. Los pequeños puntos verdes representan los puntos críticos de enlace.

5.1.4 Mecanismo de la Reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$

Por último vamos a analizar el tipo de mecanismo que sigue en este caso la activación de enlaces carbono halógeno por cationes metálicos. Como se ha indicado en la introducción este tipo de procesos puede seguir dos mecanismos, un mecanismo “*tipo arpón*” donde se produce la transferencia de un electrón desde el metal al halógeno, o un mecanismo de adición oxidativa, donde el catión metálico se inserta en el enlace carbono halógeno.

Tabla 5: Cargas atómicas parciales (au) y densidades de spin calculadas a partir del análisis de población de Mulliken (MPA) calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.

	Cargas MPA			Densidad de spin MPA		
	Ge	Cl	CH ₃	Ge	Cl	CH ₃
GeClCH_3^+	0.820	-0.034	0.214	0.590	0.110	0.300
TS1	0.775	-0.038	0.263	0.444	-0.094	0.650
ClGeCH_3^+	0.610	0.037	0.353	0.984	-0.015	0.030

En la tabla 5 se muestran los resultados de las cargas y densidades de spin del germanio, cloro, y CH₃ en los intermedios GeClCH_3^+ y ClGeCH_3^+ y el estado de transición TS1. Se han calculado a nivel MPW1K/QZVPP usando el análisis de población de Mulliken (MPA). Como puede verse, no hay un paso de carga neta del Ge al Cl a través del estado de transición, lo que soportaría un mecanismo *tipo harpoon*. Por tanto, para la reacción de activación del enlace C-Cl por el catión Ge^+ la reacción transcurre por un mecanismo de inserción-eliminación o adición oxidativa, que se puede esquematizar:



Este mismo mecanismo se ha visto que tiene lugar en la reacción de Ge^+ con CH_3F (Barrientos et al. 2013).

5.2 Reacción de Ge⁺ + Bromometano

Como punto de partida en esta reacción hemos tomado la molécula de bromometano donde se sustituye el enlace C-Cl por el enlace C-Br. Al igual que en la reacción anterior, se ha realizado un análisis termodinámico seguido de un análisis exhaustivo de la superficie de energía potencial de la reacción entre el catión germanio y el bromometano. Para ello, se han caracterizado los puntos significativos de la superficie de energía potencial: reactivos, productos, intermedios y estados de transición. Como en el caso de la reacción con clorometano, la reacción transcurre a través de la superficie de energía potencial doblete.

5.2.1 Análisis Termodinámico de la Reacción Ge⁺ + CH₃Br

Las geometrías optimizadas de los productos, reactivos, estados de transición e intermedios localizados para la reacción del bromometano se muestran en la Figura 6, y sus correspondientes diferencias de energía aparecen recogidas en la Tabla 6. En dicha tabla se incluyen diferencias de energía electrónica con y sin la energía de vibración en el punto cero, incluyendo nuevamente diferencias de entalpía y energía libre de Gibbs. Se toma como referencia la energía de los reactivos. Al igual que en la reacción anterior las funciones termodinámicas entalpía y función libre de Gibbs se han determinado haciendo uso de la termodinámica molecular, es decir, considerando las aproximaciones de gas ideal, rotor rígido y oscilador armónico a una temperatura de 298 Kelvin y una presión de una atmósfera.

Se ha considerado la formación de los mismos productos que en el caso de la reacción del clorometano. Todas las estructuras que se presentan en la Figura 6 corresponden a auténticos mínimos dentro de su correspondiente superficie de energía potencial. La distancia de enlace C-Br es menor en el producto GeCHBr⁺ (1.87Å) que en el reactivo CH₃Br (1.92Å). La distancia C-Ge es análoga en los dos productos, GeCHBr⁺ y GeCH₂⁺.

Atendiendo a los datos de la Tabla 6 podemos observar que el producto más favorable desde un punto de vista termodinámico es el que resulta de la ruptura del enlace C-Br para dar lugar a la formación de $\text{GeBr}^+ + \text{CH}_3$ que desde el punto de vista energético se sitúa $-27,27 \text{ kcal/mol}$ por debajo de los reactivos al nivel MPW1K/QZVPP.

Por otro lado la formación de $\text{GeCH}_2^+ + \text{HBr}$ es también un proceso exotérmico, situándose en una energía $-4,17 \text{ kcal/mol}$ respecto a los reactivos. Sin embargo el producto de la eliminación de hidrógeno molecular, $\text{GeCHBr}^+ + \text{H}_2$, es claramente endotérmico, situándose en una energía de $7,81 \text{ kcal/mol}$ por encima de los reactivos.

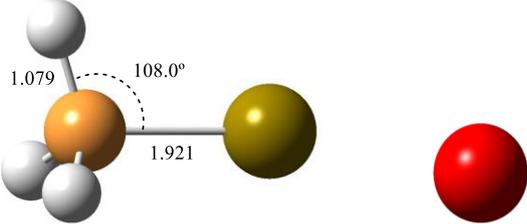
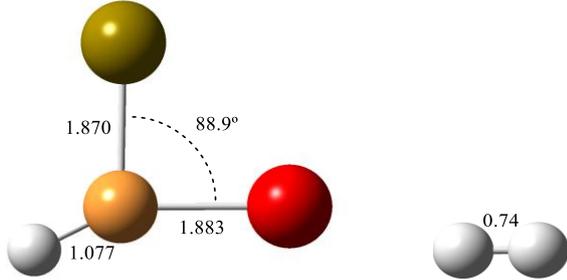
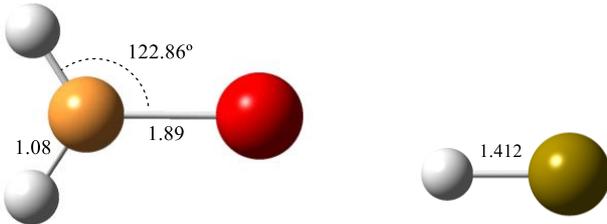
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{Ge}^+$	
$\text{GeCHBr}^+ + \text{H}_2$	
$\text{GeCH}_2^+ + \text{HBr}$	
$\text{CH}_3 + \text{GeBr}^+$	

Figura 6: Geometrías optimizadas de los reactivos y productos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.

Si comparamos los valores de ΔH y ΔG , el efecto de la entropía como el caso de la reacción con clorometano favorece a los reactivos sobre los productos. ΔG es más negativa o menos positiva que ΔH .

Tabla 6: Energías, entalpías y función de Gibbs relativas en kcal/mol de los diferentes productos obtenidos en la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.

	$\Delta E(\text{kcal/mol})$	$\Delta(E+\text{ZPVE})(\text{kcal/mol})$	$\Delta H(\text{kcal/mol})$	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
$\text{Ge}^+(^2\text{P}) + \text{CH}_3\text{Br}(^1\text{A}_1)$	0.00	0.00	0,00	0,00
$\text{CH}_3(^2\text{A}) + \text{GeBr}^+(^1\Sigma)$	-22,95	-27,27	-26,48	-29,00
$\text{HBr}(^1\Sigma) + \text{GeCH}_2^+(^2\text{A}')$	1,98	-4,17	-3,44	-5,88
$\text{H}_2(^1\Sigma_g) + \text{GeCHBr}^+(^2\text{A})$	12,32	3,98	5,13	4,29

Por tanto, para esta reacción el producto más favorable desde el punto de vista termodinámico es la formación de $\text{GeBr}^+ + \text{CH}_3$.

5.2.2 Análisis de la SEP de la Reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$

Nuevamente se han localizado los diferentes puntos críticos, intermedios y estados de transición, en la superficie de energía potencial. Las geometrías optimizadas para los intermedios localizados en la SEP se recogen en la Figura 7 y sus correspondientes energías, entalpías y funciones de Gibbs relativas a los reactivos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Energías, entalpías y energías libres de Gibbs relativas a los reactivos en kcal/mol de los diferentes intermedios obtenidos en los diferentes caminos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.

	$\Delta E(\text{kcal/mol})$	$\Delta(E+\text{ZPVE})(\text{kcal/mol})$	$\Delta H(\text{kcal/mol})$	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
$\text{Ge}^+(^2\text{P}) + \text{CH}_3\text{Br}(^1\text{A}_1)$	0	0	0	0
$\text{GeBrCH}_3^+(^2\text{A})$	-40,65	-40,27	-40,37	-34,54
$\text{BrGeCH}_3^+(^2\text{A})$	-59,68	-60,34	-60,56	-53,82
$\text{GeHBrCH}_2^+(^2\text{A})$	-35,45	-38,64	-38,97	-31,47
$\text{t-HBrGeCH}_2^+(^2\text{A}'')$	-18,42	-22,66	-22,38	-16,48
$\text{c-HBrGeCH}_2^+(^2\text{A}'')$	-16,96	-21,44	-21,03	-15,49

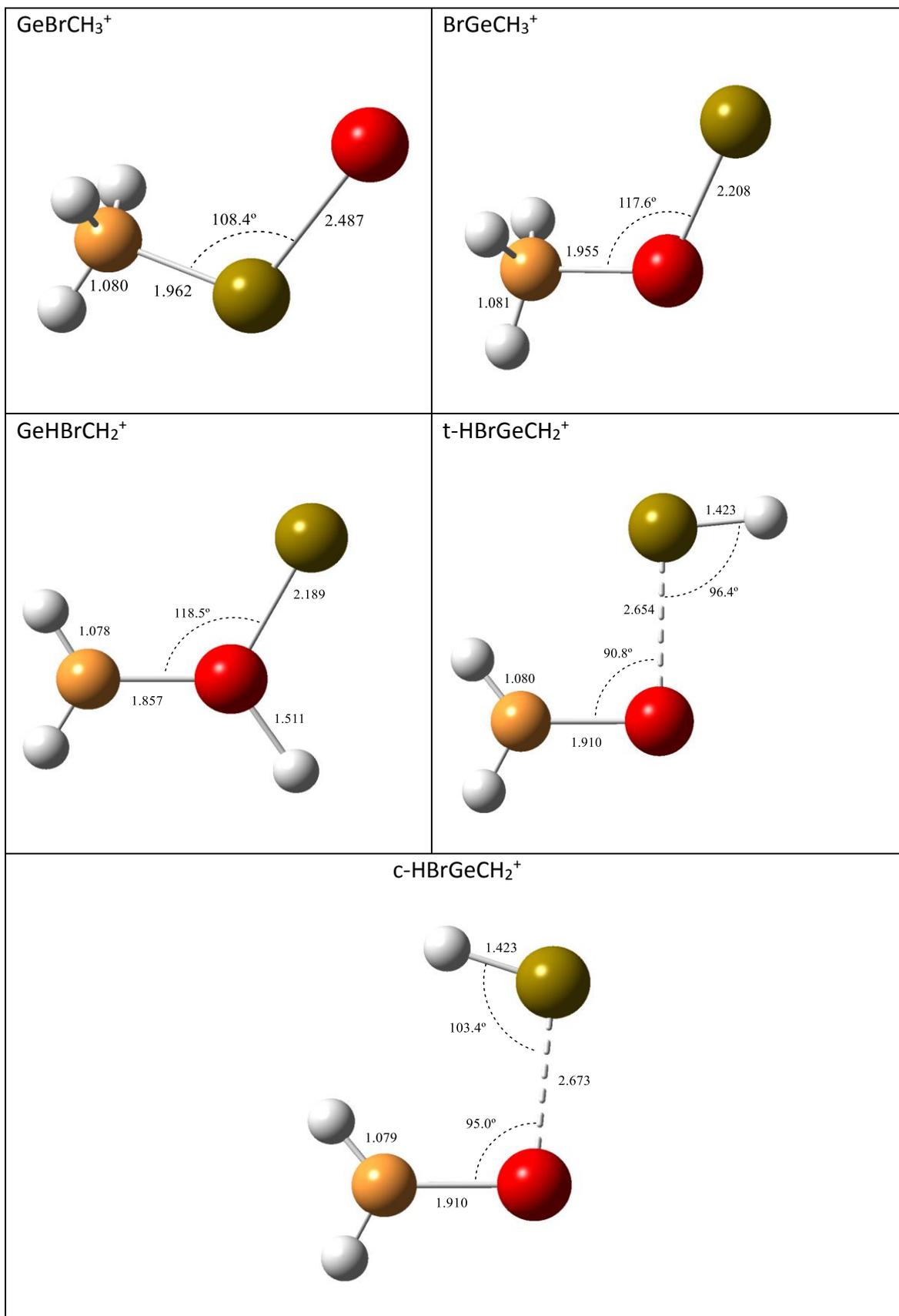


Figura 7: Geometrías optimizadas de los intermedios de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.

Los intermedios localizados corresponden a isómeros estructurales de estequiometria $[\text{Ge,C,H}_3,\text{Br}]^+$. En la Tabla 7 puede verse que el intermedio más estable es el que resulta de la inserción del catión bromo en el enlace C-Br, BrGeCH_3^+ . Los más inestables son los dos conformeros del intermedio que resultan de la interacción del HBr con GeCH_2^+ . El factor entrópico en este caso es más favorable para los reactivos que para intermedios, haciendo que ΔG sea menos negativa que ΔH .

Si nos fijamos en la Figura 7, la distancia de enlace Ge-Br más corta se encuentra en los intermedios GeHBrCH_2^+ y BrGeCH_3^+ (2.19 y 2.21 Å, respectivamente) y las mayores distancias se observan en los conformeros del isómero, HBrGeCH_2^+ (2.65-2.67 Å). La distancia de enlace C-Ge más corta, 1.86 Å, corresponde al intermedio GeHBrCH_2^+ , mientras que la más larga, 1.95 Å, se encuentra en el intermedio BrGeCH_3^+ . La distancia C-H igual que en los intermedios de la reacción Ge^+ con CH_3Cl , permanece prácticamente constante de un isómero a otro y es análoga a la distancia C-H del metano (1.087 Å (Hirota 1979)).

En la Figura 8 se muestran los parámetros geométricos más importantes de los estados de transición que se han localizado en la superficie de energía potencial doblete de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$. Todos los estados de transición presentan una frecuencia imaginaria asociada al modo normal que presenta un máximo en la coordenada de reacción. En la Tabla 8 se recogen las energías relativas respecto a los productos de los diferentes estados de transición. Igual que ocurre con los intermedios de reacción (Tabla 7) el factor entrópico es más favorable para los reactivos.

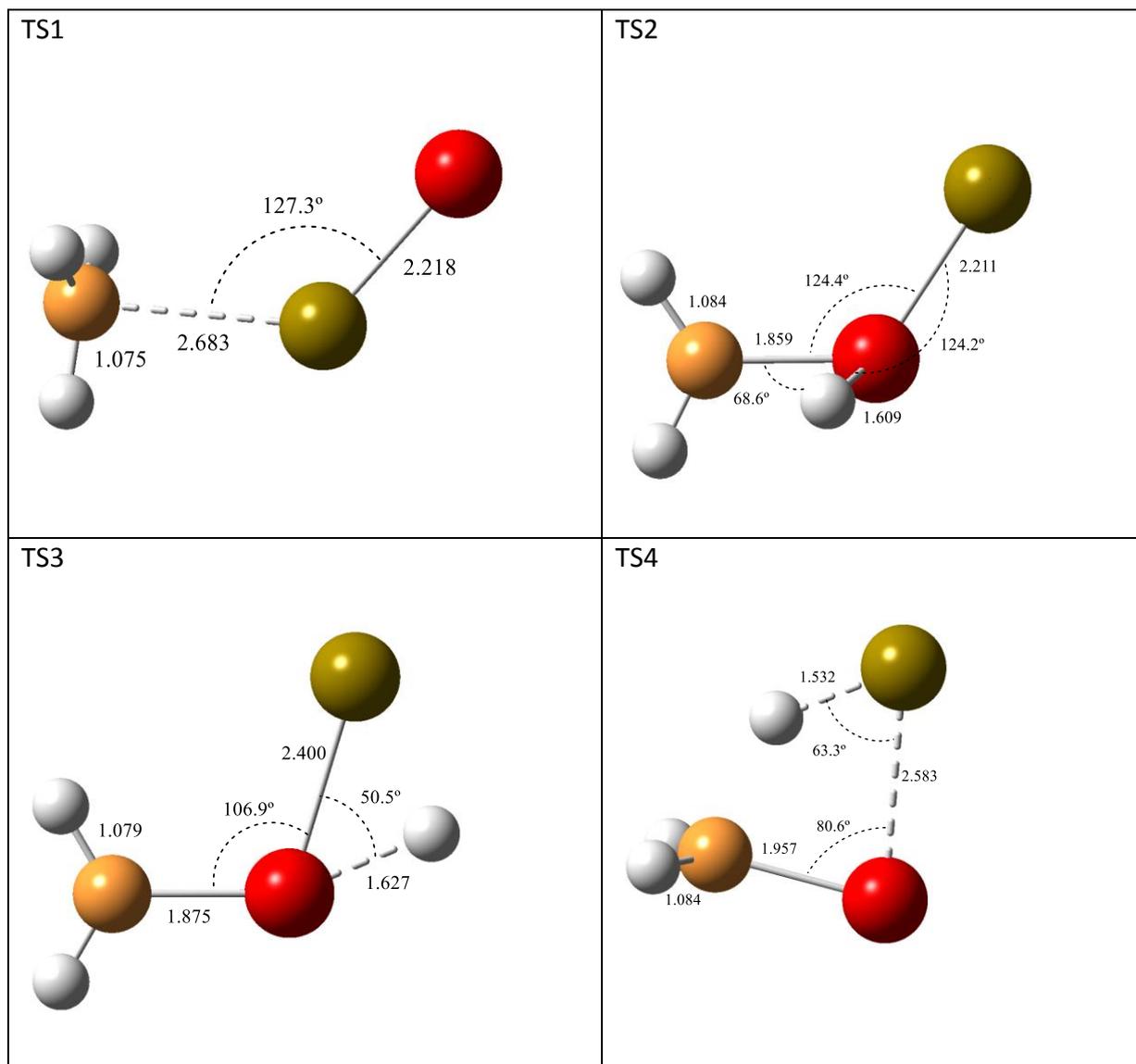


Figura 8: Geometrías optimizadas de los estados de transición de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.

Tabla 8: Energías, entalpías y energías libres de Gibbs relativas respecto a los reactivos en kcal/mol de los estados de transición localizados en los diferentes caminos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.

	$\Delta E(\text{kcal/mol})$	$\Delta(E+\text{ZPVE})(\text{kcal/mol})$	$\Delta H(\text{kcal/mol})$	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
TS1(${}^2A'$)	-25,18	-27,63	-27,57	-22,37
TS2(2A)	2,76	-1,53	-2,05	5,70
TS3(2A)	16,90	11,22	11,07	18,04
TS4(2A)	-5,86	-11,97	-12,15	-5,25

En la Figura 9 se muestra esquemáticamente el perfil de energía de la reacción de CH_3Br con Ge^+ que nos permitirá analizar los diferentes caminos reacción que nos conectan los reactivos con los productos.

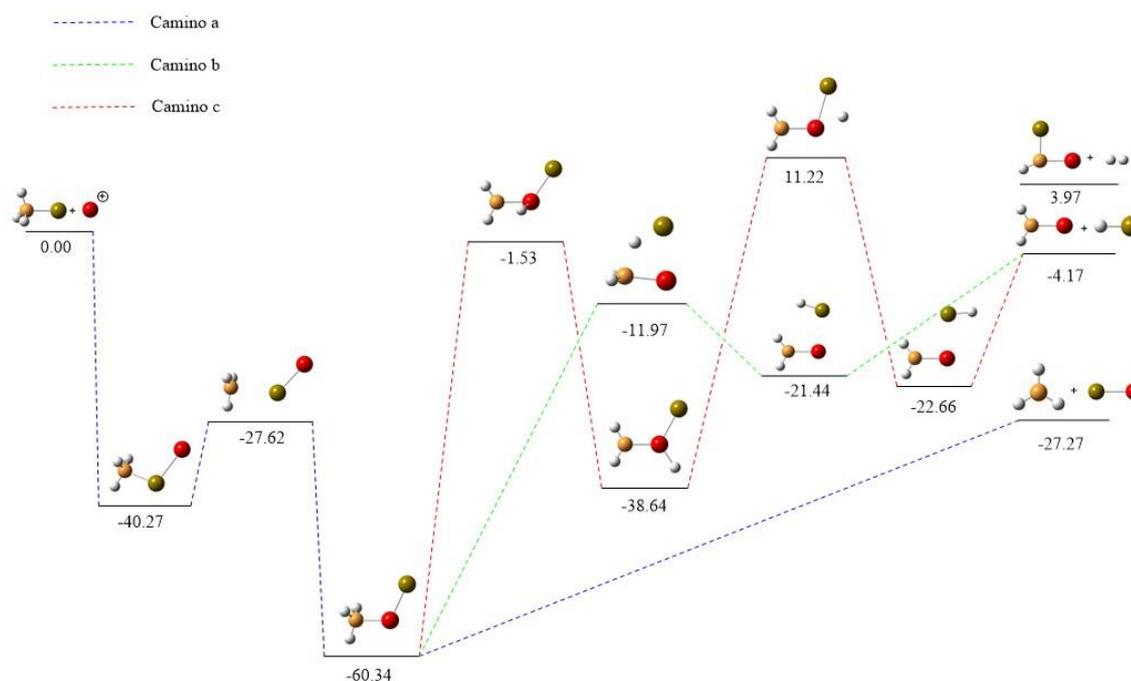


Figura 9: Perfil de energía, $\Delta(E+\text{ZPVE})$, en kcal/mol para la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculado a nivel MPW1K/QZVPP.

En la Figura 9 podemos observar que, como hemos discutido anteriormente, el producto más favorable desde un punto de vista termodinámico es la formación del $\text{GeBr}^+ + \text{CH}_3$ situado claramente por debajo de los reactivos. Por otro lado, la formación de GeCH_2^+ es también un proceso exotérmico. Sin embargo, el producto de la eliminación hidrógeno molecular $\text{GeCHBr}^+ + \text{H}_2$ es claramente endotérmico. Sólo se han estudiado los caminos de reacción que nos conectan con los productos exotérmicos, $\text{CH}_3 + \text{GeBr}^+$ y $\text{HBr} + \text{GeCH}_2^+$, que son los más favorables desde un punto de vista termodinámico.

Hemos localizado tres caminos de reacción que nos conducen desde los reactivos a los productos exotérmicos, que denotaremos como: *camino a*, *camino b* y *camino c*.

La reacción se inicia con la interacción del catión Ge^+ con la molécula de bromometano dando lugar a formación del complejo electrostático GeBrCH_3^+ . Este proceso no lleva asociada ninguna barrera de activación. A continuación se produce la inserción del átomo de germanio en el enlace carbono-flúor, conduciendo al intermedio más estable

BrGeCH₃⁺. Esta isomerización sucede a través de un estado de transición TS1, que está claramente por debajo de los reactivos (-27.62 kcal/mol a nivel MPW1K/QZVPP). Una vez alcanzado el intermedio BrGeCH₃⁺, la formación de CH₃ + GeBr⁺ es un proceso directo sin la presencia de estado de transición. Este camino le denotamos como *a* y puede resumirse como:



Considerando de forma global el *camino a*, que nos conduce a la formación del producto más estable, es un proceso claramente exotérmico, exergónico y sin barrera neta de activación.

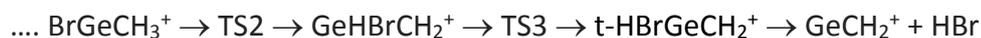
La formación del segundo producto exotérmico, HBr + GeCH₂⁺, al igual que en la reacción anterior, puede tener lugar a través de dos rutas diferentes: el *camino b* y el *camino c*. De forma totalmente paralela al mecanismo de la reacción anterior, una vez alcanzado el intermedio más estable, BrGeCH₃⁺, en el *camino b* la migración de un átomo de hidrógeno desde el átomo de carbono al de bromo a través del estado de transición TS4 nos lleva lo lleva al intermedio c-HBrGeCH₂⁺ el cual se disocia directamente en los productos. Como se puede observar en la Figura 9, el estado de transición TS4 está localizado 11.97 kcal/mol por debajo de los reactivos. De forma global el *camino b* es exotérmico, exergónico y no presenta barrera neta de activación.

Este camino puede resumirse en:



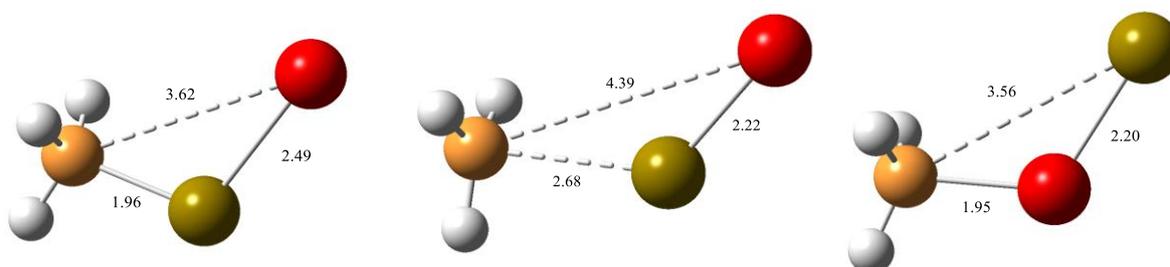
En el *camino c* partiendo del intermedio BrGeCH₃⁺ se produce la migración de un átomo de hidrógeno desde el átomo de carbono al germanio a través del estado de transición TS2 y nos conduce al intermedio GeHBrCH₂⁺ desde el cual, la subsecuente migración del hidrógeno unido al átomo de germanio al de flúor nos da el compuesto t-HBrGeCH₂⁺, para lo cual hemos tenido que pasar a través del estado de transición TS3. Finalmente, desde este último intermedio, la formación del producto GeCH₂⁺ + HBr es un proceso directo.

Este camino involucra dos estados de transición TS2 y TS3 que se sitúa a -1.53 kcal/mol y 11.22 kcal/mol respecto de los reactivos. Por tanto en este camino conlleva un estado de transición, TS3, claramente localizado por encima de los reactivos y el proceso global a pesar de ser exotérmico presenta una barrera neta de activación, que no le hará favorable desde el punto de vista cinético. El camino c puede resumirse en:



Si comparamos los dos caminos *a* y *b* ambos exotérmicos y sin barreras netas de activación, podemos concluir que la evolución más favorable del intermediario BrGeCH_3^+ es la disociación directa a los productos. De hecho, la formación de $\text{GeCH}_2^+ + \text{HBr}$ es un proceso menos exotérmico que además debe sobrepasar la barrera asociada con TS4 que se sitúa a 15.30 kcal/mol por encima del producto más exotérmico, $\text{CH}_3 + \text{HBr}^+$.

Por tanto y de acuerdo con nuestros resultados para la superficie de energía potencial de la reacción del catión germanio con bromuro de metilo el proceso más favorable corresponde al *camino a*:



5.2.3 Análisis de la Densidad Electrónica Reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$

Como en la reacción anterior vamos a hacer una análisis de como varía la densidad electrónica a lo largo del camino de reacción más favorable, *camino a*. Los datos calculados de las propiedades topológicas de la distribución de densidad electrónica, calculados en los puntos críticos de enlace para los reactivos, intermedios, estado de transición y productos que encontramos en el *camino a*, están recogidos en la Tabla 9. En la Figura 10 se muestran los puntos críticos de enlace junto a la Laplaciana de la densidad electrónica.

Tabla 9: Propiedades de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace para los diferentes reactivos, productos e intermedios y estados de transición de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$: La densidad de carga electrónica $\rho(r)$, la Laplaciana de la densidad de carga $\nabla^2\rho(r)$, la relación entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética $G(r)$, y la densidad de energía total $H(r)$.

Compuesto	Enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V(r) /G(r)$	$H(r)$
CH_3Br	Br-C	0.159	-0.192	2.933	-0.099
	C-H1	0.296	-1.127	8,803	-0.323
	C-H2	0.296	-1.127	8,803	-0.323
GeBrCH_3^+	Ge-Br	0.065	0.055	1.632	-0.024
	Br-C	0.144	-0.152	2.801	-0.086
	C-H1	0.298	-1.161	10.106	-0.326
	C-H2	0.299	-1.170	10.064	-0.329
	C-H3	0.299	-1.170	10.064	-0.329
TS1	Br-C	0.033	0.055	1,167	-0.003
	Br-Ge	0.106	0.138	1,590	-0.049
	C-H1	0.297	-1.156	9,505	-0.327
	C-H2/H3	0.298	-1.156	9,438	-0.328
BrGeCH_3^+	Ge-Br	0.110	0.105	1,673	-0.054
	C-Ge	0.126	0.009	1,967	-0.069
	C-H	0.291	-1.103	8,907	-0.316
GeBr	Ge-Br	0.113	0.143	1,607	-0.055
CH_3	C-H	0.294	-1.110	8,054	-0.323

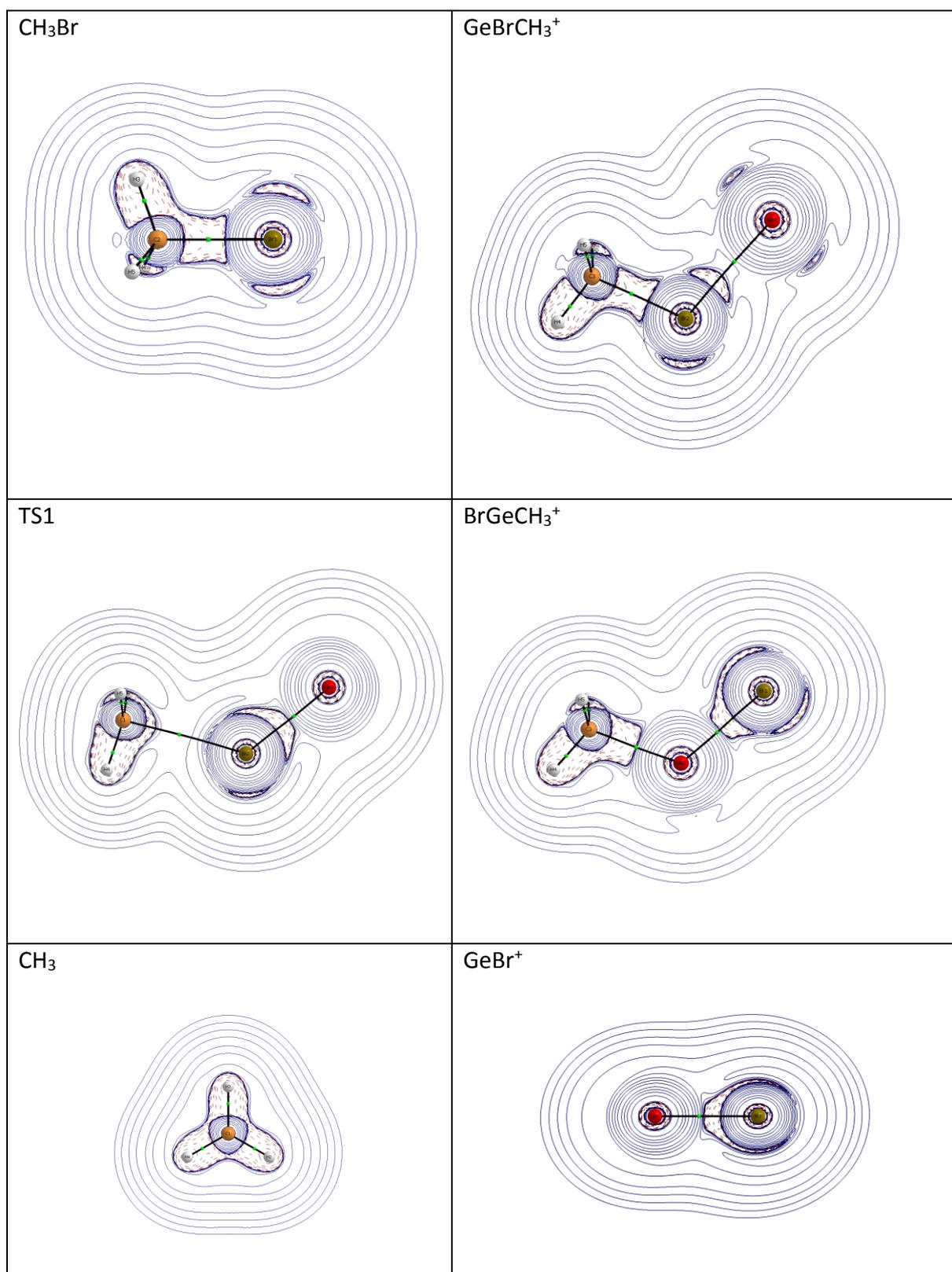


Figura 10: Mapa de contorno de la distribución de la de la laplaciana de la densidad electrónica. Las líneas rojas discontinuas indican regiones donde $\nabla^2\rho(r) < 0$ y las líneas continuas moradas zonas donde $\nabla^2\rho(r) > 0$. Los pequeños puntos rojos representan los puntos críticos de enlace.

Al igual que en la reacción anterior, todas las especies presentan puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos más próximos. Como puede verse al analizar los datos presentados en la Tabla 9, todos los enlaces C-H presentan en el punto crítico de enlace una densidad de carga electrónica alta, un valor de la Laplaciana de la densidad de carga electrónica negativo, una relación $|V(r)|/G(r)$ mayor de 2 y una densidad energía total negativa. Por tanto, todos los enlaces C-H reúnen todas las características necesarias de interacciones covalentes.

Vamos a centrarnos en analizar la evolución del enlace Br-C a lo largo de la reacción. Para el reactivo CH_3Br se obtiene que en el punto crítico de enlace Br-C la densidad electrónica es relativamente alta, el valor de la Laplaciana de la densidad de carga electrónica es negativo, la relación $|V(r)|/G(r)$ es mayor que 2 y la densidad de energía total negativa, presentando por tanto características de interacciones claramente covalentes. Cuando se produce el complejo electrostático GeBrCH_3^+ las características que presenta el punto crítico del enlace Br-C son muy parecidas a las encontradas en el reactivo, tratándose de un enlace de carácter covalente. En este complejo la interacción del Ge^+ con el Br provoca una pequeña disminución de la densidad electrónica, lo que se traduce en un ligero aumento de la distancia Br-C al pasar del reactivo al complejo, que pasa de 1.92 Å a 1.97 Å (ver Figuras 6 y 7). Cuando alcanzamos el estado de transición, TS1, la densidad de carga electrónica en el punto crítico del enlace Br-C baja considerablemente, el valor de la Laplaciana de densidad de carga electrónica se torna positivo y la relación $|V(r)|/G(r)$ disminuye su valor a un nivel próximo a 1, presentando ahora una interacción intermedia que se aproxima en mayor medida al carácter de una interacción de capa cerrada. Por tanto al pasar del intermedio al estado de transición el enlace Br-C se va debilitando, es decir rompiendo.

El enlace Ge-Br varía poco a lo largo del camino de reacción. En todos los casos la Laplaciana de la densidad de carga electrónica es positiva, la relación $|V(r)|/G(r)$ se encuentra en un estado intermedio entre 1 y 2 y su densidad de energía total es negativa. La densidad de carga va aumentando a lo largo de la reacción, esto implica un fortalecimiento en la interacción en los dos átomos. Como consecuencia todos los enlaces Ge-Br corresponden a interacciones intermedias, interacciones de capa cerrada con cierto carácter covalente.

El enlace Ge-C que se forma en el intermedio BrGeCH_3^+ , como ocurría para el caso de la reacción con clorometano, es una interacción covalente, pero presenta cierto carácter iónico ya que la Laplaciana es ligeramente positiva y el cociente $|V(r)|/G(r)$ es casi dos.

Del análisis de la densidad de carga a lo largo del *camino a* de reacción podemos concluir que al pasar del primer intermedio GeBrCH_3^+ al estado de transición TS1 se ve que el enlace C-Br se va rompiendo y a partir de ahí se va fortaleciendo el enlace Ge-Br.

5.2.4 Mecanismo de la Reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$

Como en el caso de la reacción del Ge^+ con clorometano vamos a analizar el tipo de mecanismo que sigue en este caso la activación del enlace carbono-Bromo por el catión Ge^+ . Haciendo uso del análisis de población de Mulliken (MPA) se han calculado las cargas y densidades de spin del germanio, bromo, y CH_3 en los intermedios GeBrCH_3^+ y ClBrCH_3^+ y el estado de transición TS1. En la Tabla 10 se muestran los resultados a nivel MPW1K/QZVPP.

Tabla 10: Cargas atómicas parciales (au) y densidades de spin calculadas a partir del análisis de población de Mulliken (MPA) calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.

	Cargas MPA			Densidad de spin MPA		
	Ge	Br	CH_3	Ge	Br	CH_3
GeBrCH_3^+	0.546	0.155	0.299	0.982	-0.024	0.042
TS1	0.724	0.083	0.194	0.364	-0.109	0.746
BrGeCH_3^+	0.719	0.081	0.200	0.579	0.150	0.270

En un mecanismo *tipo arpón* se produce un paso de carga del catión al halógeno. En este caso se puede observar en la Tabla 10 que no existe paso de carga neta del Ge al Br a través del estado de transición. Por tanto, la activación del enlace C-Br por el catión Ge^+ tiene lugar por un mecanismo de inserción-eliminación o adición oxidativa, que se puede esquematizar:



Este mismo mecanismo se ha visto que tiene lugar en la reacción de Ge^+ con CH_3F (Barrientos et al. 2013) y con CH_3Cl (apartado 5.1.3).

5.3 Efecto de la Sustitución de Cloro por Bromo en la Reacción de $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

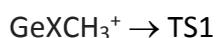
Vamos a dedicar este apartado a realizar un estudio comparativo de los resultados que hemos obtenido para la reacción del catión germanio con clorometano y bromometano con el objeto de analizar las repercusiones y efectos que tiene la sustitución de un átomo de cloro, del segundo periodo, por un átomo de bromo isovalente con él y del tercer periodo en el reactivo halogenado.

Se han considerado tres posibles productos para las reacciones $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl},\text{Br}$): $\text{GeX}^+ + \text{CH}_3$, $\text{GeCH}_2^+ + \text{HX}$ y $\text{GeCHX}^+ + \text{H}_2$. Los resultados del análisis termodinámico muestran que, en ambas reacciones, se obtiene como producto más estable el resultado de la activación del enlace C-X, $\text{CH}_3 + \text{GeX}^+$. Este proceso es más exotérmico para la reacción con bromometano. Lo mismo ocurre con el producto $\text{GeCHX}^+ + \text{H}_2$, que es menos endotérmico en caso del bromometano. Sin embargo, la formación de $\text{GeCH}_2^+ + \text{HX}$ es más exotérmica para el clorometano.

Del análisis de la SEP para ambos procesos se ha obtenido que en ambos caso el proceso más favorable es la formación del producto más exotérmico, que tiene lugar a través del *camino a*:



En la Figura 11, hemos incluido los perfiles de reacción para este camino de las dos reacciones para facilitar la comparación. Como puede verse, ambos perfiles transcurren de manera casi paralela, siendo siempre más estable el correspondiente al bromometano. La mayor estabilidad de los intermedios en el caso de los compuestos de bromo puede deberse a que los enlaces donde participa el bromo son ligeramente más covalentes que los del cloro. Como puede verse en las Tablas 4 y 9 la relación $|V(r)|/G(r)$ es siempre un poco mayor en los compuestos de bromo. Si nos fijamos en la energía de activación del proceso:



el valor que se obtiene para la reacción con bromometano (12.65 kcal/mol) es ligeramente inferior al del clorometano (13.75 kcal/mol). Como indicado en este proceso se produce la

ruptura del enlace C-X, por tanto, como cabe esperar la energía de activación está directamente relacionada con la energía del C-X en el reactivo, CH₃X (la energía de enlace C-X es de 102.2 kcal/mol y 86.8 kcal/mol para el Cl y Br, respectivamente).

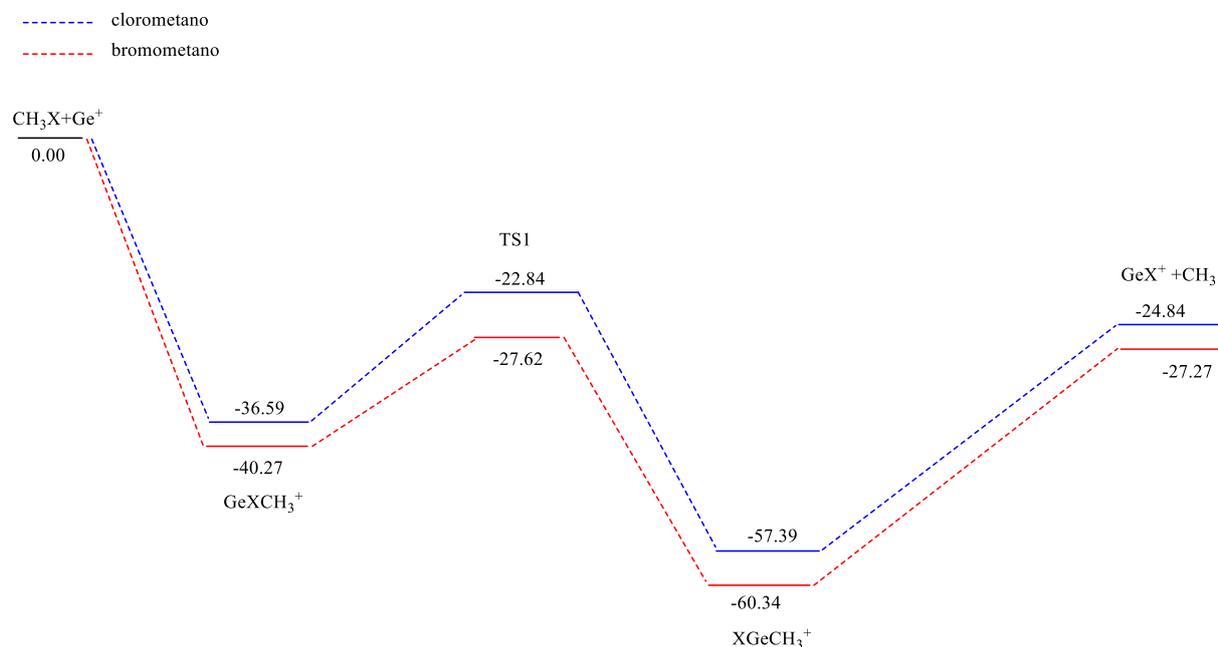


Figura 11: Perfil de energía, $\Delta(E+ZPVE)$, en kcal/mol para el camino *a* la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) calculado a nivel MPW1K/QZVPP.

En cuanto a las especies que encontramos a lo largo de los caminos de reacción, el intermedio más estable en ambos casos es XGeCH_3^+ . En el plano de las geometrías se puede observar fácilmente en las figuras tal y tal que la sustitución del átomo de cloro por un átomo de bromo apenas afecta a los ángulos de la estructura del intermedio y que la distancia halógeno germanio aumenta ligeramente en el caso del bromo, hecho fácilmente explicable si se considera que el bromo es un átomo de mayor tamaño que el cloro.

6. Conclusiones

Se ha llevado a cabo un estudio teórico-computacional dentro del contexto de la teoría del funcional de la densidad DFT empleando el funcional modificado de Perdew–Wang-1-parámetro MPW1K (Lynch et al. 2000) junto con el conjunto de funciones de bases de Ahlrichs, QZVPP (Weigend & Ahlrichs 2005) para las reacciones del catión germanio con clorometano y bromometano, reacciones con un amplio interés en el campo de la activación selectiva enlaces. Para ambas reacciones hemos caracterizado todas las estructuras de productos, reactivos, intermedios y estados de transición. Se ha realizado un análisis termodinámico de las reacciones así como un estudio minucioso de las superficies de energía potencial de las mismas, finalizando con un análisis de su densidad electrónica. A tenor de los resultados obtenidos, se llega a las siguientes conclusiones:

- I. Para la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ el producto más favorable desde un punto de vista termodinámico es el $\text{CH}_3 + \text{GeCl}^+$, situado a $-24,84$ kcal/mol de los reactivos. Se han analizado la formación de otros dos posibles productos, $\text{GeCH}_2^+ + \text{HCl}$ y $\text{GeCHCl}^+ + \text{H}_2$ situados a $-6,13$ kcal/mol y $7,81$ kcal/mol respecto de los reactivos, respectivamente.
- II. El análisis de la SEP para la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ nos indica que, desde el punto de vista cinético, el proceso más favorable coincide con el producto más exotérmico, $\text{CH}_3 + \text{GeCl}^+$.
- III. Para la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ el producto más favorable desde el punto de vista termodinámico es el $\text{CH}_3 + \text{GeBr}^+$, situado a $-27,27$ kcal/mol. Los otros dos posibles productos, $\text{GeCH}_2^+ + \text{HBr}$ y $\text{GeCHBr}^+ + \text{H}_2$, se sitúan a $-4,17$ kcal/mol y $3,98$ kcal/mol respecto de los reactivos.
- IV. El análisis de la SEP para la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ nos indica que, desde el punto de vista cinético, el proceso más favorable coincide con el producto más exotérmico, $\text{CH}_3 + \text{GeBr}^+$.
- V. Del análisis de la densidad de carga a lo largo del camino de reacción más favorable para ambas reacciones podemos concluir que, al pasar del primer intermedio GeCl/BrCH_3^+ al estado de transición TS1 se ve que el enlace C-Cl/Br se va rompiendo y a partir de ahí se va fortaleciendo el enlace Ge-Cl/Br.
- VI. La activación de los enlaces C-Cl/Br por el catión Ge^+ tiene lugar por un mecanismo de inserción-eliminación o adición oxidativa, que se puede esquematizar:



- VII. Cuando se sustituye el átomo de cloro por el de bromo en el reactivo CH_3X , se obtienen perfiles de reacción para el camino más estable casi paralelos, siendo siempre más estable el correspondiente al bromometano. La energía de activación del proceso: $\text{GeXCH}_3^+ \rightarrow \text{TS1}$ es inferior para la reacción con bromometano en concordancia con la energía del enlace C-X.
- VIII. Los resultados obtenidos sacan a colación la necesidad evidente de utilizar de forma conjunta aquellas herramientas que podemos encontrar en la química teórica y computacional para poder alcanzar conclusiones precisas sobre los sistemas químicos de interés.

7. Bibliografía

- Barrientos, C., Rayón, V.M., Largo, A., Sordo, J.A., & Redondo, P. 2013, *J. Phys. Chem. A*, 117, 7742.
- Bertrán, J., Branchandell, V., Moreno, M., & Sodupe, M. 2000, *Química Cuántica: Fundamentos y Aplicaciones Computacionales*. Ed. Síntesis.
- Butterman, W.C., & Jorgenson, J.D. 2005, *Mineral commodity profiles—Germanium: U.S. Geological Survey Open-File Report 2004-1218*,
- Caraiman, D., & Bohme, D.K. 2002, *J. Phys. Chem. A*, 106, 9705.
- Cohen, M.L., & Phillips, J.C. 1965, *Phys. Rev.* 139, A912
- Cornehl, H. H., Hornung, G., & Schwarz, H. J. 1996 *Am. Chem. Soc.* 118, 9960–9965.
- Cramer, C.J. 2004, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons, New York.
- E Hirota, E. 1979, *J. Mol. Spect.* 77, 213.
- Harvey, J. N., Schröder, D., Koch, W., Danovich, D., Shaik, S., & Schwarz, H. 1997, *Chem. Phys. Lett.*, 278, 391.
- Heinemann, C., Goldberg, N., Tornieporth-Oething, I.C., et al. 1995, *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* 34, 213.
- Jensen, F., 1999, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Koyanagi, G. K., Zhao, X., Blagojevic, V., Jarvis, M. J. Y., & Bohme, D. K. 2005, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 241, 189.
- Lavrov, V.V., Blagojevic, V., Koyanagi, G.K., Orlova, G., & Bohme, D.K. 2004, *J. Phys. Chem. A*, 108, 5610.
- Lynch, B. J., Fast, P. L., Harris, M., & Truhlar, D. G. 2000, *J. Phys. Chem. A*, 104, 4811.
- Redondo, P., Varela-Álvarez, A., Rayón, V. M., Largo, A., Sordo, J. A., & Barrientos, C. 2013, *J. Phys. Chem. A*, 117, 2932.

- Redondo, P., Largo, A., Rayón, V. M., Molpeceres, G., Sordo, J. A., & Barrientos, C. 2014, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 16121.
- Scoyer, J., Guislain, H., & Wolf, H. U. 2000, Germanium and Germanium Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
- Thomas, D. W., Mahmood, T., & Lindhal, C. B. 2011, Germanium and Germanium Compounds. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology
- Varela-Álvarez, A., Rayón, V. M., Redondo, P., Barrientos, C., & Sordo, J. A. 2009, J. Chem. Phys. 131, 144309.
- Varela-Álvarez, A., Sordo, J. A., Redondo, P., Largo, A., Barrientos, C., & Rayón, V. M. 2011, Theor Chem Acc 128:609
- Weigend, F., & Ahlrichs, R. 2005, Phys. Chem. Chem. Phys., 7, 3297.
- Zhao, Z., Koyanagi, G.K., & Bohme, B.K. 2006, J. Phys. Chem. A, 110, 10607.

8. Listado de Tablas y Figuras

TABLA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
Tabla 1	Energías, entalpías y función de Gibbs relativas en kcal/mol de los diferentes productos obtenidos en la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.	38
Tabla 2	Energías, entalpías y energías libres de Gibbs relativas a los reactivos en kcal/mol de los diferentes intermedios obtenidos en los diferentes caminos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.	39
Tabla 3	Energías, entalpías y energías libres de Gibbs relativas respecto a los reactivos en kcal/mol de los estados de transición localizados en los diferentes caminos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.	42
Tabla 4	Propiedades de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace para los diferentes reactivos, productos e intermedios y estados de transición de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$: La densidad de carga electrónica $\rho(r)$, la Laplaciana de la densidad de carga $\nabla^2 \rho(r)$, la relación entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética $G(r)$, y la densidad de energía total $H(r)$.	47
Tabla 5	Cargas atómicas parciales (au) y densidades de spin calculadas a partir del análisis de población de Mulliken (MPA) calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.	50
Tabla 6	Energías, entalpías y función de Gibbs relativas en kcal/mol de los diferentes productos obtenidos en la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.	53
Tabla 7	Energías, entalpías y energías libres de Gibbs relativas a los reactivos en kcal/mol de los diferentes intermedios obtenidos en los diferentes caminos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.	53
Tabla 8	Energías, entalpías y energías libres de Gibbs relativas respecto a los reactivos en kcal/mol de los estados de transición localizados en los diferentes caminos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.	56
Tabla 9	Propiedades de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace para los diferentes reactivos, productos e intermedios y estados de transición de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$: La densidad de carga electrónica $\rho(r)$, la Laplaciana de la densidad de carga $\nabla^2 \rho(r)$, la relación entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética $G(r)$, y la densidad de energía total $H(r)$.	60
Tabla 10	Cargas atómicas parciales (au) y densidades de spin calculadas a partir del análisis de población de Mulliken (MPA) calculadas a nivel MPW1K/QZVPP.	63

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
Figura 1	Geometrías optimizadas de los reactivos y productos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.	37
Figura 2	Geometrías optimizadas de los intermedios de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.	40
Figura 3	Geometrías optimizadas de los estados de transición de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.	41
Figura 4	Perfil de energía, $\Delta(E+\text{ZPVE})$, en kcal/mol para la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculado a nivel MPW1K/QZVPP.	42
Figura 5	Mapa de contorno de la distribución de la de la Laplaciana de la densidad electrónica. Las líneas rojas discontinuas indican regiones donde $\nabla^2\rho(r) < 0$ y las líneas continuas moradas zonas donde $\nabla^2\rho(r) > 0$. Los pequeños puntos verdes representan los puntos críticos de enlace.	49
Figura 6	Geometrías optimizadas de los reactivos y productos de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.	52
Figura 7	Geometrías optimizadas de los intermedios de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.	54
Figura 8	Geometrías optimizadas de los estados de transición de la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculadas a nivel MPW1K/QZVPP. Distancias en Å y ángulos en grados.	56
Figura 9	Perfil de energía, $\Delta(E+\text{ZPVE})$, en kcal/mol para la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{Br}$ calculado a nivel MPW1K/QZVPP.	57
Figura 10	Mapa de contorno de la distribución de la de la Laplaciana de la densidad electrónica. Las líneas rojas discontinuas indican regiones donde $\nabla^2\rho(r) < 0$ y las líneas continuas moradas zonas donde $\nabla^2\rho(r) > 0$. Los pequeños puntos rojos representan los puntos críticos de enlace.	61
Figura 11	Perfil de energía, $\Delta(E+\text{ZPVE})$, en kcal/mol para el <i>camino a</i> la reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) calculado a nivel MPW1K/QZVPP.	65