



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA UNIDAD IZTAPALAPA

**ESTUDIO TEORICO DE LA DINAMICA CONFORMACIONAL Y LA
REACTIVIDAD DE LA ACROLEINA (2-PROPENAL) EN SU ESTADO
BASAL ELECTRONICO.**

TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE LICENCIADA EN
QUIMICOFARMACOBIOLOGÍA

PRESENTA LA ALUMNA

MARTHA VERONICA MOJICA CONTRERAS

BAJO LA ASESORIA DE

DR. LUIS CHACON GARCIA

DR. FRANCISCO MENDEZ RUIZ

JUNIO 2009

AGRADECIMIENTOS

A mis padres *Berónica Contreras Moreno* y *Gustavo Arturo Mojica León* que me apoyan incondicionalmente en todas mis locuras y a mis hermanos *Gustavo* y *Malena* que participan en ellas.

A mis abuelos y todos los tíos y tías que siempre han estado ahí para mí, especialmente mis tías *Martha* y *Teo* que me han acompañado a lo largo de mi vida con una sonrisa en el rostro.

A mis asesores *D.C. Francisco Méndez Ruiz* y *D.C. Luis Chacón García* que creyeron en mí y me apoyaron en todo momento, y a mis revisores *D.C. Esther García Garibay*, *D.C. Rafael Herrera Bucuio* y *M.C. Luis Raúl Chávez Garibay* por el tiempo que dedicaron a este trabajo y sus buenos consejos.

A mis amigas *Rosy*, *Aidee*, *Leslie*, *Tere* y *Celia* por aguantar mis caprichos y loqueras y estar siempre a mi lado.

A CONACYT por el apoyo económico brindado al proyecto.

INDICES

CONTENIDO

1.- Introducción.	9
1.1.- Teoría del carbono tetraédrico.	9
1.2.- Isómeros configuracionales.	10
1.3.- Isómeros geométricos.	11
1.4.- Isómeros conformacionales.	12
1.5.- Factores que afectan la estabilidad de las conformaciones.	12
1.5.1.- Tensión torsional.	13
1.5.2.- Tensión estérica.	14
1.5.3.- Tensión angular.	15
2.- Justificación.	16
3.- Objetivos.	20
3.1.- Generales.	20
3.2.- Específicos.	20
4.- Materiales y métodos.	21
4.1.- Materiales.	21
4.2.- Metodología.	21
5.- Resultados.	22
6.- Conclusiones.	87
7.- Apéndices	
Apéndice A Fundamentos teóricos.	89
A.1.- Estabilidad termodinámica.	89
A.2.- Búsqueda conformacional.	90
A.3.- Métodos de estructura electrónica.	91
A.3.1.- Hartree Fock.	91
A.3.2.- Teoría de funcionales de la densidad.	92
A.3.3.- Métodos post Hartree Fock	
Método de perturbaciones de Møller Plesset.	96
A.4.- Conjuntos de funciones de base.	98
A.5.- Principios de reactividad.	101
A.5.1.- Potencial químico y electronegatividad.	101
A.5.2.- Dureza.	102
A.5.3.- Función de Fukui.	103
Apéndice B Abreviaturas	104
8.- Bibliografía.	106

FIGURAS

Figura 1.1	Representación del átomo de carbono. I plano, II piramidal, III tetraédrico.	9
Figura 1.2	Representación de la molécula de metano.	10
Figura 1.3	(R) y (S)-1-bromo-1-cloroetano.	10
Figura 1.4	Diasterómeros.	11
Figura 1.5	Conformaciones del 2-buteno, isómero geométrico.	11
Figura 1.6	Cambios de energía producto de la rotación en torno al enlace C-C del etano.	13
Figura 1.7	Cambios de energía producidos por la rotación en torno al enlace C2-C3 del n-butano.	14
Figura 1.8	Tensión angular ocasionada por el deficiente traslape de los orbitales.	15
Figura 2.1	Isómeros s-trans y s-cis de la acroleína en equilibrio.	16
Figura 5.1	Distintas conformaciones de la acroleína producidas al incrementar repetidamente el ángulo diedro C=C-C=O 7.5°	23
Figura 5.2	Confórmeros más estables de la acroleína.	26
Figura 5.3	Funciones de Fukui de la cis y trans-acroleína para un ataque nucleofílico, por radicales libres y electrofílico.	85
Figura A.1	Diagrama energético de una reacción.	90

TABLAS

Tabla 2.1	Principales trabajos realizados sobre la acroleína.	18
Tabla 5.1	Diferencia de energía entre las conformaciones s-cis y s-trans en Kcal/mol.	27
Tabla 5.2	Diferencia de energía con corrección de punto cero entre las conformaciones s-cis y s-trans en Kcal/mol.	35
Tabla 5.3	Diferencia de energía libre (ΔG°) entre las conformaciones s-cis y s-trans en Kcal/mol.	44
Tabla 5.4	Diferencia de entalpía (ΔH°) entre las conformaciones s-cis y s-trans en Kcal/mol.	52
Tabla 5.5	Diferencia de entropía (ΔS°) entre las conformaciones s-cis Y s-trans en Kcal/mol.	60
Tabla 5.6	Diferencia de dureza ($\Delta \eta$) entre las conformaciones s-cis y s-trans en eV.	68
Tabla 5.7	Diferencia de electronegatividad ($\Delta \chi$) entre las conformaciones s-cis y s-trans en eV.	77

GRÁFICAS

Gráfica 5.1	Energías absolutas de las conformaciones en hartrees contra los ángulos diedros C=C-C=O en grados de las funciones de base sto-3g, 6-31g(2d,3p), 6-311g, 6-311++g(3df, 3pd).	24
Gráfica 5.2	Energías relativas de las confirmaciones en Kcal/mol contra los ángulos diedros C=C-C=O en grados de las funciones de base sto-3g, 6-31g(2d,3p), 6-311g, 6-311++g(3df, 3pd).	25
Gráfica 5.3	Energía clásica en Kcal/mol contra las funciones de base mínima sto-3g y sto-3g* .	28
Gráfica 5.4	Energía clásica en Kcal/mol contra las funciones de base 3-21g polarizadas y difusas.	28
Gráfica 5.5	Energía clásica en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g parcial y totalmente difusas.	29
Gráfica 5.6	Energía clásica en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con todos los niveles de polarización.	29
Gráfica 5.7	Energía clásica en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	30
Gráfica 5.8	Energía clásica en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	31
Gráfica 5.9.	Energía clásica en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g total y parcialmente difusa.	31
Gráfica 5.10	Energía clásica en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con todos los niveles de polarización.	32
Gráfica 5.11	Energía clásica en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	32
Gráfica 5.12	Energía clásica en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	33
Gráfica 5.13	Energía clásica en Kcal/mol contra funciones de base utilizadas	34
Gráfica 5.14	EPZ en Kcal/mol contra las funciones de base mínima sto-3g y sto-3g* .	36
Gráfica 5.15	EPZ en Kcal/mol contra las funciones de base 3-21g polarizadas y difusas.	36
Gráfica 5.16	EPZ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g parcial y totalmente difusas.	37
Gráfica 5.17	EPZ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con todos los niveles de polarización.	38
Gráfica 5.18	EPZ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	38
Gráfica 5.19	EPZ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	39

Gráfica 5.20. EPZ en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g total y parcialmente difusa.	40
Gráfica 5.21 EPZ en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con todos los niveles de polarización.	40
Gráfica 5.22 Energía con corrección de punto cero (EPZ) en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	41
Gráfica 5.23 EPZ en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	42
Gráfica 5.24 EPZ en Kcal/mol contra funciones de base utilizadas	42
Gráfica 5.25 ΔG° en Kcal/mol contra las funciones de base mínima sto-3g y sto-3g* .	45
Gráfica 5.26 ΔG° en Kcal/mol contra las funciones de base 3-21g polarizadas y difusas.	45
Gráfica 5.27 ΔG° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g parcial y totalmente difusas.	46
Gráfica 5.28 ΔG° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con todos los niveles de polarización.	46
Gráfica 5.29 ΔG° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	47
Gráfica 5.30 ΔG° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	48
Gráfica 5.31. ΔG° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g total y parcialmente difusa.	48
Gráfica 5.32 ΔG° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con todos los niveles de polarización.	49
Gráfica 5.33 ΔG° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	50
Gráfica 5.34 ΔG° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	50
Gráfica 5.35 ΔG° en Kcal/mol contra funciones de base utilizadas	51
Gráfica 5.36 ΔH° en Kcal/mol contra las funciones de base mínima sto-3g y sto-3g* .	53
Gráfica 5.37 ΔH° en Kcal/mol contra las funciones de base 3-21g polarizadas y difusas.	54
Gráfica 5.38 ΔH° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g parcial y totalmente difusas.	54
Gráfica 5.39 ΔH° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con todos los niveles de polarización.	55
Gráfica 5.40 ΔH° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	55

Gráfica 5.41	ΔH° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	56
Gráfica 5.42.	ΔH° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g total y parcialmente difusa.	57
Gráfica 5.43	ΔH° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con todos los niveles de polarización.	57
Gráfica 5.44	ΔH° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	58
Gráfica 5.45	ΔH° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	58
Gráfica 5.46	ΔH° en Kcal/mol contra funciones de base utilizadas	59
Gráfica 5.47	ΔS° en Kcal/mol contra las funciones de base mínima sto-3g y sto-3g* .	61
Gráfica 5.48	ΔS° en Kcal/mol contra las funciones de base 3-21g polarizadas y difusas.	62
Gráfica 5.49	ΔS° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g parcial y totalmente difusas.	62
Gráfica 5.50	ΔS° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con todos los niveles de polarización.	63
Gráfica 5.51	ΔS° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	63
Gráfica 5.52	ΔS° en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	64
Gráfica 5.53.	ΔS° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g total y parcialmente difusa.	65
Gráfica 5.54	ΔS° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con todos los niveles de polarización.	65
Gráfica 5.55	ΔS° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	66
Gráfica 5.56	ΔS° en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	66
Gráfica 5.57	ΔS° en Kcal/mol contra funciones de base utilizadas	67
Gráfica 5.58	$\Delta \eta^\circ$ en Kcal/mol contra las funciones de base mínima sto-3g y sto-3g* .	69
Gráfica 5.59	$\Delta \eta^\circ$ en Kcal/mol contra las funciones de base 3-21g polarizadas y difusas.	70
Gráfica 5.60	$\Delta \eta^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g parcial y totalmente difusas.	70
Gráfica 5.61	$\Delta \eta^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con todos los niveles de polarización.	71
Gráfica 5.62	$\Delta \eta^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	72

Gráfica 5.63 $\Delta\eta^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	72
Gráfica 5.64. $\Delta\eta^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g total y parcialmente difusa.	73
Gráfica 5.65 $\Delta\eta^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con todos los niveles de polarización.	73
Gráfica 5.66 $\Delta\eta^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	74
Gráfica 5.67 $\Delta\eta^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	75
Gráfica 5.68 $\Delta\eta^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base utilizadas	75
Gráfica 5.69 $\Delta\chi^\circ$ en Kcal/mol contra las funciones de base mínima sto-3g y sto-3g* .	78
Gráfica 5.70 $\Delta\chi^\circ$ en Kcal/mol contra las funciones de base 3-21g polarizadas y difusas.	78
Gráfica 5.71 $\Delta\chi^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g parcial y totalmente difusas.	79
Gráfica 5.72 $\Delta\chi^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con todos los niveles de polarización.	79
Gráfica 5.73 $\Delta\chi^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	80
Gráfica 5.74 $\Delta\chi^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	81
Gráfica 5.75. $\Delta\chi^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g total y parcialmente difusa.	81
Gráfica 5.76 $\Delta\chi^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con todos los niveles de polarización.	82
Gráfica 5.77 $\Delta\chi^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.	82
Gráfica 5.78 $\Delta\chi^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.	83
Gráfica 5.79 $\Delta\chi^\circ$ en Kcal/mol contra funciones de base utilizadas	84

1. INTRODUCCION

La química orgánica se fundamenta en la relación que existe entre la estructura molecular y las propiedades de las moléculas.

La estereoquímica es la parte de la química que se ocupa del estudio de la estructura en tres dimensiones de los estereoisómeros, que son isómeros que difieren en la disposición tridimensional de los átomos. Las distintas clases de estereoisómeros incluyen isómeros geométricos, isómeros conformacionales e isómeros configuracionales.

La estereoquímica traduce las estructuras moleculares por representaciones en tres dimensiones, indicando la distribución de los átomos o grupos de átomos en el espacio, así como el efecto de la naturaleza tridimensional de las moléculas sobre la reactividad y las propiedades físicas.

Tuvo sus orígenes en los trabajos de Pasteur sobre cristalografía, en los que observó que el ácido tartárico estaba compuesto por dos tipos de cristales diferentes que eran imágenes especulares. Concluyó que esta característica era una propiedad de las moléculas y propuso la existencia de isómeros cuyas estructuras solo diferían en el sentido de ser imágenes especulares y cuyas propiedades solo diferían en la dirección en que desviaban la luz polarizada. En efecto, existen pares de estereoisómeros que se diferencian tan poco estructuralmente y por consiguiente en sus propiedades que solamente pueden distinguirse físicamente por medio de un polarímetro. Sin embargo una infinidad de reacciones químicas y biológicas son selectivas y solo se llevan a cabo en presencia de un isómero específico.

1.1. Teoría del carbono tetraédrico.

El modelo del carbono tetraédrico es el punto de partida de la estereoquímica. Entre las posibles formas de representación estérica que se pueden imaginar, el átomo de carbono tetraédrico es la más sencilla y la única satisfactoria.

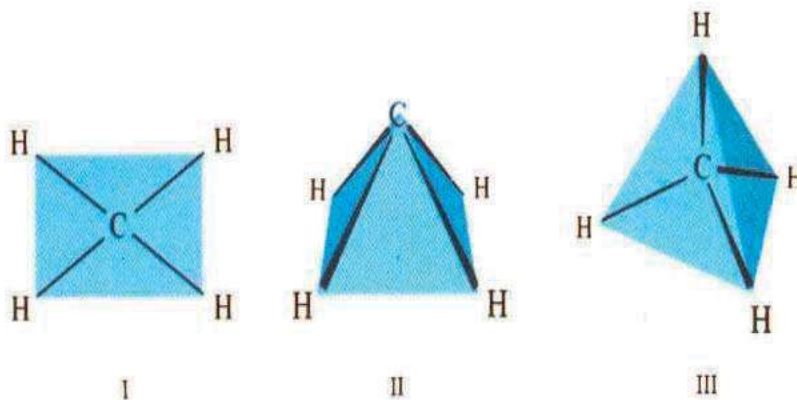


Figura 1.1 Representación del átomo de carbono. I plano, II piramidal, III tetraédrico.

Esta estructura fue propuesta por Van't Hoff y Le Bel, quienes postularon que las cuatro valencias de un átomo de carbono se encuentran orientadas hacia los vértices de un tetraedro, basándose en la representación tridimensional de la estructura tetraédrica del metano y en la teoría del carbono asimétrico.



Figura 1.2 Representación de la molécula de metano.

Se admite que el átomo de carbono está colocado al centro del tetraedro y sus cuatro valencias están orientadas hacia los vértices formando ángulos de 109.5° y que pueden sufrir deformaciones cuando los sustituyentes no son idénticos y dependiendo del tamaño de sus núcleos. Este acomodo tiene como consecuencia la formación de isómeros, ya que dos compuestos pueden ser diferentes debido a que la disposición de sus átomos en el espacio es diferente.

1.2. Isómeros configuracionales

La isomería configuracional depende de la naturaleza tridimensional de los enlaces de carbono y se llama así porque está determinada por la disposición o distribución en el espacio de los enlaces de un átomo de carbono con cuatro sustituyentes diferentes. Este tipo de estereoisómeros solo se pueden interconvertir mediante la ruptura y formación de un enlace, y no por rotación de los mismos. Los átomos no pueden superponerse unos con otros y las formas de las moléculas están relacionadas como imágenes especulares.

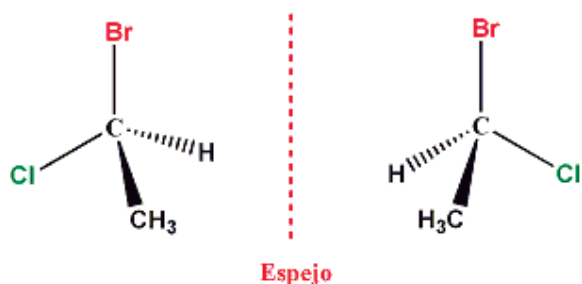


Figura 1.3 (R) y (S)-1-Bromo-1-cloroetano

Este tipo de isómeros se conocen como enantiómeros y se caracterizan por presentar uno o varios centros asimétricos o quirales lo que produce pares moleculares que son imágenes especulares, no superponibles y que solo difieren en el sentido de rotación del plano de la luz polarizada y en el modo que interactúan con otras moléculas quirales, por lo demás, los enantiómeros tienen propiedades físicas y químicas idénticas por lo que solo pueden separarse por reacciones con moléculas ópticamente activas, o que posean uno o varios centros asimétricos o quirales.

Otros tipos de estereoisómeros configuracionales son los diasterómeros. Estos isómeros no presentan la relación imagen especular, y sus características físicas y químicas son diferentes por lo que se pueden separar por métodos físicos, entre ellos los cromatográficos.

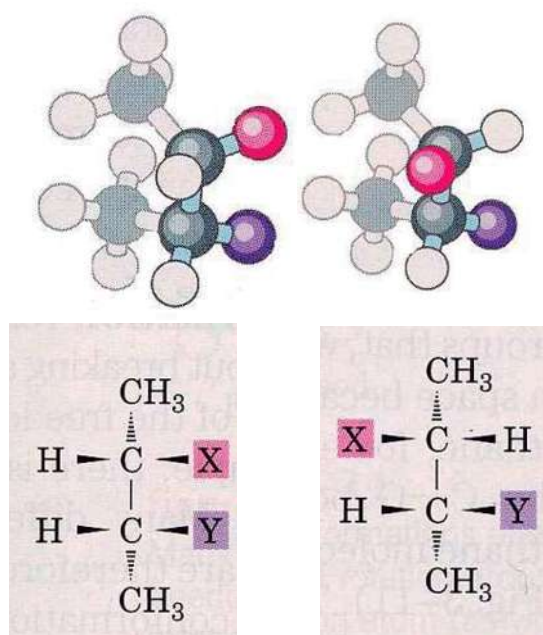


Figura 1.4 Diasterómeros.

1.3. Isómeros geométricos

Estos isómeros podrían clasificarse también como configuracionales ya que se necesita la ruptura y formación de un enlace π para su interconversión, la cual es muy lenta lo que facilita su separación.

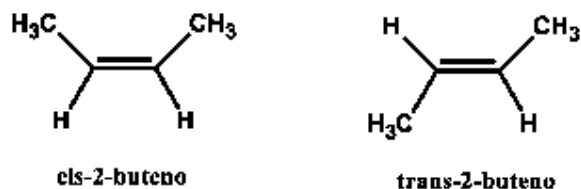


Figura 1.5 Conformaciones del 2-buteno, isómero geométrico.

La interconversión se produce en torno a un doble enlace, por lo que se necesita una gran cantidad de energía para romper la barrera energética que permite la formación del estado de transición para después completar el giro con la restitución del enlace π produciendo de esta manera una isomería de tipo s-cis - s-trans.

Para alcanzar el estado de transición se debe llevar a cabo la interconversión a temperaturas muy elevadas o estimular la molécula con un fotón, el cual facilita la ruptura del enlace π y su posterior formación al liberar el fotón absorbido.

1.4. Isómeros conformacionales

Al igual que los isómeros geométricos, los isómeros conformacionales tienen el mismo esqueleto pero difieren en cuanto a la posición relativa de ciertos átomos en el espacio tridimensional. Estas diferencias son producidas por la rotación en torno a uno o varios enlaces σ , produciendo de este modo distintas conformaciones y tras un giro en torno a un enlace σ la disposición de los átomos se hace idéntica.

Las conformaciones son diferentes disposiciones espaciales de una molécula que son generadas por la rotación alrededor de un enlace simple y que poseen distintos mínimos de energía. La conformación particular que una molécula adopta ejerce una profunda influencia en sus propiedades.

La facilidad de interconversión es característica de casi todo conjunto de isómeros conformacionales. El grado de interconvertibilidad se debe a la diferencia en la altura de la barrera energética que resulta de las interacciones intermoleculares de los átomos que se encuentran formando la molécula, así como de la naturaleza y el tamaño de sus sustituyentes y que es reflejo de la estabilidad de la molécula.

1.5. Factores que afectan la estabilidad de las conformaciones.

La estabilidad de un conformero está indicada por la energía libre que presenta con respecto a otras conformaciones, donde los conformeros de mínima energía son los más estables, mientras que los de energías más elevadas son inestables por lo que se convierten, por rotación de sus enlaces simples, en sus conformeros más estables o de menor energía.

La estabilidad de una molécula está regida por una serie de factores que modifican sus características fisicoquímicas y por lo tanto su energía.

Todo par de átomos enlazados o no entre sí pueden interactuar de varias maneras, lo que depende de sus tamaños y polaridades, así como de cuán juntos lleguen a estar el uno del otro. Estas interacciones suelen ser repulsivas o atractivas y pueden resultar en la estabilización o desestabilización de la conformación.

Las principales interacciones son las de tipo torsional, estérico y angular.

1.5.1. Tensión torsional.

Con la modificación de las posiciones relativas de los átomos en las distintas conformaciones, viene asociado un cambio de energía.

Todo par de carbonos tetraédricos unidos entre sí tienden a escalonar o alternar sus enlaces. Así en una conformación eclipsada los átomos se encuentran más próximos entre sí lo que da origen a una repulsión mayor entre los electrones, en cambio en una conformación alternada los electrones están más separados, lo que reduce las interacciones electrónicas y por lo tanto la repulsión entre átomos.

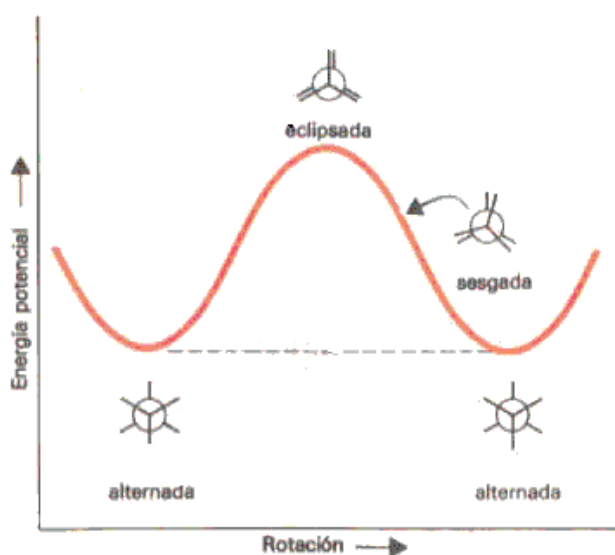


Figura 1.6 Cambios de energía producto de la rotación en torno al enlace C-C del etano

El cambio total de energía debido a la rotación de una conformación eclipsada a una alternada se conoce como tensión torsional.

Existen varios factores que contribuyen a este cambio de energía, pero el más importante parece ser el hecho de que la conformación alternada permite la máxima separación de los pares de electrones de enlace, reduciendo así la repulsión, que es mayor en la conformación eclipsada, lo que conlleva a una desestabilización de la molécula.

1.5.2. Tensión estérica.

La desestabilización causada por la repulsión de Van der Waals de grupos cercanos entre sí se conoce como efecto estérico.

La tensión estérica da lugar a dos tipos de conformeros. Los isómeros que tienen los sustituyentes próximos entre sí, formando un ángulo de 60° , en una configuración alternada se conocen como gauche y los isómeros cuyos sustituyentes se encuentran separados por un ángulo de 180° se llaman anti.

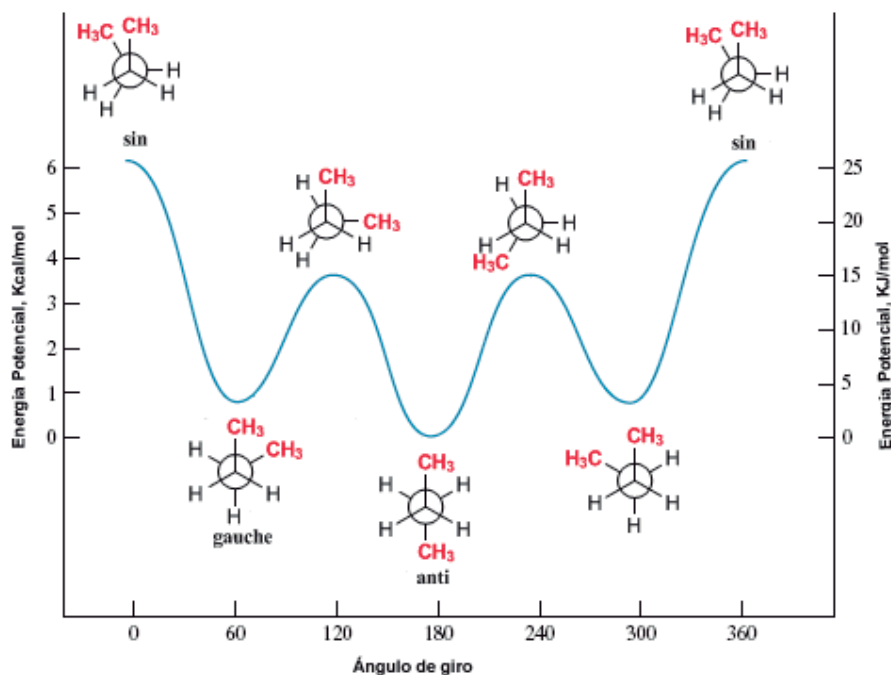


Figura 1.7 Cambios de energía inducidos por la rotación en torno al enlace C2-C3 del *n*-butano.

Debido a la tensión estérica que producen los sustituyentes en la molécula, los conformeros anti, al tener más alejados sus sustituyentes, son más estables que los gauche, es decir, los conformeros anti poseen menos energía que los conformeros gauche.

Los átomos o grupos de átomos no unidos entre sí, tienden a adoptar posiciones que generen las interacciones dipolo-dipolo más favorables, es decir, ubicaciones que reducen al mínimo las repulsiones dipolo-dipolo o que hacen máximas las atracciones correspondientes.

1.5.3. Tensión angular.

Un átomo tiende a poseer ángulos de enlace que corresponden a los de sus orbitales emplazantes. Toda desviación de los ángulos de enlace normales va acompañada de tensión angular.

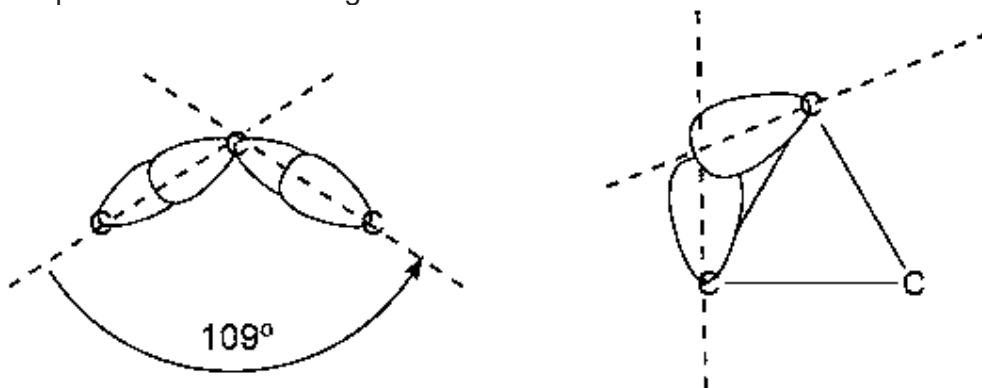


Figura 1.8 Tensión angular ocasionada por el deficiente traslape de los orbitales.

Se atribuye una disminución en la estabilidad de los conformeros proporcional a la tensión angular, la que se debe a un traslape deficiente de los orbitales atómicos en la formación de enlaces.

Todos estos factores, actuando en conjunto u oponiéndose entre sí, determinan la estabilidad de una conformación. Para determinar la conformación más estable de una molécula específica idealmente deberían considerarse todas las combinaciones posibles de ángulos de enlaces, ángulos de giros y longitudes de enlaces y posteriormente establecer la combinación que origine el contenido energético más bajo.

Tanto los cálculos teóricos, como las mediciones experimentales, indican que el resultado final es un acuerdo intermedio, como también que son muy pocas las moléculas que adoptan las conformaciones idealizadas que les asignamos y con las que usualmente trabajamos por conveniencia.

2.- JUSTIFICACION

La acroleína (2-propenal) es un líquido incoloro o amarillo con olor desagradable, picante y sofocante, miscible en agua y en disolventes orgánicos como alcohol y dietiléter por lo que puede viajar a través de las membranas por difusión pasiva. Es inflamable y volátil a temperatura ambiente, su punto de ebullición es de 52.5° C y su punto de fusión de -87.7°C y se polimeriza fácilmente.

La acroleína se obtiene mediante la oxidación catalizada del propileno en su fase gaseosa, la adición aldólica de acetaldehído al formaldehído, ó por la degradación térmica del glicerol. También se forma durante la combustión incompleta de madera, petróleo, plásticos, biodiesel y tabaco, se encuentra presente en la comida frita y en el cuerpo humano se produce durante la peroxidación lipídica, el metabolismo de poliamidas, así como la degradación de metionina y treonina.

La exposición a la acroleína puede causar lagrimeo, irritación de mucosas y respiración lenta. En grandes cantidades o por la exposición prolongada produce daño pulmonar, renal e incluso la muerte. También se le ha relacionado con la enfermedad de Alzheimer⁽⁷⁾, mutaciones, alteraciones en la transcripción de genes e inducción de necrosis y apoptosis celular⁽⁸⁾.

Químicamente la acroleína (2-propenal) es un aldehído α - β insaturado (posee un sistema de dobles enlaces conjugados), altamente electrofílico, su comportamiento químico se asemeja al del butadieno pero la naturaleza de sus dobles enlaces le infieren una mayor reactividad. Generalmente es representada como una mezcla de dos conformeros s-cis y s-trans en equilibrio móvil.

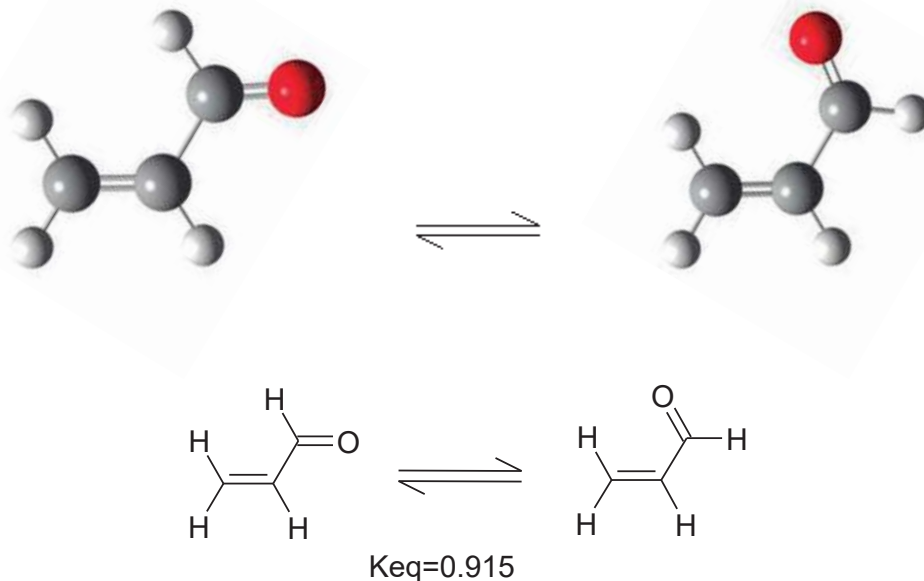


Figura 2.1 Isómeros s-trans y s-cis de la acroleína en equilibrio.

La acroleína ha sido, por muchos años, objeto de estudio debido a su gran importancia como intermediario en la síntesis de compuestos orgánicos, así como las propiedades químicas que presenta.

Al ser una molécula pequeña, la acroleína es el aldehído α,β -insaturado más sencillo representa un sistema crucial de comparación para aldehídos más grandes y otras moléculas α,β -insaturadas, por lo que existen múltiples estudios en los que se ha caracterizado entre los que destacan los siguientes:

En 1955 de Groot y Lamb⁽¹⁰⁾ realizaron estudios de absorción ultrasónica en líquidos con isomería rotacional estabilizada por resonancia de dobles enlaces conjugados, el cual repitieron en 1957⁽¹¹⁾ siendo la acroleína el compuesto más simple utilizado. Se obtuvieron datos geométricos de la molécula y un ΔH° de 2.06kcal/mol y ΔE de 2kcal/mol.

En 1956, Wagner, Fine, Simmons y Goldstein⁽¹²⁾, obtuvieron la estructura y momento dipolo de la acroleína por medio de espectros de microondas con el propósito de determinar la naturaleza de la barrera de rotacional que delimita la interconversión entre isómeros.

En 1966, Cherniak y Costan⁽¹³⁾ obtuvieron el espectro de microondas de la forma s-trans, con lo que determinaron sus parámetros estructurales. Años después en 1980, Blom, Müller y Günthard⁽¹⁴⁾ lograron obtener el espectro de IR de los dos conformeros de la acroleína al enriquecerlos en matrices de Ar a temperatura de He líquido por medio de una celda de Knudsen. Determinaron que la diferencia de energía ΔE entre los conformeros cis y trans era de 1.88 \approx 1.9 kcal/mol, favoreciendo a la forma trans.

En 1982 Blom y Bauder⁽¹⁵⁾ pudieron obtener el espectro de microondas de la forma s-cis, con lo que calcularon su momento dipolo y sus constantes rotacionales, y en 1984⁽¹⁶⁾, presentaron el espectro rotacional, momento dipolo y estructura molecular de ambos conformeros.

En 1985, de Mare⁽¹⁷⁾, realizó cálculos Ab Initio de la superficie de potencial de la rotación en torno al enlace C-C utilizando HF como método y las funciones de base STO-3G, 3-21G, 3-21G**, 4-31G, 6-311G* Y 6-31G**. Concluyó que la forma más estable era la trans y que los valores energéticos dependían de la función de base utilizada.

Loncharich, Schwartz y Houk⁽¹⁸⁾(1987) utilizaron los métodos MM2 Y MNDO con las bases 3-21G y 6-31G* para hacer un estudio conformacional de la acroleína y obtuvieron que la forma más estable era la trans con una diferencia de energía ΔE de 1.7 y 1.8 kcal/mol respectivamente.

En 1995, Fuji, Otsuka, Akita e Itoh⁽¹⁹⁾ realizaron estudios de FT-IRA sobre acroleína en films de plata a 90K y observaron que solo se presentaba la forma trans.

En 2002, Delbecq y Saulet⁽²⁰⁾, usando la teoría de funcionales de la densidad, estudiaron la hidrogenación catalítica de la acroleína reportando un ΔE de 2.3kcal/mol, siendo más estable la forma trans.

En 2005, Lim, Chen, Neyman y Rösch⁽²¹⁾ utilizaron la teoría de funcionales de la densidad para estudiar la absorción de la acroleína en cristales de plata, obtuvieron las longitudes de enlace de ambos conformeros y determinaron que el isómero trans es más estable por 2.3kcal/mol, encontrándose en un 96%. En 2008⁽²²⁾ confirmaron sus resultados al estudiar la hidrogenación de enlaces conjugados donde usaron los métodos MP2 y B3LYP.

En 2008 Olivella y Sole⁽²³⁾ realizaron cálculos teóricos a nivel QCISD(T)/aug-cc-pVTZ donde obtuvieron que el conformero s-trans es 1.8kcal/mol más estable que el s-cis.

En 2009, Bokareva, Bataev y Godynov⁽²⁴⁾ presentaron un análisis de la estructura y dinámica conformacional de la acroleína utilizando varios métodos y bases, con los que obtuvieron valores cercanos al experimental, que reportan de 1.88kcal/mol.

Tabla 2.1. Principales trabajos realizados sobre la acroleína.

Experimentales	1955 ⁽¹⁰⁾ , 1957 ⁽¹¹⁾ Absorción ultrasónica. $\Delta H=2.06$ kcal/mol, $\Delta E=2$ kcal/mol, valores geométricos.		
	1956 ⁽¹²⁾ Espectros de microondas, estructura, momento dipolo.		
	1966 ⁽¹³⁾ Espectro de microondas. Estructura de la forma trans.		
	1980 ⁽¹⁴⁾ Espectro IR. $\Delta E=1.88$ kcal/mol		
	1982 ⁽¹⁵⁾ Espectro microondas. Estructura y momento dipolo de la forma cis.		
	1984 ⁽¹⁶⁾ Espectro rotacional, momento dipolo y estructura de ambos conformeros.		
	1995 ⁽¹⁹⁾ FT-IRA, solo se encontró la forma trans.		
Teóricos	1984 ⁽¹⁷⁾ Cálculos Ab initio de las curvas de potencial de la rotación en torno al enlace C-C		
	Métodos	Bases	ΔE (Kcal/mol)
	HF	STO-3G	0.446
		3-21G	-1.07
6-31G*		1.67	

1987⁽¹⁸⁾ Cálculos teóricos

Método	Base	ΔE (Kcal/mol)
MM2	3-21G	1.7
MNDO	6-31G*	1.8

2002⁽²⁰⁾ DFT $\Delta E=2.3$ kcal/mol2005⁽²¹⁾ DFT $\Delta E=2.3$ kcal/mol, longitudes de enlace de ambos confórmeros.2008⁽²²⁾ Cálculos con los métodos MP2 y B3LYP.
 $\Delta E=2.3$ kcal/mol2008⁽²³⁾ Cálculos teóricos a nivel QCISD(T)/aug-cc-pVTZ
 $\Delta E= 1.8$ kcal/ mol2009⁽²⁴⁾ Cálculos teóricos comparables con el valor experimental $\Delta E=1.88$ kcal/mol

Método	Base	ΔE kcal/mol
B3LYP	6-311g(d,p)	1.62
B3LYP	6-311g++(d,p)	2.17
B3LYP	cc-pVTZ	2.10
B3LYP	aug-cc-pVTZ	2.34
PBE0	6-311g(d,p)	1.62
MP2	6-311g(d)	1.47
MP2	6-311g(d,p)	1.54
MP2	6-311g++(d,p)	2.21
MP2	cc-pVDZ	1.33
MP2	aug-cc-pVDZ	2.20
MP2	cc-pVTZ	1.97
MP2	aug-cc-pVTZ	2.26
MP2	cc-pVQZ	2.16
MP2	aug-cc-pVQZ	2.26
MP2	cc-pV5Z	2.22
MP4(SDTQ)//MP2	cc-pVTZ	1.83
MP4(SDTQ)//MP2	aug-cc-pVDZ	2.11
QCISD	cc-pVTZ	1.83
CCSD	cc-pVDZ	1.21
CCSD	6-311g(d,p)	1.41
CCSD	cc-pVTZ	1.87
CCSD(T)	6-311g(d,p)	1.97
CCSD(T)	cc-pVTZ	1.8
π -CASPT2	ANO-L[3]	2.28
MR-AQCC(6-5)	cc-pVTZ	1.88
G2		2.11
G3		2.12
G3-MP2		2.14

3.- OBJETIVOS

GENERALES

Probar la sensibilidad del método y base empleados en el cálculo de los parámetros energéticos de la acroleína (2-propenal).

ESPECIFICOS

Determinar cuál de los confórmeros de la acroleína (2-propenal) es el más estable y porque.

Determinar cuáles son las contribuciones energéticas a las estructuras conformacionales de la acroleína (2-propenal).

4.- MATERIALES Y METODOS

4.1 MATERIALES

Equipo de supercómputo de la Universidad Autónoma Metropolitana, Campus Iztapalapa, consistente en una "malla" no homogénea de computadoras que dispone de 180 procesadores con una capacidad acumulada de aproximadamente 604 Gigaflops. El sistema contiene un cúmulo de procesadores Intel Pentium III con 20 nodos duales conectado con un switch Gigaset de baja latencia; un cúmulo de 324 nodos duales Intel XEON a 2.4 GHz conectado por medio de un switch de tecnología Myrinet; un cluster de 16 nodos duales X EON a 2.4 GHz con comunicaciones Gigabit-Ethernet, un cúmulo de 12 procesadores Power PPC 9700 G5 a 2 GHz con comunicaciones Gigabit-Ethernet y una Origin 2000 de 16 procesadores R10000.

4.2 METODOLOGIA

Realizar cálculos a nivel HF con diferentes funciones de base (de Pople)
Realizar cálculos a nivel B3LYP con diferentes funciones de base (de Pople)
Realizar cálculos a nivel MP2 con diferentes funciones de base (de Pople)

Los cálculos de estructura electrónica se efectuaron en el equipo de supercómputo de la Universidad Autónoma Metropolitana, Campus Iztapalapa (México, D.F.) con el paquete computacional Gaussian-03. Todas las geometrías se optimizaron sin restricciones de simetría a los niveles de campo autoconsistente (SCF) Hartree-Fock (HF), post Hartree-Fock (MP2) y teoría de funcionales de la densidad (DFT) B3LYP, con diferentes funciones de base realizando un mapeo con el fin de determinar la que mejor describa el sistema.

5.- RESULTADOS

Para todos los cálculos se usaron los métodos de Hartree Fock, perturbaciones de Møller Plesset y teoría de funcionales de la densidad, con 266 funciones de base de Pople diferentes con el fin de realizar un mapeo y así observar cuales funciones y métodos proporcionan una mejor descripción del fenómeno estudiado.

Para la búsqueda conformacional se utilizó el método de búsqueda sistemática, incrementando el ángulo diedro C=C-C=O 24 veces en 7.5° para obtener las distintas conformaciones de la molécula (fig. 5.1) y observar los mínimos para determinar la conformación más estable. Esta búsqueda se realizó con el método de Hartree Fock y las 266 funciones de base. Se obtuvo la energía clásica de cada uno de los 25 conformeros formados por el giro del ángulo diedro C=C-C=O y se graficaron sus energías absolutas y relativas obteniendo así el perfil energético de la molécula.

En la gráfica 5.1 se observan las energías absolutas en hartrees. De las 25 conformaciones estudiadas, se escogieron solamente cuatro funciones basándose en sus gráficas, buscando que fueran representativas del sistema, mostrando las variaciones presentadas en los valores de energía al cambiar el tamaño de la base utilizada. Así podemos ver que al aumentar el tamaño de la base la diferencia de energía entre las conformaciones más estables aumenta.

La gráfica 5.2 muestra las energías relativas de las conformaciones, Las energías en hartrees se convirtieron a kcal/mol (1hartree=627.509391kcal/mol) para una mejor visualización de los resultados.

Todos los cálculos arrojaron un perfil energético similar, coincidiendo en que el conformero más estable es el s-trans, cuando el ángulo diedro es de 180°, seguido por el conformero s-cis cuyo ángulo diedro es de 0°, y el conformero menos estable o con el máximo de energía es el gauche con un ángulo diedro de 90°.

Debido a que los resultados experimentales no son consistentes se tomarán los valores de ΔE de 1.9 a 2.1 kcal/mol como intervalo experimental⁽¹⁸⁾.

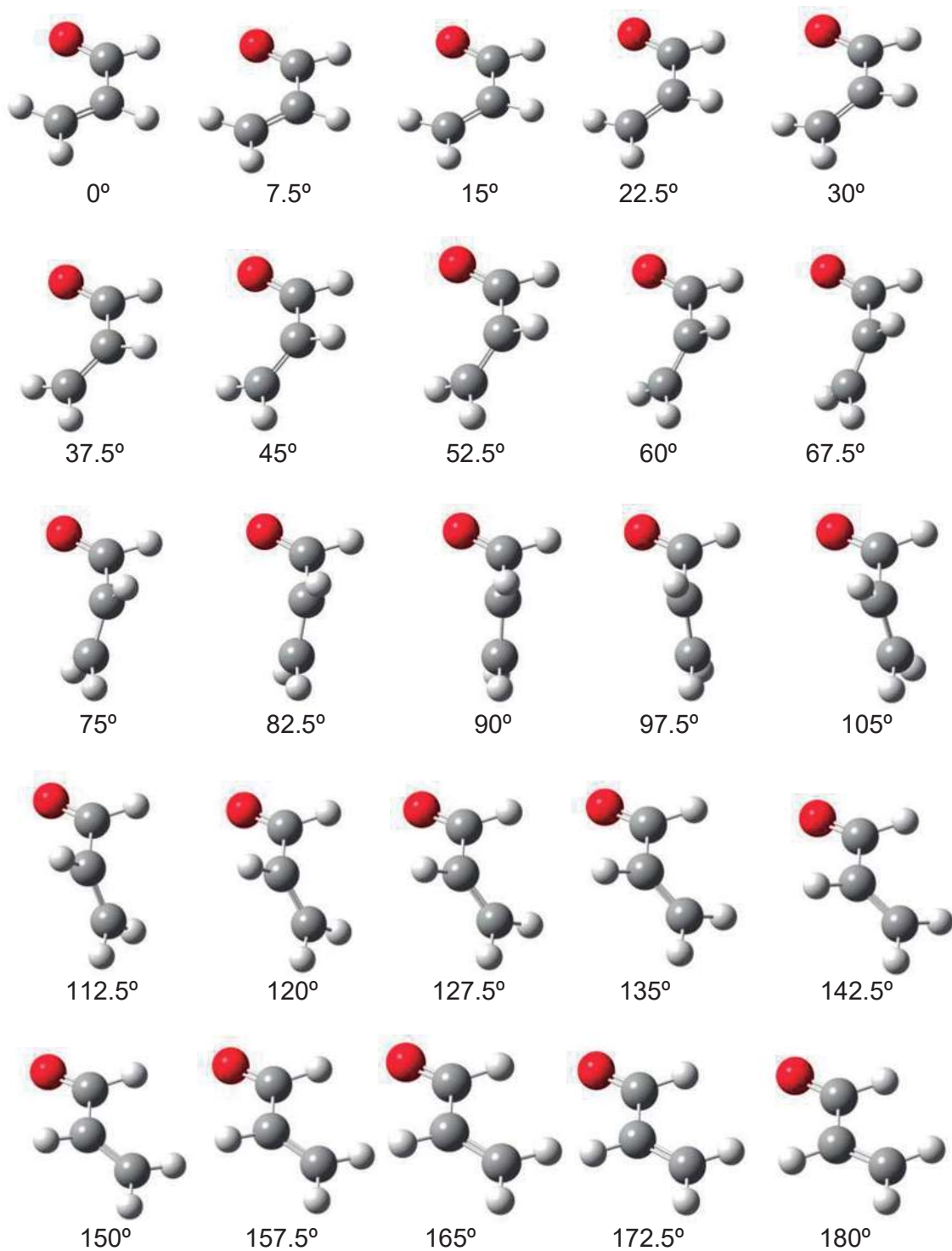
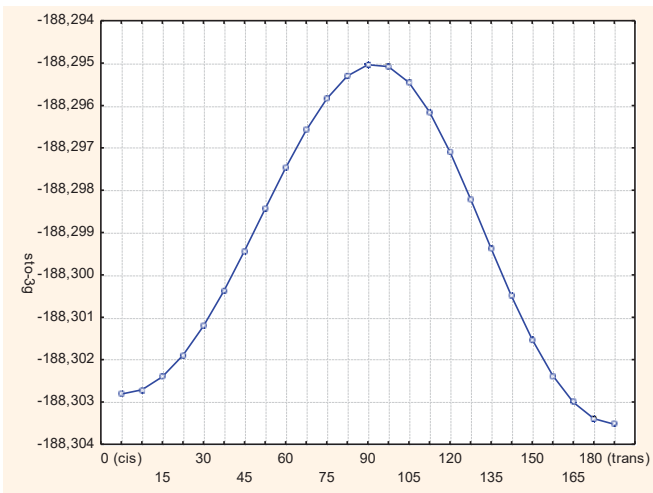
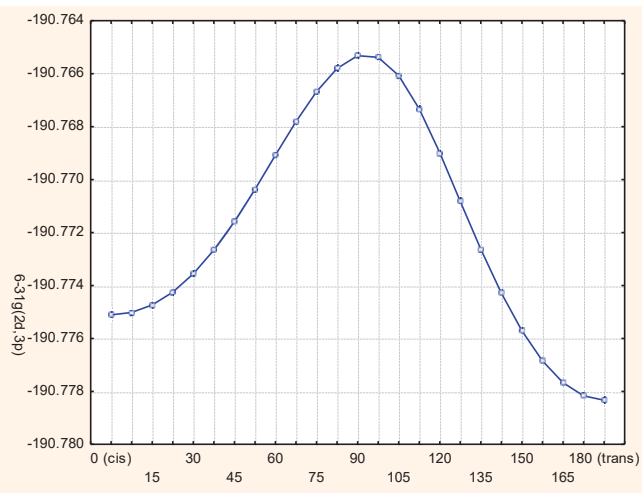


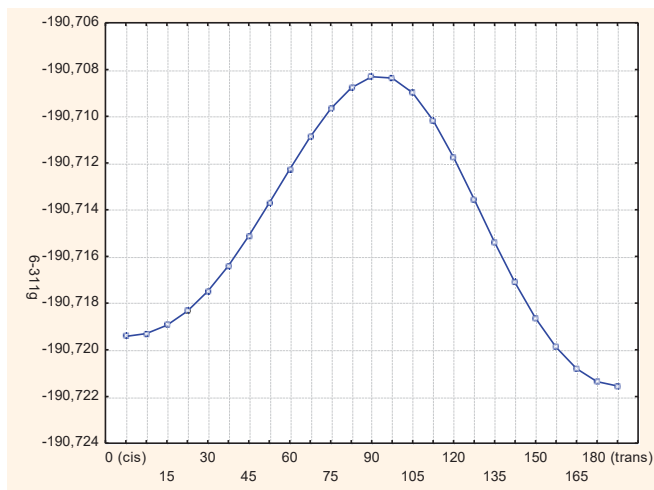
Figura 5.1. Distintas conformaciones de la acroleína producidas al incrementar repetidamente el ángulo diedro C=C-C=O 7.5° cis-0°, gauche-90°, trans-180°



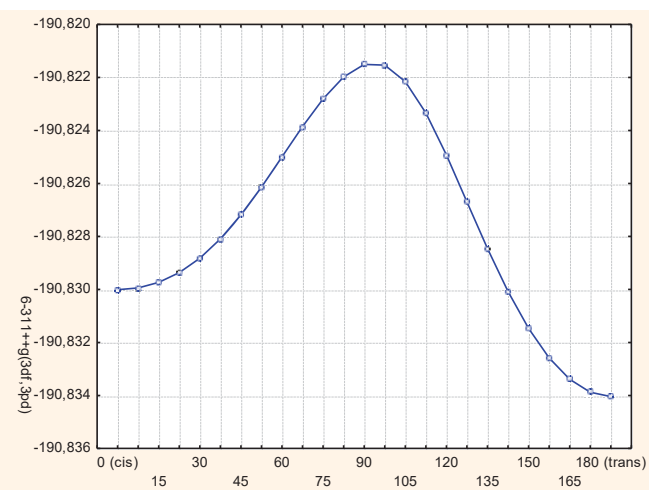
(a)



(b)

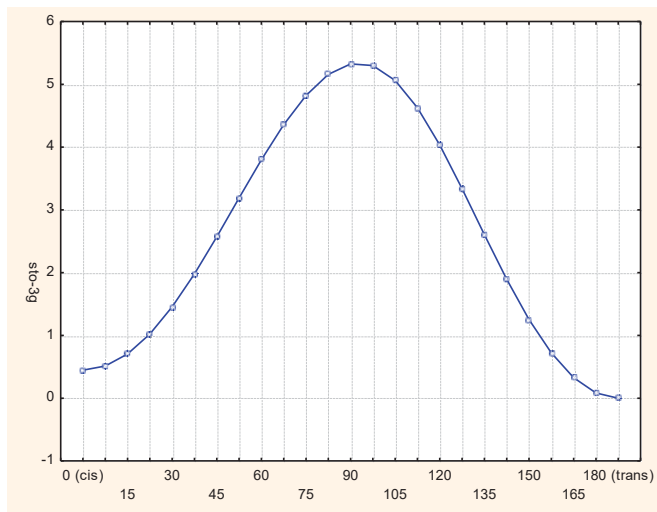


(c)

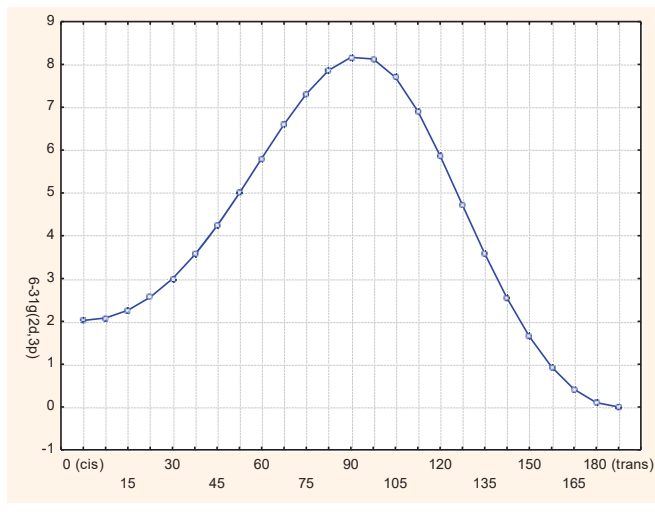


(d)

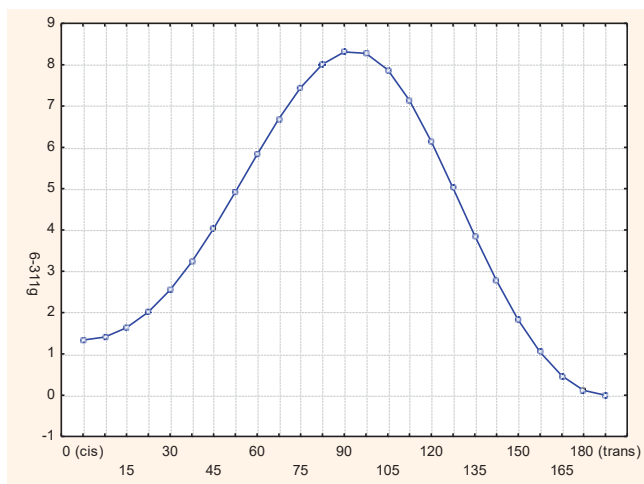
Gráfica 5.1. Energías absolutas de las conformaciones en hartrees contra los ángulos diedros C=C-C=O en grados de las funciones de base (a) sto-3g, (b) 6-31g (2d, 3p), (c) 6-311g, (d) 6-311++g(3df, 3pd).



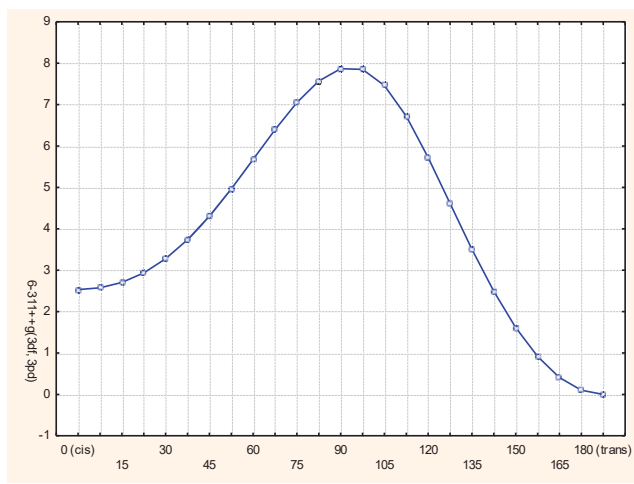
(a)



(b)



(c)



(d)

Gráfica 5.2. Energías relativas de las conformaciones en kcal/mol contra los ángulos diedros C=C-C=O en grados de las funciones de base (a) sto-3g, (b) 6-31g (2d, 3p), (c) 6-311g, (d) 6-311++g(3df, 3pd).

Para probar la eficacia de las funciones de base utilizadas se calculó la diferencia de energía entre las conformaciones más estables (fig 5.2), es decir entre las conformaciones s-cis y s-trans, y se comparó con los datos experimentales para determinar cual de las funciones de base describe mejor el sistema.

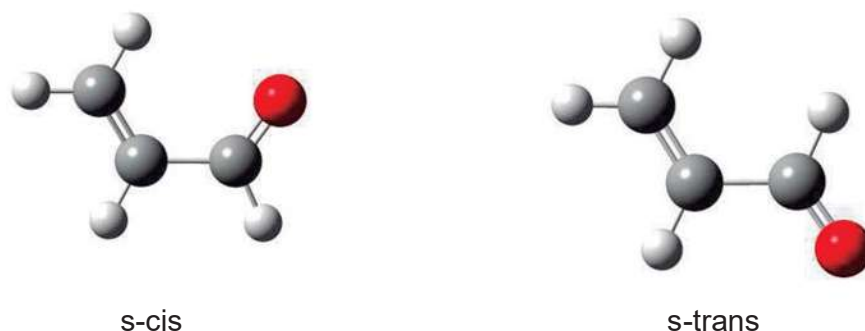


Figura 5.2 Conformeros más estables de la acroleína.

También se emplearon tres métodos distintos, Hartree Fock, perturbaciones de Møller Plesset y teoría de funcionales de la densidad, para probar la influencia del método sobre el sistema y dilucidar las principales diferencias que los tres métodos presentan, para así poder extrapolarlos a otros sistemas similares.

Los datos obtenidos en hartrees se transformaron a Kcal/mol (1hartree=627.509391kcal/mol) y se graficó la diferencia de energía contra la función de base usada, en una gráfica de dispersión donde se incluyen los tres métodos usados.

Primero se calculó la energía clásica de los dos conformeros, realizando una optimización de la geometría de la molécula y después calculando su energía. Posteriormente se restaron las energías para obtener la diferencia.

$$\Delta E = E_{cis} - E_{trans} \quad (1)$$

Las diferencias de energía se muestran en la siguiente tabla. Un valor positivo indica que el conformero trans es más estable, y un valor negativo indica que el conformero cis es el más estable y los valores de la energía se encuentran indicados en kcal/mol.

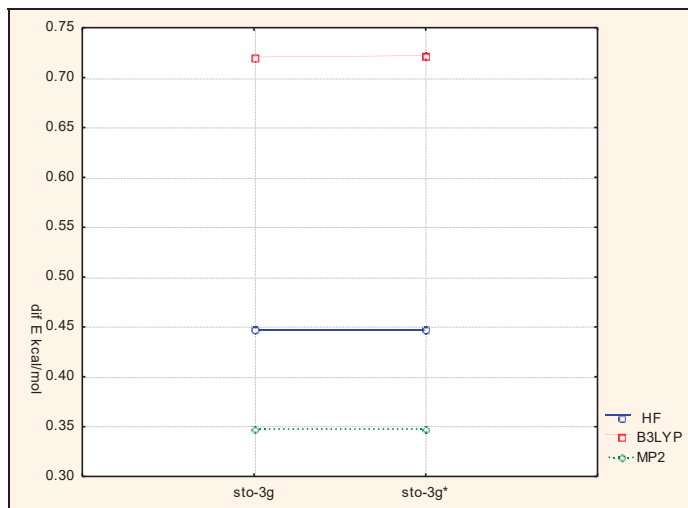
Los cuadros en amarillo indican los valores de energía que se encuentran dentro del intervalo de energía obtenida experimentalmente que es de 1.9 a 2.1 kcal/mol; los cuadros en verde indican las funciones en las que los valores de ambas conformaciones son idénticos; los cuadros en naranja indican las funciones en las que los valores favorecen a la forma s-cis.

En base a esta tabla se hicieron 10 gráficas distintas según el tipo de función de base para facilitar su análisis. En estas gráficas se observa claramente la influencia del método y de la base.

Tabla 5.1. Diferencias de energía entre las conformaciones s-cis y s-trans en kcal/mol.

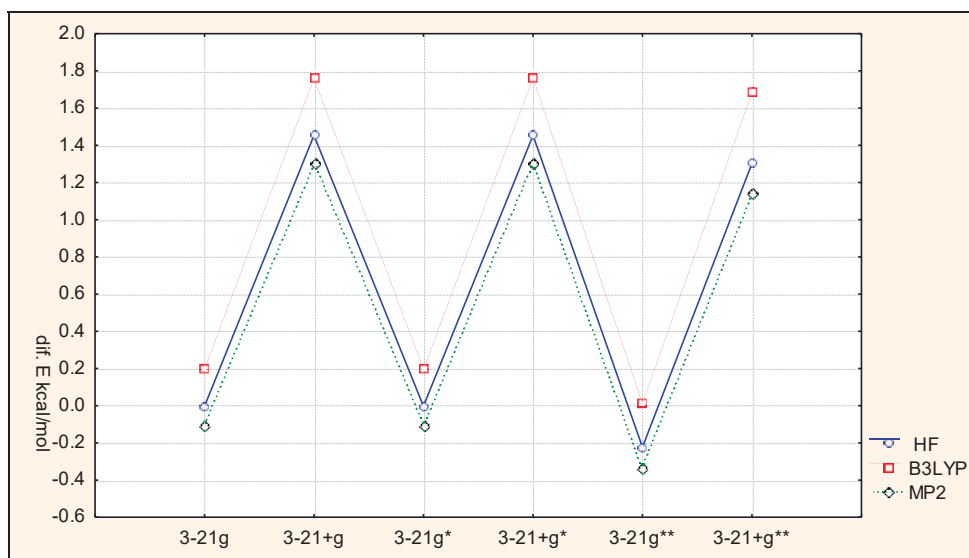
funcion base	HF	B3LYP	MP2	funcion base	HF	B3LYP	MP2	funcion base	HF	B3LYP	MP2
sto-3g	0,4	0,7	0,3	6-31+g(3df,p)	2,5	2,3	2,4	6-311g(3df,3p)	2,4	2,1	2,3
sto-3g*	0,4	0,7	0,3	6-31+g(3df,2p)	2,5	2,3	2,4	6-311g(3df,pd)	2,3	2,0	2,3
3-21g	0,0	0,2	-0,1	6-31+g(3df,3p)	2,5	2,3	2,4	6-311g(3df,2pd)	2,3	2,0	2,3
3-21+g	1,5	1,8	1,3	6-31+g(3df,pd)	2,5	2,3	2,4	6-311g(3df,3pd)	2,4	2,1	2,3
3-21g*	0,0	0,2	-0,1	6-31+g(3df,2pd)	2,5	2,3	2,4	6-311+g(d)	2,1	2,2	2,0
3-21+g*	1,5	1,8	1,3	6-31+g(3df,3pd)	2,5	2,3	2,4	6-311+g(2d)	2,4	2,3	2,3
3-21g**	-0,2	0,0	-0,3	6-31+g(d)	2,1	2,2	2,0	6-311+g(3d)	2,5	2,3	2,4
3-21+g**	1,3	1,7	1,1	6-31+g(2d)	2,4	2,2	2,3	6-311+g(df)	2,2	2,2	2,1
6-31g	1,3	1,4	1,1	6-31+g(3d)	2,5	2,3	2,3	6-311+g(2df)	2,5	2,4	2,4
6-31+g	1,7	2,0	1,5	6-31+g(df)	2,1	2,2	2,0	6-311+g(3df)	2,6	2,4	2,5
6-31+g*	1,7	2,0	1,5	6-31+g(2df)	2,4	2,2	2,3	6-311+g(d,p)	2,2	2,2	2,0
6-31g(d)	1,7	1,7	1,5	6-31+g(3df)	2,5	2,3	2,4	6-311+g(d,2p)	2,1	2,2	2,0
6-31g(2d)	2,0	1,7	1,9	6-31+g(d,p)	2,1	2,2	1,9	6-311+g(d,3p)	2,2	2,2	2,2
6-31g(3d)	2,2	1,9	2,2	6-31+g(d,2p)	2,0	2,1	1,9	6-311+g(d,pd)	2,2	2,2	2,1
6-31g(df)	1,7	1,7	1,6	6-31+g(d,3p)	2,1	2,1	1,9	6-311+g(d,2pd)	2,2	2,2	2,1
6-31g(2df)	2,0	1,7	1,9	6-31+g(d,pd)	2,1	2,1	1,9	6-311+g(d,3pd)	2,3	2,2	2,2
6-31g(3df)	2,3	2,0	2,2	6-31+g(d,2pd)	2,0	2,1	1,9	6-311+g(2d,p)	2,5	2,3	2,4
6-31g(d,p)	1,6	1,6	1,5	6-31+g(d,3pd)	2,1	2,1	1,9	6-311+g(2d,2p)	2,5	2,3	2,4
6-31g(d,2p)	1,6	1,6	1,4	6-31+g(2d,p)	2,4	2,2	2,4	6-311+g(2d,3p)	2,5	2,3	2,4
6-31g(d,3p)	1,7	1,6	1,5	6-31+g(2d,2p)	2,4	2,3	2,3	6-311+g(2d,pd)	2,5	2,3	2,4
6-31g(d,pd)	1,6	1,6	1,5	6-31+g(2d,3p)	2,4	2,3	2,3	6-311+g(2d,2pd)	2,5	2,3	2,4
6-31g(d,2pd)	1,6	1,6	1,4	6-31+g(2d,pd)	2,4	2,2	2,4	6-311+g(2d,3pd)	2,5	2,3	2,4
6-31g(d,3pd)	1,7	1,6	1,5	6-31+g(2d,2pd)	2,4	2,3	2,3	6-311+g(3d,p)	2,5	2,3	2,4
6-31g(2d,p)	2,0	1,7	2,0	6-31+g(2d,3pd)	2,4	2,3	2,3	6-311+g(3d,2p)	2,5	2,3	2,4
6-31g(2d,2p)	2,0	1,7	1,9	6-31+g(3d,p)	2,5	2,2	2,4	6-311+g(3d,3p)	2,5	2,3	2,4
6-31g(2d,3p)	2,0	1,7	2,0	6-31+g(3d,2p)	2,5	2,2	2,4	6-311+g(3d,pd)	2,5	2,3	2,5
6-31g(2d,pd)	2,0	1,7	2,0	6-31+g(3d,3p)	2,5	2,3	2,4	6-311+g(3d,2pd)	2,5	2,3	2,5
6-31g(2d,2pd)	2,0	1,7	2,0	6-31+g(3d,pd)	2,5	2,2	2,4	6-311+g(3d,3pd)	2,5	2,3	2,5
6-31g(2d,3pd)	2,0	1,7	2,0	6-31+g(3d,2pd)	2,5	2,2	2,4	6-311+g(df,p)	2,2	2,2	2,0
6-31g(3d,p)	2,2	1,9	2,1	6-31+g(3d,3pd)	2,5	2,3	2,4	6-311+g(df,2p)	2,1	2,2	2,0
6-31g(3d,2p)	2,2	1,9	2,2	6-31+g(df,p)	2,1	2,2	2,0	6-311+g(df,3p)	2,2	2,2	2,2
6-31g(3d,3p)	2,3	1,9	2,2	6-31+g(df,2p)	2,0	2,1	1,9	6-311+g(df,pd)	2,2	2,2	2,0
6-31g(3d,pd)	2,2	1,9	2,1	6-31+g(df,3p)	2,1	2,1	1,9	6-311+g(df,2pd)	2,1	2,2	2,0
6-31g(3d,2pd)	2,2	1,9	2,2	6-31+g(df,pd)	2,1	2,2	1,9	6-311+g(df,3pd)	2,2	2,2	2,1
6-31g(3d,3pd)	2,3	1,9	2,2	6-31+g(df,2pd)	2,0	2,2	1,9	6-311+g(2df,p)	2,5	2,3	2,4
6-31g(df,p)	1,7	1,7	1,5	6-31+g(df,3pd)	2,1	2,1	1,9	6-311+g(2df,2p)	2,5	2,3	2,4
6-31g(df,2p)	1,6	1,6	1,5	6-31+g(2df,p)	2,4	2,3	2,3	6-311+g(2df,3p)	2,5	2,3	2,4
6-31g(df,3p)	1,7	1,6	1,6	6-31+g(2df,2p)	2,4	2,3	2,3	6-311+g(2df,pd)	2,5	2,3	2,4
6-31g(df,pd)	1,6	1,6	1,5	6-31+g(2df,3p)	2,4	2,3	2,3	6-311+g(2df,2pd)	2,5	2,3	2,4
6-31g(df,2pd)	1,6	1,6	1,5	6-31+g(2df,pd)	2,4	2,2	2,3	6-311+g(2df,3pd)	2,5	2,3	2,4
6-31g(df,3pd)	1,7	1,6	1,6	6-31+g(2df,2pd)	2,4	2,3	2,3	6-311+g(3df,p)	2,5	2,3	2,4
6-31g(2df,p)	2,0	1,7	1,9	6-31+g(2df,3pd)	2,4	2,3	2,3	6-311+g(3df,2p)	2,5	2,3	2,5
6-31g(2df,2p)	2,0	1,7	1,9	6-31+g(3df,p)	2,5	2,3	2,4	6-311+g(3df,3p)	2,5	2,3	2,5
6-31g(2df,3p)	2,0	1,7	1,9	6-31+g(3df,2p)	2,5	2,3	2,4	6-311+g(3df,2pd)	2,5	2,3	2,5
6-31g(2df,pd)	2,0	1,7	1,9	6-31+g(3df,3p)	2,5	2,3	2,4	6-311+g(3df,3pd)	2,5	2,3	2,5
6-31g(2d,2pd)	2,0	1,8	1,9	6-31+g(3df,pd)	2,5	2,3	2,4	6-311+g(d)	2,2	2,2	2,0
6-31g(2df,3pd)	2,0	1,8	1,9	6-31+g(3df,2pd)	2,5	2,3	2,4	6-311+g(2d)	2,4	2,3	2,3
6-31g(3df,p)	2,3	1,9	2,2	6-31+g(3df,3pd)	2,5	2,3	2,4	6-311+g(3d)	2,5	2,3	2,4
6-31g(3df,2p)	2,3	1,9	2,2	6-311g	1,3	1,4	1,2	6-311+g(df)	2,2	2,3	2,1
6-31g(3df,3p)	2,3	2,0	2,2	6-311+g	1,6	1,9	1,5	6-311+g(df,2d)	2,5	2,4	2,4
6-31g(3df,pd)	2,3	1,9	2,2	6-311+g(d)	1,7	1,9	1,5	6-311+g(3df)	2,6	2,4	2,5
6-31g(3df,2pd)	2,3	1,9	2,2	6-311g(2d)	2,1	1,9	2,0	6-311+g(d,p)	2,2	2,2	2,1
6-31g(3df,3pd)	2,3	2,0	2,2	6-311g(3d)	2,3	2,0	2,2	6-311+g(d,2p)	2,2	2,2	2,0
6-31+g(d)	2,1	2,2	2,0	6-311g(df)	1,7	1,7	1,6	6-311+g(d,3p)	2,2	2,2	2,2
6-31+g(2d)	2,4	2,2	2,3	6-311g(2df)	2,1	1,9	2,0	6-311+g(d,pd)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(3d)	2,5	2,3	2,3	6-311g(3df)	2,3	2,1	2,3	6-311+g(d,2pd)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(df)	2,1	2,2	2,0	6-311g(d,p)	1,7	1,6	1,6	6-311+g(d,3pd)	2,3	2,2	2,2
6-31+g(2df)	2,4	2,2	2,3	6-311g(d,2p)	1,7	1,6	1,6	6-311+g(2d,p)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(3df)	2,5	2,3	2,4	6-311g(d,3p)	1,7	1,6	1,6	6-311+g(2d,2p)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(d,p)	2,1	2,1	1,9	6-311g(d,pd)	1,7	1,7	1,7	6-311+g(2d,3p)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(d,2p)	2,0	2,1	1,9	6-311g(d,2pd)	1,7	1,6	1,6	6-311+g(2d,pd)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(d,3p)	2,1	2,1	1,9	6-311g(d,3pd)	1,9	1,7	1,9	6-311+g(2d,2pd)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(d,pd)	2,1	2,1	1,9	6-311g(2d,p)	2,2	1,9	2,1	6-311+g(2d,3pd)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(d,2pd)	2,0	2,1	1,9	6-311g(2d,2p)	2,2	1,9	2,1	6-311+g(3d,p)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(d,3pd)	2,0	2,1	1,9	6-311g(2d,3p)	2,2	1,9	2,2	6-311+g(3d,2p)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(2d,p)	2,4	2,2	2,3	6-311g(2d,pd)	2,2	1,9	2,1	6-311+g(3d,3p)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(2d,2p)	2,4	2,3	2,3	6-311g(2d,2pd)	2,2	1,9	2,1	6-311+g(3d,pd)	2,5	2,3	2,5
6-31+g(2d,3p)	2,4	2,3	2,3	6-311g(2d,3pd)	2,2	1,9	2,2	6-311+g(3d,2pd)	2,5	2,3	2,5
6-31+g(2d,pd)	2,4	2,3	2,3	6-311g(3d,p)	2,3	2,0	2,2	6-311+g(3d,3pd)	2,5	2,3	2,5
6-31+g(2d,2pd)	2,4	2,3	2,3	6-311g(3d,2p)	2,3	2,0	2,2	6-311+g(df,p)	2,2	2,2	2,0
6-31+g(2d,3pd)	2,4	2,3	2,3	6-311g(3d,3p)	2,3	2,0	2,3	6-311+g(df,2p)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(3d,p)	2,5	2,2	2,4	6-311g(3d,pd)	2,3	2,0	2,3	6-311+g(df,3p)	2,2	2,2	2,2
6-31+g(3d,2p)	2,5	2,2	2,4	6-311g(3d,2pd)	2,3	2,0	2,3	6-311+g(df,pd)	2,2	2,2	2,0
6-31+g(3d,3p)	2,5	2,3	2,4	6-311g(3d,3pd)	2,3	2,0	2,3	6-311+g(df,2pd)	2,2	2,2	2,0
6-31+g(3d,pd)	2,5	2,2	2,4	6-311g(df,p)	1,7	1,6	1,6	6-311+g(df,3pd)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(3d,2pd)	2,5	2,2	2,4	6-311g(df,2p)	1,7	1,6	1,6	6-311+g(df,3pd)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(3d,3pd)	2,5	2,3	2,4	6-311g(df,3p)	1,9	1,7	1,8	6-311+g(2df,2p)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(df,p)	2,1	2,2	1,9	6-311g(df,pd)	1,7	1,6	1,6	6-311+g(2df,3p)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(df,2p)	2,0	2,1	1,9	6-311g(df,2pd)	1,7	1,6	1,6	6-311+g(2df,pd)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(df,3p)	2,1	2,1	2,0	6-311g(df,3pd)	1,9	1,7	1,8	6-311+g(2df,2pd)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(df,pd)	2,0	2,2	1,9	6-311g(2df,p)	2,2	1,9	2,1	6-311+g(2df,3pd)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(df,2pd)	2,0	2,2	1,9	6-311g(2df,2p)	2,1	1,9	2,1	6-311+g(3df,p)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(df,3pd)	2,1	2,1	1,9	6-311g(2df,3p)	2,2	1,9	2,1	6-311+g(3df,2p)	2,5	2,3	2,5
6-31+g(d,2pd)	2,4	2,2	2,3	6-311g(2df,pd)	2,2	1,9	2,1	6-311+g(3df,3p)	2,5	2,3	2,5
6-31+g(2df,2p)	2,4	2,2	2,3	6-311g(2df,2pd)	2,1	1,9	2,1	6-311+g(3df,pd)	2,5	2,3	2,4
6-31+g(2df,3p)	2,4	2,3	2,3	6-311g(3df,p)	2,3	2,0	2,3	6-311+g(3df,2pd)	2,5	2,3	2,5
6-31+g(2df,pd)	2,4	2,3	2,3	6-311g(3df,2p)	2,3	2,0	2,3	6-311+g(3df,3pd)	2,5	2,3	2,5
6-31+g(2df,2pd)	2,4	2,3	2,3	6-311g(3df,3p)	2,3	2,0	2,3				

Así podemos observar que los tres métodos describen a la molécula de manera similar presentando solamente diferencias en los intervalos en que se encuentran los valores de energía, siendo B3LYP el método que presenta los valores más elevados y MP2 el que presenta los menores.



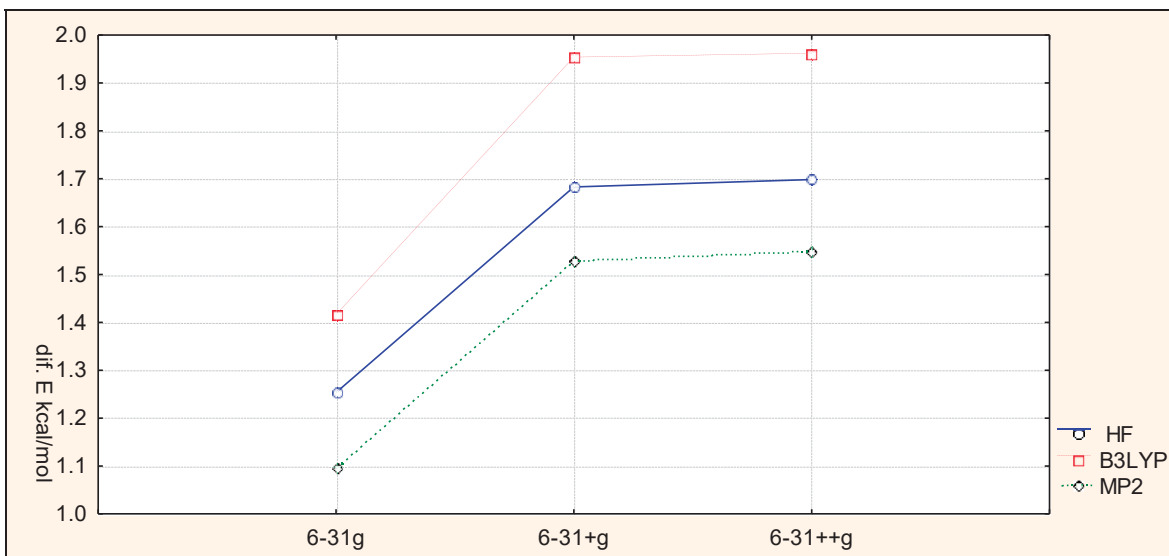
Gráfica 5.3. Energía clásica en kcal/mol contra las funciones de base mínima sto-3g y sto-3g*

En la gráfica 5.3 se observa que la forma s-trans es más estable al ser los valores de ΔE positivos. También se observa que estas 2 funciones describen de la misma manera a la molécula, arrojando valores de energía prácticamente iguales los cuales se encuentran alejados de los valores experimentales.



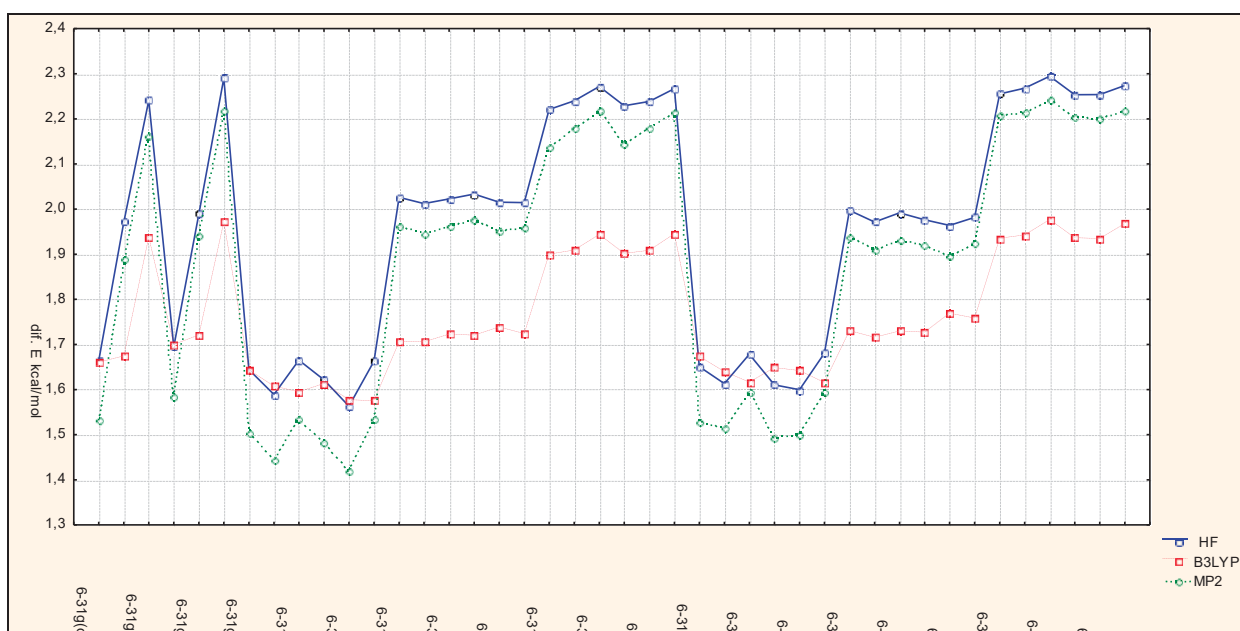
Gráfica 5.4. Energía clásica en kcal/mol contra las funciones 3-21g polarizadas y difusas

En la gráfica 5.4 se observa que las funciones polarizadas favorecen a la forma s-cis, y las funciones difusas favorecen a la forma s-trans acercándose a los valores experimentales.

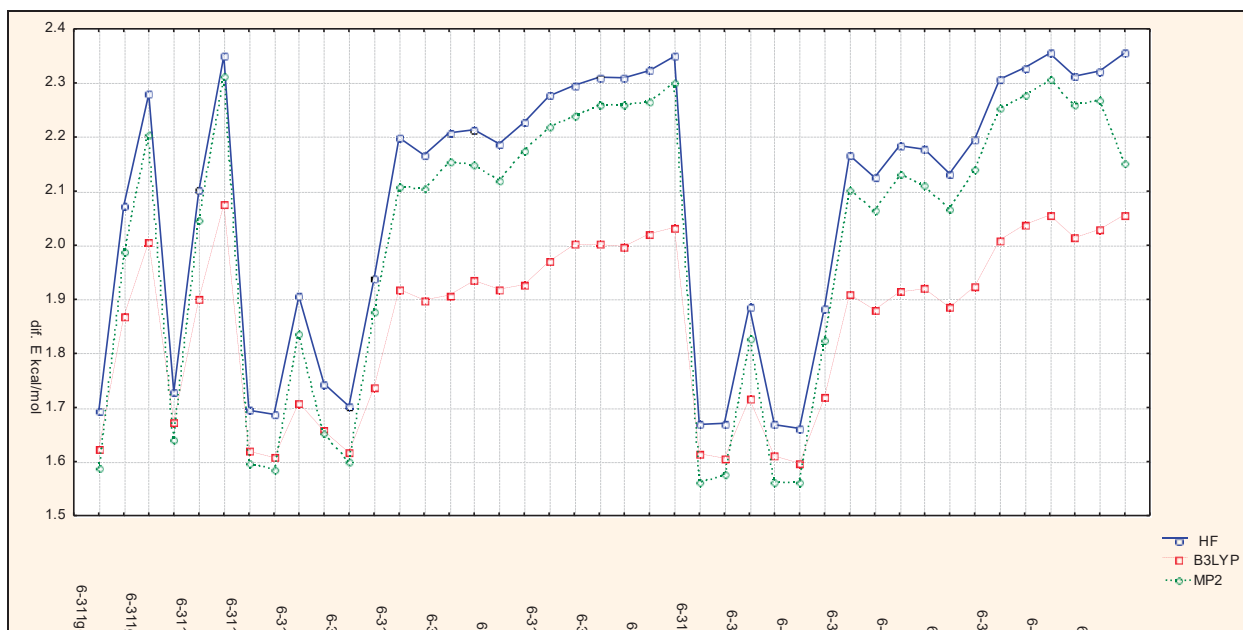


Gráfica 5.5 Energía clásica en kcal/mol contra la función de base 6-31g, parcial y totalmente difusa.

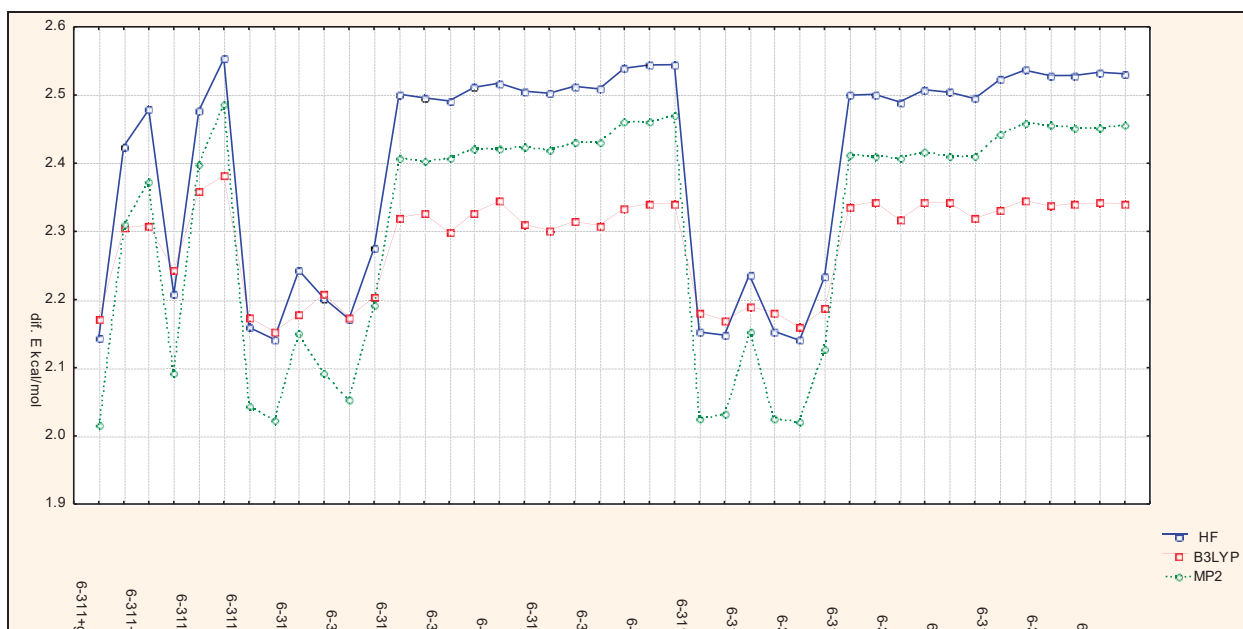
En la gráfica 5.5 se observa que los valores más cercanos a los experimentales se obtienen con el método B3LYP y con las funciones difusas, estando más alejados del valor experimental los otros dos métodos y la función de base simple.



Gráfica 5.6 Energía clásica en kcal/mol contra funciones de base 6-31g, con todos los niveles de polarización.



Gráfica 5.10 Energía clásica en kcal/mol contra funciones de base 6-311g con todos los niveles de polarización.

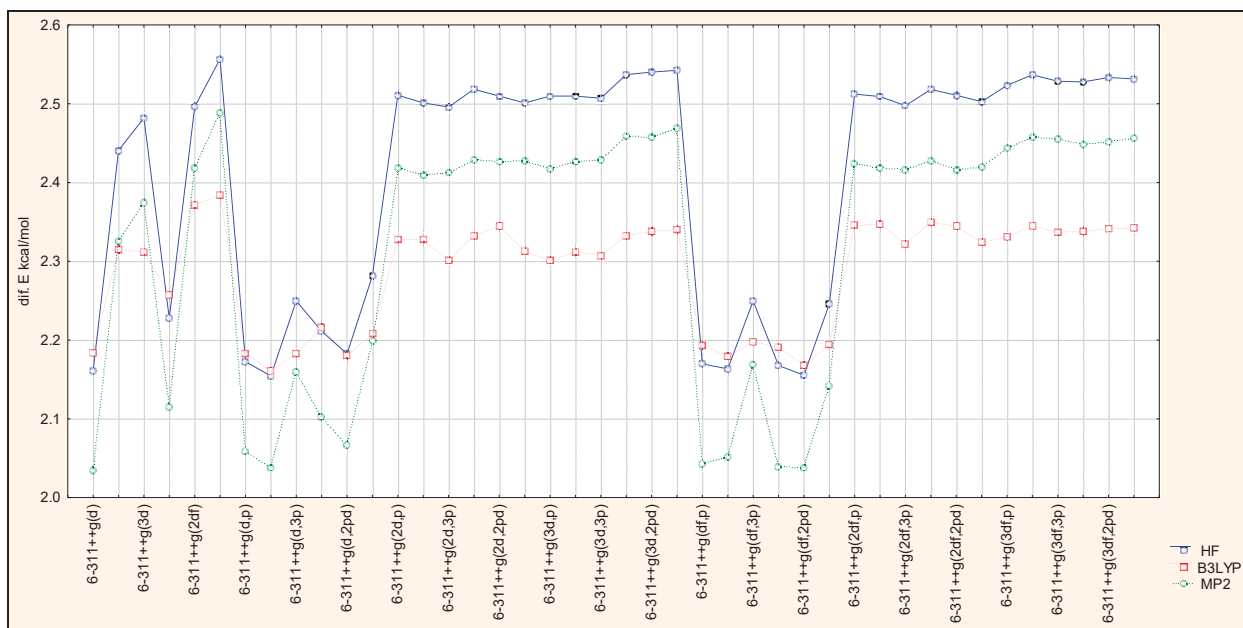


Gráfica 5.11 Energía clásica en kcal/mol contra funciones de base 6-311g, con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.

En la gráfica 5.10 se puede observar que la mayoría de los valores se encuentran fuera del intervalo de los valores experimentales, solo los valores de B3LYP con alto grado de polarización en los átomos de carbono y oxígeno, algunos valores de MP2 sin polarización en los átomos de hidrógeno y dos valores de HF con polarización d,3p y df,3p se encuentran cercanos a los valores experimentales.

La gráfica 5.11 es muy similar, sin embargo en este caso los valores de la energía se alejan aun más de los experimentales, dejando solo diez puntos en MP2 dentro del intervalo experimental.

En la gráfica 5.12, al igual que en la 5.11 los valores de la energía se alejan cada vez más y solo quedan ocho puntos de MP2 dentro del intervalo experimental. Esto nos indica que las funciones triple zeta (6-311g) no son adecuadas para describir este tipo de energía en esta molécula.

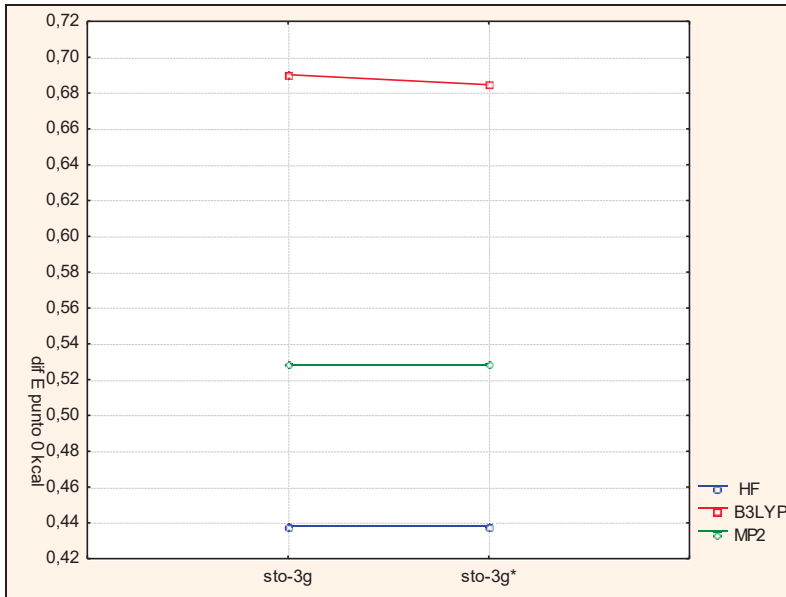


Gráfica 5.12 Energía clásica en kcal/mol contra funciones de base 6-311g, con funciones difusas para los átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.

La gráfica 5.13 muestra los valores de energía clásica de la acroleína con los tres métodos y todas las bases.

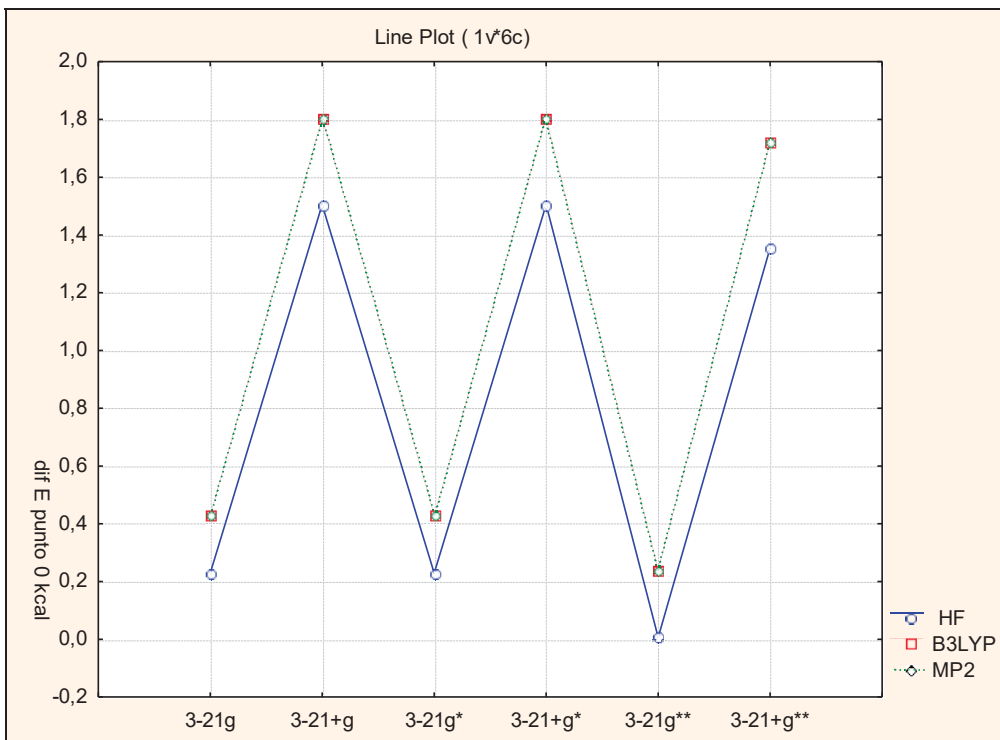
Tabla 5.2. Diferencias de energía con corrección de punto cero entre las conformaciones s-cis y s-trans en kcal/mol.

funcion base	HF	B3LYP	MP2	funcion base	HF	B3LYP	MP2	funcion base	HF	B3LYP	MP2
sto-3g	0,4	0,7	0,5	6-31+g(3df,p)	2,4	2,2	2,2	6-311g(3df,3p)	2,3	2,0	1,9
sto-3g*	0,4	0,7	0,5	6-31+g(3df,2p)	2,4	2,2	2,2	6-311g(3df,pd)	2,3	2,0	1,9
3-21g	0,2	0,4	0,3	6-31+g(3df,3p)	2,4	2,2	2,2	6-311g(3df,2pd)	2,3	2,0	1,9
3-21+g	1,5	1,8	1,8	6-31+g(3df,pd)	2,4	2,2	2,2	6-311g(3df,3pd)	2,3	2,0	1,9
3-21g*	0,2	0,4	0,3	6-31+g(3df,2pd)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(d)	2,1	2,1	2,0
3-21+g*	1,5	1,8	1,8	6-31+g(3df,3pd)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(2d)	2,4	2,3	2,2
3-21g**	0,0	0,2	0,1	6-31+g(d)	2,1	2,1	2,0	6-311+g(3d)	2,4	2,3	2,2
3-21+g**	1,4	1,7	1,7	6-31+g(2d)	2,3	2,2	2,1	6-311+g(df)	2,2	2,2	2,1
6-31g	1,3	1,5	1,4	6-31+g(3d)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(2df)	2,4	2,3	2,2
6-31+g	1,7	1,9	1,9	6-31+g(df)	2,1	2,2	2,0	6-311+g(3df)	2,5	2,3	2,2
6-31++g	1,7	2,0	1,9	6-31+g(2df)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(d,p)	2,1	2,1	2,1
6-31g(d)	1,7	1,7	1,5	6-31+g(3df)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(d,2p)	2,1	2,1	2,1
6-31g(2d)	2,0	1,7	1,6	6-31+g(d,p)	2,1	2,1	2,0	6-311+g(d,3p)	2,2	2,2	2,0
6-31g(3d)	2,2	1,9	1,9	6-31+g(d,2p)	2,0	2,1	2,0	6-311+g(d,pd)	2,2	2,2	2,1
6-31g(df)	1,7	1,7	1,5	6-31+g(d,3p)	2,1	2,1	2,0	6-311+g(d,2pd)	2,2	2,2	2,2
6-31g(2df)	2,0	1,7	1,6	6-31+g(d,pd)	2,1	2,1	2,0	6-311+g(d,3pd)	2,3	2,2	2,0
6-31g(3df)	2,2	1,9	1,9	6-31+g(d,2pd)	2,0	2,1	2,0	6-311+g(2d,p)	2,4	2,3	2,2
6-31g(d,p)	1,7	1,7	1,5	6-31+g(d,3pd)	2,1	2,1	2,0	6-311+g(2d,2p)	2,4	2,3	2,2
6-31g(d,2p)	1,6	1,7	1,5	6-31+g(2d,p)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(2d,3p)	2,4	2,3	2,1
6-31g(d,3p)	1,7	1,6	1,5	6-31+g(2d,2p)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(2d,pd)	2,4	2,3	2,2
6-31g(d,pd)	1,6	1,7	1,5	6-31+g(2d,3p)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(2d,2pd)	2,4	2,3	2,2
6-31g(d,2pd)	1,6	1,6	1,5	6-31+g(2d,pd)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(2d,3pd)	2,4	2,3	2,1
6-31g(d,3pd)	1,7	1,6	1,5	6-31+g(2d,2pd)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(3d,p)	2,4	2,3	2,2
6-31g(2d,p)	2,0	1,7	1,6	6-31+g(2d,3pd)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(3d,2p)	2,4	2,3	2,2
6-31g(2d,2p)	2,0	1,7	1,6	6-31+g(3d,p)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(3d,3p)	2,4	2,3	2,1
6-31g(2d,3p)	2,0	1,7	1,6	6-31+g(3d,2p)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(3d,pd)	2,5	2,3	2,2
6-31g(2d,pd)	2,0	1,7	1,6	6-31+g(3d,pd)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(3d,2pd)	2,5	2,3	2,2
6-31g(2d,2pd)	2,0	1,8	1,5	6-31+g(3d,pd)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(3d,3pd)	2,5	2,3	2,1
6-31g(2d,3pd)	2,0	1,7	1,6	6-31+g(3d,2pd)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(df,p)	2,1	2,2	2,1
6-31g(3d,p)	2,2	1,9	1,8	6-31+g(3d,3pd)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(df,2p)	2,1	2,2	2,1
6-31g(3d,2p)	2,2	1,9	1,8	6-31+g(df,p)	2,1	2,1	2,0	6-311+g(df,3p)	2,2	2,2	2,0
6-31g(3d,3p)	2,2	1,9	1,8	6-31+g(df,2p)	2,0	2,1	2,0	6-311+g(df,pd)	2,1	2,2	2,1
6-31g(3d,pd)	2,2	1,9	1,8	6-31+g(df,3p)	2,1	2,1	2,0	6-311+g(df,2pd)	2,1	2,1	2,1
6-31g(3d,2pd)	2,2	1,9	1,8	6-31+g(df,pd)	2,0	2,1	2,0	6-311+g(df,3pd)	2,2	2,2	2,0
6-31g(3d,3pd)	2,2	1,9	1,8	6-31+g(df,2pd)	2,0	2,1	2,0	6-311+g(2df,p)	2,4	2,3	2,2
6-31g(df,p)	1,7	1,7	1,5	6-31+g(df,3pd)	2,1	2,2	2,0	6-311+g(2df,2p)	2,4	2,3	2,2
6-31g(df,2p)	1,6	1,7	1,5	6-31+g(2df,p)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(2df,3p)	2,4	2,3	2,2
6-31g(df,3p)	1,7	1,7	1,5	6-31+g(2df,2p)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(2df,pd)	2,4	2,3	2,2
6-31g(df,pd)	1,6	1,7	1,5	6-31+g(2df,3p)	2,4	2,3	2,2	6-311+g(2df,2pd)	2,4	2,3	2,2
6-31g(df,2pd)	1,6	1,7	1,5	6-31+g(2df,pd)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(2df,3pd)	2,4	2,3	2,2
6-31g(df,3pd)	1,7	1,7	1,5	6-31+g(2df,2pd)	2,4	2,2	2,1	6-311+g(3df,p)	2,5	2,3	2,2
6-31g(2df,p)	2,0	1,8	1,6	6-31+g(2df,3pd)	2,4	2,3	2,1	6-311+g(3df,2p)	2,5	2,3	2,2
6-31g(2df,2p)	2,0	1,8	1,6	6-31+g(3df,p)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(3df,3p)	2,5	2,3	2,2
6-31g(2df,3p)	2,0	1,8	1,6	6-31+g(3df,2p)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(3df,pd)	2,5	2,3	2,2
6-31g(2df,pd)	2,0	1,7	1,5	6-31+g(3df,pd)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(3df,2pd)	2,5	2,3	2,2
6-31g(2df,2pd)	2,0	1,8	1,6	6-31+g(3df,pd)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(3df,3pd)	2,5	2,3	2,2
6-31g(2df,3pd)	2,0	1,8	1,6	6-31+g(3df,2pd)	2,4	2,2	2,2	6-311+g(d)	2,1	2,1	2,0
6-31g(3df,p)	2,2	1,9	1,8	6-31+g(3df,3pd)	2,4	2,3	2,2	6-311+g(2d)	2,4	2,3	2,2
6-31g(3df,2p)	2,2	1,9	1,8	6-311g	1,4	1,5	1,4	6-311+g(3d)	2,4	2,3	2,2
6-31g(3df,3p)	2,2	2,0	1,9	6-311+g	1,7	1,9	1,8	6-311+g(df)	2,2	2,2	2,0
6-31g(3df,pd)	2,2	1,9	1,8	6-311+g	1,7	1,9	1,7	6-311+g(2df)	2,4	2,3	2,2
6-31g(3df,2pd)	2,2	1,9	1,8	6-311g(d)	1,7	1,7	1,5	6-311+g(3df)	2,5	2,3	2,2
6-31g(3df,3pd)	2,2	2,0	1,9	6-311g(2d)	2,1	1,9	1,7	6-311+g(d,p)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(d)	2,1	2,1	2,0	6-311g(3d)	2,2	2,0	1,9	6-311+g(d,2p)	2,2	2,1	2,1
6-31+g(2d)	2,3	2,2	2,1	6-311g(df)	1,7	1,7	1,6	6-311+g(d,3p)	2,3	2,2	2,0
6-31+g(3d)	2,4	2,2	2,2	6-311g(2df)	2,1	1,9	1,7	6-311+g(d,pd)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(df)	2,1	2,2	2,1	6-311g(3df)	2,3	2,0	1,9	6-311+g(d,2pd)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(2df)	2,3	2,2	2,1	6-311g(d,p)	1,7	1,7	1,6	6-311+g(d,3pd)	2,3	2,2	2,1
6-31+g(3df)	2,4	2,2	2,2	6-311g(d,2p)	1,7	1,7	1,6	6-311+g(2d,p)	2,4	2,3	2,2
6-31+g(d,p)	2,0	2,1	2,0	6-311g(d,3p)	1,9	1,8	1,6	6-311+g(2d,2p)	2,4	2,3	2,2
6-31+g(d,2p)	1,8	2,1	2,0	6-311g(d,pd)	1,8	1,7	1,6	6-311+g(2d,3p)	2,4	2,3	2,2
6-31+g(d,3p)	1,5	2,1	2,0	6-311g(d,2pd)	1,7	1,7	1,7	6-311+g(2d,pd)	2,5	2,3	2,2
6-31+g(d,pd)	2,3	2,1	2,0	6-311g(d,3pd)	1,9	1,8	1,7	6-311+g(2d,2pd)	2,4	2,3	2,2
6-31+g(d,2pd)	1,7	2,1	2,0	6-311g(2d,p)	2,2	1,9	1,8	6-311+g(2d,3pd)	2,4	2,3	2,2
6-31+g(d,3pd)	1,6	2,1	2,0	6-311g(2d,2p)	2,1	1,9	1,7	6-311+g(3d,p)	2,4	2,3	2,2
6-31+g(2d,p)	2,4	2,2	2,1	6-311g(2d,3p)	2,2	1,9	1,7	6-311+g(3d,2p)	2,4	2,3	2,2
6-31+g(2d,2p)	2,4	2,2	2,1	6-311g(2d,pd)	2,2	1,9	1,8	6-311+g(3d,3p)	2,4	2,3	2,1
6-31+g(2d,3p)	2,4	2,2	2,2	6-311g(2d,2pd)	2,2	1,9	1,8	6-311+g(3d,pd)	2,5	2,3	2,2
6-31+g(2d,pd)	2,4	2,2	2,1	6-311g(2d,3pd)	2,2	1,9	1,7	6-311+g(3d,2pd)	2,5	2,3	2,2
6-31+g(2d,2pd)	2,4	2,2	2,1	6-311g(3d,p)	2,2	2,0	1,8	6-311+g(3d,3pd)	2,5	2,3	2,2
6-31+g(2d,3pd)	2,4	2,2	2,1	6-311g(3d,2p)	2,2	2,0	1,9	6-311+g(df,p)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(3d,p)	2,4	2,2	2,2	6-311g(3d,3p)	2,3	2,0	1,8	6-311+g(df,2p)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(3d,2p)	2,4	2,2	2,2	6-311g(3d,pd)	2,3	2,0	1,8	6-311+g(df,3p)	2,3	2,2	2,0
6-31+g(3d,3p)	2,4	2,2	2,2	6-311g(3d,2pd)	2,3	2,0	1,9	6-311+g(df,pd)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(3d,pd)	2,4	2,2	2,1	6-311g(3d,3pd)	2,3	2,0	1,8	6-311+g(df,2pd)	2,2	2,2	2,1
6-31+g(3d,2pd)	2,4	2,2	2,1	6-311g(df,p)	1,7	1,7	1,6	6-311+g(df,3pd)	2,3	2,2	2,0
6-31+g(3d,3pd)	2,4	2,2	2,1	6-311g(df,2p)	1,7	1,7	1,6	6-311+g(2df,p)	2,4	2,3	2,2
6-31+g(df,p)	2,0	2,1	2,0	6-311g(df,3p)	1,9	1,8	1,6	6-311+g(2df,3p)	2,4	2,3	2,2
6-31+g(df,2p)	2,0	2,1	2,0	6-311g(df,pd)	1,7	1,7	1,6	6-311+g(2df,pd)	2,5	2,3	2,2
6-31+g(df,3p)	2,1	2,1	2,0	6-311g(df,2pd)	1,7	1,7	1,6	6-311+g(2df,2pd)	2,4	2,3	2,2
6-31+g(df,pd)	2,0	2,1	2,0	6-311g(2df,p)	2,1	1,9	1,8	6-311+g(2df,3pd)	2,4	2,3	2,2
6-31+g(df,2pd)	2,0	2,1	2,0	6-311g(2df,2p)	2,1	1,9	1,8	6-311+g(3df,p)	2,5	2,3	2,2
6-31+g(df,3pd)	2,1	2,1	2,0	6-311g(2df,3p)	2,1	1,9	1,8	6-311+g(3df,2p)	2,5	2,3	2,2
6-31+g(2df,p)	2,3	2,2	2,1	6-311g(2df,pd)	2,1	1,9	1,8	6-311+g(3df,3p)	2,5	2,3	2,2
6-31+g(2df,2p)	2,3	2,2	2,1	6-311g(2df,2pd)	2,1	1,9	1,8	6-311+g(3df,pd)	2,5	2,3	2,2
6-31+g(2df,3p)	2,4	2,2	2,1	6-311g(2df,3pd)	2,2	1,9	1,8	6-311+g(3df,2pd)	2,5	2,3	2,2
6-31+g(2df,pd)	2,3	2,2	2,1	6-311g(3df,p)	2,3	2,0	1,9	6-311+g(3df,3pd)	2,5	2,3	2,2
6-31+g(2df,2pd)	2,3	2,2	2,1	6-311g(3df,2p)	2,3	2,0	1,9				



Gráfica 5.14 Energía con corrección de punto cero (EPZ) en kcal/mol contra las funciones de base mínima sto-3g y sto-3g*

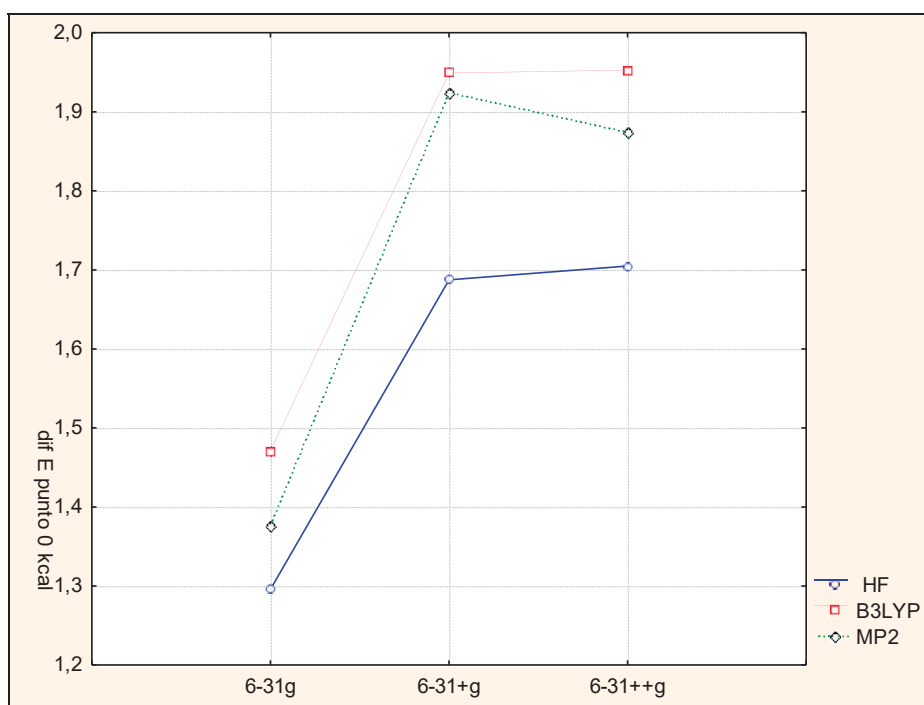
En esta gráfica (5.14) observamos que los valores mayores se presentan con B3LYP y los menores con HF, y que las dos funciones no describen igual a la molécula, si no que hay pequeñas diferencias que son más notables en B3LYP. Estas funciones no se acercan a los valores experimentales.



Gráfica 6.15. EPZ en kcal/mol contra las funciones 3-21g polarizadas y difusas.

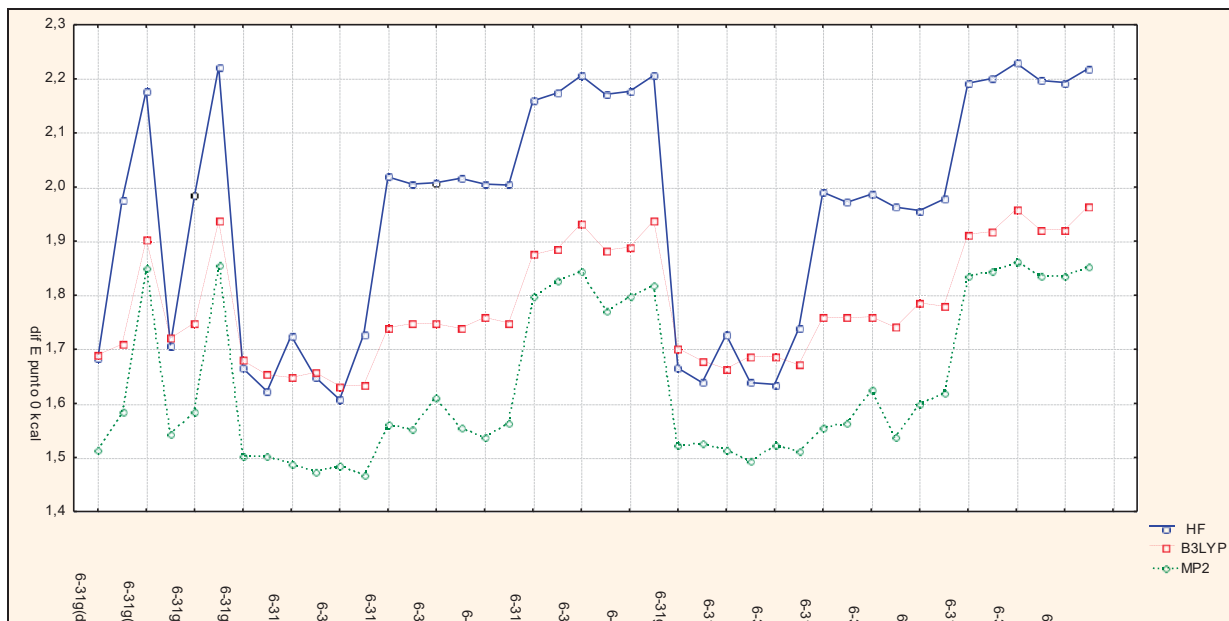
En la gráfica 5.15 se observa que los métodos B3LYP y MP2 se encuentran empalmados por lo que con este tipo de funciones ambos métodos describen igual a la molécula. Las funciones difusas se acercan más al intervalo experimental, aun que no lo alcanzan y las funciones polarizadas se alejan, reduciendo la diferencia entre conformaciones pero favoreciendo siempre a la conformación s-trans.

La gráfica 5.16 muestra que al aumentar el tamaño de la función de base aumenta la magnitud de los valores de EPZ acercándolos al intervalo experimental. En el caso de MP2, al poner difusas en los hidrógenos el valor descende, contrario a lo que sucede en HF y B3LYP donde los valores siguen subiendo.

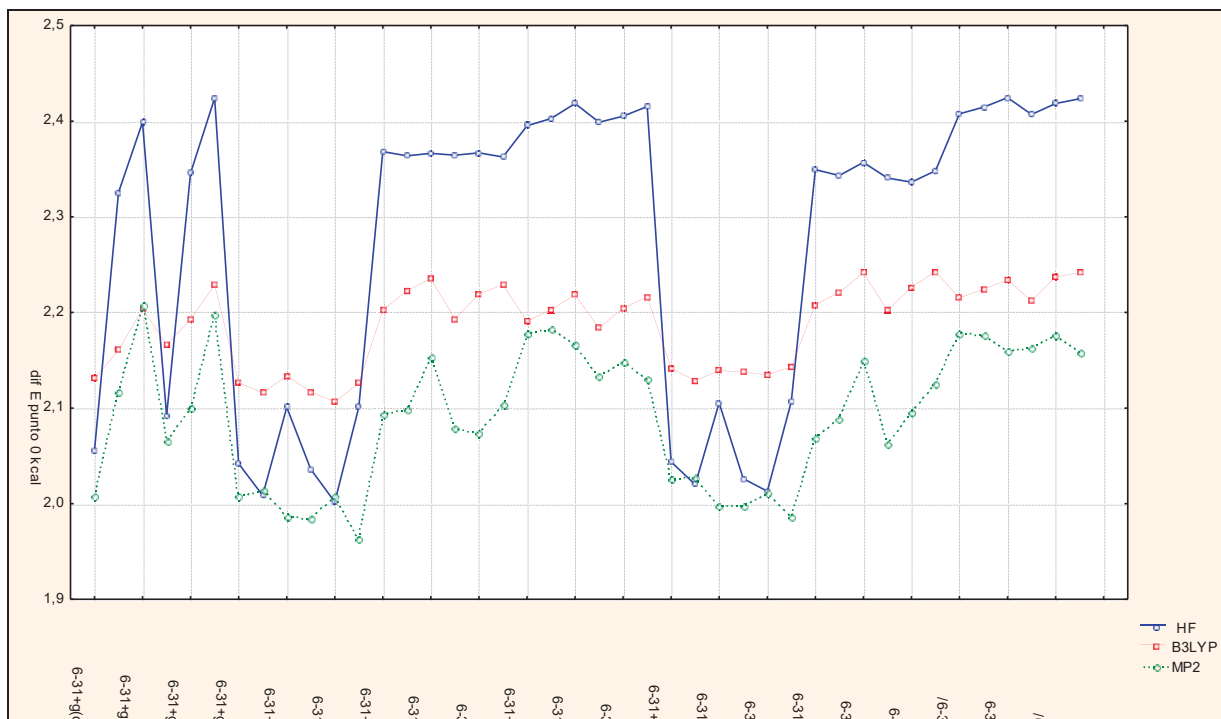


Gráfica 5.16. EPZ en kcal/mol contra la función de base 6-31g, parcial y totalmente difusa.

La gráfica 5.17 muestra un acercamiento a los valores experimentales de los métodos HF y B3LYP, con funciones de base muy polarizadas. Los valores en MP2 se encuentran por debajo de los experimentales, HF presenta las mayores variaciones y B3LYP es el más constante.



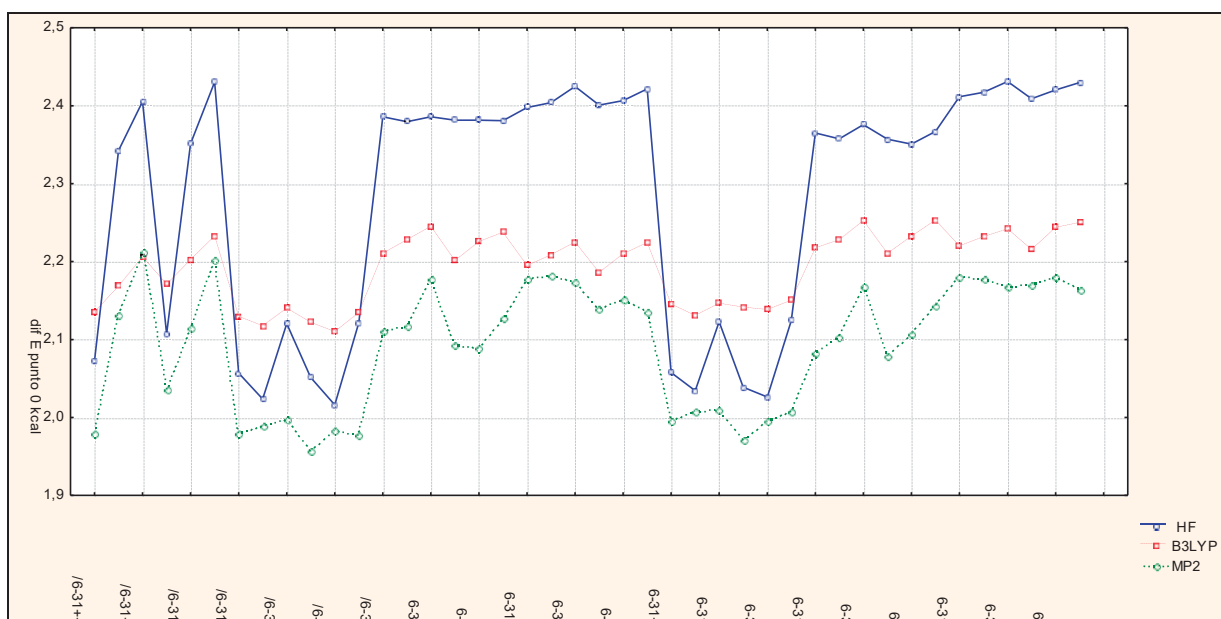
Gráfica 5.17. EPZ en kcal/mol contra funciones de base 6-31g, con todos los niveles de polarización.



Gráfica 5.18. EPZ en kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.

La gráfica 5.18 muestra que al agregar una difusa los valores aumentan quedando todos los valores de B3LYP sobre los valores experimentales, al igual que en la anterior B3LYP es el más constante, HF el más variable y MP2 el que presenta los valores más pequeños por lo que es el que tiene mayor coincidencia con los valores experimentales así como HF con funciones poco polarizadas.

La gráfica 5.19 se aleja aun más de los valores experimentales y al igual que en la anterior solo MP2 y HF con funciones poco polarizadas presentan coincidencias y B3LYP, aunque es el método más constante sobrepasa los valores experimentales quedando fuera de intervalo.

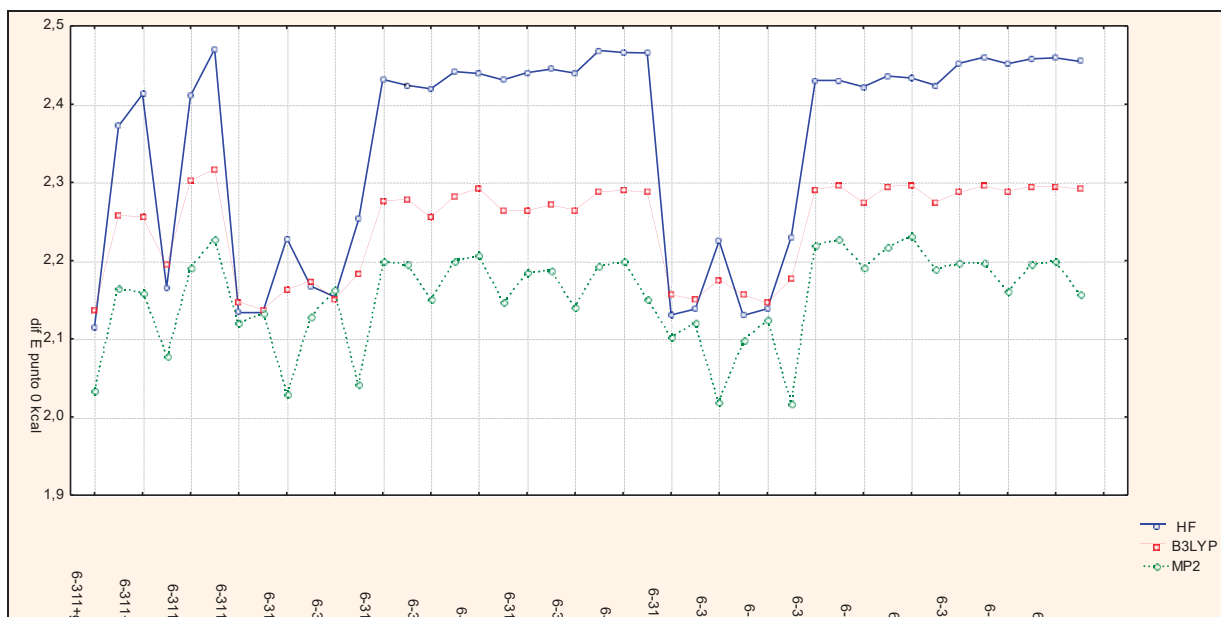


Gráfica 5.19. EPZ en kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono, oxígeno e hidrogeno, y todos los niveles de polarización.

La gráfica 5.20 muestra que al aumentar el tamaño de la base aumenta la magnitud de la energía, aun que sin alcanzar los valores experimentales y en el caso de MP2 alcanza el máximo de energía cuando se aplica la función difusa solamente a los átomos de carbono y oxígeno y desciende cuando la difusa de aplica también a los hidrógenos.

En la gráfica 5.21 se observa que MP2 queda por debajo de los valores experimentales aun con funciones muy polarizadas, en cambio la mayoría de los valores para B3LYP se encuentran dentro del intervalo experimental al igual que los valores de HF con baja polarización.

En la gráfica 5.22 todos los valores se encuentran por encima del intervalo a excepción de 8 valores en MP2 pertenecientes a funciones de base poco polarizadas. B3LYP y HF presentan valores muy elevados con cualquier tipo de polarización.



Gráfica 5.22. EPZ kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.

La gráfica 5.23 muestra un aumento en los valores de energía que los aleja aun más de los valores experimentales a excepción de algunos valores en MP2. Los valores en B3LYP varían aun menos pero se encuentran sobre los experimentales. Esto nos indica que las funciones de base 6-311g con difusas no son las adecuadas para describir esta molécula.

Para determinar las aportaciones energéticas al sistema se calcularon la energía libre (ΔG°), la entalpía (ΔH°) y la entropía (ΔS°) y así determinar el factor energético predominante sobre el sistema.

La diferencia de energía libre se calculó

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{cis} - G^\circ_{trans} \quad (3)$$

Los valores obtenidos de ΔG° se muestran en la siguiente tabla (tabla 5.3) y fueron comparados con los valores experimentales siguiendo el mismo criterio que en las anteriores.

En la tabla 5.3 se puede observar que los valores dentro del intervalo experimental aumentan casi al triple, también aumentan los valores exactos.

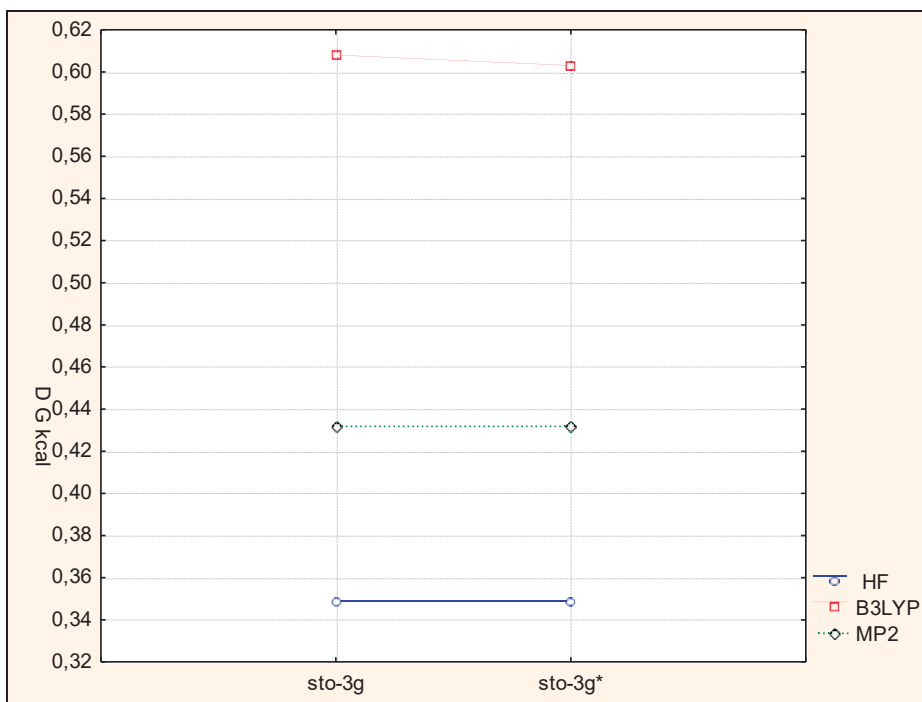
Al igual que con las energías anteriores se hicieron gráficas para observar el comportamiento de los métodos y funciones de base utilizados.

La gráfica 5.25 muestra que los métodos HF y MP2, además de ser los que presentan los valores más bajos describen a la molécula de la misma manera con estas funciones, en cambio el método B3LYP muestra los valores más elevados y al polarizar la base el valor disminuye. Ninguno de los cálculos a este nivel alcanza los valores experimentales.

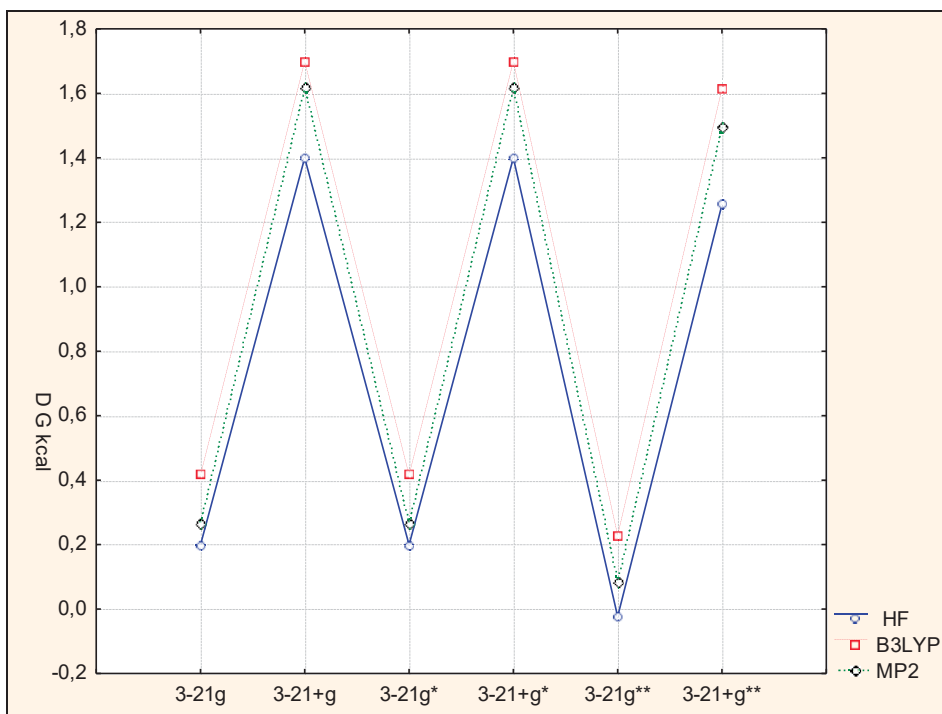
En la gráfica 5.26 se observa que las funciones difusas elevan los valores de energía aunque no lo suficiente como para alcanzar los experimentales, y una alta polarización disminuye los valores hasta incluso favorecer la forma s-cis aunque por muy poco.

Tabla 5.3 Diferencia de energía libre (ΔG°) entre las conformaciones s-cis y s-trans en kcal/mol.

funcion base	HF	B3LYP	MP2	funcion base	HF	B3LYP	MP2	funcion base	HF	B3LYP	MP2
sto-3g	0,3	0,6	0,4	6-31+g(3df,p)	2,2	2,0	2,0	6-311g(3df,3p)	2,1	1,9	1,7
sto-3g*	0,3	0,6	0,4	6-31+g(3df,2p)	2,2	2,1	2,0	6-311g(3df,pd)	2,1	1,9	1,7
3-21g	0,2	0,4	0,3	6-31+g(3df,3p)	2,2	2,1	2,0	6-311g(3df,2pd)	2,1	1,9	1,7
3-21+g	1,4	1,7	1,6	6-31+g(3df,pd)	2,2	2,0	2,0	6-311g(3df,3pd)	2,1	1,9	1,7
3-21g*	0,2	0,4	0,3	6-31+g(3df,2pd)	2,2	2,1	2,0	6-311+g(d)	2,0	2,0	1,8
3-21+g*	1,4	1,7	1,6	6-31+g(3df,3pd)	2,2	2,1	2,0	6-311+g(2d)	2,2	2,1	2,0
3-21g**	0,0	0,2	0,1	6-31+g(d)	1,9	2,0	1,7	6-311+g(3d)	2,2	2,1	1,9
3-21+g**	1,3	1,6	1,5	6-31+g(2d)	2,2	2,0	2,0	6-311+g(df)	2,0	2,0	1,8
6-31g	1,2	1,4	1,3	6-31+g(3d)	2,2	2,0	2,0	6-311+g(2df)	2,2	2,1	2,0
6-31+g	1,5	1,8	1,6	6-31+g(df)	1,9	2,0	1,7	6-311+g(3df)	2,3	2,1	2,0
6-31+g	1,6	1,8	1,5	6-31+g(2df)	2,2	2,0	1,9	6-311+g(d,p)	2,0	2,0	1,9
6-31g(d)	1,6	1,6	1,4	6-31+g(3df)	2,2	2,1	2,0	6-311+g(d,2p)	2,0	2,0	1,9
6-31g(2d)	1,8	1,6	1,5	6-31+g(d,p)	1,9	2,0	1,7	6-311+g(d,3p)	2,1	2,0	1,8
6-31g(3d)	2,0	1,8	1,7	6-31+g(d,2p)	1,9	2,0	1,7	6-311+g(d,pd)	2,0	2,0	1,9
6-31g(df)	1,6	1,6	1,4	6-31+g(d,3p)	2,0	2,0	1,8	6-311+g(d,2pd)	2,0	2,0	1,9
6-31g(2df)	1,8	1,6	1,5	6-31+g(d,pd)	1,9	2,0	1,7	6-311+g(d,3pd)	2,1	2,0	1,8
6-31g(3df)	2,0	1,8	1,7	6-31+g(d,2pd)	1,9	2,0	1,7	6-311+g(2d,p)	2,2	2,1	2,0
6-31g(d,p)	1,6	1,6	1,4	6-31+g(d,3pd)	2,0	2,0	1,7	6-311+g(2d,2p)	2,2	2,1	2,0
6-31g(d,2p)	1,5	1,6	1,4	6-31+g(2d,p)	2,2	2,0	1,9	6-311+g(2d,3p)	2,2	2,1	1,9
6-31g(d,3p)	1,6	1,6	1,4	6-31+g(2d,2p)	2,2	2,1	1,9	6-311+g(2d,pd)	2,2	2,1	2,0
6-31g(d,pd)	1,5	1,6	1,4	6-31+g(2d,3p)	2,2	2,1	2,0	6-311+g(2d,2pd)	2,2	2,1	2,0
6-31g(d,2pd)	1,5	1,5	1,4	6-31+g(2d,pd)	2,2	2,0	1,9	6-311+g(2d,3pd)	2,2	2,1	1,9
6-31g(d,3pd)	1,6	1,5	1,4	6-31+g(2d,2pd)	2,2	2,1	1,9	6-311+g(3d,p)	2,2	2,1	2,0
6-31g(2d,p)	1,9	1,6	1,5	6-31+g(2d,3pd)	2,2	2,1	1,8	6-311+g(3d,2p)	2,2	2,1	2,0
6-31g(2d,2p)	1,9	1,7	1,5	6-31+g(3d,p)	2,2	2,0	2,0	6-311+g(3d,3p)	2,2	2,1	1,9
6-31g(2d,3p)	1,9	1,7	1,5	6-31+g(3d,2p)	2,2	2,0	2,0	6-311+g(3d,pd)	2,3	2,1	2,0
6-31g(2d,pd)	1,9	1,6	1,5	6-31+g(3d,3p)	2,2	2,1	2,0	6-311+g(3d,2pd)	2,3	2,1	2,0
6-31g(2d,2pd)	1,9	1,7	1,4	6-31+g(3d,pd)	2,2	2,0	1,9	6-311+g(3d,3pd)	2,3	2,1	2,0
6-31g(2d,3pd)	1,9	1,7	1,5	6-31+g(df,p)	1,9	2,0	2,0	6-311+g(df,p)	2,0	2,0	1,8
6-31g(3d,p)	2,0	1,7	1,6	6-31+g(df,2p)	1,9	2,0	1,9	6-311+g(df,2p)	2,0	2,0	1,9
6-31g(3d,2p)	2,0	1,8	1,7	6-31+g(df,3p)	1,9	2,0	1,7	6-311+g(df,3p)	2,0	2,0	1,8
6-31g(3d,3p)	2,0	1,8	1,7	6-31+g(df,pd)	1,9	2,0	1,7	6-311+g(df,pd)	2,0	2,0	1,8
6-31g(3d,pd)	2,0	1,8	1,6	6-31+g(df,2pd)	1,9	2,0	1,6	6-311+g(df,2pd)	2,0	2,0	1,8
6-31g(3d,2pd)	2,0	1,8	1,6	6-31+g(df,3pd)	1,9	2,0	1,7	6-311+g(df,3pd)	2,1	2,0	1,7
6-31g(3d,3pd)	2,0	1,8	1,6	6-31+g(df,2pd)	1,9	2,0	1,7	6-311+g(2df,p)	2,2	2,1	2,0
6-31g(df,p)	1,6	1,6	1,4	6-31+g(df,3pd)	2,0	2,0	1,7	6-311+g(2df,2p)	2,2	2,1	2,0
6-31g(df,2p)	1,5	1,6	1,4	6-31+g(df,2pd)	2,2	2,1	1,9	6-311+g(2df,3p)	2,2	2,1	2,0
6-31g(df,3p)	1,6	1,6	1,4	6-31+g(df,pd)	2,2	2,1	1,9	6-311+g(2df,pd)	2,2	2,1	2,0
6-31g(df,2pd)	1,5	1,6	1,4	6-31+g(df,2pd)	2,2	2,1	2,0	6-311+g(2df,3pd)	2,2	2,1	2,0
6-31g(df,3pd)	1,6	1,6	1,4	6-31+g(df,3pd)	2,2	2,1	1,9	6-311+g(3df,p)	2,2	2,1	2,0
6-31g(2df,p)	1,9	1,7	1,5	6-31+g(df,2pd)	2,2	2,1	1,9	6-311+g(3df,2p)	2,2	2,1	2,0
6-31g(2df,2p)	1,8	1,7	1,5	6-31+g(df,3pd)	2,2	2,1	2,0	6-311+g(3df,3p)	2,2	2,1	2,0
6-31g(2df,3p)	1,9	1,7	1,5	6-31+g(df,pd)	2,2	2,1	2,0	6-311+g(3df,pd)	2,3	2,1	2,0
6-31g(2df,pd)	1,8	1,6	1,4	6-31+g(df,2pd)	2,2	2,1	2,0	6-311+g(3df,2pd)	2,3	2,1	2,0
6-31g(2df,2pd)	1,8	1,7	1,5	6-31+g(df,3pd)	2,2	2,0	2,0	6-311+g(3df,3pd)	2,3	2,1	2,0
6-31g(2df,3pd)	1,8	1,7	1,5	6-31+g(df,2pd)	2,2	2,1	2,0	6-311+g(d)	2,0	2,0	1,7
6-31g(3df,p)	2,0	1,8	1,7	6-31+g(df,3pd)	2,2	2,1	2,0	6-311+g(2d)	2,2	2,1	2,0
6-31g(3df,2p)	2,0	1,8	1,7	6-311g	1,3	1,4	1,3	6-311+g(3d)	2,2	2,1	1,9
6-31g(3df,3p)	2,0	1,8	1,7	6-311+g	1,5	1,7	0,1	6-311+g(df)	2,0	2,0	1,7
6-31g(3df,pd)	2,0	1,8	1,7	6-311+g	1,5	1,7	2,0	6-311+g(2df)	2,2	2,1	2,0
6-31g(3df,2pd)	2,0	1,8	1,7	6-311g(d)	1,6	1,6	1,4	6-311+g(3df)	2,3	2,1	2,0
6-31g(3df,3pd)	2,0	1,8	1,7	6-311g(2d)	1,9	1,8	1,6	6-311+g(d,p)	2,0	2,0	1,8
6-31+g(d)	1,9	2,0	1,8	6-311g(3d)	2,0	1,8	1,7	6-311+g(d,2p)	2,0	2,0	1,8
6-31+g(2d)	2,1	2,0	1,9	6-311g(df)	1,6	1,6	1,4	6-311+g(d,3p)	2,1	2,0	1,8
6-31+g(3d)	2,2	2,0	2,0	6-311g(2df)	1,9	1,8	1,6	6-311+g(d,pd)	2,0	2,0	1,8
6-31+g(df)	1,9	2,0	1,8	6-311g(3df)	2,1	1,9	1,7	6-311+g(d,2pd)	2,0	2,0	1,9
6-31+g(2df)	2,2	2,0	1,9	6-311g(d,p)	1,6	1,6	1,5	6-311+g(d,3pd)	2,1	2,0	1,8
6-31+g(3df)	2,2	2,1	2,0	6-311g(d,2p)	1,6	1,6	1,5	6-311+g(d,2pd)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(d,p)	1,9	2,0	1,8	6-311g(d,3p)	1,8	1,7	1,5	6-311+g(2d,2p)	2,2	2,1	2,0
6-31+g(d,2p)	1,9	2,0	1,8	6-311g(d,pd)	1,7	1,6	1,5	6-311+g(2d,3p)	2,2	2,1	2,0
6-31+g(d,3p)	1,9	2,0	1,8	6-311g(d,2pd)	1,6	1,6	1,5	6-311+g(2d,pd)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(d,pd)	1,9	2,0	1,7	6-311g(d,3pd)	1,8	1,7	1,6	6-311+g(2d,3pd)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(d,2pd)	1,8	2,0	1,8	6-311g(2d,p)	2,0	1,8	1,6	6-311+g(2d,3pd)	2,2	2,1	2,0
6-31+g(d,3pd)	1,9	2,0	1,7	6-311g(2d,2p)	2,0	1,8	1,6	6-311+g(3d,p)	2,2	2,1	2,0
6-31+g(2d,p)	2,2	2,0	1,9	6-311g(2d,3p)	2,0	1,8	1,6	6-311+g(3d,2p)	2,2	2,1	2,0
6-31+g(2d,2p)	2,2	2,1	1,9	6-311g(2d,pd)	2,0	1,8	1,7	6-311+g(3d,3p)	2,2	2,1	2,0
6-31+g(2d,3p)	2,2	2,1	2,0	6-311g(2d,2pd)	2,0	1,8	1,6	6-311+g(3d,pd)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(2d,pd)	2,2	2,0	1,9	6-311g(2d,3pd)	2,0	1,8	1,6	6-311+g(3d,2pd)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(2d,2pd)	2,2	2,1	1,9	6-311g(3d,p)	2,1	1,8	1,7	6-311+g(3d,3pd)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(2d,3pd)	2,2	2,1	1,9	6-311g(3d,2p)	2,1	1,8	1,7	6-311+g(df,p)	2,0	2,0	1,8
6-31+g(3d,p)	2,2	2,0	2,0	6-311g(3d,3p)	2,1	1,9	1,7	6-311+g(df,2p)	2,0	2,0	1,8
6-31+g(3d,2p)	2,2	2,0	2,0	6-311g(3d,pd)	2,1	1,9	1,7	6-311+g(df,3p)	2,1	2,0	1,8
6-31+g(3d,3p)	2,2	2,1	2,0	6-311g(3d,2pd)	2,1	1,9	1,7	6-311+g(df,pd)	2,0	2,0	1,8
6-31+g(3d,pd)	2,2	2,0	1,9	6-311g(3d,3pd)	2,1	1,9	1,7	6-311+g(df,2pd)	2,0	2,0	1,8
6-31+g(3d,2pd)	2,2	2,0	2,0	6-311g(df,p)	1,6	1,6	1,5	6-311+g(df,3pd)	2,1	2,0	1,8
6-31+g(3d,3pd)	2,2	2,1	1,9	6-311g(df,2p)	1,6	1,6	1,5	6-311+g(2df,p)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(df,p)	1,9	2,0	1,8	6-311g(df,3p)	1,8	1,7	1,5	6-311+g(2df,2p)	2,2	2,1	2,0
6-31+g(df,2p)	1,9	2,0	1,8	6-311g(df,pd)	1,6	1,6	1,5	6-311+g(2df,3p)	2,2	2,1	2,0
6-31+g(df,3p)	1,9	2,0	1,8	6-311g(df,2pd)	1,6	1,6	1,5	6-311+g(2df,pd)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(df,pd)	1,9	2,0	1,7	6-311g(df,3pd)	1,8	1,7	1,5	6-311+g(2df,2pd)	2,2	2,1	2,0
6-31+g(df,2pd)	1,9	2,0	1,7	6-311g(2df,p)	2,0	1,8	1,7	6-311+g(2df,3pd)	2,2	2,1	2,0
6-31+g(df,3pd)	1,9	2,0	1,7	6-311g(2df,2p)	2,0	1,8	1,7	6-311+g(3df,p)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(2df,p)	2,2	2,0	1,9	6-311g(2df,3p)	2,0	1,8	1,7	6-311+g(3df,2p)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(2df,2p)	2,2	2,1	1,9	6-311g(2df,pd)	2,0	1,8	1,7	6-311+g(3df,3p)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(2df,3p)	2,2	2,1	2,0	6-311g(2df,2pd)	2,0	1,8	1,7	6-311+g(3df,pd)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(2df,pd)	2,2	2,0	1,9	6-311g(2df,3pd)	2,0	1,8	1,7	6-311+g(3df,2pd)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(3df,p)	2,2	2,1	1,9	6-311g(3df,p)	2,1	1,9	1,7	6-311+g(3df,3pd)	2,3	2,1	2,0
6-31+g(3df,2p)	2,2	2,1	1,9	6-311g(3df,2p)	2,1	1,9	1,7				

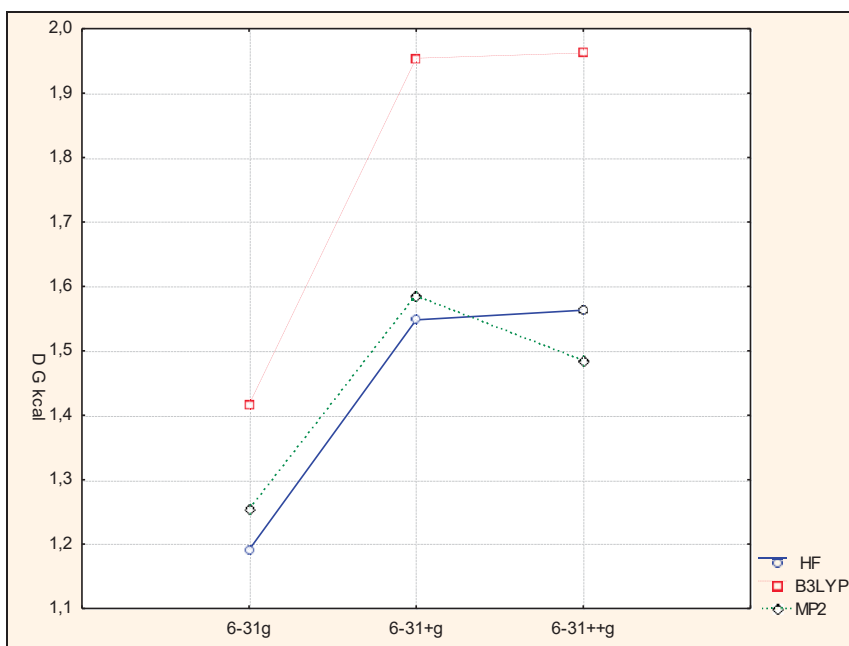


Gráfica 5.25 ΔG° en kcal/mol contra las funciones de base mínima sto-3g y sto-3g*

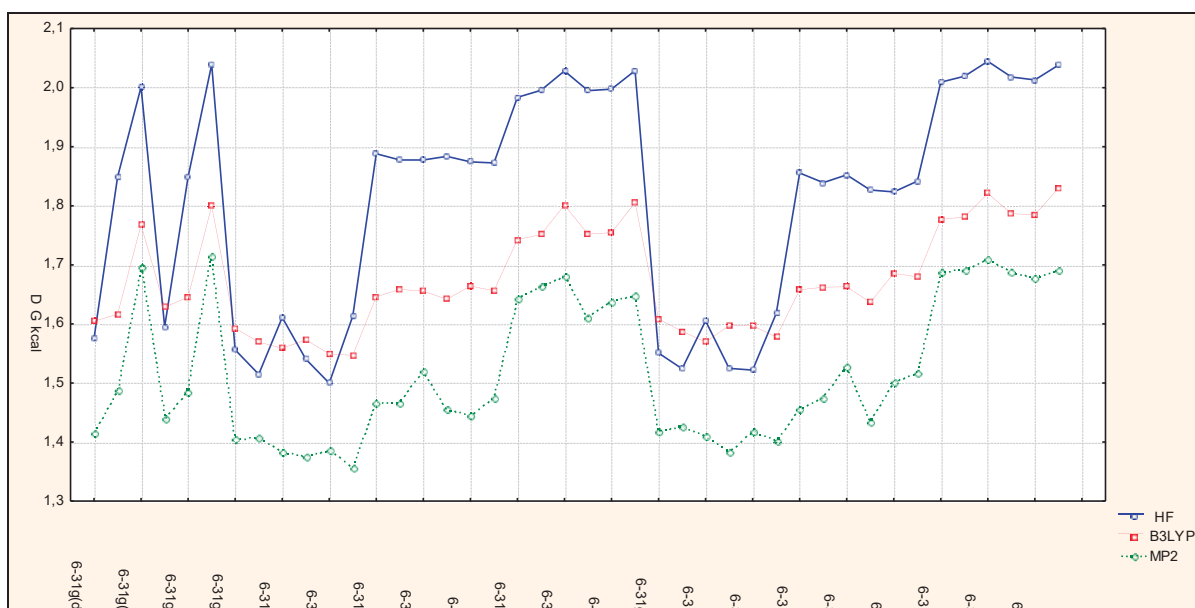


Gráfica 5.26 ΔG° en kcal/mol contra las funciones 3-21g polarizadas y difusas.

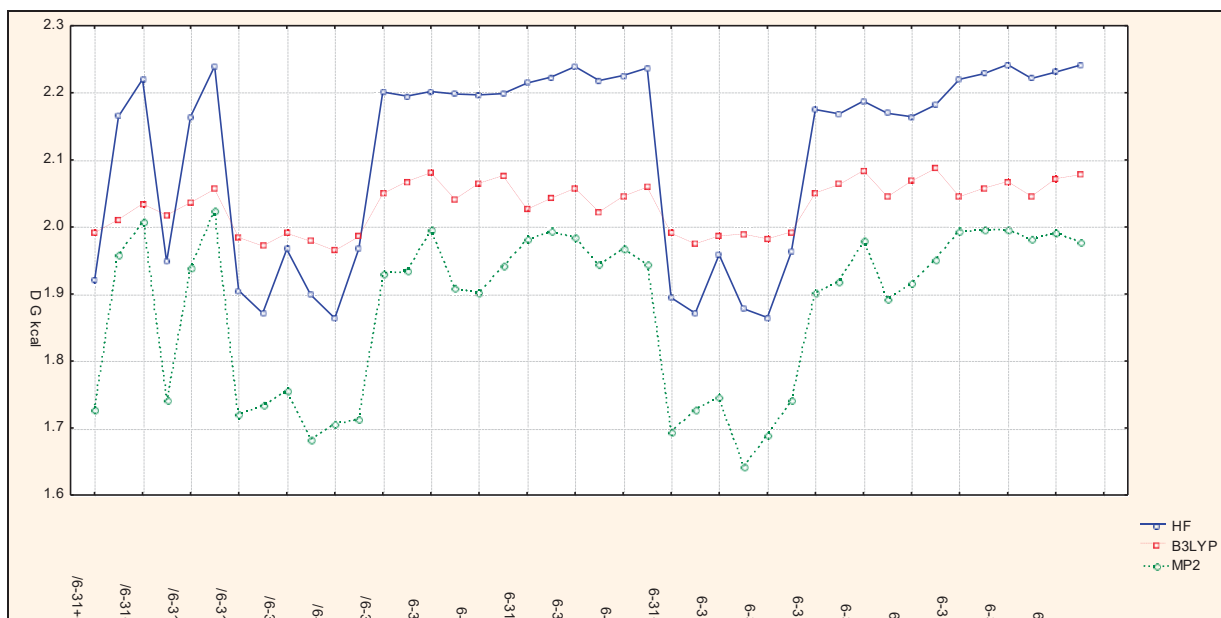
En la gráfica 5.27 se observa que HF y B3LYP aumentan sus valores al aumentar la función de base, en cambio MP2 disminuye al agregar funciones difusas en los átomos de hidrógeno. Solo las funciones difusas en B3LYP alcanzan los valores experimentales.



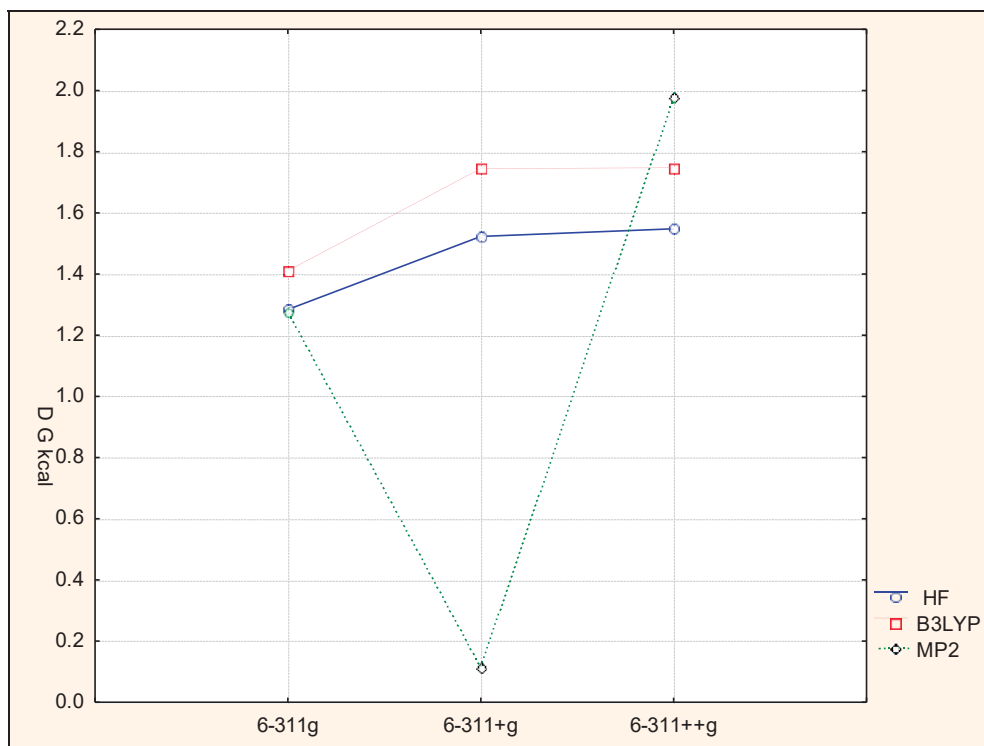
Gráfica 5.27 ΔG° en kcal/mol contra la función de base 6-31g, parcial y totalmente difusa



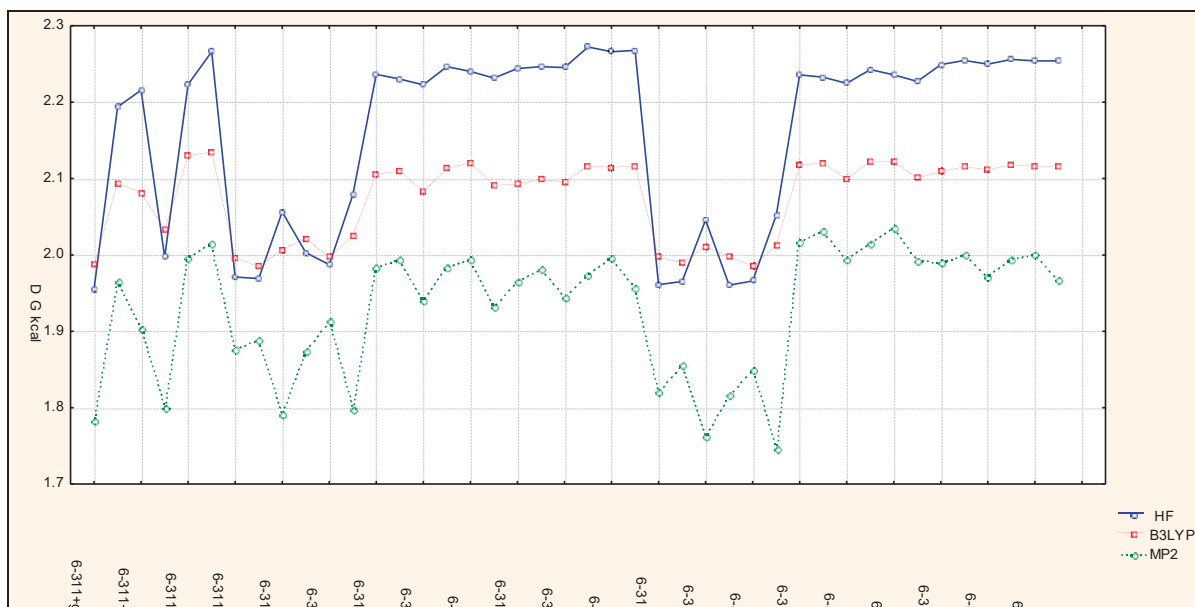
Gráfica 5.28 ΔG° en kcal/mol contra funciones de base 6-31g, con todos los niveles de polarización.



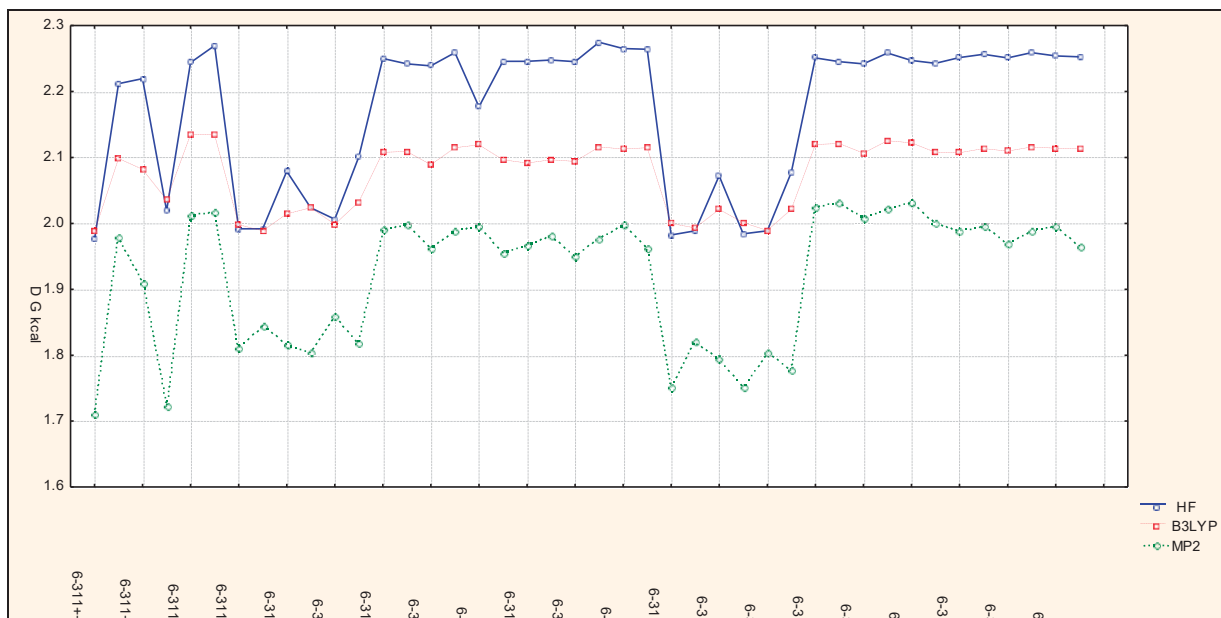
Gráfica 5.30 ΔG° en kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono, oxígeno e hidrogeno, y todos los niveles de polarización.



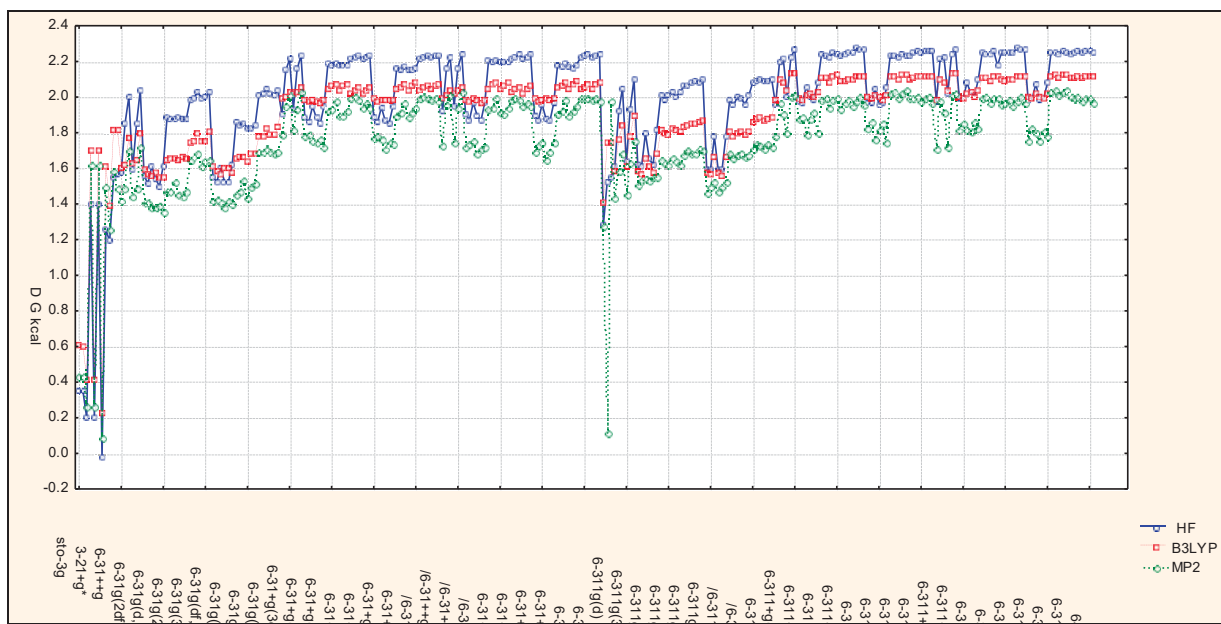
Gráfica 5.31 ΔG° en kcal/mol contra la función 6-311g, total y parcialmente difusa.



Gráfica 5.33 ΔG° kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.



Gráfica 5.34 ΔG° en kcal/mol contra funciones de base 6-311g con funciones difusas para los átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno, y todos los niveles de polarización.



Gráfica 5.35 ΔG° en kcal/mol contra funciones de base utilizadas

Se calcularon los valores de entalpía (ΔH°) siguiendo los mismos parámetros que para la energía libre (ΔG°), es decir con los tres métodos y las 266 bases, para las conformaciones s-cis y s-trans. Los valores en hartrees se convirtieron a kcal/mol y se restaron para obtener la diferencia de entalpía entre las conformaciones (ec.48). Un valor positivo indica que el término entálpico favorece a la forma s-trans y un valor negativo favorece a la forma s-cis.

$$\Delta H^\circ = H^\circ \text{ cis} - H^\circ \text{ trans} \quad (4)$$

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.4 donde se puede observar que todos los valores son positivos a excepción del obtenido con la función de base 3-21g** y el método HF (en amarillo) que presenta un valor de -0.04 kcal/mol el cual favorece a la forma s-cis.

Al igual que para la energía libre (ΔG°) se graficaron los valores de la tabla para facilitar su análisis y la comparación entre los métodos usados.

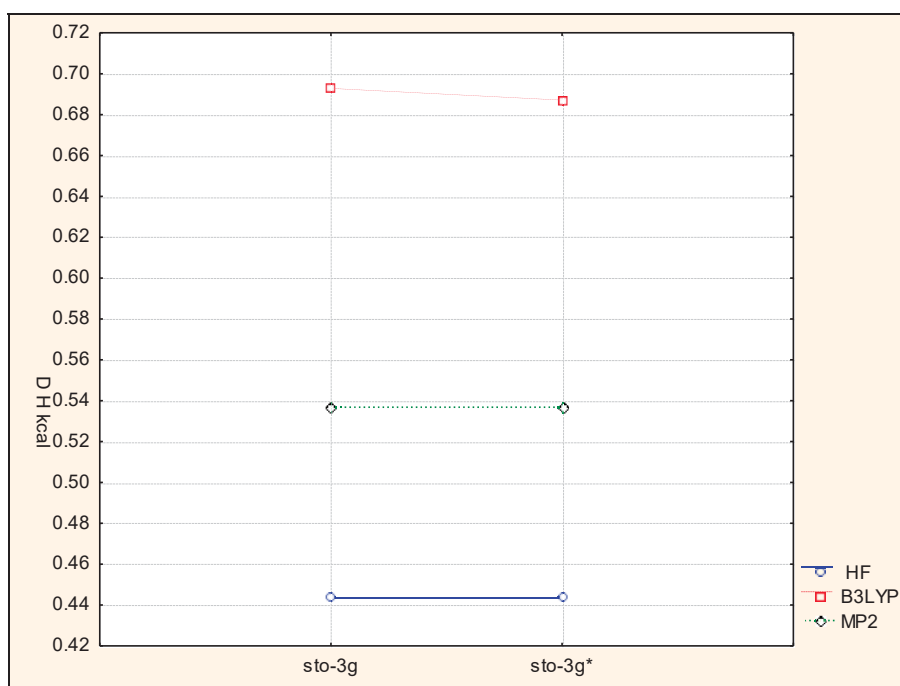
Así en la gráfica 5.36 se observa como B3LYP presenta los valores más elevados mientras que HF presenta los menores valores lo que indica que B3LYP favorece más fuertemente a la forma trans que HF que se encuentra más cerca de los valores negativos. También podemos ver que al polarizar la base se reduce la entalpía, lo que es más evidente con el método B3LYP.

Tabla 5.4. Diferencia de entalpía (ΔH°) entre las conformaciones s-cis y s-trans en kcal/mol

funcion base	HF	B3LYP	MP2	funcion base	HF	B3LYP	MP2	funcion base	HF	B3LYP	MP2
sto-3g	0,44	0,69	0,54	6-31+g(3df,p)	2,46	2,26	2,22	6-311g(3df,3p)	2,33	2,06	1,90
sto-3g*	0,44	0,69	0,54	6-31+g(3df,2p)	2,46	2,27	2,22	6-311g(3df,pd)	2,31	2,03	1,88
3-21g	0,18	0,37	0,21	6-31+g(3df,3p)	2,47	2,27	2,20	6-311g(3df,2pd)	2,31	2,05	1,91
3-21+g	1,51	1,81	1,85	6-31+g(3df,pd)	2,46	2,25	2,21	6-311g(3df,3pd)	2,33	2,06	1,90
3-21+g*	0,18	0,37	0,21	6-31+g(3df,2pd)	2,47	2,28	2,22	6-311+g(d)	2,15	2,17	2,10
3-21+g*	1,51	1,81	1,85	6-31+g(3df,3pd)	2,47	2,28	2,20	6-311+g(2d)	2,42	2,20	2,21
3-21g**	-0,04	0,18	0,03	6-31++g(d)	2,10	2,16	2,05	6-311+g(3d)	2,46	2,30	2,23
3-21+g**	1,36	1,73	1,73	6-31++g(2d)	2,39	2,20	2,17	6-311+g(df)	2,20	2,23	2,15
6-31g	1,30	1,46	1,38	6-31++g(3d)	2,45	2,25	2,26	6-311+g(2df)	2,46	2,34	2,24
6-31+g	1,71	1,97	2,00	6-31++g(df)	2,14	2,20	2,11	6-311+g(3df)	2,53	2,36	2,28
6-31++g	1,73	1,97	1,97	6-31++g(2df)	2,40	2,24	2,15	6-311+g(d,p)	2,17	2,18	2,18
6-31g(d)	1,69	1,69	1,51	6-31++g(3df)	2,48	2,28	2,24	6-311+g(d,2p)	2,17	2,17	2,19
6-31g(2d)	1,99	1,71	1,58	6-31++g(d,p)	2,09	2,16	2,05	6-311+g(d,3p)	2,27	2,20	2,08
6-31g(3d)	2,22	1,93	1,88	6-31++g(d,2p)	2,05	2,15	2,06	6-311+g(d,pd)	2,20	2,21	2,19
6-31g(df)	1,72	1,72	1,55	6-31++g(d,3p)	2,15	2,17	2,05	6-311+g(d,2pd)	2,19	2,18	2,23
6-31g(2df)	2,01	1,76	1,59	6-31++g(d,pd)	2,08	2,15	2,03	6-311+g(d,3pd)	2,29	2,22	2,10
6-31g(3df)	2,27	1,96	1,88	6-31++g(2pd)	2,05	2,14	2,05	6-311+g(2d,p)	2,48	2,32	2,25
6-31g(d,p)	1,67	1,68	1,50	6-31++g(d,3pd)	2,15	2,16	2,03	6-311+g(2d,2p)	2,47	2,32	2,24
6-31g(d,2p)	1,63	1,65	1,50	6-31++g(2d,p)	2,43	2,25	2,15	6-311+g(2d,3p)	2,47	2,30	2,20
6-31g(d,3p)	1,73	1,64	1,49	6-31++g(2d,2p)	2,43	2,26	2,15	6-311+g(2d,pd)	2,49	2,32	2,25
6-31g(d,pd)	1,66	1,65	1,48	6-31++g(2d,3p)	2,43	2,28	2,22	6-311+g(2d,2pd)	2,49	2,33	2,26
6-31g(d,2pd)	1,81	1,63	1,48	6-31++g(2d,pd)	2,43	2,24	2,13	6-311+g(2d,3pd)	2,48	2,30	2,20
6-31g(3pd)	1,74	1,63	1,47	6-31++g(2d,2pd)	2,43	2,26	2,13	6-311+g(3d,p)	2,49	2,30	2,24
6-31g(2d,p)	2,04	1,74	1,56	6-31++g(2d,3pd)	2,43	2,27	2,16	6-311+g(3d,2p)	2,50	2,31	2,24
6-31g(2d,2p)	2,02	1,75	1,55	6-31++g(3d,p)	2,44	2,23	2,22	6-311+g(3d,3p)	2,49	2,30	2,19
6-31g(2d,3p)	2,03	1,75	1,61	6-31++g(3d,2p)	2,45	2,25	2,22	6-311+g(3d,pd)	2,52	2,33	2,25
6-31g(2d,pd)	2,04	1,74	1,55	6-31++g(3d,3p)	2,47	2,26	2,22	6-311+g(3d,2pd)	2,52	2,33	2,25
6-31g(2d,2pd)	2,02	1,76	1,53	6-31++g(3d,pd)	2,45	2,22	2,18	6-311+g(3d,3pd)	2,52	2,33	2,19
6-31g(2d,3pd)	2,02	1,75	1,56	6-31++g(3d,2pd)	2,45	2,25	2,19	6-311+g(df,p)	2,17	2,19	2,18
6-31g(3d,p)	2,20	1,90	1,83	6-31++g(3d,3pd)	2,47	2,26	2,18	6-311+g(df,2p)	2,18	2,18	2,19
6-31g(3d,2p)	2,22	1,91	1,86	6-31++g(df,p)	2,09	2,18	2,08	6-311+g(df,3p)	2,27	2,21	2,08
6-31g(3d,3p)	2,25	1,95	1,88	6-31++g(df,2p)	2,07	2,16	2,08	6-311+g(df,pd)	2,17	2,19	2,17
6-31g(3d,pd)	2,21	1,90	1,80	6-31++g(df,3p)	2,15	2,18	2,07	6-311+g(df,2pd)	2,18	2,18	2,19
6-31g(3d,2pd)	2,22	1,91	1,83	6-31++g(df,pd)	2,07	2,17	2,06	6-311+g(df,3pd)	2,27	2,21	2,08
6-31g(3d,3pd)	2,25	1,96	1,85	6-31++g(df,2pd)	2,06	2,17	2,07	6-311+g(df,p)	2,48	2,33	2,27
6-31g(df,p)	1,68	1,70	1,53	6-31++g(df,3pd)	2,15	2,18	2,06	6-311+g(2df,2p)	2,48	2,34	2,27
6-31g(df,2p)	1,65	1,68	1,53	6-31++g(2df,p)	2,41	2,26	2,13	6-311+g(2df,3p)	2,47	2,32	2,24
6-31g(df,3p)	1,74	1,66	1,51	6-31++g(2df,2p)	2,40	2,27	2,14	6-311+g(2df,pd)	2,49	2,34	2,27
6-31g(df,pd)	1,65	1,69	1,50	6-31++g(2df,3p)	2,42	2,29	2,21	6-311+g(2df,2pd)	2,49	2,34	2,28
6-31g(df,2pd)	1,64	1,68	1,53	6-31++g(2df,pd)	2,40	2,25	2,12	6-311+g(2df,3pd)	2,48	2,32	2,24
6-31g(df,3pd)	1,75	1,67	1,51	6-31++g(2df,2pd)	2,40	2,27	2,15	6-311+g(3df,p)	2,51	2,33	2,25
6-31g(2df,p)	2,01	1,76	1,55	6-31++g(2df,3pd)	2,41	2,29	2,19	6-311+g(3df,2p)	2,52	2,34	2,24
6-31g(2df,2p)	1,99	1,76	1,56	6-31++g(3df,p)	2,46	2,26	2,22	6-311+g(3df,3p)	2,51	2,33	2,20
6-31g(2df,3p)	2,01	1,76	1,62	6-31++g(3df,2p)	2,47	2,27	2,22	6-311+g(3df,pd)	2,51	2,34	2,24
6-31g(2df,pd)	1,99	1,75	1,54	6-31++g(3df,3p)	2,48	2,28	2,20	6-311+g(3df,2pd)	2,51	2,34	2,25
6-31g(2df,2pd)	1,98	1,79	1,60	6-31++g(3df,pd)	2,46	2,26	2,21	6-311+g(3df,3pd)	2,51	2,33	2,20
6-31g(2df,3pd)	2,00	1,78	1,62	6-31++g(3df,2pd)	2,47	2,29	2,22	6-311+g(d)	2,17	2,18	2,07
6-31g(3df,p)	2,24	1,94	1,86	6-31++g(3df,3pd)	2,48	2,29	2,21	6-311++g(2d)	2,44	2,30	2,23
6-31g(3df,2p)	2,25	1,94	1,87	6-311g	1,40	1,49	1,48	6-311++g(3d)	2,47	2,30	2,24
6-31g(3df,3p)	2,28	1,98	1,89	6-311+g	1,69	1,89	1,95	6-311++g(df)	2,23	2,24	2,12
6-31g(3df,pd)	2,24	1,94	1,86	6-311++g	1,72	1,91	1,30	6-311++g(2df)	2,48	2,35	2,26
6-31g(3df,2pd)	2,24	1,95	1,86	6-311g(d)	1,73	1,67	1,53	6-311++g(3df)	2,53	2,37	2,29
6-31g(3df,3pd)	2,27	1,99	1,89	6-311g(2d)	2,08	1,88	1,72	6-311++g(d,p)	2,19	2,19	2,16
6-31+g(d)	2,09	2,16	2,06	6-311g(3d)	2,27	2,01	1,91	6-311++g(d,2p)	2,19	2,18	2,18
6-31+g(2d)	2,37	2,19	2,15	6-311g(df)	1,76	1,71	1,56	6-311++g(d,3p)	2,29	2,21	2,10
6-31+g(3d)	2,45	2,25	2,26	6-311g(2df)	2,10	1,91	1,75	6-311++g(d,pd)	2,22	2,21	2,16
6-31+g(df)	2,13	2,20	2,13	6-311g(3df)	2,33	2,07	1,95	6-311++g(d,2pd)	2,21	2,19	2,21
6-31+g(2df)	2,39	2,23	2,14	6-311g(d,p)	1,74	1,67	1,61	6-311++g(d,3pd)	2,31	2,23	2,11
6-31+g(3df)	2,47	2,27	2,24	6-311g(d,2p)	1,73	1,65	1,64	6-311++g(2d,p)	2,50	2,32	2,26
6-31+g(d,p)	2,07	2,15	2,06	6-311g(d,3p)	1,94	1,75	1,64	6-311++g(2d,2p)	2,49	2,32	2,25
6-31+g(d,2p)	2,04	2,14	2,07	6-311g(d,pd)	1,78	1,70	1,63	6-311++g(2d,3p)	2,49	2,30	2,22
6-31+g(d,3p)	2,13	2,16	2,03	6-311g(d,2pd)	1,74	1,66	1,66	6-311++g(2d,pd)	2,50	2,33	2,26
6-31+g(d,pd)	2,07	2,14	2,04	6-311g(d,3pd)	1,96	1,78	1,66	6-311++g(2d,2pd)	2,50	2,34	2,27
6-31+g(d,2pd)	2,03	2,13	2,07	6-311g(2d,p)	2,19	1,94	1,79	6-311++g(2d,3pd)	2,50	2,31	2,22
6-31+g(d,3pd)	2,13	2,15	2,01	6-311g(2d,2p)	2,17	1,92	1,75	6-311++g(3d,p)	2,49	2,30	2,25
6-31+g(2d,p)	2,41	2,24	2,13	6-311g(2d,3p)	2,20	1,92	1,75	6-311++g(3d,2p)	2,50	2,31	2,24
6-31+g(2d,2p)	2,41	2,26	2,13	6-311g(2d,pd)	2,21	1,95	1,80	6-311++g(3d,3p)	2,49	2,30	2,19
6-31+g(2d,3p)	2,41	2,27	2,19	6-311g(2d,2pd)	2,19	1,94	1,77	6-311++g(3d,pd)	2,52	2,33	2,25
6-31+g(2d,pd)	2,41	2,23	2,11	6-311g(2d,3pd)	2,21	1,93	1,75	6-311++g(3d,2pd)	2,52	2,33	2,25
6-31+g(2d,2pd)	2,41	2,25	2,11	6-311g(3d,p)	2,28	1,99	1,87	6-311++g(3d,3pd)	2,52	2,33	2,20
6-31+g(2d,3pd)	2,41	2,26	2,14	6-311g(3d,2p)	2,29	2,01	1,89	6-311++g(df,p)	2,19	2,20	2,15
6-31+g(3d,p)	2,44	2,23	2,22	6-311g(3d,3p)	2,30	2,01	1,86	6-311++g(df,2p)	2,20	2,19	2,18
6-31+g(3d,2p)	2,45	2,24	2,22	6-311g(3d,pd)	2,31	2,02	1,88	6-311++g(df,3p)	2,29	2,22	2,10
6-31+g(3d,3p)	2,47	2,26	2,21	6-311g(3d,2pd)	2,31	2,02	1,90	6-311++g(df,pd)	2,19	2,20	2,15
6-31+g(3d,pd)	2,45	2,22	2,18	6-311g(3d,3pd)	2,33	2,04	1,88	6-311++g(df,2pd)	2,20	2,19	2,18
6-31+g(3d,2pd)	2,45	2,24	2,18	6-311g(df,p)	1,72	1,67	1,58	6-311++g(df,3pd)	2,30	2,22	2,10
6-31+g(3d,3pd)	2,46	2,25	2,17	6-311g(df,2p)	1,72	1,66	1,61	6-311++g(2df,p)	2,50	2,34	2,29
6-31+g(df,p)	2,08	2,17	2,09	6-311g(df,3p)	1,92	1,76	1,63	6-311++g(2df,2p)	2,50	2,34	2,28
6-31+g(df,2p)	2,05	2,16	2,09	6-311g(df,pd)	1,72	1,67	1,58	6-311++g(2df,3p)	2,49	2,32	2,25
6-31+g(df,3p)	2,14	2,17	2,05	6-311g(df,2pd)	1,72	1,65	1,62	6-311++g(2df,pd)	2,50	2,34	2,28
6-31+g(df,pd)	2,06	2,17	2,07	6-311g(df,3pd)	1,93	1,77	1,63	6-311++g(2df,2pd)	2,50	2,34	2,28
6-31+g(df,2pd)	2,05	2,16	2,07	6-311g(2df,p)	2,16	1,93	1,82	6-311++g(2df,3pd)	2,49	2,32	2,25
6-31+g(df,3pd)	2,14	2,17	2,04	6-311g(2df,2p)	2,13	1,91	1,78	6-311++g(3df,p)	2,51	2,33	2,25
6-31+g(2df,p)	2,40	2,25	2,11	6-311g(2df,3p)	2,18	1,93	1,80	6-311++g(3df,2p)	2,52	2,34	2,24
6-31+g(2df,2p)	2,39	2,26	2,13	6-311g(2df,pd)	2,17	1,94	1,82	6-311++g(3df,3p)	2,51	2,33	2,21
6-31+g(2df,3p)	2,40	2,28	2,19	6-311g(2df,2pd)	2,14	1,92	1,78	6-311++g(3df,pd)	2,51	2,34	2,24
6-31+g(2df,pd)	2,39	2,24	2,10	6-311g(2df,3pd)	2,19	1,94	1,79	6-311++g(3df,2pd)	2,52	2,34	2,25
6-31+g(2df,2pd)	2,38	2,26	2,14	6-311g(3df,p)	2,30	2,03	1,90	6-311++g(3df,3pd)	2,51	2,33	2,20
6-31+g(2df,3pd)	2,39	2,28	2,17	6-311g(3df,2p)	2,32	2,05	1,91				

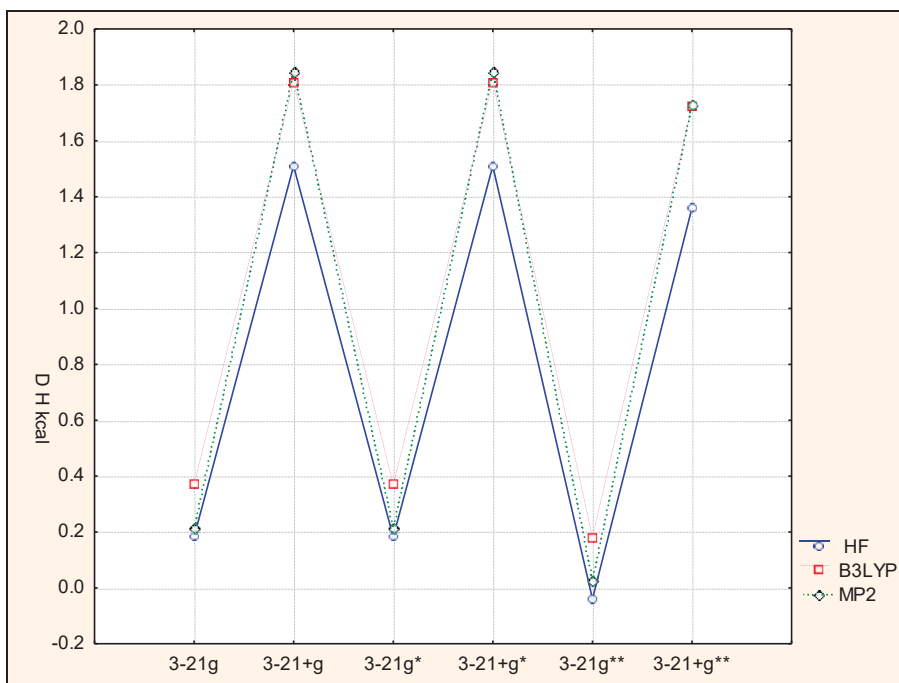
La gráfica 5.37 muestra como MP2 coincide con HF cuando la función es polarizada y con B3LYP cuando la función es difusa. Una alta polarización de esta función favorece a la conformación s-cis, principalmente con el método HF.

La gráfica 5.38 muestra que al aplicar una función difusa sobre los átomos de hidrógeno el valor en MP2 desciende hasta coincidir con el valor en B3LYP, que junto con HF aumentan al aumentar el tamaño de la base favoreciendo siempre a la forma s-trans.

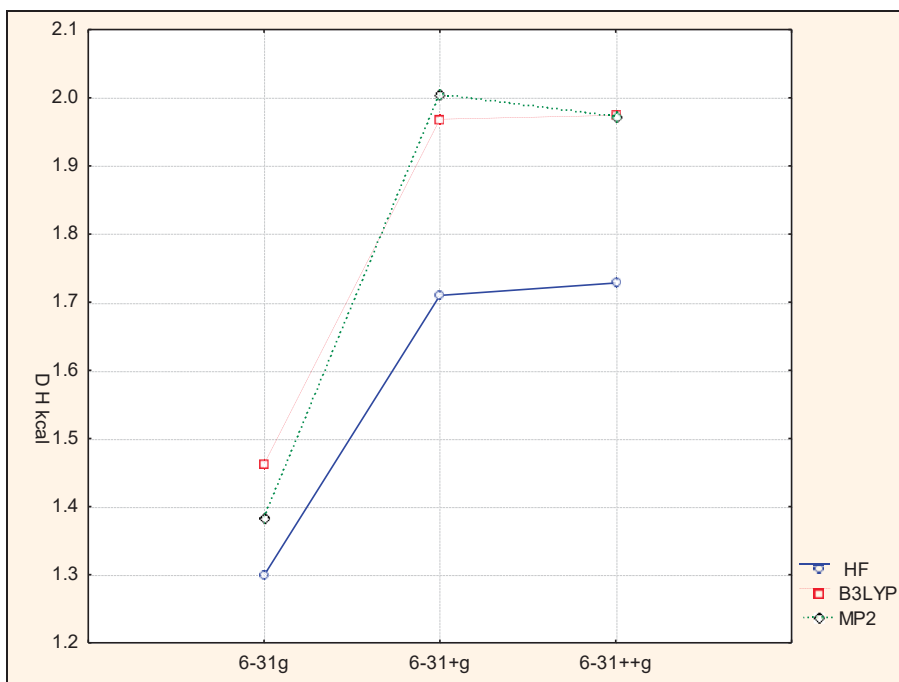


Gráfica 5.36. ΔH° en kcal/mol contra funciones de base mínima sto-3g y sto-3g*

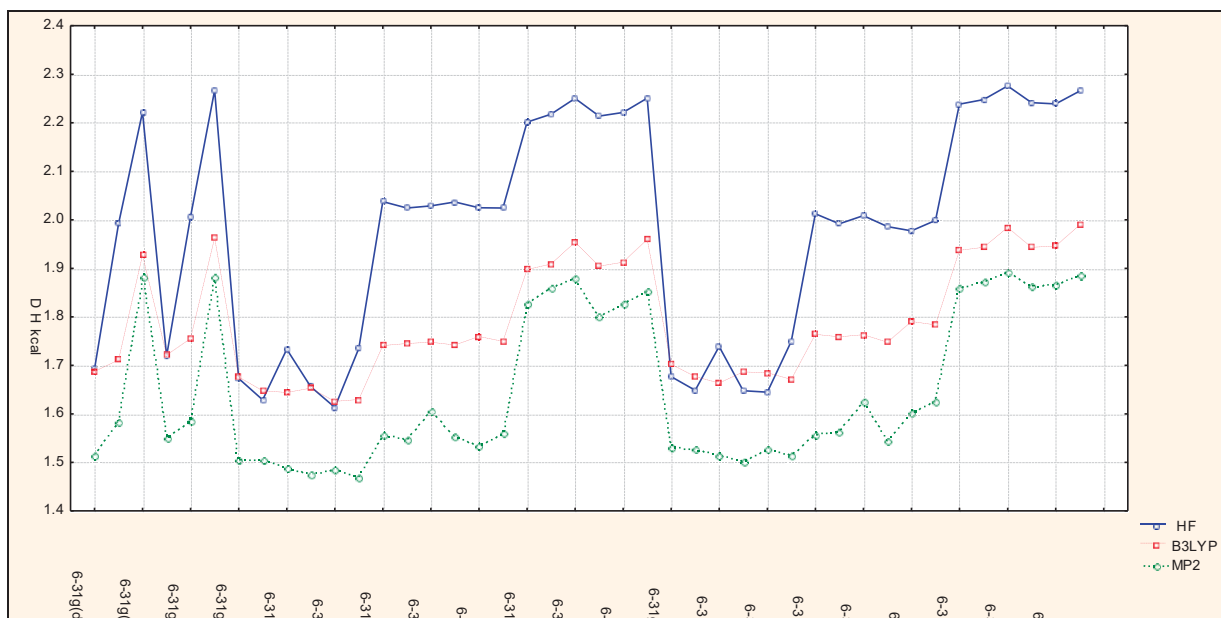
En la gráfica 5.39 podemos ver que todos los valores favorecen a la forma s-trans. Los menores se obtuvieron con MP2 y los mayores con HF. B3LYP presenta menor variación y HF la mayor. Todos los métodos siguen un patrón similar y solo varían en la magnitud de los valores de entalpía.



Gráfica 5.37. ΔH° en kcal/mol contra las funciones 3-21g polarizadas y difusas.

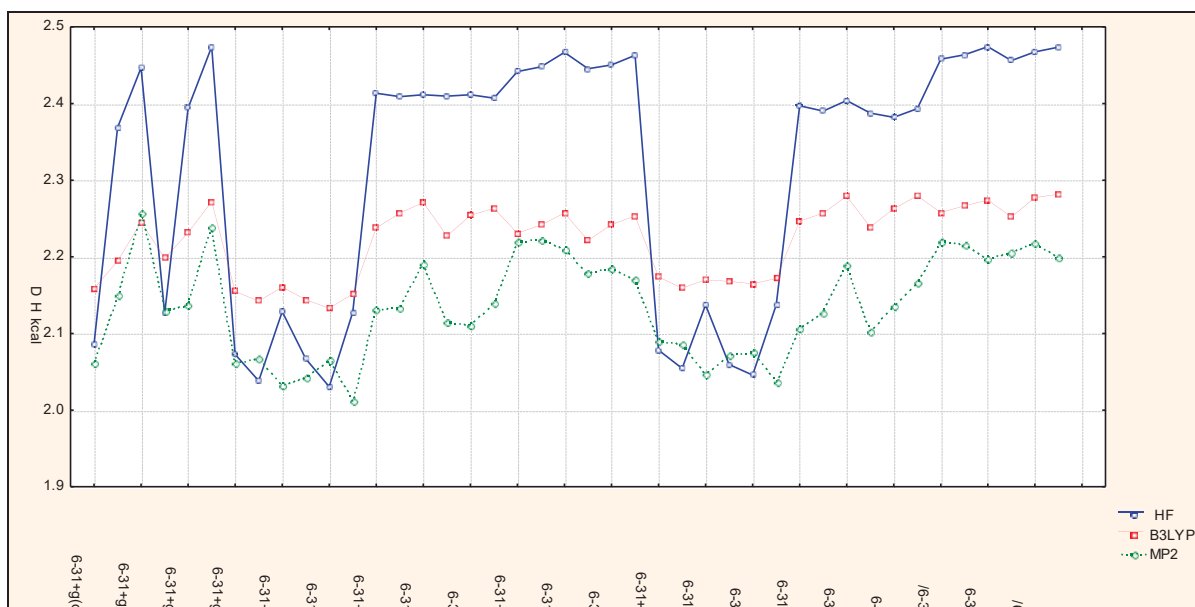


Gráfica 5.38. ΔH° en kcal/mol contra la función 6-31g, total y parcialmente difusa.



Gráfica 5.39. ΔH° en kcal/mol contra funciones de base 6-31g con todos los niveles de polarización.

La gráfica 5.40 muestra como al usar una función difusa los valores aumentan y MP2 casi se empalma con B3LYP, el patrón de similitud se pierde y HF produce una mayor variación.



Gráfica 5.40. ΔH° en kcal/mol contra funciones de base 6-31g con funciones difusas para los átomos de carbono y oxígeno, y todos los niveles de polarización.

