

*Tratamiento Mecánico Cuántico De
Estructura Molecular Y Reactividad
Química De Mezclas De Polímeros.*

*Tesis Doctoral Que Presenta:
Marco Antonio Mora Delgado*

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA.
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA.

1996.

ESTE TRABAJO FUE REALIZADO EN
EL AREA DE QUIMICA CUANTICA
DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA
EN LA UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA - IZTAPALAPA
BAJO LA DIRECCION DEL DR.
MANUEL F. RUBIO ARROYO.

JURADO:

- | | |
|---------------------------------|-------------|
| 1.- Dr. Raul Cetina Rosado. | Presidente. |
| 2.- Dr. Rodolfo Esquivel O. | Secretario. |
| 3.- Dr. Marcelo Galvan E. | Vocal. |
| 4.- Dr. Angel Manzur. | Vocal. |
| 5.- Dr. Manuel F. Rubio Arroyo. | Vocal |
| 6.- Dra. Annik Vivier J. | Vocal. |

A ROCIO, MARCO Y JUAN CARLOS
QUE COMPARTEN EL UNIVERSO
ALEGREMENTE CONMIGO .

**TRATAMIENTO MECANICO CUANTICO DE ESTRUCTURA
MOLECULAR Y REACTIVIDAD QUIMICA DE MEZCLAS DE
POLIMEROS.**

RESUMEN.

El estudio de mezclas de polímeros es un tema muy importante desde diferentes puntos de vista⁽¹⁾, uno de ellos, es la importancia que éstas representan como una alternativa a la obtención de nuevos materiales. Las mezclas de polímeros han sido estudiadas con muy variadas técnicas, tanto experimentales⁽²⁾ como teóricas⁽³⁾, sin embargo, en la actualidad, aún no se sabe con certidumbre cuales pueden ser los mecanismos por medio de los cuales un polímero afecte al otro para la obtención de mezclas, además, en cuanto a los trabajos teóricos referentes a mezclas, éstos han sido en su mayoría a nivel empírico, por lo que hemos decidido continuar con la línea de investigación iniciada en 1986 relacionada con el estudio de mezclas de polímeros. Así, en el capítulo uno presentamos algunas de las ideas que motivaron la realización de este trabajo. En el capítulo dos mencionamos lo que a nuestro juicio podrían ser los antecedentes directos al mismo. Las técnicas utilizadas en química computacional son en la actualidad muy variadas y van desde métodos empíricos hasta métodos con un alto grado de complejidad, en el capítulo tres describimos los métodos de cálculo utilizados.

La parte central de la tesis la constituye el capítulo cuatro, el cual está dividido en cuatro secciones. en la primera presentamos un análisis conformacional de los monómeros de Metilacrilato(MA), Metil Metacrilato(MMA), Etil Acrilato(EA), Vinil Acetato(VA), Estireno(EST), Di Fluoro Vinilideno(DFV) y de los compuestos preparados a partir de

los monómeros de Metil Metacrilato(MMA) y Metilacrilato(MA) cuando el doble enlace carbono-carbono es saturado con átomos de hidrógeno. Este estudio fue realizado con dos métodos de cálculo, ambos a nivel semiempírico; Se realizó la comparación de las geometrías obtenidas con ambos métodos.

La estructura molecular del PMMA ha sido objeto tanto de investigaciones teóricas como experimentales, en la sección 4.2 presentamos otro enfoque teórico del problema, esta vez desde el punto de vista de la química computacional, logrando geometrías de mínima energía para los tres primeros oligómeros del metil metacrilato.

Un estudio de la etapa de dimerización en el proceso de polimerización del MA, MMA y EA se presenta en la sección 4.3. Ahí se discute la estructura geométrica de los radicales libres, aniones y cationes de los monómeros y dímeros, en todos los casos fue calculada la estructura de mínima energía. Se sugiere un camino de reacción para la etapa de dimerización.

Información cuantitativa referente a la interacción entre los componentes de una mezcla de polímeros es central en los temas de termodinámica y propiedades de mezclas, y consecuentemente aplicaciones de las mismas. En la sección 4.4 presentamos un estudio de modelos de mezclas de polímeros, un total de 36 modelos de mezclas fueron estudiados, se obtuvieron geometrías, cargas atómicas netas de los átomos en las moléculas y puntos específicos de interacción entre las diferentes especies.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- O. Olabisi, L. M. Robeson y M. T. Shaw, "*Polymer-Polymer Miscibility*," Academic Press, New York(1979); L. M. Robeson, "*Miscible Polymer Blends; Review*", en *Polymer Compatibility and Incompatibility principles and Practices*, MMI press Symposium series V2.
- 2.- P. J. Flory, "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y.(1963); I. C. Sánchez y R. H. Lacombe, *Macromolecules* **11**, 1145 (1978); D. R. Paul, J. W. Barlow, R. E. Bernstein y D. C. Wahrmud, *Polym. Eng. Sci.* **18**, 1225 (1978); O. Kiyohara, G. C. Benson y J. P. E. Grolier, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 315 (1977); M. A. Mora, M. Rubio y C. A. Cruz-Ramos, *J. Polym. Sci., Phys. Edn.* **24**, 239 (1986).
- 3.- T. Nishi y T. T. Wang, *Macromolecules* **8**, 909 (1975); R. L. Imken, D. R. Paul y L. W. Barlow, *Polym. Eng. Sci.* **16**, 593 (1976); H. B. Hopfenberg y D. R. Paul, *Capítulo 10 de Polymer Blends*, Vols. I y II, Academic Press, New York (1978); N. E. Weeks, F. E. Karasz y W. J. MacKnight, *J. Appl. Phys.* **48**, 4068 (1977); C. A. Cruz, J. W. Barlow y D. R. Paul, *Macromolecules* **12**, 726 (1979); D. G. H. Baillard, M. G. Rainer, y J. Schelten, *Polymer* **17**, 640 (1976); G. D. Wignall, H. R. Child y F. Li-Araveno, *Polymer* **21**, 131 (1980); T. K. Kwei, T. Nishi y R. F. Roberts, *Macromolecules* **7**, 667 (1974); O. Olabisi, *Macromolecules* **8**, 316 (1975).

	Página.
1.- INTRODUCCION Y OBJETIVOS.	... 1
2.- ANTECEDENTES.	... 6
2.1.-Termodinámica de Mezcla.	
2.2.-Bibliografía.	
3.- METODOS DE CALCULO.	... 10
3.1.-Métodos Ab Initio.	
3.2.- Métodos Semiempíricos.	
3.2.1 Método AM1.	
3.2.2 Método CNDO.	
3.2.3 Bibliografía.	
4.- RESULTADOS Y DISCUSION.	... 32
4.1 Monómeros.	... 32
4.1.1. Resumen.	
4.1.2 Introducción.	
4.1.3 Metodología.	
4.1.4 Resultados y discusión.	
a. Metil Acrilato.	
b. Metil Metacrilato.	
c. Vinil Acetato.	
d. Estireno.	
e. Metil Propionato.	
f. Metil 2-Metil Propionato.	
4.2. Oligomeros de Metil Metacrilato.	... 49
4.2.1. Resumen.	
4.2.2. Introducción.	
4.2.3. Secuencia de Cálculo.	
4.2.4. Resultados y Discusión.	
4.2.5. Conclusiones.	

	Página.
4.3. Dimerización.	... 64
4.3.1. Resumen.	
4.3.2 Introducción.	
4.3.3 Metodología.	
4.3.4 Resultados y Discusión.	
a. Metil Acrilato.	
b. Metil Metacrilato.	
c. Etil Acrilato.	
4.3.5 Conclusiones.	
4.4. Mezclas.	... 84
4.4.1. Resumen.	
4.4.2 Introducción.	
4.4.3 Desarrollo.	
4.4.4 Resultados y discusión.	
Mezclas de:	
a). Estireno - Metil Acrilato.	
b). Estireno - Metil Metacrilato.	
c). Estireno - Etil Acrilato.	
d). Estireno - Vinil Acetato.	
e). Estireno - di Fluoro Vinilideno.	
f). Metil Metacrilato - di Fluoro Vinilideno.	
4.4.5. Conclusiones.	
4.5. Bibliografía.	
5.- CONCLUSIONES GENERALES.	... 115

**TRATAMIENTO MECANICO CUANTICO DE ESTRUCTURA
MOLECULAR Y REACTIVIDAD QUIMICA DE MEZCLAS DE
POLIMEROS.**

1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

Un aspecto importante y actual de la ciencia y la tecnología de polímeros es el estudio de sus mezclas, las cuales varían desde plástico-plástico, plástico-hule, hasta mezclas hule-hule y desde homogéneas y claras hasta heterogéneas y opacas.

Ya que el mezclado de polímeros es normalmente un proceso endotérmico, este debe conducir a sistemas heterogéneos (véase termodinámica de mezclado). Sin embargo, en casos fuera del equilibrio, el tamaño de los dominios es el criterio más pobre para decidir acerca de la homogeneidad. En cualquier caso las mezclas de polímeros pueden ser consideradas como dispersiones de un polímero en otro. La magnitud de la dispersión dependerá del método de mezclado y del grado de compatibilidad termodinámica deseada.

Ambos tipos de mezclas poliméricas, homogéneas y heterogéneas se han constituido como materiales útiles en el campo de los polímeros comerciales, debido principalmente a que son fácilmente adaptadas a necesidades específicas y pueden ser modificadas en cualquier momento para mejorar alguna de las propiedades con un mínimo de cambio en las propiedades restantes. Los sistemas homogéneos son los más utilizados para mejorar el procesamiento y los sistemas heterogéneos para mejorar la dureza. Ambos tipos son usados aunque en menor cantidad como cargas para reducir la cantidad de materiales más caros, para introducir resistencia a la flama, etc.

Recientemente (1980-1985), ha sido reconocido que las interacciones polímero - polímero (también llamadas interacciones específicas) son las que controlan muchas de las propiedades tales como miscibilidad y adhesión en mezclas de polímeros. Una forma de comprender la magnitud de la interacción entre cadenas de polímeros debe ser el estudio de la miscibilidad, la cual en una mezcla estará controlada por el cambio en la energía libre de mezclado. Han sido desarrolladas ecuaciones capaces de correlacionar e incluso predecir la dependencia entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la composición de un sistema miscible. Estas ecuaciones contienen términos que son dependientes del número de interacciones específicas entre las cadenas de polímeros. Fundamentalmente, han sido empleados métodos estadísticos parametrizados empíricamente para conocer los sitios de una cadena polimérica capaces de interactuar con sitios de otra cadena. Dichos métodos requieren de información respecto a ciertos parámetros como son: densidades atómicas, distribuciones de carga, funciones de energía rotacional y formas geométricas⁽¹⁾. En la actualidad, este tipo de información puede ser obtenido por medio de métodos de la química computacional, los cuales a la fecha han sido poco utilizados en el campo de los polímeros sintéticos.

En años recientes se ha observado un fuerte interés en el modelado teórico de polímeros sintéticos, debido principalmente, a nuevos desarrollos teóricos y recursos de cómputo con mayor capacidad. Un entendimiento razonado de las propiedades y de los procesos a nivel molecular debe incrementar nuestro conocimiento en tal magnitud que sería legítimo esperar que, en un tiempo razonablemente corto, el desarrollo guiado de nuevos materiales poliméricos fuera posible. Una característica importante de una cadena polimérica es su conformación, ya que ésta se relaciona directamente con la estructura de los estados amorfo y cristalino, determinando así propiedades mecánicas, ópticas, de conductividad, eléctricas, etc. La conformación de una cadena polimérica estará determinada principalmente por los grados de libertad rotacional. Un enfoque teórico necesariamente involucra la determinación de las barreras rotacionales; la exactitud de las energías calculadas es

altamente dependiente de la parametrización de los campos de fuerza en el caso de métodos empíricos, así como de la parametrización y aproximaciones de los métodos semiempíricos, mientras que para los métodos *ab initio* el tamaño de las bases empleadas es un factor determinante.

Por otro lado, los cálculos mecánico cuánticos de tipo *ab initio* son ampliamente usados para la determinación de geometrías de equilibrio, barreras torsionales y energías electrónicas de moléculas pequeñas. El desarrollo de nuevas computadoras y algoritmos ha permitido la aplicación de éstas técnicas a moléculas más grandes incluyendo modelos oligoméricos de polímeros^(4,5). Los cálculos *ab initio*, poseen el potencial de suministrar información realista de geometrías y energías conformacionales cuando la metodología convencional no es aplicable debido a la dificultad de obtener información estructural a partir estudios de rayos X o de relaciones complicadas entre la energía conformacional y la geometría.

La información obtenida de la aplicación de tales métodos también puede ser útil en el desarrollo de modelos moleculares como el modelo rotacional efectivo de estados isoméricos (effective rotational isomeric state model) conocido por las siglas RIS⁽⁶⁾. Este modelo utiliza matrices de peso estadístico para el cálculo de propiedades configuracionales promedio, las cuales requieren de un conjunto de parámetros que dependen de la energía de interacción. Ejemplos simples pueden ser la energía gauche versus trans o la energía de interferencia estérica gauche-gauche en polietileno. El desarrollo de tal conjunto de parámetros puede ser efectuado por medio de cálculos de orbitales moleculares Hartree-Fock SCF a diferentes niveles de aproximación.

La presente tesis es la continuación del estudio sistemático de sistemas poliméricos por medio de la determinación teórica de orbitales moleculares a diferentes niveles de aproximación. En este trabajo hemos utilizado métodos empíricos, semi-empíricos y métodos *ab-initio*. La combinación de métodos con un diferente grado de aproximación permitirá el estudio de sistemas

relativamente grandes como son los modelos de mezclas de polímeros.

Los Objetivos de la Tesis Son:

- a.- *Efectuar el análisis conformacional, incluida la obtención de barreras rotacionales de oligómeros (monómeros, dímeros, trímeros y tetrameros) considerados como sistemas modelo en el estudio de polímeros de interés tecnológico.*
- b.- *Determinación de sitios capaces de sostener interacciones específicas entre los diferentes polímeros constituyentes de mezclas.*
- c.- *Obtención de información para la aplicación de métodos mecánico-estadísticos (Monte Carlo y RIS) y de campos de fuerza (mecánica molecular).*
- c.- *Simulación de aleaciones (mezclas) poliméricas.*
- d.- *Determinación de factores estructurales que afecten la miscibilidad de polímeros de interés tecnológico.*

Sistemas Estudiados:

Los sistemas estudiados fueron los monómeros, dímeros, trímeros y tetrameros de:

Metil acrilato(MA), Metil metacrilato(MMA), Etil acrilato(EA) ,
Vinil acetato(VA), Estireno(EST) y di-fluoro vinilideno(DFV).

Con las estructuras de mínima energía de los compuestos anteriores fueron simuladas las “mezclas “ que se muestran en la siguiente Tabla.

MMA	EA	VA	EST	DFV	
si	si	si	si	si	MA
	si	si	si	si	MMA
		si	si	no	EA
			si	no	VA
				no	EST
					DFV

BIBLIOGRAFIA.

- 1.-vease por ejemplo: Poland, D. y Scheraga H. A., *Biochemistry* **6**, 3792 (1967); Scheraga H. A., *Chem. Rev.* **71**,196 (1971); Vacatello M. y Flory, P. J., *Macromol.* **19**, 405 (1986).
- 2.-a).- M. J. S. Dewar, E. G. Zoeblich, E. F. Ealy y J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**,3902 (1985); b).- M. J. S. Dewar, "The molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, N. Y.1969. c).- M. J. S. Dewar y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- 3.- J. P. Stewart y M. J. S. Dewar, MOPAC 4.0, QCPE #455, Bloomington In., 1987.
- 4.- W. H. Fink y L. C. Allen, *J. Chem. Phys.* **46**, 2661 (1967); **46**, 3270 (1967) ; **46**, 3941 (1967).
- 5.- J. R. Hoyland, *Chem. Phys. Lett.* **247** (1967).
- 6.- P. J. Flory , "Statistical Mechanics of chain molecules;" Wiley, N. Y.

2. ANTECEDENTES.

El estudio de materiales poliméricos de interés tecnológico es importante ya que nos da la posibilidad de diseñar nuevas aleaciones de polímeros con propiedades físicas y químicas que pueden ser pensadas como el "promedio" de las propiedades de los polímeros constituyentes, éstas aleaciones son obtenidas cuando los polímeros son miscibles entre sí, para saber si dos o mas polímeros son o no miscibles, es necesario realizar el trabajo experimental, lo cual resulta costoso en tiempo y materiales, un camino alternativo es el diseño de tales mezclas desde un punto de vista teórico.

En 1986 apareció publicado⁽¹⁾ el primer trabajo que trata el problema de la determinación de interacciones específicas entre los polímeros constituyentes de una mezcla desde el punto de vista teórico por medio de la aplicación de métodos basados en la mecánica cuántica. Dicho trabajo tuvo una importante repercusión, es así, que por medio de este proyecto hemos continuado con el estudio de interacciones específicas en mezclas de polímeros.

De la clasificación realizada por Bohn en 1968⁽²⁾ hemos elegido para su estudio algunas mezclas de las ahí clasificadas como miscibles y otras como inmiscibles. Por medio de métodos químico cuánticos a nivel semiempírico realizamos el análisis conformacional de los oligómeros menores de los polímeros de metil acrilato, metil metacrilato, vinil acetato, metil propionato, estireno y metil 2-metil propionato. Por la importancia desde el punto de vista comercial del metil metacrilato hemos dedicado un capítulo completo para su estudio⁽³⁾. Una vez estudiados los oligómeros menores realizamos un estudio del proceso de dimerización de las especies antes mencionadas⁽⁴⁾. Con el conocimiento adquirido hasta ese punto y el reconocimiento (entre 1980-1985) de las interacciones polímero-polímero como las que controlan propiedades tales como miscibilidad,

adhesión, etc. en mezclas de polímeros el siguiente paso fue el estudio de mezclas de polímeros.

Termodinámica de Mezcla.

Para que dos o más polímeros sean capaces de mezclarse es necesario que el cambio en la energía libre de Gibbs,

$$\Delta G_{mez} = \Delta H_{mez} - T\Delta S_{mez}, \quad (A)$$

para el proceso de mezclado sea negativo. Si la mezcla obtenida es homogénea, se dice que los polímeros constituyentes de la mezcla son miscibles entre sí.

La homogeneidad en mezclas de polímeros depende del calor y de la entropía de mezclado (ΔH_{mez}) y (ΔS_{mez}) respectivamente (el calor de mezclado para líquidos es en general la diferencia entre la energía de interacción de la solución y la energía de interacción de los componentes líquidos puros antes de ser mezclados; La entropía de mezclado es la diferencia entre la entropía de la mezcla y la suma de las entropías de los componentes individuales. Por lo general, el mezclado se presenta acompañado por un aumento en la entropía, pero el calor de mezclado en la mayoría de los casos es endotérmico (el sistema absorbe energía calorífica). La compatibilidad de polímeros dependerá entonces de cual de los dos factores es el factor predominante, ΔH_{mez} o ΔS_{mez} .

Con el surgimiento de interacciones intermoleculares en el transcurso de la formación de una mezcla, la importancia de la entropía disminuye, mientras que la influencia del calor de mezclado permanece aproximadamente igual. La razón para que esto sea así es que el cambio de entropía depende del número de moléculas por unidad de volumen, el cual disminuye con el incremento en el tamaño molecular. El calor de mezclado por unidad de volumen es función del número de contactos o interacciones específicas entre unidades moleculares, el cual permanece casi constante con el incremento en el tamaño molecular. Esto quiere decir, que cuando los componentes en la

mezcla son polímeros, el cambio de entropía por unidad de volumen será extremadamente pequeño y el calor de mezclado será el que determine la homogeneidad de la mezcla. Ya que el mezclado es normalmente un proceso endotérmico, las mezclas poliméricas serán generalmente heterogéneas.

El calor de mezclado surge en gran medida como consecuencia de la energía de las interacciones entre los vecinos más próximos. Un mezclado endotérmico resulta cuando la energía de asociación en la mezcla es mayor que la media de las energías de asociación en los componentes puros. Existen al menos dos mecanismos, la formación de puentes de hidrógeno y estereoisomerización, los cuales claramente dan una energía de asociación favorable al mezclado, y por lo tanto dan lugar a mezclas homogéneas. La evidencia que soporta la formación de complejos vía puentes de hidrógeno es convincente. Por ejemplo, Smith y colaboradores⁽⁵⁾, encontraron que al mezclar soluciones acuosas de poli(óxido de etileno) y poli(ácido acrílico) se obtiene un precipitado cuyas propiedades son diferentes a las de los polímeros individuales. Otros pares de polímeros que poseen grupos funcionales éter y/o ácido carboxílico exhiben un comportamiento semejante).

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- M. A. Mora, M. Rubio y C. A. Cruz-Ramos, *J. Poly. Sci., B., Polym. Phys. Ed.* **24**, 2 (1986).
- 2.- L. Bohn, *Ruber Chem. Tech.* **41**, 495 (1968).
- 3.- M. A. Mora, M. Rubio y R. Salcedo, *Polymer* **35**, 1078 (1994).
- 4.- M. A. Mora, M. Rubio y R. Salcedo, *Polymer* **34**, 5143 (1993).
- 5.- K. L. Smith, A. E. Winslow, y D. E. Petersen *Ind. Eng. Chem.* **51**, 1361 (1967).

3. MÉTODO DE CALCULO.

Los métodos semiempíricos son adecuados para trabajar de manera rutinaria moléculas de alrededor de 200 átomos, mientras que con métodos *ab initio* en su versión más simple se pueden tratar de manera rutinaria moléculas de alrededor de 50 átomos. Esa es una de las razones del porque para este trabajo fue elegido el método de cálculo AM1 como principal método de trabajo.

AM1 es un método molecular cuantitativo basado en la mecánica cuántica diseñado para ser usado como una ayuda en el trabajo experimental, en particular en estudios de reacciones químicas y mecanismos de reacción. Para que un método pueda ser útil, debe ser suficientemente aproximado además de aplicable a moléculas en las que se esté directamente interesado y no solamente aplicable a modelos. Estos requerimientos eliminan para el tratamiento de sistemas grandes a los procedimientos *ab initio* ya que estos son poco prácticos por requerir mucho tiempo de cómputo⁽¹⁾

El enfoque de AM1, se basa en una aproximación lo suficientemente sencilla para que el cálculo deseado sea posible con los recursos de cómputo disponibles en la actualidad, los resultados pueden ser escalados de modo tal que los resultados concuerden con los experimentales. Con estas características han sido creados dos modelos efectivos⁽²⁾, (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) MINDO/3⁽³⁾ y (Modified Neglect of Differential Overlap) MNDO⁽⁴⁾, los cuales son ampliamente usados⁽⁵⁾. Como la literatura lo muestra⁽¹⁾, los resultados obtenidos con estos métodos son comparables generalmente con resultados de métodos *ab initio* los cuales requieren por lo menos 1000 veces más tiempo de cómputo.

El principal problema en el estudio de reacciones químicas por medio de cualquier modelo teórico es la falta de información experimental para las secciones intermedias de la superficie de potencial, así como para la geometría de los estados de transición. El cálculo de ellas consecuentemente incluye la extrapolación de un procedimiento empírico⁽⁶⁾ en áreas en donde éste no ha sido y más aun, no puede ser probado. Tal extrapolación es segura mientras mayor sean las áreas en donde el método pueda ser probado. La confianza en los métodos semiempíricos es amplia debido a la demostración de su habilidad para reproducir resultados experimentales no relacionados con los utilizados en la determinación de los parámetros del mismo método. Uno de los mayores aciertos de MINDO/3 y MNDO fue su demostrada habilidad para reproducir todas las propiedades del estado fundamental⁽⁷⁾ de moléculas de todos tipos⁽¹⁵⁾ incluyendo propiedades y tipos de moléculas no usadas en su parametrización.

MINDO/3 ha probado ser muy efectivo en estudios de una amplia variedad de hidrocarburos⁽¹⁸⁾. Sin embargo surgen problemas en los casos de moléculas que contengan heteroátomos, debido al desprecio de la sobreposición monocéntrica en la aproximación INDO sobre la cual MINDO/3 está basado. Dichos problemas son superados en MNDO pero a expensas de otras debilidades⁽⁴⁾, en particular falla cuando se intenta reproducir puentes de hidrógeno, energías que sean muy positivas para moléculas como el neopentano o muy negativas para aquellas que contengan anillos de cuatro miembros o energías de activación que tiendan a ser muy grandes.

En general, los métodos semiempíricos son obtenidos de manera directa a partir de los métodos *ab initio* con la introducción de las siguientes aproximaciones:

ECUACIONES DE ROOHTAAN-HALL



RESTRICCIÓN A UN CONJUNTO DE BASE MINIMA DE VALENCIA DE ORBITALES TIPO SLATER (STO).



APROXIMACION NDDO, NO SOBREPOSICION ENTRE LAS FUNCIONES DE BASE SOBRE DIFERENTES ÁTOMOS.



APROXIMACIONES NUMÉRICAS Y PARAMETROS EMPIRICOS PARA REDUCIR EL ESFUERZO COMPUTACIONAL.



MNDO AM1 PM3

Para mantener el costo de los cálculos dentro de límites razonables, es necesario simplificar el tratamiento de Roothaan(19)-Hall(20) (RH). El trabajo del grupo de M. J. S. Dewar había estado basado en versiones simplificadas desarrolladas por Pople y col.(21), en particular el método INDO (Intermediate Neglect of Diatomic Overlap)(22), en el cual el número de integrales de repulsión electrónica es reducido considerablemente utilizando la aproximación del core (se considera que los electrones se mueven en el campo del core fijo y éste está formado por el núcleo y las capas internas de electrones), junto con un conjunto de orbitales atómicos (OA's) de base mínima de la capa de valencia, y despreciando todas las integrales que incluyan a la sobreposición diferencial excepto para las integrales monoeléctricas de resonancia del core $\beta_{\mu\nu}$ y las integrales monocéntricas de intercambio $(\mu\nu, \mu\nu)$.

La aproximación del core es ciertamente razonable y el hecho de no considerar las integrales de repulsión electrónica que contengan la sobreposición diferencial diatómica también puede ser justificada(23). Esas son las consideraciones hechas en la aproximación (Neglect of Diatomic Differential Overlap) NDDO(22,24). El dejar fuera además las integrales de repulsión electrónica que contengan sobreposición monocéntrica, como se hace en el método INDO, no es justificable(23), de modo que NDDO parece ser la base lógica para un tratamiento semiempírico.

En las aproximaciones CNDO(21,25) (Complete neglect of Differential Overlap) e INDO(21,22), las integrales de repulsión $(\mu\mu, \nu\nu)$ entre cualquier OA, ϕ_μ , del átomo A y cualquier OA, ϕ_ν , del átomo B son consideradas iguales ($= \gamma_{AB}$) independientemente de que tanto ϕ_μ y ϕ_ν sean de tipo s, p_σ o p_π . Esta simplificación es esencial si los resultados del cálculo han de ser invariantes a la rotación de los ejes de coordenadas(21,24). De hecho, estas integrales son diferentes en la aproximación NDDO. Además, en NDDO hay un número adicional de integrales bicéntricas que contienen sobreposición diferencial

monocéntrica y que son tomadas en consideración, y consecuentemente en las aproximaciones CNDO o INDO son despreciadas. Para un par de átomos diferentes del primer renglón de la tabla periódica, en la aproximación NDDO hay que determinar 22 integrales bicéntricas diferentes en lugar de una sola como ocurre en los tratamientos más sencillos.

En los cálculos NDDO reportados (ver por ejemplo referencias 26-29) las integrales de repulsión electrónica fueron encontradas por cuadratura directa, usando orbitales Slater-Zener. Tal tratamiento va en contra de la filosofía⁽³⁰⁾ ocultando tratamientos del tipo MINDO donde se toma en cuenta la correlación electrónica por medio de la modificación adecuada de las integrales de repulsión electrónica. En el caso del MINDO hay justamente una de tales integrales a determinar para cada par de átomos. El problema por lo tanto es similar al involucrado en el tratamiento de moléculas conjugadas, usando las aproximaciones σ , π de Hückel, y puede ser resuelto de manera similar, usando la aproximación sugerida por Pariser y Parr⁽³¹⁾. El problema en NDDO es mucho más difícil ya que ahora hay 22 integrales bicéntricas diferentes que tienen que ser evaluadas. No es obvio como los esquemas apropiados para las aproximaciones Π o MINDO puedan ser generalizados para que los requisitos de la aproximación NDDO sean satisfechos.

En 1975 en Austin Texas USA fue desarrollado uno de tales formalismos en una parametrización preliminar⁽³²⁾ del NDDO. Mientras el tratamiento resultante parecía prometedor surgieron algunas dificultades que han sido encontradas en MINDO. El procedimiento alternativo para estimar las integrales de repulsión NDDO y para su reparametrización es el método llamado MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap).

APROXIMACIONES BASICAS.

El tratamiento mostrado aquí es para moléculas de capa cerrada y para los electrones de valencia en ella contenidos, los cuales se considera se mueven en el campo de core fijo compuesto por el núcleo y las capas internas de electrones (aproximación del core). Los Orbitales Moleculares (OM's) de la capa de valencia (Ψ_i) están representados como una combinación lineal de los Orbitales Atómicos (OA's) del conjunto de base mínima de la capa de valencia (ϕ_v);

$$\Psi_i = \sum_v C_{vi} \phi_v \quad (1)$$

Los coeficientes C_{vj} son calculados a partir de las ecuaciones de Roothaan-Hall, las cuales en la aproximación NDDO toman la forma:

$$\sum_v (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{vi} = 0, \quad (2)$$

en donde E_i es el valor propio del OM Ψ_i y $\delta_{\mu\nu}$ es la delta de Krönecker. Los elementos de la matriz de Fock $F_{\mu\nu}$ son la suma de la parte monoeléctronica $H_{\mu\nu}$ (Hamiltoniano del core) y una parte bielectrónica $G_{\mu\nu}$. La energía electrónica E_{el} esta dada por

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}), \quad (3)$$

donde $P_{\mu\nu}$ es un elemento de la matriz orden de unión.

De aquí en adelante será considerado que los OA's ϕ_μ y ϕ_ν están centrados sobre el átomo A y los OA's ϕ_λ y ϕ_σ sobre el átomo B ($A \neq B$). Si es necesario serán asignados superíndices A y/o B. En esta notación, los elementos NDDO de la matriz de Fock son:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_v^A P_{\nu\nu} [(\mu\mu, \nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu, \mu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\mu, \lambda\sigma) \quad (4)$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3(\mu\nu, \mu\nu) - (\mu\mu, \nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (5)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_v^A \sum_\sigma^B P_{\nu\sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (6)$$

Los términos que aparecen en la matriz de Fock son:

(a) Las energías monocéntricas monoeléctricas $U_{\mu\mu}$, las cuales representan la suma de la energía cinética de un electrón en el OA ϕ_{μ} del átomo A y su energía potencial debida a la atracción del core del átomo A.

(b) Integrales monocéntricas de repulsión bielectrónica, esto es, integrales Coulombicas $(\mu\mu, \nu\nu) = g_{\mu\nu}$ y las integrales de intercambio $(\mu\nu, \mu\nu) = h_{\mu\nu}$

(c) Integrales bicéntricas monoeléctricas de resonancia del core $\beta_{\mu\lambda}$.

(d) Atracciones bicéntricas monoeléctricas $V_{\mu\nu, B}$ entre un electrón de la distribución $\phi_{\mu}\phi_{\nu}$ en el átomo A y el core del átomo B.

(e) Integrales de repulsión bielectrónicas bicéntricas $(\mu\nu, \lambda\sigma)$.
La energía total E_{tot}^{mol} de la molécula es la suma de la energía electrónica E_{el} y las repulsiones E_{AB}^{core} entre el core de las átomos A y B.

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + \sum_{A \langle B} E_{AB}^{CORE} \quad (7)$$

El calor de formación ΔH_f^{mol} de la molécula es obtenido a partir de su energía total restando las energías electrónicas E_{el}^A y sumando los calores de formación experimentales ΔH_f^A de los átomos en la molécula(33),

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_A E_{el}^{mol} + \sum_A \Delta H_f^A \quad (8)$$

Las energías electrónicas de los átomos son calculadas a partir de una función de onda monodeterminantal usando la misma aproximación y parámetros usados en los cálculos moleculares NDDO.

En esta aproximación, los varios términos en la matriz de Fock y las repulsiones E_{AB}^{core} no son evaluadas analíticamente, más bien son determinadas ya sea a partir de datos experimentales o a partir de expresiones semiempíricas las cuales contienen parámetros numéricos que pueden ser ajustados para que concuerden con los datos experimentales. Se espera que la introducción de parámetros ajustables compense las deficiencias básicas de la aproximación de un solo determinante para los OM (esto es, el desprecio de la correlación electrónica) y los errores adicionales debidos a las consideraciones del esquema NDDO.

Las aproximaciones semiempíricas consideradas para las varias cantidades en el tratamiento NDDO estuvieron guiadas de manera parcial por la experiencia obtenida con la parametrización del método MINDO.

Los términos monocéntricos $U_{\mu\mu}$, $g_{\mu\nu}$ y $h_{\mu\nu}$ que aparecen en la matriz de Fock INDO y NDDO pueden ser tratados de manera semejante en ambos casos. En MNDO esos términos son evaluados como en MINDO/3⁽³⁾, usando un procedimiento⁽³⁴⁾ basado en el método de Oleari⁽³⁵⁾, en el cual las energías teóricas de varios estados de valencia de los átomos y de sus iones son ajustados con sus correspondientes valores espectroscópicos. Ya que este procedimiento permite un cálculo independiente de todos los términos monocéntricos, es preferible a la alternativa basada en parámetros de Slater-Condon⁽²³⁾, en donde ciertas relaciones entre las integrales monocéntricas tienen que ser consideradas.

Los valores semiempíricos⁽³⁴⁾ para las integrales de repulsión monocéntrica $g_{\mu\nu}$ y $h_{\mu\nu}$ son mucho más pequeños que los correspondientes valores analíticos. Esta reducción es atribuida a la correlación Coulombica entre los movimientos de los electrones tratando de mantenerse alejados en cada momento y así disminuir la repulsión. Derivando las integrales monocéntricas de repulsión a partir de datos experimentales, automáticamente se hace la introducción de efectos de correlación, los cuales, formalmente no son considerados en la aproximación de orbitales moleculares. El modelo semiempírico desarrollado para esas integrales toma en cuenta efectos de correlación. Las aproximaciones básicas se muestran a continuación.

Las integrales bicéntricas de repulsión $(\mu\nu, \lambda\sigma)$ representan la energía de interacción entre las distribuciones de carga $e\phi_{\mu}\phi_{\nu}$ sobre el átomo A y $e\phi_{\lambda}\phi_{\sigma}$ sobre el átomo B (e es la carga elemental). Clásicamente, son iguales a la suma sobre todas las interacciones entre los momentos multipolares M_{lm} de las dos distribuciones de carga⁽³⁶⁾, los subíndices l y m especifican el orden y orientación de los multipolos. Basados en este concepto clásico, las integrales bicéntricas de repulsión son expandidas⁽³⁷⁾ en términos de interacciones semiempíricas multipolo-multipolo $[M^A_{l_1, m_1} M^B_{l_2, m_2}]$:

$$(\mu\nu, \lambda\sigma) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M^A_{l_1, m} M^B_{l_2, m}]$$

(9)

Las interacciones semiempíricas multipolo-multipolo son necesarias para mostrar el comportamiento correcto en los límites $R_{AB} \rightarrow \infty$ y $R_{AB} \rightarrow 0$ (R_{AB} es la distancia interatómica). Para $R_{AB} \rightarrow \infty$, tienen que converger a los valores clásicos de las interacciones. Para $R_{AB} = 0$, deben reproducir los valores semiempíricos para las correspondientes integrales monocéntricas de repulsión. Ambos requisitos son satisfechos por medio de la siguiente aproximación de la carga puntual.

Cada multipolo M_{lm} esta representado por una configuración apropiada $[M_{lm}]$ de 2^l cargas puntuales de magnitud $e/2^l$, con separación de carga D_l . La interacción $[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B]$ entre dos multipolos es calculada aplicando una formula semiempírica a cada una de las interacciones entre las cargas puntuales en las dos configuraciones y sumando sobre todas las interacciones de cargas puntuales. Denotando la distancia entre las cargas puntuales i y j en la configuración interactuante de los átomos A y B por R_{ij} , obtenemos:

$$[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(R_{ij}) \quad (10)$$

en donde $f(R_{ij})$ será cualquier expresión semiempírica la cual se comporte apropiadamente en los limites $R_{AB} \rightarrow \infty$ y $R_{AB} \rightarrow 0$.

Para calcular las distancias R_{ij} para una distancia interatómica R_{AB} , se tuvieron que definir las configuraciones de carga puntual relevantes. Con un conjunto de base mínimo sp para los electrones de valencia, hay solamente cuatro configuraciones que serán consideradas, las cuales se muestran en la *Figura 1*, $[q]$ representa el monopolo de las distribuciones de carga ss y $p_\alpha p_\alpha$, $[\mu_\alpha]$ el dipolo de las distribuciones sp_α , $[Q_{\alpha\alpha}]$ el cuadrupolo lineal de las distribuciones $p_\alpha p_\alpha$ y $[Q_{\alpha\beta}]$ el cuadrupolo cuadrado de las distribuciones $p_\alpha p_\beta$ ($\alpha, \beta = x, y$ o z). No son necesarias otras configuraciones ya que los momentos multipolares de mayor orden de la distribución de carga desaparecen por simetría.

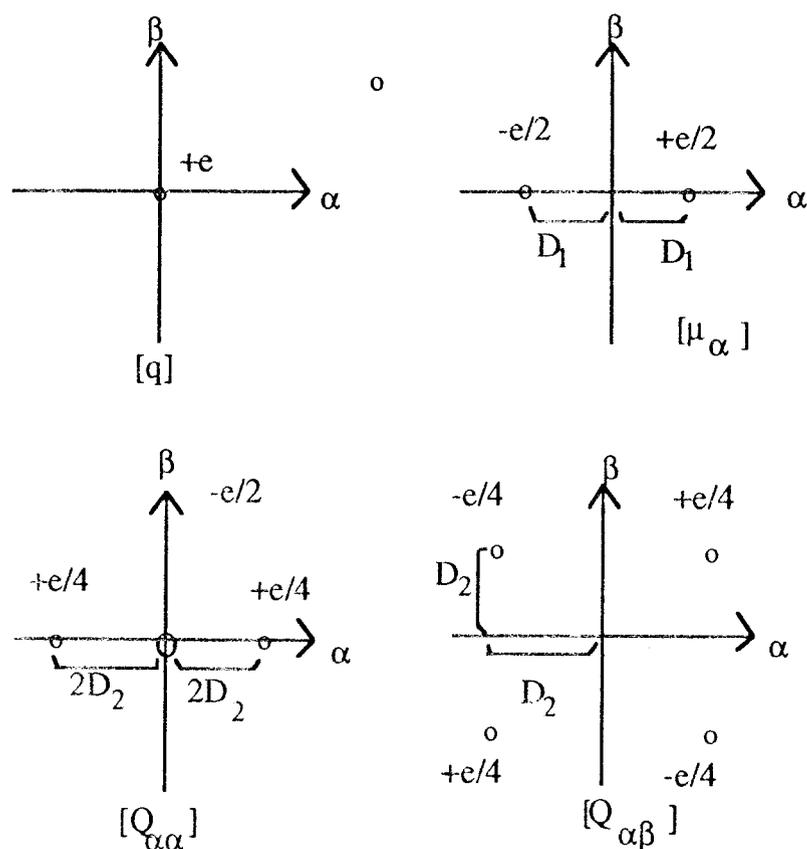


Figura 1. Configuración de cargas puntuales correspondientes a varios multipolos.

La separación de carga D_1 en las configuraciones dipolo y cuadrupolo están determinadas por la condición de que los momentos multipolares de cada configuración es igual con la correspondiente distribución de carga. Para átomos del primer renglón, se obtiene:

$$D_1 = \frac{5(4\zeta_{2s}\zeta_{2p})^{5/2}}{3^{1/2}(\zeta_{2s}\zeta_{2p})^6} \quad (11)$$

$$D_2 = (3/2)\zeta_{2p}^{-1} \quad (12)$$

en donde ζ_{2s} y ζ_{2p} son los exponentes de Slater de los OA $2S$ y $2P$, respectivamente.

Para la función semiempírica $f_1(R_{ij})$ en (10), se investigó el uso de las fórmulas basadas en las aproximaciones de Dewar-Sabelli-Klopman(DSK)(35):

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B)^2]^{-1/2} \quad (13)$$

y el de la aproximación Mataga-Nishimoto(MN)(38)

$$f_1(R_{ij}) = \left[R_{ij} + \frac{1}{\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B} \right]^{-1} \quad (14)$$

Con un conjunto base sp , ambas funciones hacen uso de tres términos aditivos ρ_l para cada elemento los cuales son característicos de monopolo, dipolo y cuadrupolo ($l=0,1,2$). Los términos aditivos ρ_l son elegidos para que la ecuación (10) dé el limite monocéntrico semiempírico correcto para las interacciones entre dos monopolos (g_{ss}), dos dipolos (h_{sp}), y dos cuadrupolos (h_{pp}), en consecuencia, ρ_0 es igual a $e^2/2g_{ss}$ en la aproximación DSK y a $g_{ss}/2e^2$ en la aproximación MN; Los valores para ρ_1 y ρ_2 son calculados por métodos numéricos.

Una vez definida la separación de carga D_I y los términos aditivos ρ_I , las expresiones semiempíricas para las integrales de repulsión bicéntricas MNDO estarán dadas por las ecuaciones (9), (10), (13), y (14).

Debe ser notado que las definiciones de la separación de carga D_I y los términos aditivos ρ_I aseguran el comportamiento apropiado de cada integral de repulsión semiempírica en los límites $R_{AB} \rightarrow \infty$ y $R_{AB} \rightarrow 0$. La comparación de las integrales semiempíricas y las analíticas muestra que ambas son muy semejantes a distancias interatómicas grandes ($R_{AB} > 3 \text{ \AA}$). A distancias medias y pequeñas, las integrales semiempíricas son apreciablemente más pequeñas, la diferencia aumenta con el incremento de sobreposición de las dos distribuciones de carga interaccionantes, debido a la inclusión de efectos de correlación en las integrales semiempíricas.

En los métodos semiempíricos, la atracción core-electrón $V_{\mu\nu,B}$ y las repulsiones core-core E_{AB}^{core} usualmente son expresadas en términos de integrales de repulsión bicéntrica, por las siguientes razones: Trabajos a nivel CNDO e INDO indicaron^(22,25) que las atracciones core-electrón son mejor representadas por el potencial Goeppert-Mayer-Sklar con desprecio de integrales de penetración, para evitar un colapso de la geometría moleculares a distancias de unión extremadamente cortas. El desprecio de las integrales de penetración disminuyó los valores absolutos de las atracciones core-electrón significativamente. Como una consecuencia, las repulsiones core-core deben reducir sus valores de carga puntual $Z_A Z_B e^2 / R_{AB}$ (Z_A, Z_B son las cargas del core) para mantener un balance entre las atracciones y las repulsiones en la molécula.

En el desarrollo del método MNDO, se investigaron las siguientes funciones para las atracciones core-electrón y para las repulsiones core-core:

$$V_{\mu\nu,B} = -Z_B (\mu^A V^A, S^B S^B) + f_2(R_{AB}) \quad (15)$$

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B (S^A S^A, S^B S^B) + f_3(R_{AB}) \quad (16)$$

Nótese que en (15) y (16) el efecto del core atómico está simulado por la distribución de carga SS de la capa de valencia, la cual como el core, no tiene momentos multipolares mayores al monopolo.

Si las funciones $f_2(R_{AB})$ en (15) y $f_3(R_{AB})$ en (16) son ambas cero, la interacción electrostática neta entre dos átomos neutros casi desaparece para todo valor de R_{AB} ya que la repulsión bicéntrica bieletrónica, las atracciones core-electrón, y las repulsiones core-core casi se cancelan⁽³⁹⁾. Esto debe ser bastante irreal ya que se esperaría que la repulsión electrostática neta entre átomos neutros aumente lentamente con la disminución de la distancia interatómica. Este efecto puede ser reproducido por medio de la elección apropiada de las funciones $f_2(R_{AB})$ y $f_3(R_{AB})$. Las expresiones matemáticas para estas funciones usualmente incluyen un término exponencial de la forma $\exp(-\alpha R_{AB})$, siendo α un parámetro ajustable para que la repulsión neta entre átomos neutros desaparezca en el límite $R_{AB} \rightarrow \infty$.

Las cantidades restantes en el método MNDO son las integrales de resonancia monoeléctronica $\beta_{\mu\lambda}$ las cuales dan la contribución principal a la energía enlazante de una molécula⁽⁴⁰⁾.

Como en la mayoría de los métodos semiempíricos previos^(21,41,42) se considera que son proporcionales a las correspondientes integrales de sobreposición $S_{\mu\lambda}$:

$$\beta_{\mu\nu} = f_4(R_{AB}) S_{\mu\lambda} \quad (17)$$

Las integrales de sobreposición entre los OA's en la base de Slater son evaluados analíticamente, los exponentes orbitales son tratados como parámetros ajustables. Para las funciones $f_4(R_{AB})$ en (17), fueron investigadas expresiones con un parámetro ajustable β .

Desarrollo de AM1:

Después de grandes esfuerzos, en 1984 fue desarrollado un tratamiento llamado de "tercera generación" en el cual las deficiencias de los métodos anteriores (MINDO/3 y MNDO) fueron grandemente corregidos. En vista de la confusión terminológica surgida entre los procedimientos computacionales desarrollados en el grupo de Dewar y los procedimientos semiempíricos convencionales que usan las mismas aproximaciones básicas (CNDO, INDO, etc.) se decidió adoptar un nombre completamente diferente para el nuevo procedimiento. Se le llamó Austin Model 1 (AM1).

Los intentos anteriores por corregir deficiencias del método MNDO (reproducción incorrecta de puentes de hidrógeno, energías de activación muy grandes), indicaban que todos ellos tenían un defecto

común, es decir, una tendencia a sobrestimar las repulsiones entre átomos cuando estos se encontraban a una distancia cercana a la de sus radios de van der Waals. La forma obvia de tratar con esto fue el modificar la función de repulsión del core (CRF) en el método MNDO. Ya que los intentos por encontrar una función apropiada de algún otro tipo fallaron, se decidió usar la aproximación de la fuerza bruta, modificando la función existente por adición de términos gaussianos. Ahora que se conoce la forma óptima de la función se pretende aproximarla por medio de menos términos.

Es común creer que AM1, en su forma actual, probablemente represente lo mejor que puede ser alcanzado utilizando la aproximación NDDO.

La CRF es la siguiente:

$$\text{CRF}(AB) = Z_A Z_B \gamma_{ss} [1 + F(A) + F(B)] \quad (18)$$

donde:

$$F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i K_{Ai} \exp[-L_{Ai}(R_{AB} - M_{Ai})^2]$$

$$F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_j K_{Aj} \exp[-L_{Aj}(R_{AB} - M_{Aj})^2]$$

El simbolismo es el mismo que se utilizó para el método MNDO⁽⁴⁾. Los valores de los parámetros L (los cuales determinan la amplitud de las gaussianas) no fueron críticos, de modo que se utilizó un valor común para la mayoría de ellas y no fueron incluidos en la optimización global. Los parámetros M y K fueron optimizados. Nótese que los términos gaussianos, como en las otras CRF, se refieren a átomos individuales, no a pares de átomos.

En el método MNDO, los parámetros fueron determinados primeramente para hidrocarburos (C, H), y otros elementos fueron adicionados poco a poco. Esto se hizo así porque el número de

moléculas que podían ser incluidas en el conjunto de base para la parametrización estaba limitado por el tiempo de cómputo requerido. El desarrollo de un procedimiento de optimización grandemente mejorado ha hecho posible el uso de una base mucho más grande, permitiendo que los parámetros para C, H, O y N sean optimizados en una sola operación con un conjunto base que incluya algunas especies CHON.

Dos estrategias fueron usadas para modificar la CRF y así reducir la excesiva repulsión interatómica a separaciones grandes. En la primera, una o más gaussianas atractivas fueron adicionadas para compensar directamente la excesiva repulsión, centradas en la región en donde la repulsión era excesiva. En la segunda, las gaussianas repulsivas fueron centradas a separaciones internucleares más pequeñas, conduciendo a una reducción global del término principal en la expresión para la repulsión del core y de ahí reduciendo la repulsión a distancias internucleares grandes. En el caso del carbón, hidrogeno, y nitrógeno, ambos tipos de gaussianas fueron incluidos, mientras que solamente gaussianas repulsivas fueron necesarias para el oxígeno. Intentos de usar solamente gaussianas repulsivas para los otros elementos condujeron a resultados más pobres, mientras que el uso de gaussianas atractivas solamente condujo a un mejoramiento respecto a MNDO.

El desarrollo de un tratamiento efectivo de este tipo no es algo trivial. La parametrización es todavía un asunto puramente empírico. Cada elección de gaussianas tiene que ser probado por medio de una completa reparametrización para el conjunto base, seguido por pruebas de los resultados por medio de cálculos para una selección de moléculas mucho más grande, elegidas para incluir enlaces y especies

moleculares de todos tipos, así como algunas reacciones básicas. Esta parametrización, para la cual no se ha encontrado un sustituto efectivo requiere de una paciencia infinita así como de una enorme cantidad de tiempo de cómputo.

El formalismo usado en AM1 es esencialmente el mismo del método MNDO, con la excepción de la CRF. Las integrales de repulsión electrónica monocéntricas (g_{ij} , h_{ij}) permanecen sin cambio con los valores asignados por Oleari⁽³⁵⁾. Los parámetros optimizados fueron U_{ss} , U_{pp} , ζ_s , ζ_p , B_s , B_p , y los parámetros K_x , α y M_x que están involucrados en la CRF.

El valor de un modelo no está relacionado con el número de parámetros usados ni con los resultados obtenidos para las moléculas usadas como conjunto de base durante la optimización, sino en su habilidad para manejar correctamente situaciones nuevas, como sistemas químicos que no estén en el conjunto de base usado para desarrollar y probar el modelo. Parte de las mejoras de AM1 con respecto al MNDO, se deben al hecho de que un mejor mínimo fue encontrado, correspondiendo en particular a diferentes exponentes orbitales, los cuales tienen un efecto grande sobre las barreras de activación, y con las relaciones de los parámetros B para los orbitales atómicos s y p, lo cual parece controlar los ángulos de unión. Ya que los resultados para oxígeno y nitrógeno fueron poco afectados por los cambios en U_{ss} los valores de Oleari fueron dejados. De igual manera B_s y B_p para oxígeno fueron dejados igual para asegurar buenos ángulos de unión para compuestos de oxígeno.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- M. J. S., Dewar y D. M. Storch, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3898 (1985).
- 2.- M. J. S., Dewar, *J. Mol. Struct.* **100**, 41 (1983).
- 3.- R. C. Bingham, M. J. S. Dewar y D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285, 1294, 1302, 1307 (1975).
- 4.- M. J. S., Dewar y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977).
- 5.- De 1980 a 1984 fueron reportados en el Chemical Abstracts aproximadamente 700 trabajos con el método MNDO.
- 6.- Los errores calculados aún por métodos ab initio son enormes para los estándares químicos, demasiado grandes como para obtener conclusiones a partir de los resultados, véase la referencia 1.
- 7.- Las propiedades reproducidas por MNDO incluyen calores de formación, geometrías moleculares, momentos dipolares, energías de ionización, afinidades electrónicas⁽⁸⁾, polarizabilidades⁽⁹⁾, frecuencias moleculares de vibración⁽¹⁰⁾, propiedades termodinámicas⁽¹¹⁾, efectos cinético-isotópicos⁽¹²⁾, propiedades de polímeros⁽¹³⁾.
- 8.- M. J. S. Dewar y H. S. Rzepa., *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 784 (1978).
- 9.- M. J. S. Dewar, Y. Yamaguchi. y S. H. Suck, *Chem. Phys. Lett.* **59**, 541 (1978).
- 10.- M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa, W. Thiel y Y. Yamaguchi, *J. Mol. Struct.* **43**, 135 (1978).
- 11.- M. J. S. Dewar y G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7822 (1977).
- 12.- S. B. Brown, M. J. S. Dewar, G. P. Ford, D. J. Nelson y H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7832 (1978).
- 13.- M. J. S. Dewar, Y. Yamaguchi y S. H. Suck *Chem. Phys.* **43**, 145 (1979).
- 15.- MINDO/3 y MNDO fueron parametrizados utilizando datos obtenidos de moléculas neutras de capa cerrada, y reproducen las propiedades de radicales^(3,4), iones^(3,4,9), carbenos^(3,4), y especies "no clásicas" (hidruros de boro⁽¹⁶⁾ y carboranos⁽¹⁷⁾).
- 16.- M. J. S. Dewar y M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **17**, 1569 (1978).
- 17.- M. J. S. Dewar y M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **19**, 2662 (1980).
- 18.- M. J. S. Dewar y H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7432 (1977).
- 19.- C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).

- 20.- G. G. Hall, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **205**, 541 (1951).
- 21.- Ver: J. A. Pople y D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, 1970.
- 22.- J. A. Pople, D. L. Beveridge y P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **47**, 2026 (1967).
- 23.- Ver: M. J. S Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1969, p 84.
- 24.- J. A. Pople, D. P. Santry y G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S136 (1965).
- 25.- J. A. Pople, D. P. Santry y G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **44**, 3289 (1966).
- 26.- R. Sustmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen y P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5350 (1969); R. B. Davison, W. L. Jorgensen y L. C. Allen, *ibid*, **92**, 749 (1970).
- 27.- K. R. Roby y O. Sinanoglu, *Int. J. Quantum Chem., Symp.* **3**, 223 (1969); R. D. Brown, F. R. Burden y G. R. Williams, *Theor. Chim. Acta* **18**, 98 (1970); R. D. Brown, F. R. Burden, G. R. Williams y F. Phillips, *ibid*, **21**, 205 (1971); R. G. Jesaltis y A. Streitwieser, *ibid*, **17**, 165 (1970); H. J. Koehler y F. Bimstock, *Z. Chem.* **13**, 29 (1973); H. J. Koehler, *ibid*, **13**, 157 (1973); A. A. Burgatur-Yants, N. M. Limento, y M. E. Dyarktina, *Zh. Strukt. Khim.* **14**, 757 (1973); M. A. Whitehead, G. D. Zelsa, "Quantum Chemistry-The State of the Art"; V. R. Saunders, Ed., Chilton, Oxford, 1974, p185.
- 28.- H. J. Koehler y F. Bimstock, *Z. Chem.* **12**, 196 (1972); **13**, 29, 157 (1973); P. Bimer, H. J. Koehler y C. Weiss, *Chem. Phys. Lett.* **27**, 347 (1974); H. J. Hoffman y P. Bimer, *ibid.*, **37**, 608 (1976); H. J. Koehler y W. Muller-Sachs, *Z. Chem.* **16**, 33 (1976).
- 29.- J. Chandrasekhar, P. K. Mehretra, S. Subramanian y P. T. Manoharan, *Theor. Chim. Acta.* **41**, 243 (1976).
- 30.- M.S. J. Dewar, *Chem. Br.* **11**, 97 (1975); *Science* **190**, 591 (1975).
- 31.- R. D. Pariser y R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953).
- 32.- M. J. S. Dewar, *Pure Appl. Chem.* **44**, 767 (1975).
- 33.- La ecuación 8 desprecia los términos de energía cinética, los cuales son considerados en la parametrización. véase ref. 32.
- 34.- M. S. J. Dewar y H. Lo. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5296 (1972).
- 35.- L. Oleari, L. DiSipo y G. DeMichelis, *Mol. Phys.* **10**, 97 (1966).

- 36.- J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis y R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", Wiley, New York, N. Y. , 1954, pp835-851.
- 37.- R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **33**,1184 (1960).
- 38.- N. Mataga y K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt and Main)*, **13**, 140 (1957).
- 39.- La cancelación a nivel CNDO e INDO es completa pero no lo suficientemente completa a nivel NDDO debido a que varias integrales son calculadas independientemente.
- 40.- K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 326 (1962).
- 41.- N. C. Baird, M. S. J. Dewar, *J. Chem. Phys.* **50**, 1262 (1969).
- 42.- M. J. S. Dewar y E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 590 (1970).

4. RESULTADOS Y DISCUSION:

4.1 MONOMEROS.

4.1.1 RESUMEN: Hemos estudiado la estructura molecular y las energías conformacionales de metil acrilato, metil metacrilato, vinil acetato, metil propionato, metil 2-metilpropionato y estireno usando los métodos semiempíricos PCILO (Perturbative Configuration Interaction with Localized Orbitales) y AM1 (Austin Model 1) con optimización total. Comparamos las conformaciones de menor energía obtenidas con ambos métodos. Los calores de formación obtenidos con AM1 concuerdan excelentemente bien con los valores experimentales. Además calculamos las barreras rotacionales, las cuales muestran formas semejantes entre los compuestos que no contienen oxígenos éster.

4.1.2 INTRODUCCION.

Estudiar polímeros teóricamente requiere información de parámetros tales como densidades atómicas, distribuciones de carga, funciones de energía rotacional y formas geométricas⁽¹⁾. Esta información puede obtenerse con ayuda de métodos mecánico cuánticos semiempíricos. Este tipo de métodos ha sido poco utilizado en el campo de polímeros sintéticos. En este capítulo presento los resultados del estudio de sistemas poliméricos por medio de métodos semiempíricos PCILO⁽²⁾ y AM1⁽³⁾ este último incluido en el paquete MOPAC versión 4.01⁽⁴⁾.

Entre los polímeros más comunes derivados del etileno mono- y di sustituido se encuentran: poli(metil acrilato) (PMA), poli(metil metacrilato) (PMMA), poli(vinil acetato) (PVA), y poliestireno(PS). Aquí presentamos un estudio conformacional de sus monómeros y compuestos preparados a partir de metil acrilato y metil metacrilato cuando el enlace C=C esta saturado con átomos de hidrógeno. La representación esquemática de dichos compuestos se muestra en la *Figura 1*.

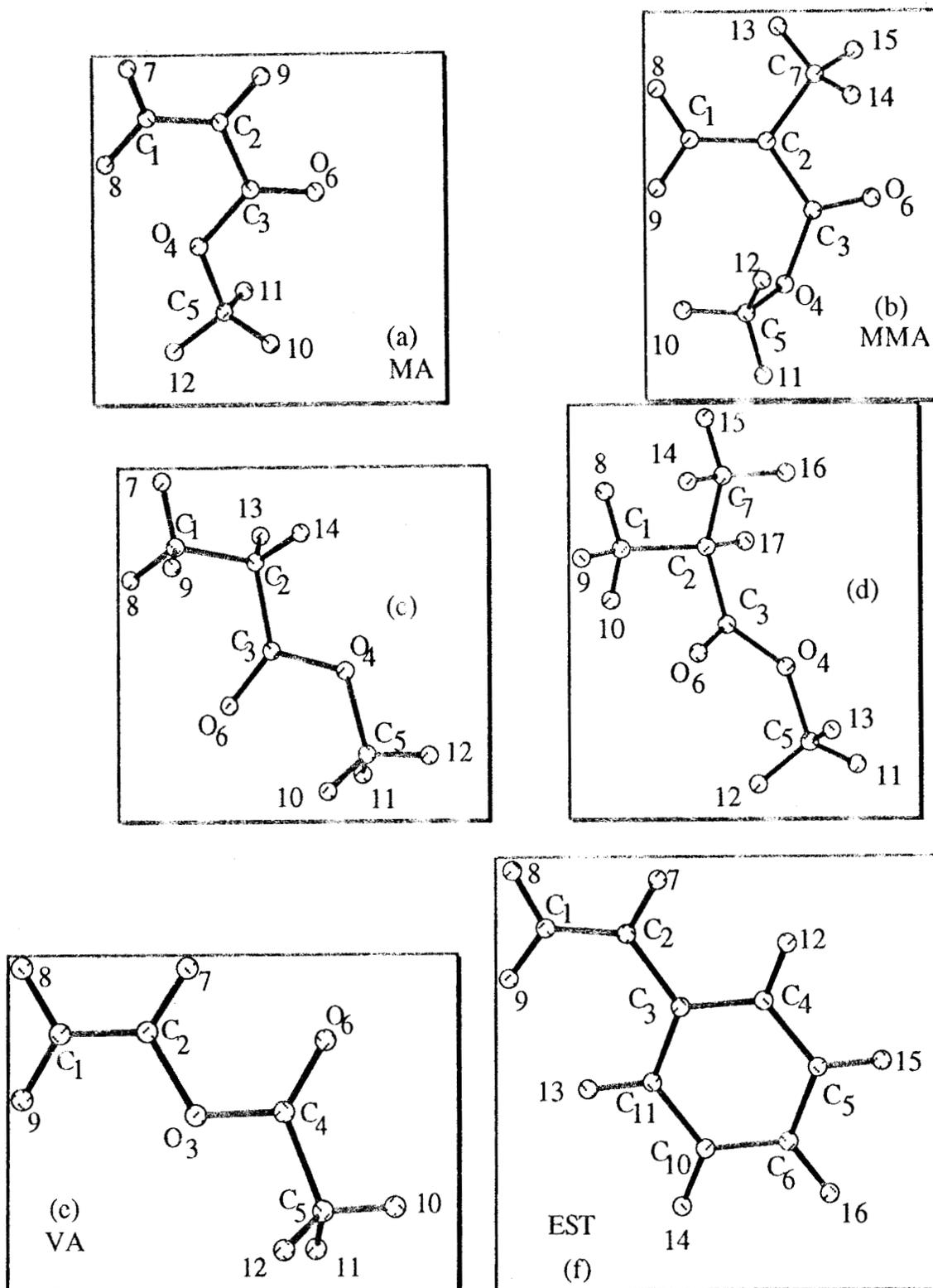


Figura 1. Representación Esquemática De (A). Metil Acrilato, (B) Metil Metacrilato, (C) Metil Acrilato saturado con hidrógeno, (D) Metil Metacrilato saturado con hidrógeno. (E) Vinil Acetato. (F) Estireno.

4.1.3 METODOLOGIA.

Las geometrías de equilibrio fueron obtenidas con ambos métodos, y las energías fueron calculadas como función de los parámetros geométricos. Los cálculos PCIO fueron efectuados con optimización de las polaridades para los orbitales moleculares en cada conformación. La secuencia de optimización fue:

i).-Distancias de enlace - Estos parámetros fueron cambiados con incrementos de 0.1 Å; cerca del mínimo, los cambios fueron reducidos a 0.01Å.

ii).- Angulos de valencia - La variación fue de 1.0° y en las regiones cercanas al mínimo, los cambios fueron reducidos a 0.25°.

iii).- Angulos diedros - Estos parámetros fueron modificados con incrementos de 10° y 5° cerca del mínimo.

Este proceso fue repetido varias veces hasta alcanzar la mínima energía.

Los cálculos AM1 fueron efectuados usando el convergidor Pulay en el proceso de auto consistencia SCF (self-consistent-field), las geometrías fueron optimizadas con el método BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfard-Shanno) y no se impuso ninguna restricción sobre las moléculas (todos los parámetros geométricos fueron variados simultáneamente en todos los casos).

Para el cálculo de la estructura de mínima energía con estos métodos se tomaron valores de los parámetros geométricos de la literatura⁽⁵⁾, los cuales fueron usados como valores iniciales.

4.1.4 RESULTADOS Y DISCUSION.

a).- METIL ACRILATO.

Las características geométricas relevantes de la estructura óptima de la unidad monomérica del MA se muestran en la *Tabla 1*. En este caso hemos usado coordenadas internas para representar la geometría de la unidad monomérica. La característica más relevante es la diferente orientación del grupo éster. En la geometría PCILO final, el grupo éster es plano con las uniones C3-O4 *cis* respecto de la unión C1-C2, mientras que los cálculos AM1 muestran el grupo éster plano con la misma unión en una configuración *trans*. Sin embargo, con anterioridad ha sido reportado el hecho de que no ha sido posible hacer desde el punto de vista experimental una distinción entre los isómeros *cis* y *trans*(⁵).

Tabla 1. Metil Acrilato, distancias y ángulos de unión y diedros calculados con el método PCILO en paréntesis los valores AM1.

ATOMO	DIST. de UNION (Å)	ATOMO de REF.	ANG. de UNION (grados)	ATOMO de REF.	ANG. DIEDRO (grados)
C2	1.342(1.342)	C1			
C3	1.452(1.467)	C2	120.0 (121.58)		
O4	1.373(1.371)	C3	115.75(112.83)	C2	0.0(178.9) C1
C5	1.389(1.428)	O4	111.75(116.57)	C3	180.0(180.0) C2
O6	1.279(1.235)	C3	124.25(129.30)	C2	180.0(-1.1) C1

Los valores de los parámetros restantes concuerdan satisfactoriamente con los correspondientes valores reportados en la literatura(^{15,16}). El valor del calor de formación calculado con el método AM1 es de -70.04 Kcal/mol y concuerda excelentemente bien con los valores experimentales(^{17,18}) de -69.99 y -70.1 kcal/mol.

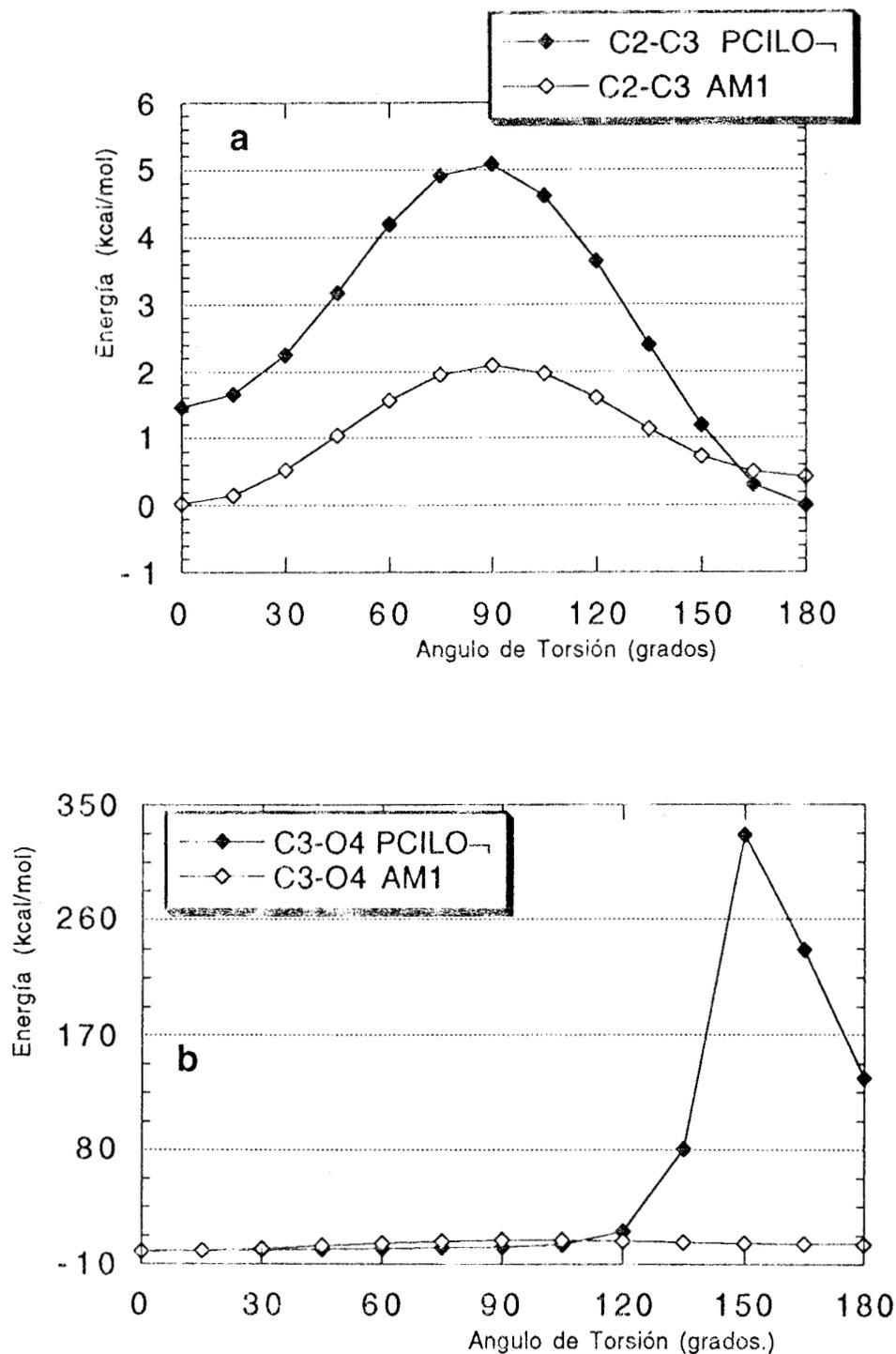


Figura 2. Energías (AM1 y PCILO) del metil acrilato contra ángulo diedro tomando como eje de rotación: (a). la unión C2-C3, (b). la unión C3-O4.

Algunas barreras rotacionales fueron calculadas para varios enlaces. En todos los casos los resultados fueron obtenidos por medio de ambos métodos. El resultado para la unión C₂-C₃ fue de 5 kcal/mol con PCILO y 2.1 kcal mol⁻¹ con AM1; la gráfica correspondiente se muestra en la *Figura 2a*, y para el enlace C₃-O₄ en la *Figura 2b*. ambas barreras son simétricas respecto a 180 grados, lo cual era esperado por la geometría de la molécula.

La carga parcial calculada para varios centros atómicos se muestran en la *Tabla 2*. Nótese que la carga parcial sobre O₄, el átomo de oxígeno del grupo funcional metoxilo, es menos negativa que la del oxígeno del grupo carbonilo (O₆), nuestro resultado no concuerda con la correspondiente carga parcial reportada en la referencia(9), en donde el método utilizado fue el MNDO, los resultados de las cargas parciales ahí calculadas siguen la misma secuencia de las calculadas con el método PCILO (es decir, los signos están alternados), mientras las cargas calculadas con AM1 concuerdan en signo con las cargas calculadas con métodos *ab initio* usando diferentes bases, manteniéndose la diferencia en valores entre los oxígenos carbonilo y metoxilo.

Tabla 2. Metil Acrilato, cargas atómicas calculadas con los métodos PCILO y AM1

ATOMO	AM1	PCILO
C1	-0.131	0.015
C2	-0.191	-0.015
C3	0.328	0.260
O4	-0.276	-0.176
C5	-0.063	0.129
O6	-0.355	-0.259

b).-METIL METACRILATO.

La geometría de la conformación final se muestra en la *Figura 3*. La *tabla 3a* muestra como los resultados obtenidos con ambos métodos se corresponden entre sí y con aquellos encontrados en la literatura⁽⁹⁾. La conformación de menor energía muestra que los átomos pesados (no-hidrógeno) se encuentran casi en el mismo plano del enlace carbonilo C3-O6, el cual esta *trans* al enlace C1-C2. La forma de las curvas de la barrera rotacional a través de la unión C2-C3 es semejante (*Figura 4a*) cuando es calculada con AM1 y con PCILO. La diferencia de valores, se debe a la filosofía intrínseca de cada método: El calculo con AM1 permite la optimización simultánea de todos los parámetros geométricos en cada punto de la curva, mientras que el método PCILO no. Esta puede ser la causa principal del máximo tan pronunciado de la curva calculada por el método PCILO en la *Figura 4b*.

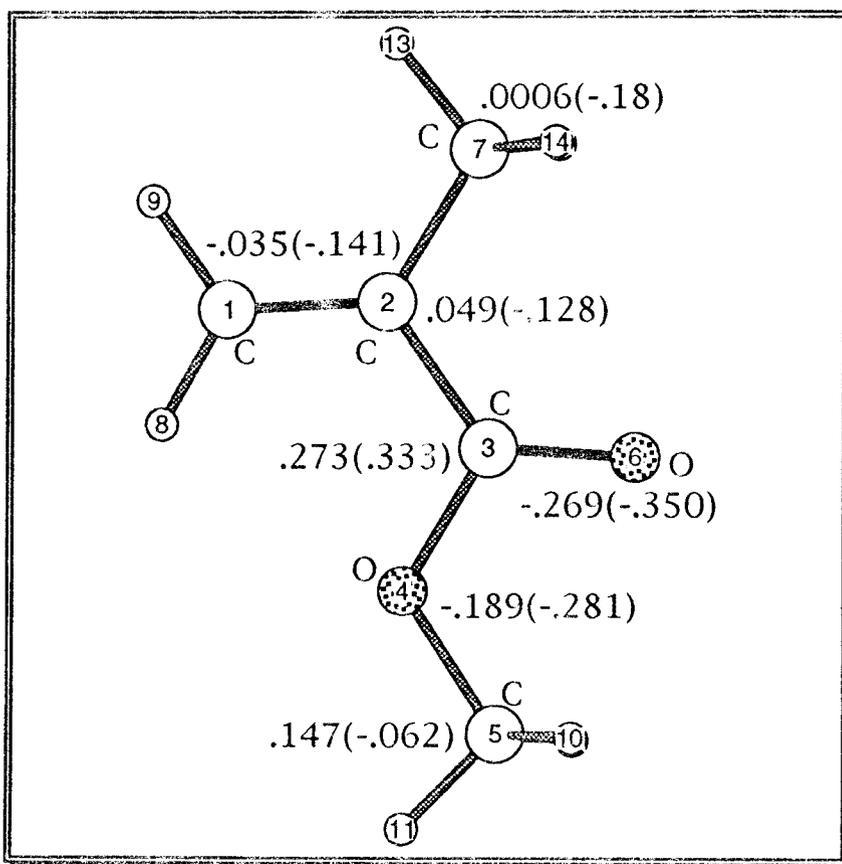


Figura 3. Conformación final del monómero de Metil Metacrilato, se muestran las cargas atómicas calculadas con PCILO y en paréntesis las calculadas con AM1.

Tabla 3a Parámetros geométricos relevantes del monómero de Metil Metacrilato calculados con los métodos PCILO (AM1)

ATOMO	DIST. de UNION (Å)	ATOMO de REF.	ANG. de UNION (grados)	ATOMO de REF.	ANG. DIEDRO (grados)
C2	1.352(1.337)	C1			
C3	1.448(1.475)	C2	121.0(122.07)	C1	
O4	1.363(1.372)	C3	115.8(114.39)	C2	0.0(-0.8) C1
C5	1.385(1.428)	C4	105.9(116.50)	C3	180.0(179.9) C2
O6	1.273(1.234)	C3	124.3(128.11)	C2	180.0(179.6) C1

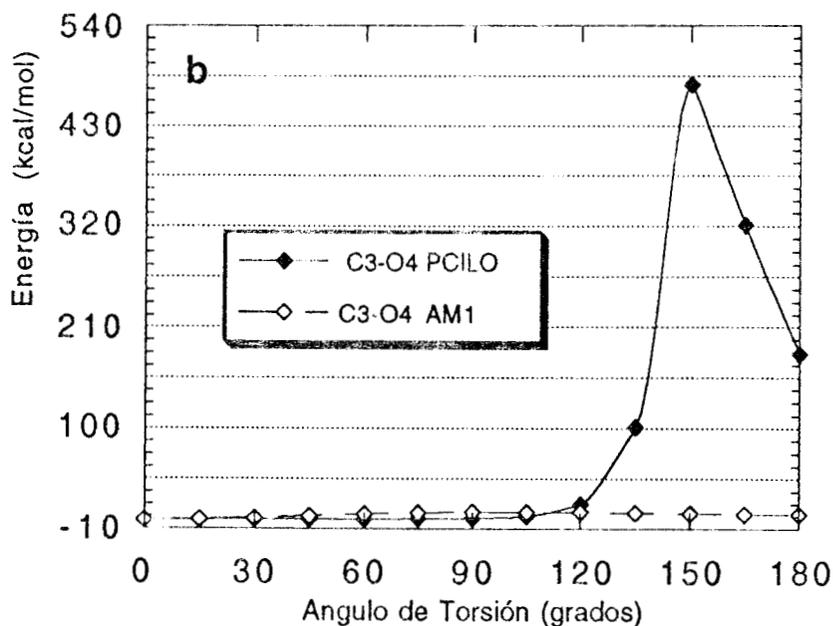


Figura 4. Energía de la rotación respecto de, (a) la unión C2-C3 y (b) la unión C3-O4, calculadas para el monómero de metil metacrilato con los métodos AM1 y PCILO.

c).-VINIL ACETATO.

Algunas características relevantes del monómero de vinil acetato se muestran en la *Tabla 3*. En la conformación final obtenida con el método PCILO el enlace C3-C4 esta 75 grados fuera del plano formado por los átomos C1, C2 y O3, mientras que en el caso de la geometría obtenida por el método AM1 todos los átomos pesados se encuentran en el mismo plano, lo cual esta de acuerdo con los datos reportados en la literatura^(10,11). Esta diferencia de conformación se aprecia por los valores de los ángulos diedros de C5 y O6 de la tabla 3, una posible razón de esto puede ser el pequeño valor del ángulo de valencia de C4, el cual en el calculo PCILO presenta un valor optimo 102 grados, esto hace que los dos dobles enlaces estén muy próximos ocasionando un giro a través de la unión O3-C4. En la *Tabla 4* se presentan valores experimentales y calculados con el método AM1 de momento dipolar, potencial de ionización y calor de formación.

Tabla 3 .Parámetros geométricos relevantes del monómero de vinil acetato calculados con los métodos PCILO (AM1)

ATOMO	DIST. de UNION (Å)	ATOMO de REF.	ANG. de UNION (grados)	ATOMO de REF.	ANG. DIEDRO (grados)
C2	1.336(1.335)	C1			
O3	1.384(1.396)	C2	120.0(117.28)		
C4	1.379(1.377)	O3	102.0(118.38)	C2	255(180) C1
C5	1.468(1.488)	C4	117.4(111.94)	O3	105(179) C2
O6	1.278(1.230)	C4	118.5(119.13)	O3	285(-0.6) C2

La *figura 5* muestra las barreras de rotación calculadas con los métodos AM1 y PCILO, tomado la unión C2-O3 (*Figura 5a*) y la unión O3-C4 (*Figura 5b*) como ejes de rotación, Nótese que las barreras calculada con PCILO y AM1 para el giro a través de la unión O3-C4 son diferentes, esto puede ser una consecuencia de la no planaridad de la molécula cuando la geometría es calculada con el método PCILO. Esto también se refleja en el valor del momento dipolar calculado con PCILO (2.305 D), el cual es mas grande que el correspondiente valor calculado con AM1.

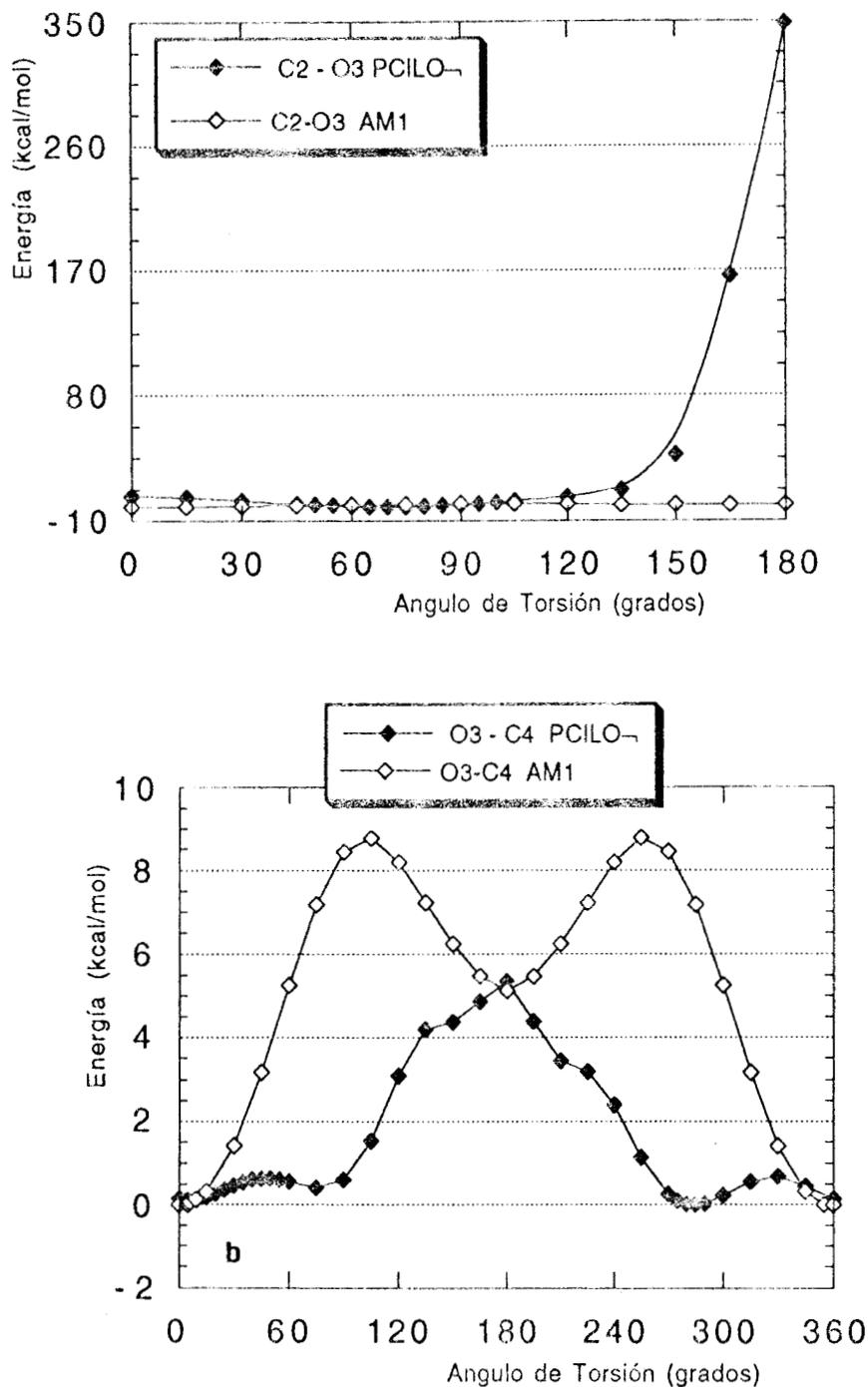


Figura 5. Energía de rotación respecto a (a). El enlace C2-C3 y (b). El enlace C3-O4 calculada para el monómero de vinil acetato por medio de los métodos AM1 y PCILO.

Tabla 4. Valores calculados con el método AM1 y experimentales de momento dipolar, potencial de ionización y calor de formación del monómero de vinil acetato.

Experimental ¹²⁻¹⁴	Calculado	
μ (D)	1.75	1.73
PI(eV)	9.85	9.9
ΔH_f (kcal/mol)	-75.5	-67.78

La barrera rotacional AM1 calculada para la unión C₂-O₃ es 2.44 kcal mol⁻¹. Las cargas parciales sobre algunos de los átomos se muestran en la *Tabla 5*. Nótese que la carga parcial sobre C₂ es diferente, aún en signo cuando es calculada con los dos métodos. Hay una diferencia significativa en la distribución electrónica entre vinil acetato y metil acrilato, en ambos compuestos la densidad electrónica calculada con PCILO es alternante en signo en diferente orden. Algunos ordenes de unión relevantes se muestran en la *Tabla 6*.

Tabla 5. Monómero de vinil acetato, cargas atómicas netas (e⁻) calculadas con los métodos PCILO y AM1.

ATOMO	AM1	PCILO
C ₁	-0.258	-0.120
C ₂	-0.032	0.189
O ₃	-0.243	-0.195
C ₄	0.311	0.305
C ₅	-0.219	-0.062
O ₆	-0.340	-0.257

Tabla 6. Orden de unión de algunos átomos de vinil acetato calculados con el método AM1.

UNION	ORDEN DE UNION (e ⁻).
C ₁ - C ₂	1.919
C ₂ - O ₃	0.980
O ₃ - C ₄	0.994
C ₄ - C ₅	0.945
C ₄ - O ₆	1.819

d).- ESTIRENO.

Para el cálculo AM1 de la barrera de rotación con respecto a la unión C2-C3, se tomaron como iniciales dos configuraciones. En la primera de ellas todos los átomos se encuentran en un mismo plano. En la segunda, el plano formado por H9-C1-H10 es perpendicular al plano formado por H11-C2-C3. En ambos casos la conformación inicial (0°) corresponde a aquella en la cual el doble enlace se encuentra *cis* al enlace C3-C4. La unión C2-C3 se define como el eje de rotación; las rotaciones fueron efectuadas con incrementos de 15° desde 0° hasta 180° (como consecuencia de la simetría molecular). La conformación de mínima energía obtenida fue aquella en la cual el anillo aromático está $\pm 15^\circ$ con respecto al plano del doble enlace.

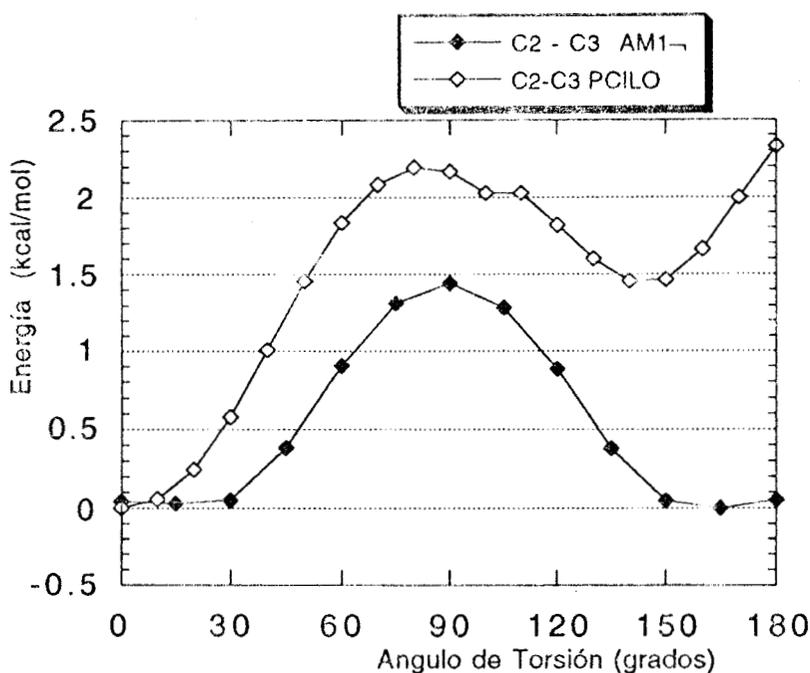


Figura 6. Energía ante de ángulo de torsión de C3 para estireno, calculada con AM1 y PCILO.

El calor de formación obtenido es $38.69 \text{ kcal mol}^{-1}$, nuevamente en excelente concordancia con los valores reportados(3,7,14,15) de 35.4, 35.22, 38.8 y $35.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. La barrera rotacional se muestra en la *Figura 6* y las cargas atómicas netas se dan en la *Tabla 7*. Nótese, que todos los átomos de carbono están cargados negativamente, mientras que los átomos de hidrógeno tienen cargas positivas. El

ángulo de enlace C₁-C₂-C₃ tiene un valor de 125°, el cual es comparable con el valor de 124° reportado en la referencia 16.

Tabla 7. Estireno, cargas atómicas netas (en e⁻) calculadas con los métodos PCILO y AM1.

ATOMO	PCILO	AM1	ATOMO	PCILO	AM1
C1	-0.052	-0.209	H9	0.011	0.113
C2	0.035	-0.125	H10	0.007	0.114
C3	0.055	-0.046	H11	-0.014	0.122
C4	-0.020	-0.119	H12	-0.013	0.132
C5	0.011	-0.131	H13	-0.013	0.131
C6	0.012	-0.127	H14	-0.013	0.130
C7	0.009	-0.131	H15	-0.013	0.132
C8	0.008	-0.118	H16	-0.012	0.132

Los resultados son un poco diferentes cuando los cálculos son efectuados con el método PCILO. Aquí el ángulo de valencia sobre C₃ fue cambiado desde 120° hasta 128° con incrementos de 1.0°, y cerca del mínimo con incrementos más pequeños de 0.3°. Una barrera rotacional alrededor de la unión C₂-C₃ para cada valor del ángulo de C₃ fue calculada. En este caso los incrementos fueron de 10° (C₁-C₂ *trans* a C₃-C₄) hasta 180°. La orientación del anillo aromático va desde 0° hasta +25° cuando el ángulo de valencia de C₃ va desde su valor de equilibrio hasta 120°. La conformación de menor energía es plana, con un ángulo C-C-C de 127.2°.

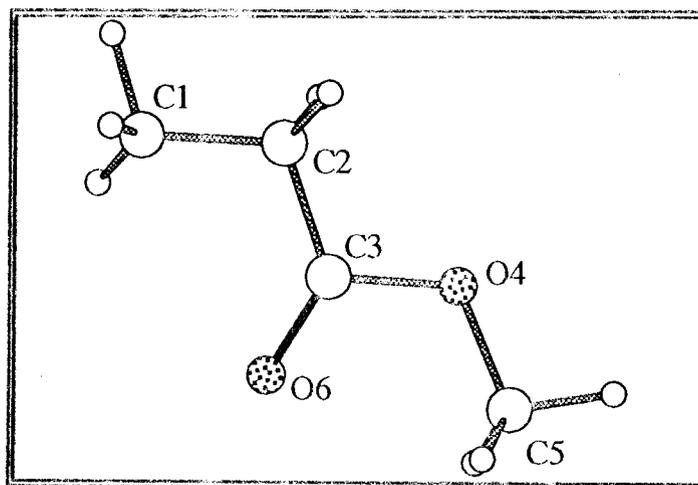


Figura 7. Conformación final del Metil Propionato.

f).- METIL PROPIONATO.

El metil propionato se forma por saturación del doble enlace de la molécula de metil acrilato con hidrógeno. La geometría final obtenida a partir del método AM1 se muestra en la *Figura 7*. Ahí, hay una diferencia de 43° en el ángulo de torsión del grupo éster. Sin embargo, la barrera rotacional respecto a la unión C2-C3 muestra un mínimo en -45° para O6; más aún, la barrera es aproximada en el intervalo -60 y $+60$, en donde está colocado el mínimo calculado con el método PCILO. El calor de formación es $-102.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ obtenido por el método AM1, este resultado está en excelente concordancia con el valor experimental⁽¹⁷⁾ de $-108 \text{ kcal mol}^{-1}$. El grupo éster es plano en ambos cálculos. Las barreras de torsión referentes al enlace C3-O4 (véase *Figura 8*) son muy altas como para permitir la existencia de alguna otra conformación. Las cargas atómicas netas se muestran en la *Tabla 8*.

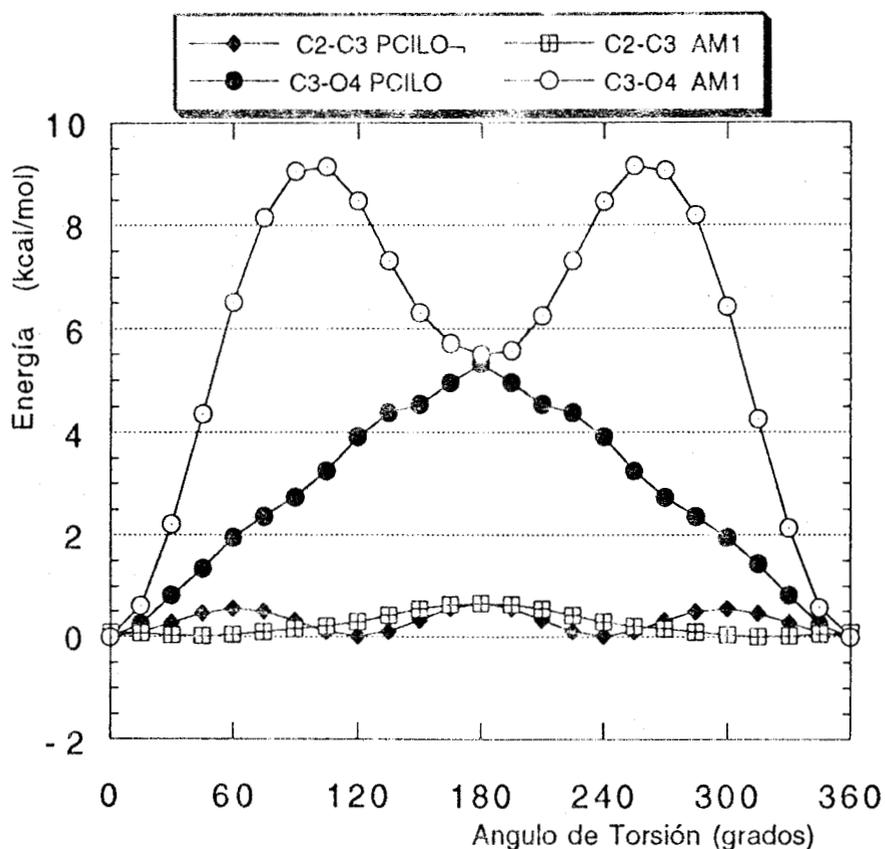


Figura 8. Energía ante ángulo de torsión de C3 y O4 calculada para metil propionato con los métodos AM1 y PCILO.

Tabla 8. Metil Propionato, cargas atómicas netas (e^-) calculadas con los métodos PCILO y AM1.

ATOMO	PCILO	AM1	ATOMO	PCILO	AM1
C1	0.007	-0.212	H8	0.002	0.083
C2	-0.022	-0.155	H9	0.011	0.083
C3	0.268	0.299	H10	-0.012	0.119
O4	-0.170	-0.231	H11	-0.014	0.084
C5	0.152	-0.640	H12	-0.014	0.084
O6	-0.260	-0.351	H13	0.021	0.116
H7	0.011	0.097	H14	0.021	0.116

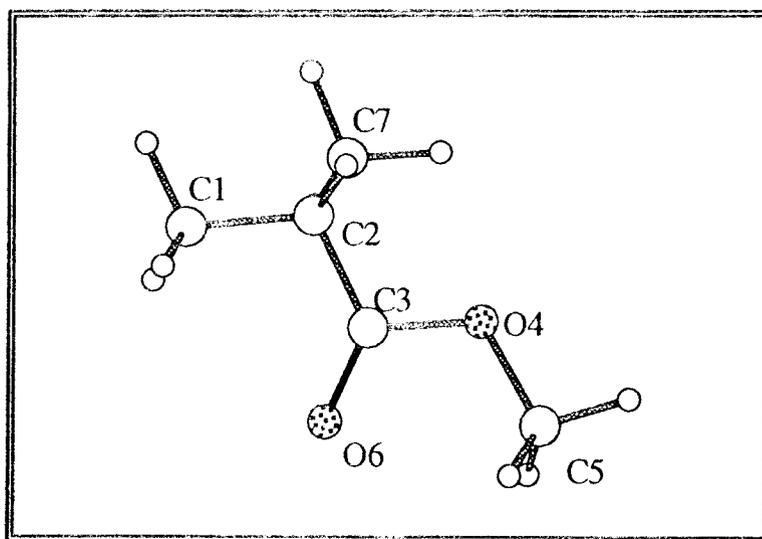
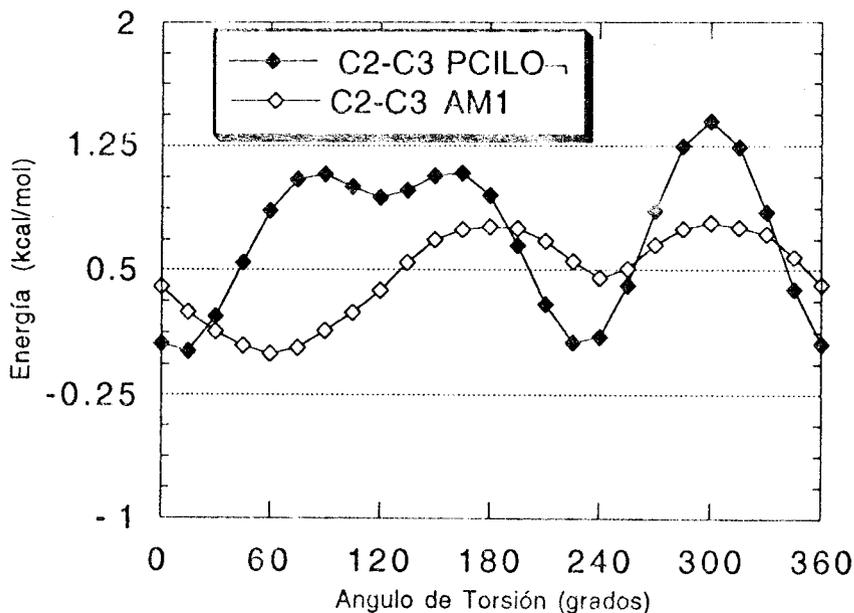


Figura 9. Conformación (AM1) final calculada para el Metil 2-Metil Propionato.

g).- METIL 2-METIL PROPIONATO.

Para este compuesto elegimos como conformación inicial la geometría final obtenida para la molécula de metil metacrilato, el doble enlace en este caso está saturado con átomos de hidrógeno. La conformación de mínima energía se muestra en la *Figura 9*. La correspondencia entre ambos cálculos es buena. Las barreras rotacionales correspondientes se muestran en la *Figura 10*; nuevamente, estas fueron calculadas con ambos métodos. Las diferencias encontradas no son significativas debido a que la altura de los dos mínimos de las barreras son muy pequeños. Las barreras rotacionales C2-C3 para este compuesto son más pequeñas que las obtenidas para metil metacrilato (ver *Figura 4*) por 1.0 y 3.8 kcal/mol para los cálculos AM1 y PCIO respectivamente. Estas diferencias podrían estar relacionadas con la rigidez molecular ocasionada por la doble unión en el monómero de metil metacrilato.



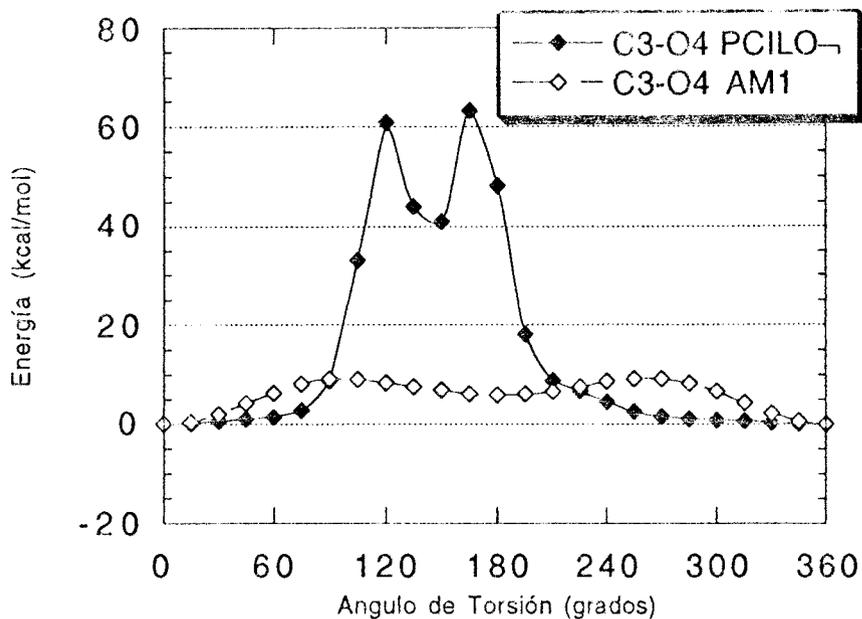


Figura 10. Energía de rotación respecto a los enlaces (a). C2-C3 y (b). C3-O4 del Metil 2-Metil Propionato, calculada con los métodos AM1 y PCILO.

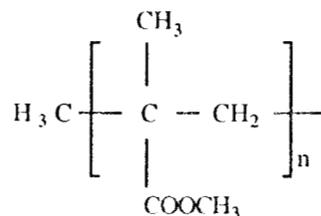
4.2 OLIGOMEROS DE METIL METACRILATO.

4.2.1 RESUMEN: Presentamos los resultados del cálculo de orbitales moleculares efectuados para oligómeros pequeños de poli(metil metacrilato). En todos los casos fue obtenida la geometría de mínima energía. Los parámetros geométricos y electrónicos son comparados con datos experimentales. Se encontró una conformación $tttg+$ para la secuencia de la cadena principal del polímero.

4.2.2 INTRODUCCION.

Los oligómeros de poli(metil metacrilato) (PMMA) son sustancias interesantes entre otras cosas por su estequiometría en oligomerización aniónica. La estructura molecular del PMMA ha sido el objeto de investigaciones teóricas con la cadena del PMMA en diferentes secuencias(18,20). Diferentes técnicas experimentales han sido utilizadas en la investigación del PMMA, por ejemplo, espectroscopía de R.M.N. de ^{13}C (21,22), análisis de estructura cristalina por rayos X y espectroscopía de R.M.N. de 1H (23). También existe un cálculo previo de orbitales moleculares estudiando la interacción del PMMA con aluminio(9). En esta parte de la tesis presentamos un estudio de la estructura molecular de los oligómeros del PMMA, también por medio del cálculo de orbitales moleculares a nivel semiempírico, pero utilizando métodos de cálculo diferentes.

El desarrollo de las cadenas de PMMA por polimerización iónica puede ser simulada por oligómeros del tipo:



Esta parte la iniciamos estudiando algunas de las moléculas más simples con las que se pudieran modelar las relaciones entre los grupos éster en el PMMA. Estas moléculas son el 2,2-dimetil éster propiónico (MMA-monómero), 2,2,4,4-tetrametil metilglutarato (MMA-dímero) y el 2,4,6 metilformato 2,4,6 trimetilheptano (MMA-trímero) el MMA-dímero y MMA-trímero pueden ser considerados

como compuestos modelo del PMMA isotáctico en una conformacióntt... . Esta parte de la tesis está dividida en dos, un estudio conformacional de los compuestos modelo y una estimación de sus densidades electrónicas por medio del análisis de población de Mulliken.

4.2.3 SECUENCIA DE CALCULO.

Aquí hemos usado dos métodos de cálculo a nivel semiempírico. Los cálculos de análisis conformacional para cada modelo individual fueron efectuados usando el método PCILO(2,24). Los cálculos de las densidades electrónicas sobre cada átomo, así como de los índices de unión fueron obtenidos por medio del método CNDO (Complete Neglect of Diatomic Overlap)(25). Es ampliamente reconocido que ambos métodos generan regularmente buenas geometrías de equilibrio así como cargas parciales. Estos métodos han sido utilizados con anterioridad para este tipo de estudios(26,27),

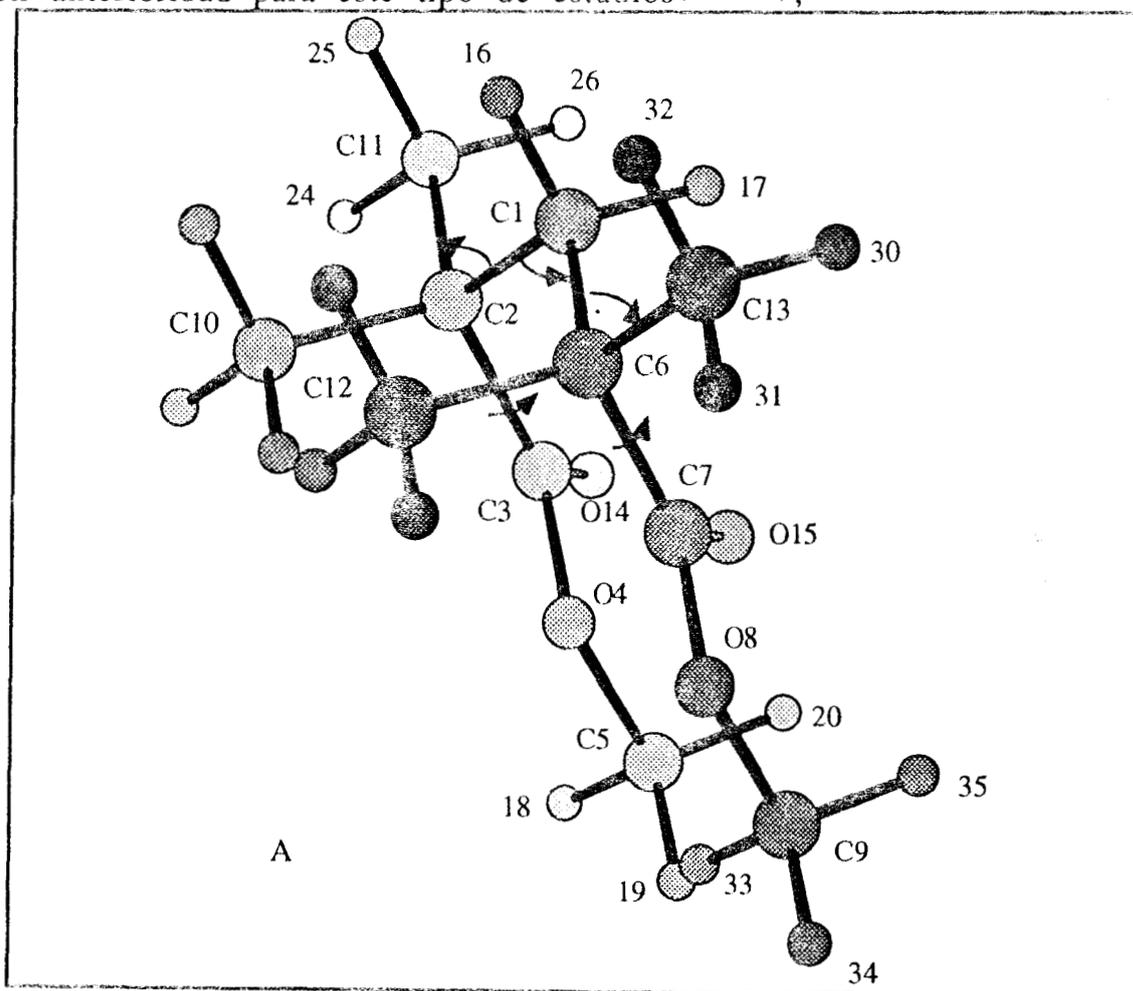


Figura 11a. Representación esquemática del dímero de PMMA.

Las geometrías finales fueron obtenidas iniciando con estructuras cristalográficas de rayos X de compuestos semejantes reportados por Bowen y Sutton⁽⁵⁾; Las conformaciones iniciales tienen casi todos sus átomos pesados en un mismo plano. La conformación inicial del trímero de MMA se obtuvo por sustitución de un átomo de hidrógeno por el grupo $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_3$ en el MMA-dímero. Las uniones entre átomos pesados en esas conformaciones fueron elegidas sucesivamente como ejes de rotación hasta que la conformación de mínima energía fue lograda.

Los parámetros geométricos fueron variados simultáneamente tomando incrementos de 10° para los ángulos de rotación, 1° para los ángulos de valencia y de 0.1\AA para la longitud de los enlaces. Además, el proceso de optimización fue efectuado con incrementos de 5° , 0.25° y 0.02\AA respectivamente cerca del mínimo de la energía. Este proceso fue repetido varias veces hasta alcanzar la conformación óptima. Los modelos de compuesto utilizado para representar al PMMA se muestran en la *Figura 11*.

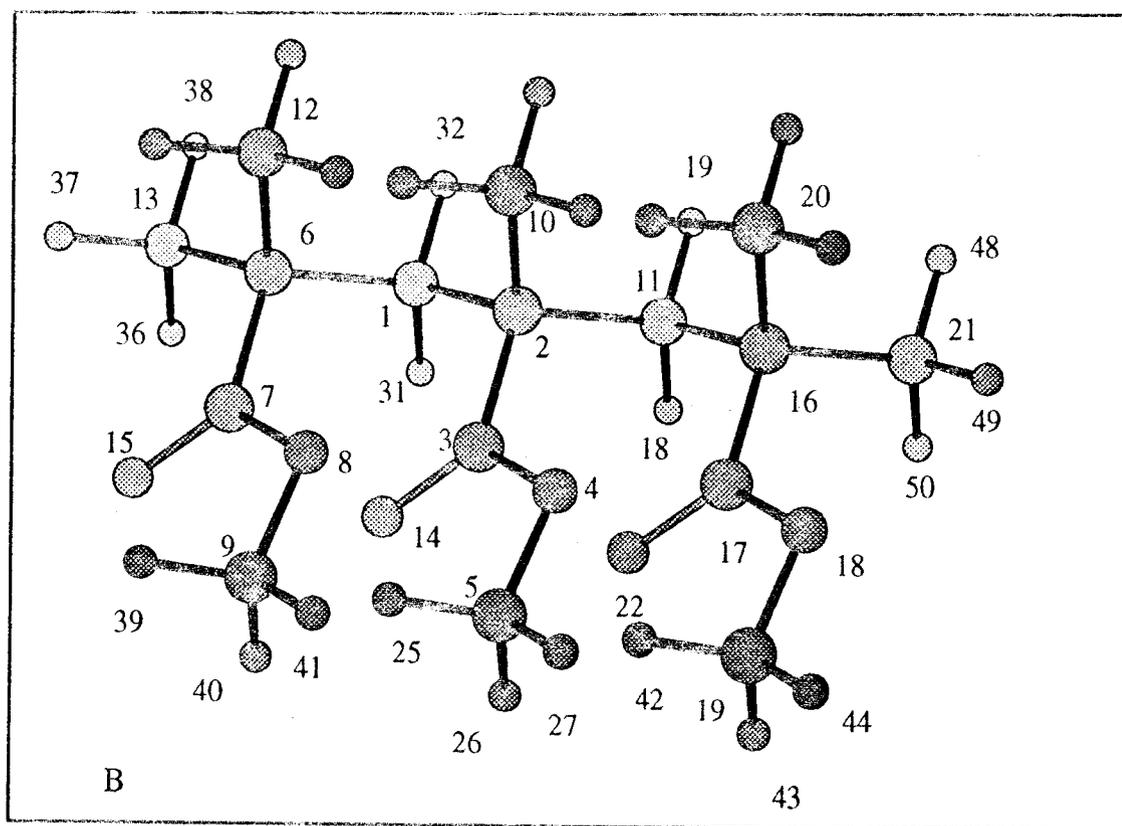


Figura 11b. Representación esquemática del MMA-trímero.

4.2.4 RESULTADOS Y DISCUSION.

La estructura final para el monómero de MMA se muestra en la *Figura 12*. Esta corresponde a una conformación plana con C1 *trans* a O4 y O8 *cis* a C5. Las cargas atómicas netas obtenidas de los cálculos CNDO también se muestran en la *Figura 12*. Nótese que en el caso del monómero de MMA los grupos metilo sobre C2 y éste son electrodeficientes. Entonces, es posible encontrar un enlace carbono-carbono más débil que pueda dar lugar a la formación de un ión.

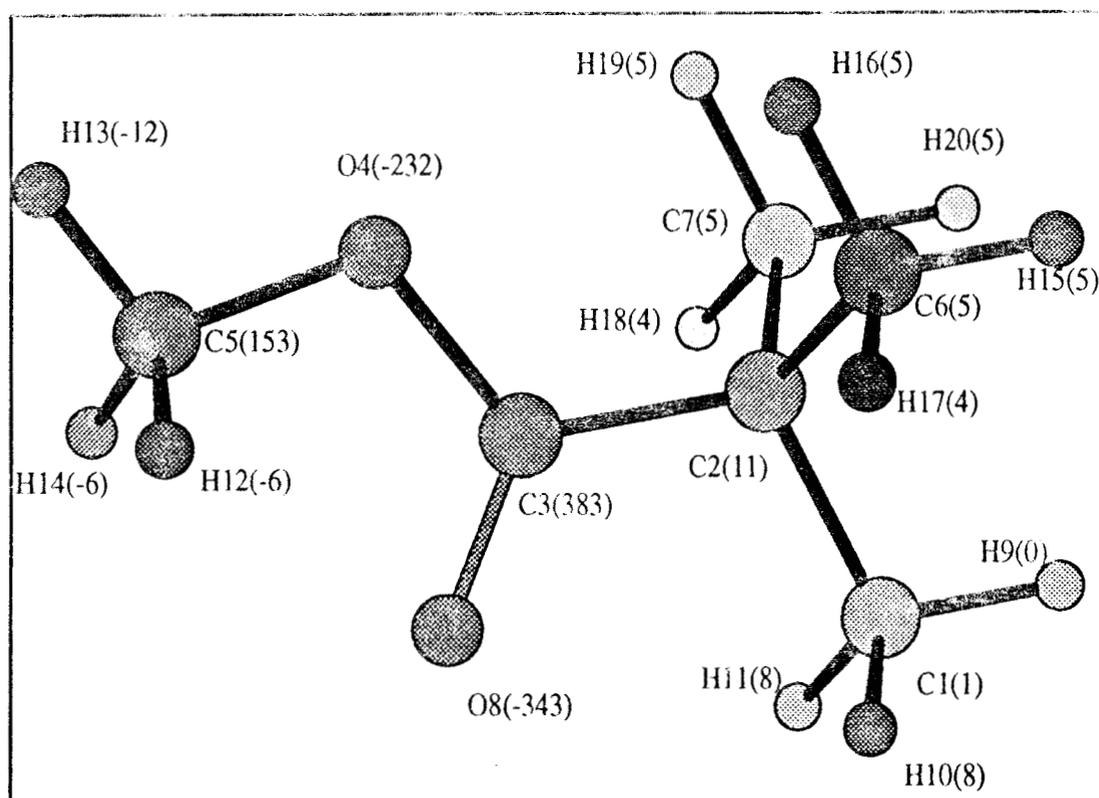


Figura 12. Conformación de mínima energía de la molécula del éster 2,2-dimetil propiónico (monómero MMA); En paréntesis la distribución electrónica CNDO (en unidades de 10^{-3} electrones).

La secuencia de la cadena principal del dímero MMA es *tt*, como fue indicado por Flory y colaboradores⁽²⁸⁾. Los ángulos de torsión son $\phi_1 = -28^\circ$ y $\phi_2 = 5^\circ$ (véase la *Figura 13a*). Los átomos del grupo éster no se encuentran en el mismo plano ($C_9-O_8-C_7-O_{15} = 8^\circ$) y $C_5-O_4-C_3-O_{14} = 14^\circ$). El ángulo $X_1(C_{12}-C_6-C_7-O_{15})$ que representa la torsión con respecto al enlace C_6-C_7 tiene un valor de 140° con

respecto a C12, y el ángulo $\chi_2(C_{10}-C_2-C_3-O_{14})$ que corresponde a la torsión con respecto al enlace C2-C3 es de -5° con respecto a C10 (véase la *Figura 13b*). Los ángulos entre diadas $\tau_1(C_{13}-C_6-C_1)$ y $\tau_2(C_{11}-C_2-C_1)$ son 115.25° y 110° respectivamente; por otro lado, el ángulo íter dyadas $\theta(C_6-C_1-C_2)$ es igual a 122.5° .

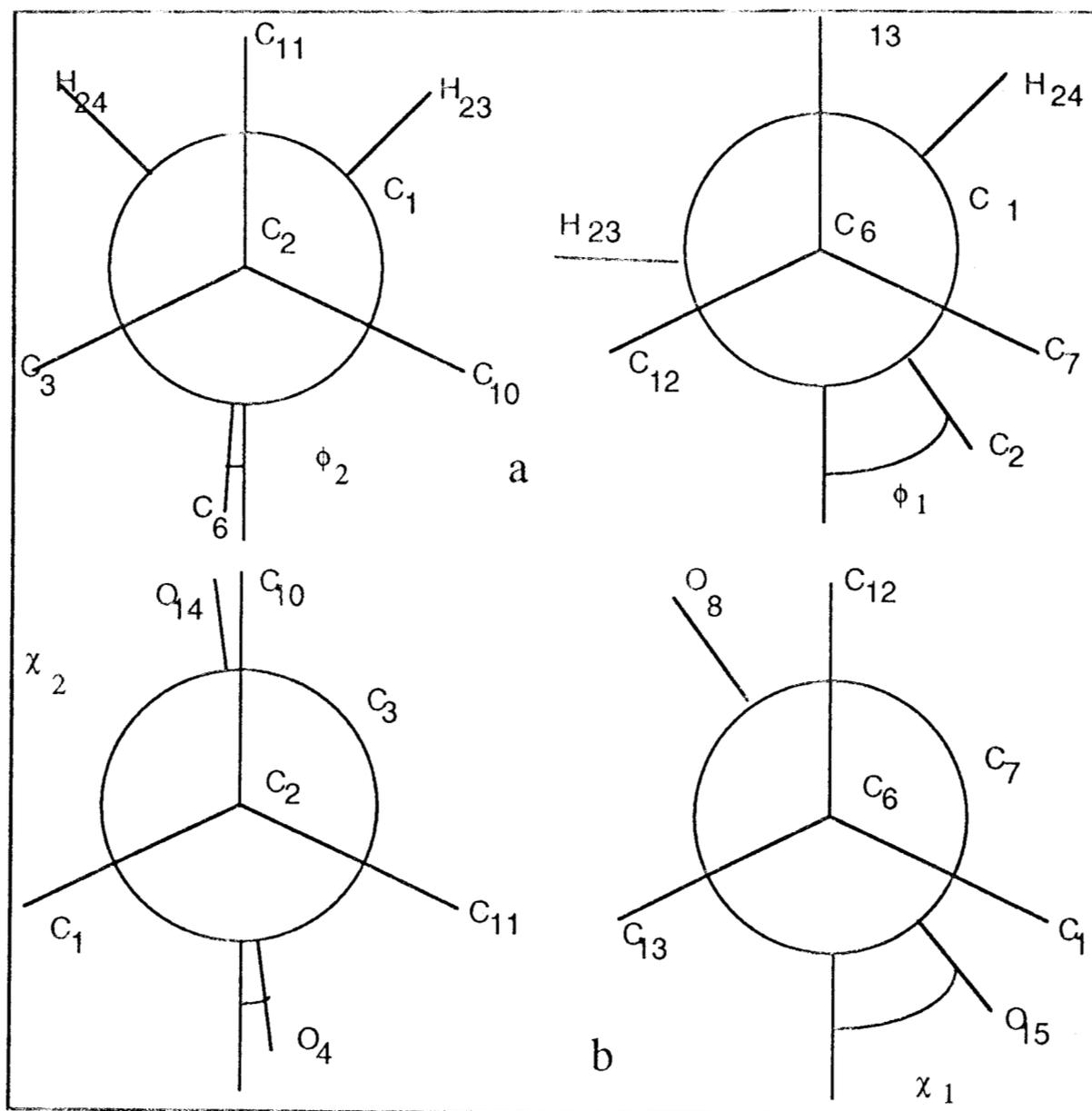


Figura 13. Conformación de menor energía del PMMA (a). Ángulos de torsión de la cadena principal ϕ_1 y ϕ_2 , y (b) Ángulos de torsión de los grupos éster χ_1 y χ_2 .

La población electrónica total de algunos de los átomos del dímero de MMA se muestra en la *Tabla 10*. Se observa que los átomos equivalentes de los grupos éster tienen diferentes valores de las cargas parciales y que el carbono del grupo metoxilo es menos positivo que el carbono del grupo carbonilo. Este comportamiento es congruente con lo reportado^(9,29). De la misma forma, encontramos que el oxígeno del grupo metoxilo es menos negativo que el átomo de oxígeno del grupo carbonilo como había sido observado con anterioridad⁽³⁰⁾.

Tabla 9. Distancias y Angulos Optimizados (PCILO).

MMA-MONOMERO:			
Distancia (Å)		Ang. de Valencia.(grados)	
C2-C3	1.47	C2-C3-O4	116.8
C3-O4	1.37	C2-C3-O8	124.8
O4-C5	1.39	C3-O4-C5	110.9
C3-O8	1.27	O4-C3-O8	118.4

MMA-DIMERO:					
Distancia(Å)		Ang. Diedro(grados)		Ang. de Valencia(grados).	
C1-C2	1.53	C1-C6-C7-O8	195.0	C1-C2-C3	109.5
C2-C3	1.49	C3-C2-C1-C6	305.0	C2-C3-O4	117.0
C3-O4	1.37	C2-C1-C6-C7	32.0	C2-C3-O14	125.0
O4-C5	1.38	C1-C6-C7-O15	15.0	C3-O4-C5	109.5
C3-O14	1.27	C1-C2-C3-O4	-60.0	C1-C2-C10	115.25
		C9-O8-C7-O15	8.0	C6-C1-C2	122.5
		C1-C2-C3-O14	120.0	C2-C1-H16	108.0
		C5-O4-C3-O14	15.0	C6-C7-O8	117.0
				C6-C7-O15	109.5

Tabla 9. (Continuación).

MMA-TRIMERO:					
Distancia(Å)		Ang. Diedro(grados)		Ang. de Valencia(grados).	
C1-C2	1.53	C1-C2-C3-O4	-60	C1-C2-C3	109.5
C2-C3	1.49	C2-C3-O4-C5	-177	C2-C3-O4	117
C3-O4	1.37	C1-C2-C3-C14	120	C3-O4-C5	109.5
O4-C5	1.39	C3-C2-C1-C6	-50	C2-C1-C6	122.5
C1-C6	1.53	C2-C1-C6-C7	30	C1-C6-C7	109.5
C6-C7	1.49	C1-C6-C7-O8	135	C6-C7-O8	117
C7-O8	1.37	C1-C6-C7-O15	-45	C7-O8-C9	109.5
O8-C9	1.39	C6-C7-O8-C9	171	C1-C2-C10	109.5
C2-C10	1.53	C2-C1-C6-C12	-90	C1-C2-C11	110
C2-C11	1.53	C2-C1-C6-C13	150	C1-C6-C12	115.25
C6-C12	1.53	C1-C2-C3-C10	120	C1-C6-C13	115.25
C6-O13	1.53	C1-C2-C3-C11	-120	C2-C3-O14	125
C3-O14	1.27	C1-C2-C11-C16	175	C6-C7-O15	125
C7-C15	1.27	C2-C11-C16-C17	-30		
C11-O16	1.53	C2-C11-C16-C20	90		
C16-C17	1.49	C2-C11-C16-C21	-150		
C17-C18	1.37	C11-C16-C17-O22	-19		
C18-C19	1.39	C16-C17-O18-C19	-172		
C16-C20	1.53	O14-C3-O4-C5	3		
C16-C21	1.53	O22-C17-O18-C19	7		
C17-O22	1.27	O15-C7-O8-C9	-9		
		C3-C2-C1-H23	-170		

Tabla 10. Población Electrónica Total.

Atomo	MMA trímero		MMA dímero		MMA monómero	
	PCILO	CNDO	PCILO	CNDO	PCILO	CNDO
1	3.973	3.963	3.981	3.965	3.997	3.999
2	3.997	4.014	3.993	4.014	3.973	3.989
3	3.487	3.514	3.540	3.544	3.707	3.617
4	6.200	6.257	6.192	6.255	6.185	6.232
5	3.851	3.851	3.841	3.837	3.856	3.847
6	3.988	3.998	3.987	3.995	3.990	3.995
7	3.802	3.633	3.784	3.638	3.990	3.995
8	6.174	6.225	6.176	6.223	6.288	6.343
9	3.852	3.855	3.845	3.847	1.001	1.000
10	4.003	4.001	3.994	3.994	0.995	0.992
11	3.976	3.964	3.987	3.992	0.996	0.992
12	3.989	3.992	3.991	3.997	1.010	1.006
13	4.989	3.997	3.986	3.991	1.010	1.012
14	6.492	6.374	6.487	6.423	1.010	1.006
15	6.204	6.311	6.158	6.268	0.999	0.995
16	3.988	3.982	1.005	1.009	0.995	0.995
17	3.799	3.764	0.995	1.003	0.999	0.996
18	6.176	6.228	1.020	1.025	0.999	0.996
19	3.848	3.848	1.023	1.021	0.995	0.995
20	3.992	3.999	1.006	0.999	0.999	0.995
21	3.986	3.994	0.994	0.987		
22	6.159	6.196	1.003	1.006		
23	1.007	1.008	0.996	0.998		
24	0.999	1.006	0.996	0.992		
25	1.024	1.021	0.995	0.999		
26	0.999	0.996	0.999	0.998		
27	1.014	0.999	0.989	0.988		
28	0.991	0.986	0.999	0.998		
29	1.005	1.003	1.002	0.996		
30	0.986	1.010	0.992	0.989		
31	0.998	1.012	0.999	0.993		
32	1.008	1.010	0.998	0.997		
33	0.995	0.993	1.017	1.012		
34	0.998	0.995	1.013	1.004		
35	1.000	0.994	1.012	0.999		
36	0.992	0.990				
37	1.004	0.999				
38	0.996	0.997				
39	1.016	1.011				
40	1.006	0.994				
41	1.016	1.007				
42	1.016	1.020				
43	1.010	1.004				
44	1.012	1.014				
45	0.989	0.989				

Tabla 10. (Continuación).

46	1.002	1.006
47	0.999	1.004
48	0.993	0.991
49	0.998	1.004
50	0.999	1.002

Tabla 11. Indices y densidades de unión relevantes en los compuestos modelo del PMMA.

		Indice de Unión.	Densidad de unión.
Monómero	C2-C3	1.002	1.5306
	C3-04	1.021	1.232
	04-C5	1.002	1.177
Dímero	C3-08	1.787	1.676
	C2-C3	0.978	1.391
	C3-04	0.984	1.211
	04-C5	1.005	1.194
	C3-014	1.608	1.643
	C3-015	0.171	0.256
	C6-C7	0.997	1.488
	C7-08	1.027	1.233
Trímero	08-C9	0.997	1.190
	C7-015	1.735	1.664
	C2-C3	0.984	1.484
	C3-04	1.000	1.220
	C3-014	1.507	1.611
	04-C5	0.998	1.175
	C3-015	0.069	0.111
	C3-022	0.151	0.215
	C6-C7	0.994	1.486
	C7-08	1.027	1.233
	08-C9	0.997	1.173
C7-015	1.739	1.672	
C16-017	0.985	1.481	
C17-018	0.986	1.214	
C17-022	1.725	1.640	
018-C19	1.004	1.177	

La distancia interatómica entre C3 y O15 (1.79Å) en el dímero es más corta de lo esperado. Una posible causa es la existencia de una interacción intramolecular^(31,32) que es más evidente cuando se observa el valor de 0.256 para la densidad de unión entre este par de átomos; Esto se puede apreciar en la *Tabla 11*.

La población electrónica total para C10, C11, C12, C13 y C6 indica que estos átomos son electrodeficientes, lo que ocasiona que los correspondientes enlaces C-C sean débiles.

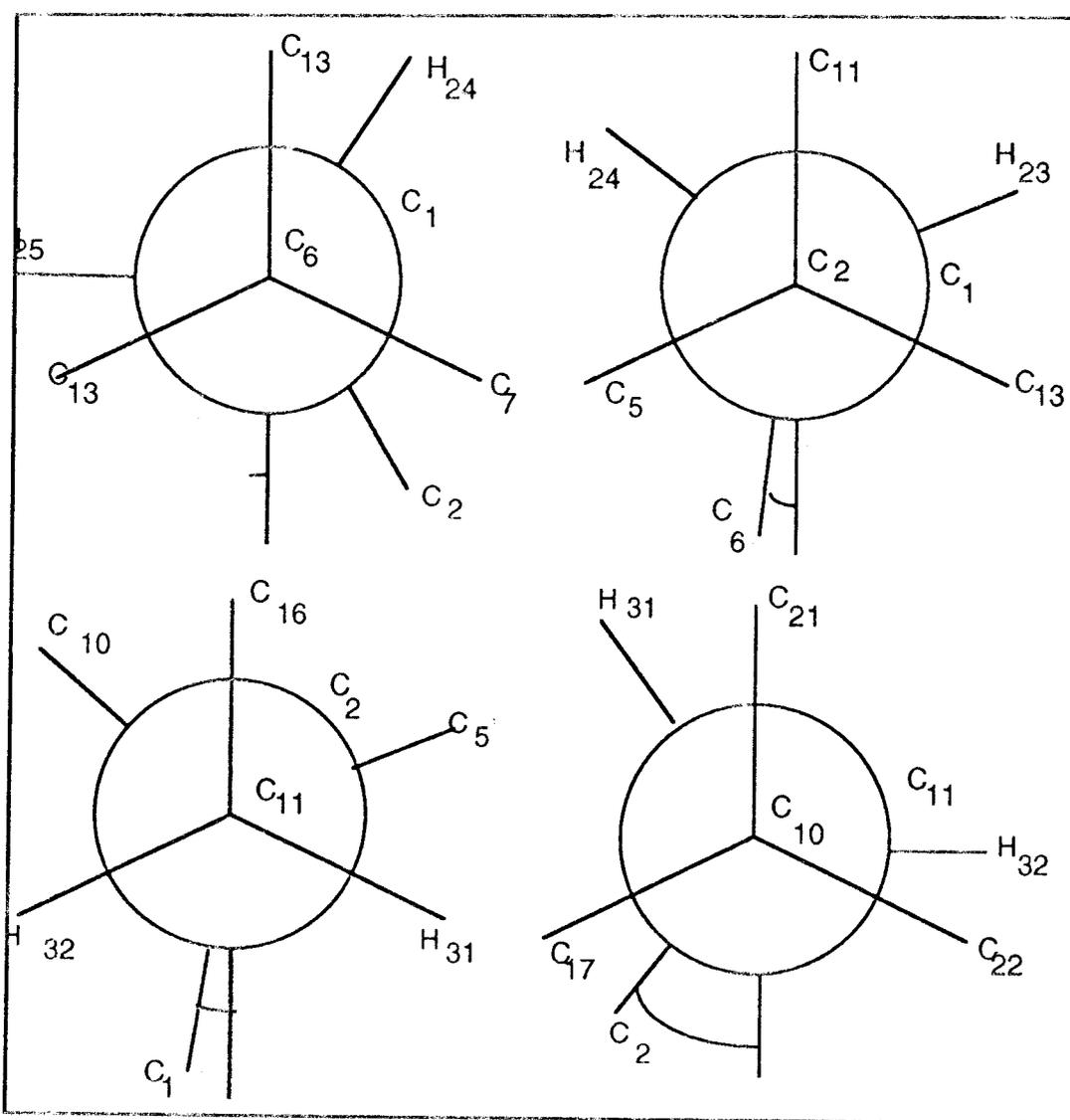


Figura 14. Diagramas de Newman, se muestran los ángulos de torsión de la cadena principal del trímero de PMMA en su conformación de mínima energía.

El trímero de MMA fue construido substituyendo el grupo $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_3$ por H_{24} en el dímero de MMA. Los diagramas de Newman correspondientes a la geometría final se muestran en la *Figura 14*. Los parámetros geométricos correspondientes a la geometría optimizada se muestran en la *Tabla 9* y los correspondientes valores de la población electrónica total se muestran en la *Tabla 10*.

La cadena principal presenta una conformación ttg^+ cuando ésta se observa a través de la secuencia $\text{C}_{13}\text{-C}_6\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-C}_{11}\text{-C}_{16}\text{-C}_{20}$. El grupo éster $\text{O}_{15}\text{-C}_7\text{-O}_8\text{-C}_9$ esta casi perpendicular al plano formado por los enlaces $\text{C}_{13}\text{-C}_6\text{-C}_1$ y el grupo carbonilo está orientado hacia el lado opuesto del átomo de carbono α del metilo (C_{12}). El plano formado por el grupo éster ($\text{O}_{14}\text{-C}_3\text{-O}_4\text{-C}_5$) bisecta al plano definido por los enlaces $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_{11}$ y el grupo carbonilo ($\text{C}_3=\text{O}_{14}$) esta *cis* al enlace $\text{C}_2\text{-C}_{10}$. Era de esperarse que el grupo éster $\text{C}_{22}\text{-C}_{17}\text{-O}_{18}\text{-C}_{19}$ fuera perpendicular al plano definido por los enlaces $\text{C}_{11}\text{-C}_{16}\text{-C}_{20}$ debido a la forma de la molécula; sin embargo, esta se desvía de este comportamiento esperado. Los ángulos diedros $\text{C}_{17}\text{-O}_{18}\text{-C}_{19}\text{-O}_{22}$, $\text{C}_5\text{-O}_4\text{-C}_3\text{-O}_{14}$ y $\text{C}_9\text{-C}_8\text{-C}_7\text{-O}_{15}$ son 7° , 3° y 9° respectivamente.

Los ángulos de unión $\text{CH}_2\text{-C-CH}_2$ son 115.25° (un estado tt), 110° (un estado tt) y 115.28° (un estado tg^+) para $\text{C}_{13}\text{-C}_6\text{-C}_1$, $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_{11}$ y $\text{C}_{11}\text{-C}_{16}\text{-C}_{20}$ respectivamente. Esto está en buena medida de acuerdo con los valores calculados por estadística conformacional para cuatro segmentos de la cadena de PMMA^(19,20), también con los estudios del análisis cristalino por rayos X, de oligómeros estereoregulares de metil metacrilato en donde se estudia la no equivalencia de los protones metileno sobre la cadena con los de las unidades terminales de los trímeros⁽²³⁾. Los valores grandes de los ángulos $\text{C-CH}_2\text{-C}$ descritos en la literatura⁽²⁰⁾, también aquí son observados. Las longitudes y los ángulos de unión de las cadenas laterales muestran poca diferencia entre las tres unidades monoméricas.

Las distancias entre los átomos C_3 y O_{15} o O_{22} son suficientemente cortas como para permitir una interacción intramolecular estabilizante. Nuevamente, dichas interacciones son evidentes por los valores de los índices y densidades de unión que se muestran en la *Tabla 11*. Pueden existir puentes de hidrógeno entre

O22 con H26 y O15 con H27 debido principalmente a que las distancias oxígeno-hidrógeno son más pequeñas de lo esperado (1.87Å y 1.85Å respectivamente).

Las atracciones intramoleculares mencionadas con anterioridad podrían explicar lo corto de las distancias entre O14-O22 y O14-O15 a pesar de las repulsiones entre los tres átomos de oxígeno. En la Tabla 10 se muestran los valores de las cargas atómicas. Ahí puede apreciarse que los enlaces entre los átomos de carbono C12, C13 con C6 y C20, C21 con C16 serán débiles debido a que dichos átomos son electrodeficientes. Por lo tanto, uno de dichos grupos metilo podría dejar la molécula. Entonces la interacción del oxígeno carbonilo O14 con O15 y O22 parece impedir que esta conformación pudiera ser la de mínima energía; esto hizo estudiar esta conformación con más detalle.

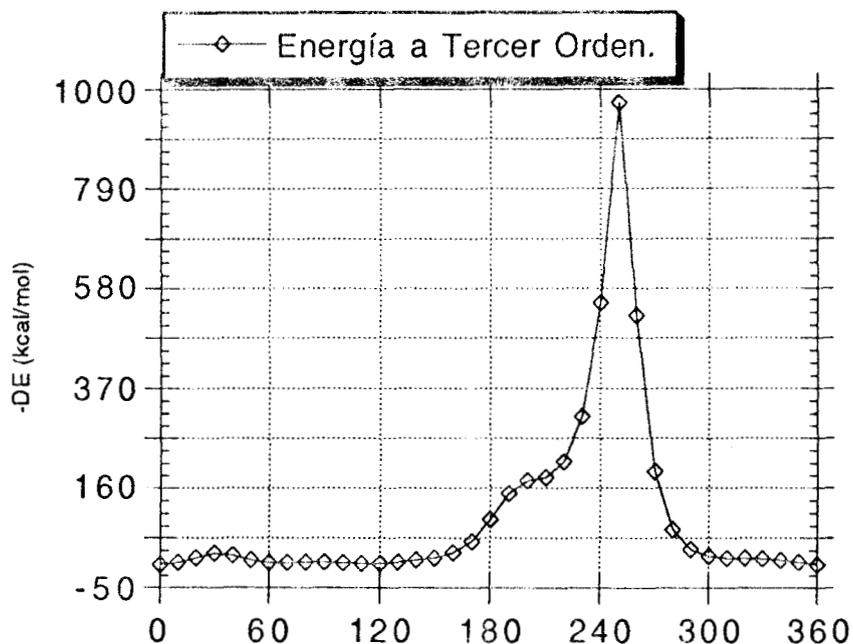


Figura 15. Energía de la Barrera C6-C7 del trímero de MMA. Cero grados corresponde a la conformación de mínima energía, y la rotación es en el sentido de las manecillas del reloj viendo de C6 hacia C7.

Es posible construir curvas ángulo-energía (véase la *Figura 15*) haciendo variar el ángulo diedro X1, para la rotación a través de la unión C6-C7 y calculando la energía. La variación de la carga atómica neta sobre diferentes átomos con X1 (*Figuras 16 y 17*) también puede ser trazada.

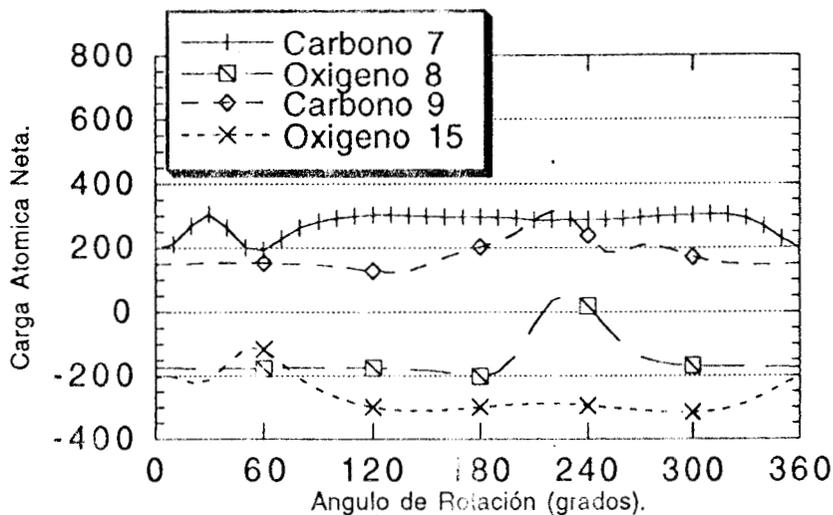


Figura 16. Cargas atómicas netas de C7, O8, C9 y O15 (unidades de 10^{-3} electrones) en función del ángulo de torsión de O8. Cero grados corresponde a la conformación de menor energía, la rotación es en el sentido de las manecillas del reloj viendo desde C6 hacia C7.

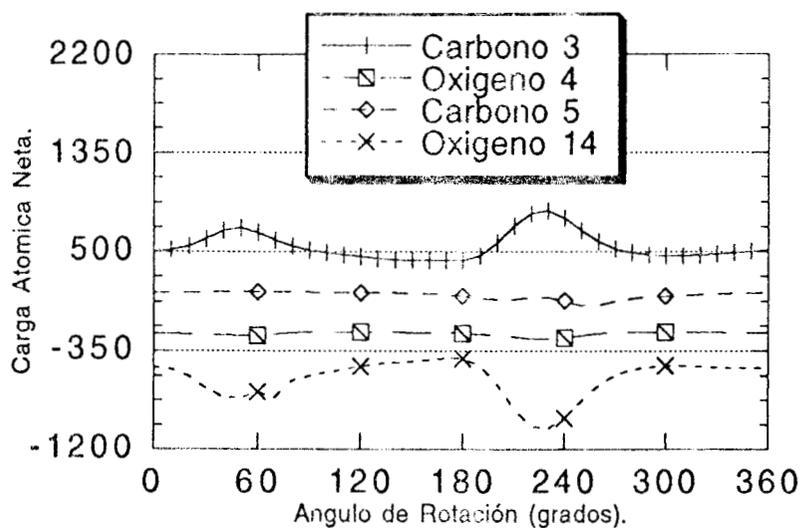


Figura 17. Carga atómica neta sobre los átomos C3, O4, C5 y O14 (unidades de 10^{-3} electrones) en función del ángulo de torsión de O8. Cero grados corresponde a la conformación de menor energía, la rotación es en el sentido de las manecillas del reloj viendo desde C2 hacia C3.

Las barreras rotacionales se muestran en la *Figura 15*. La conformación inicial corresponde a la de mínima energía con O15 15° fuera del plano formado por C1-C6-C7. Ambos grupos éster están casi paralelos en 310° . Las distancias de unión C3-C7, O4-O8, C5-C9 y O14-O15 son 2.57, 2.6, 2.87 y 2.57Å respectivamente. La conformación de menor energía es aquella en la cual los grupos éster forman un ángulo de 50° . En esta conformación la unión C7-O15 esta orientada hacia la unión C3-O14.

Existe un máximo de 23 kcal mol⁻¹ obtenido con el método PCILO cuando ambos grupos éster se encuentran perpendiculares (40° en la *Figura 15*). más aún, se puede ver que el máximo presente en 240° , ocurre cuando los grupos éster están perpendiculares. Con el enlace C7-O8 orientado hacia la unión C3-O14 esta representa una conformación en la cual los grupos metilo C5 y C9 se encuentran tan próximos entre sí que la distancia entre sus átomos de hidrogeno (H27 sobre C5 y H39 sobre C9) es demasiado corta. Una característica interesante es que las cargas netas sobre los átomos carbonilo en ambas uniones (C3-O14 y C7-O15) cambian en forma opuesta y las curvas no se cruzan en las regiones de interés ésto es entre 300° y 90° (ver *Figuras 16 y 17*).

La variación de las cargas netas no es importante. El cambio más fuerte se da para conformaciones estéricamente prohibidas. Por lo tanto, es interesante el notar que la carga sobre la curva de C3 tiene una forma semejante a la curva de la energía total (*Figura 15*). El orden de las cargas parciales sobre O8 y O15 está invertido en el intervalo entre 35° y 75° , esto es, O15 es menos negativo que O8. Este es el único caso en el cual nuestros resultados concuerdan con los datos reportados⁽⁹⁾. En este intervalo las cargas parciales siguen la misma tendencia encontrada en el dímero o sea, que los átomos carbono metoxilo son menos positivos que los correspondientes átomos carbono carbonilo y los oxígenos metoxilo son menos negativos que los correspondientes átomos de oxígeno carbonilo.

Los resultados de densidad de unión para los grupos éster obtenidos por medio del método CNDO muestran una deslocalización electrónica sobre el grupo éster central. Las cargas atómicas netas para los grupos metilo C6 y C16 muestran la labilidad de las uniones C-C(metilo) en la conformación de equilibrio.

4.2.5. CONCLUSIONES.

La geometría final del monómero muestra que el grupo éster es plano. Esto está de acuerdo con la evidencia experimental reportada anteriormente^(29,33) para varios esteres, en donde el enlace O-CH₃ esta *trans* al enlace C-C.

Los grupos éster del dímero de MMA no mantienen la planaridad. Tienen una conformación parecida a la del metil acetato cuando éste es estudiado por difracción electrónica⁽³⁴⁾. La distancia C₃-O₁₅ de 1.79Å y la densidad electrónica indican una posible interacción intramolecular. Las cargas atómicas netas sobre los hidrógenos H₂₁, H₂₄, H₂₇ y H₃₀, así como las de los átomos de carbono C₁₀, C₁₁, C₁₂ y C₁₃ a los cuales se encuentran unidos son positivas, por lo que podría esperarse que estas uniones sean débiles, dando la posibilidad de la formación de iones.

Los parámetros geométricos cambian en el caso del trímero si se considera al dímero como referencia. Los grupos éster mantienen la conformación que tenían en el dímero (fuera del plano), pero con un pequeño ángulo de torsión. La preferencia del trímero por la conformación mostrada en la Figura 14 puede dar un papel significativo a una interacción intramolecular tipo π entre el grupo éster central y los átomos de oxígeno carbonilo del otro grupo éster. Este último argumento está basado en las siguientes observaciones:

a). De los valores de la densidad electrónica se observa una deslocalización electrónica sobre los grupos éster y valores pequeños pero significativos para la interacción entre los átomos carbonilo.

b). Las distancias de los átomos O₁₅ y O₂₂ al grupo éster central son lo suficientemente cortas para permitir las interacciones.

c). La barrera rotacional del enlace C₆-C₇ es pequeña y la energía se incrementa solamente cuando el ángulo de torsión se encuentra entre 150° y 300° respecto de la conformación de equilibrio. La barrera puede ser grande debido a la proximidad de los grupos metilo sobre O₈ y O₄.

4.3 DIMERIZACION.

4.3.1. RESUMEN: Hemos realizado cálculos de orbitales moleculares para las etapa de dimerización en los procesos de polimerización vía mecanismos de radicales libres y iónicos para el metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, vinil acetato y estireno. Efectuamos cálculos para los monómeros y dímeros así como para sus iones positivos y negativos y radicales libres. Obtuvimos geometrías de mínima energía en todos los casos. Se analizaron los parámetros electrónicos y geométricos, y se propuso una trayectoria para la reacción de dimerización. Los calores de polimerización obtenidos están en excelente acuerdo con los datos experimentales.

4.3.2 INTRODUCCION.

La estructura intramolecular de un polímero (distribución de secuencias y tacticidad) es importante, porque nos puede dar información con respecto al proceso de adición de monómeros, esto es, con respecto a la preferencia de los monómeros a adicionarse en una configuración iso- o sindiotáctica^(45,46). Además que, el conocimiento de la estructura intramolecular es de suma importancia para el entendimiento de las relaciones entre estructura y propiedades de los polímeros⁽⁴⁷⁾. Existe un marcado interés en la caracterización de materiales poliméricos (especialmente mezclas) a nivel molecular. Dicho interés se debe en parte a la tremenda importancia que desde el punto de vista tecnológico poseen las mezclas de polímeros. Las propiedades macroscópicas de tales materiales están determinadas por la estructura microscópica, la cual a su vez es críticamente dependiente del grado de mezclado molecular entre los componentes de la mezcla. Lo especial de las propiedades de los materiales poliméricos surge de diferencias en las interacciones termodinámicas en sistemas que contienen macromoléculas y aquellos sistemas de moléculas pequeñas.

La naturaleza de las interacciones intermoleculares determinan la estructura microscópica en cualquier sistema en fase condensada. Sin embargo, cuando el sistema contiene macromoléculas existe una complejidad adicional debido a las consideraciones intramoleculares; el

número de configuraciones utilizable por una cadena polimérica, aunque restringido por la geometría de sus enlaces es vasta. Así, la morfología de una cadena involucra la interrelación entre las interacciones de un polímero con su medio y las posibles conformaciones de la cadena. Para entender mejor dichos sistemas, es deseable investigar cuantitativamente las interacciones de cadenas poliméricas aisladas.

Aquí presentamos los resultados de cálculos semiempíricos de orbitales moleculares para monómeros, dímeros, sus iones positivos y negativos así como radicales libres que participan en la etapa de dimerización del proceso de polimerización del metil acrilato (MA), metil metacrilato (MMA), etil acrilato (EA), vinil acetato (VA) y estireno por radicales libres y mecanismos iónicos. Utilizando el hamiltoniano AM1 propuesto por Dewar y colaboradores(13a) hemos optimizado la geometría de los sistemas mencionados. También, hemos examinado la evolución de las conformaciones y de los enlaces cuando una unidad molecular se aproxima a una especie monomérica (ion o radical libre). En otras palabras hemos explorado una posible coordenada de reacción.

El método AM1 engloba las aproximaciones inherentes al formalismo NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)(13b), y corrige la principal debilidad del método MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap)(13c,14) en el cual está basado.

4.3.3. METODOLOGIA.

Las conformaciones de mínima energía para el metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, vinil acetato y estireno fueron obtenidas en una etapa previa. Con base en dichas geometrías, se formaron los correspondientes compuestos modelo para los dímeros. En cada caso la geometría inicial corresponde a una conformación isotáctica completamente *trans*.

Con esas geometrías se inició un proceso de optimización. En una primera etapa se hicieron cálculos con optimización completa para cada dímero, y con las nuevas geometrías, se calcularon barreras de rotación tomando como ejes las uniones C-C de la cadena principal que están a los lados de C7 (ver *Figura 18*). Los ángulos de torsión se variaron con incrementos de 20° en cada caso particular. En cada

punto todos los parámetros geométricos de los átomos pesados (no hidrógeno) fueron variados simultáneamente.

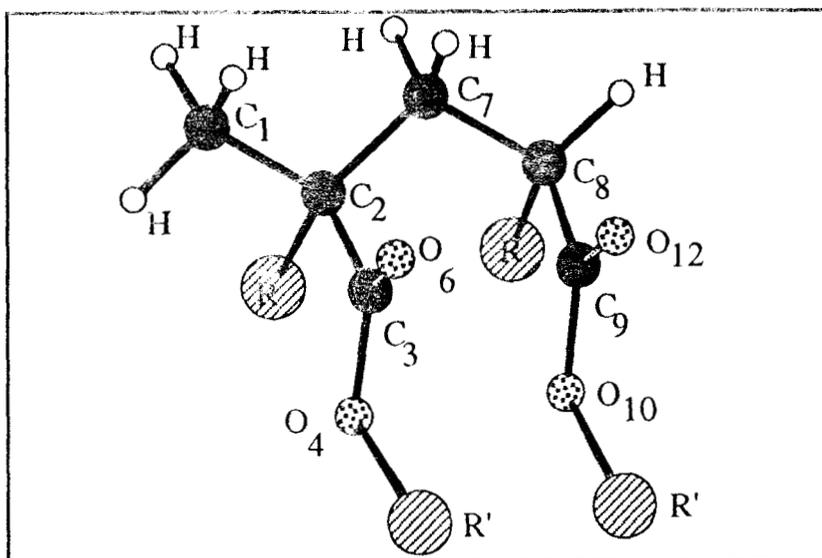
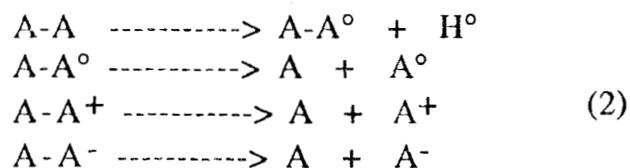


Figura 18. Representación esquemática de dímeros acrílicos. R=H, CH₃, R'=CH₃ o C₂H₅.

Con los dímeros modelo formados de esta manera, se removiéron un átomo de hidrógeno para formar los correspondientes radicales libres, y, asignando una carga positiva o negativa, formamos los correspondientes iones. Estos procesos fueron hechos con optimización de los parámetros geométricos para los átomos próximos al sitio en donde el átomo de hidrógeno fué removido. La siguiente etapa fué el rompimiento del enlace entre unidades monoméricas. Se realizaron calculos cambiando en etapas de 0.3Å la distancia de unión C₂-C₇ desde la distancia de equilibrio hasta 5Å. Tres tipos de cálculos fueron hechos. En el primero, se optimizaron solamente los parámetros geométricos de los átomos vecinos al sitio del rompimiento del enlace; en el segundo, se optimizaron todos los parámetros de los átomos pesados y de los hidrógenos sobre los átomos de carbono involucrados en la ruptura de la unión; y en el tercero todos los parámetros geométricos de todos los átomos fueron optimizados.

Una vista esquemática de los procesos es:



en donde A-A representa el dímero molecular formado por dos monómeros de A, A-A° es el radical libre dimérico, A-A⁺ es el catión del dímero y A-A⁻ representa al anión del dímero.

Cation del Dímero de Metil Acrilato.

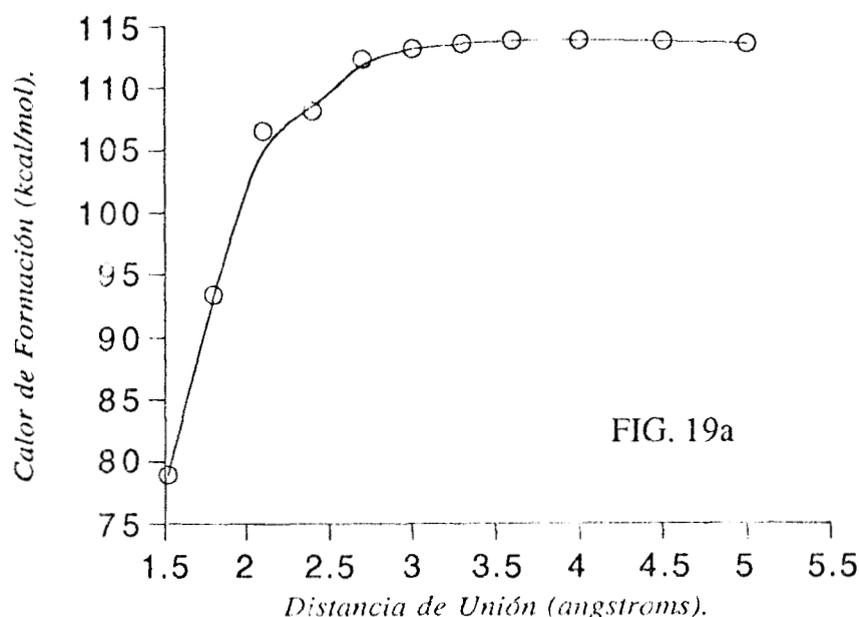


FIG. 19a

Se calculó la conformación de mínima energía de las diferentes especies monoméricas y diméricas. También calculamos la energía de disociación como la diferencia entre la suma de la energía total calculada para las especies del lado derecho en su conformación de menor energía y la energía total de los compuestos del lado izquierdo de la ecuación 1. Las conformaciones de mínima energía así como las energías totales para cada uno de los radicales, cationes y aniones fueron encontradas permitiendo que todos los átomos se movieran.

La curva de energía potencial para el tercero de los procesos en la ecuación (1) se muestra en la *Figura 19 (19a a 19c para diferentes monómeros)*. El calor de disociación obtenido de esta manera debe ser el negativo del calor de polimerización en términos de la unidad monomérica adicionada.

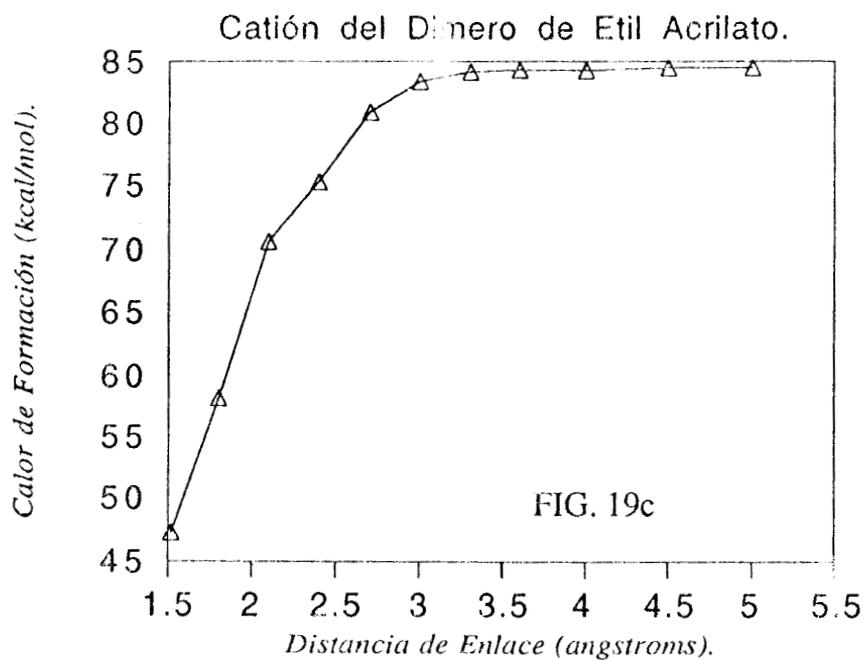
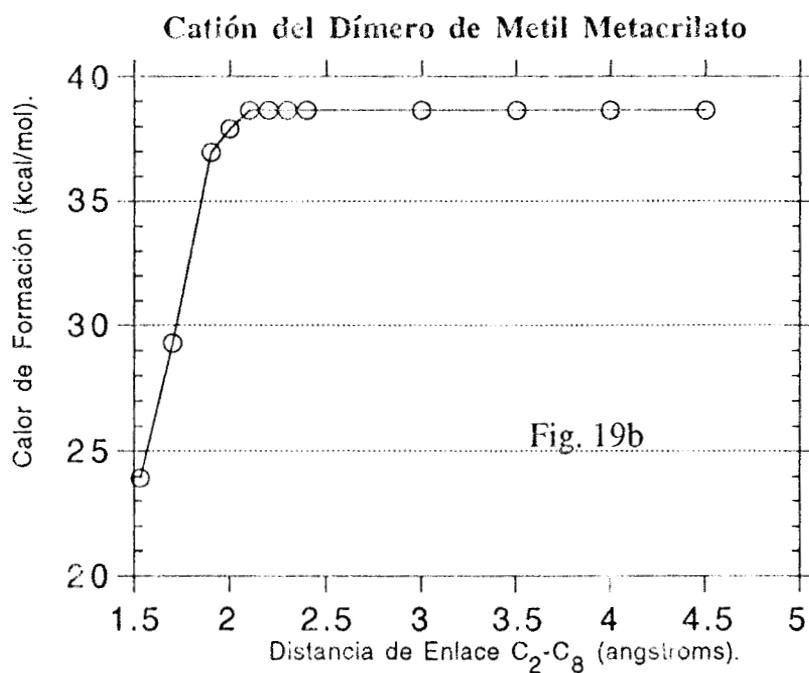


Figura 19. calor de formación ante distancia de enlace C2-C7 para (a).- Catión del dímero de MA. (b).-Catión del dímero de MMA.(c).- Catión del dímero de EA.

Hemos reportado anteriormente la conformación de menor energía para el monómero de metil acrilato⁽³⁹⁾. Usando esa geometría, se construyó el dímero de metil acrilato. El compuesto modelo usado en este trabajo para representar al dímero se muestra en la *Figura 20*. Este dímero tiene una conformación isotáctica toda *trans*. Para esta geometría se realizó un cálculo con optimización completa (o sea, todos los parámetros geométricos fueron variados simultáneamente), con la nueva geometría optimizada, y tomando como eje de rotación la unión C7-C8 se calculó la barrera rotacional desde 0° hasta 360° con incrementos de 20°. Cero grados corresponde a tener el enlace C8-C9 *cis* al enlace C2-C7. En cada punto las posiciones de los átomos de los grupos éster fueron optimizadas. A partir de esta barrera rotacional, la conformación de mínima energía fue tomada como inicial para el cálculo de la siguiente barrera. Ahora a través de la unión C2-C7, fueron optimizados los parámetros geométricos de los átomos vecinos a esta unión. Nuevamente, con la conformación de mínima energía se realizó un cálculo con optimización completa. En la *Tabla 12* se muestran los parámetros más relevantes. Adoptando la convención dada por Flory⁽⁴⁰⁾, encontramos que la geometría final corresponde a una conformación *tg*. La *Figura 21* muestra la conformación final en forma de diagramas de Newman.

4.3.4. RESULTADOS Y DISCUSION.

a).- METIL ACRILATO.

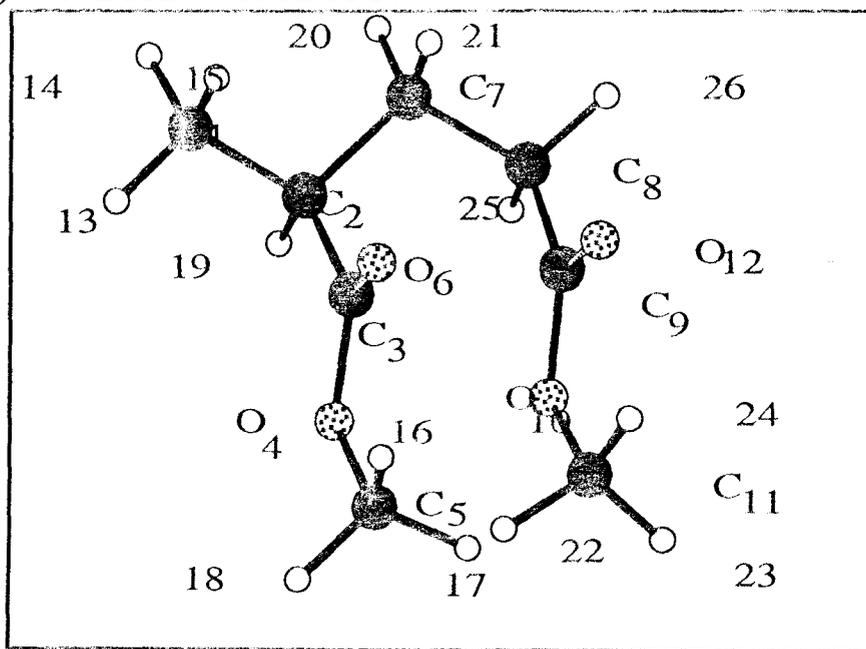


Figura 20. Conformación inicial del compuesto modelo del dímero de Metil Acrilato.

Tabla 12 Características geométricas relevantes del Metil Acrilato.

Atomo	Distancia. de unión Å	AR	Angulo. de Unión. (grados.)	AR	Angulo. de Torsión (grados.)	AR
C2	1.520	C1				
C3	1.508	C2	109.868	C1		
C3	1.508	C2	109.868	C1		
O4	1.369	C3	112.708	C2	123.344	C1
C5	1.428	O4	116.845	C3	-179.257	C2
O6	1.232	C3	129.338	C2	-56.418	C1
C7	1.521	C2	111.305	C1	-122.177	C3
C8	1.516	C7	111.711	C2	-179.508	C1
C9	1.497	C8	111.076	C7	160.654	C2
C10	1.367	C9	112.039	C8	147.077	C2
C11	1.427	O10	118.693	C9	178.565	C8
O12	1.232	C9	128.857	C8	-33.914	C7
H20	1.124	C7	108.403	C2	-58.654	C1
H21	1.122	C7	109.563	C3	58.706	C1

*El átomo de referencia (AR) es el átomo con respecto al cual se miden las longitudes de enlace, ángulos de unión y diedros.

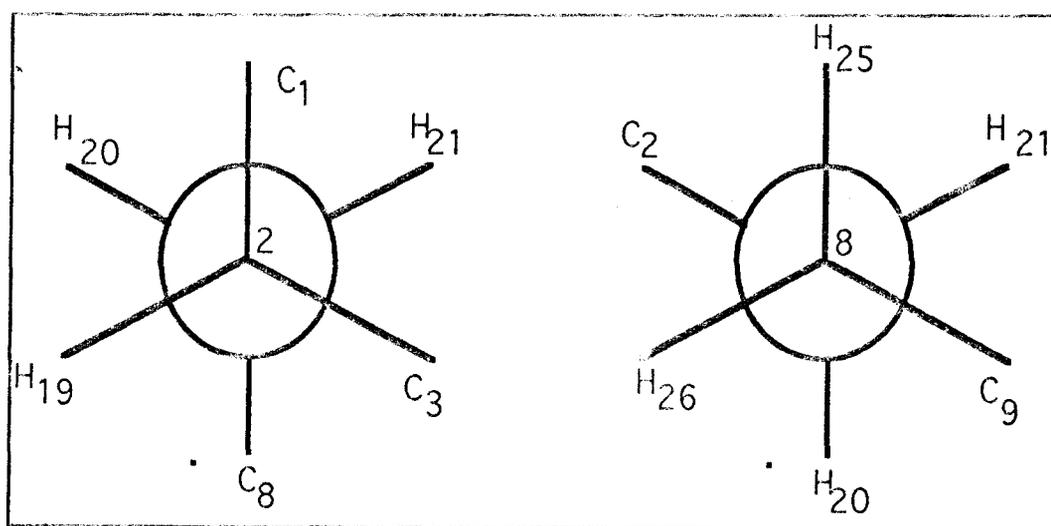


Figura 21. Diagramas de Newman de la conformación de mínima energía del dímero de Metil Acrilato.

Con la conformación de mínima energía así obtenida para el dímero, la distancia de la unión C8-H26 fue modificada con incrementos de 0.3Å desde la distancia de equilibrio hasta el valor de 5Å. El alargamiento de este enlace es equivalente a la disociación del dímero en un radical de hidrógeno atómico y un radical libre del dímero. En el proceso de disociación se optimizaron los parámetros geométricos de los átomos vecinos (C7, C9, H25) al enlace que está siendo roto. En este punto hay que hacer notar, que los valores de los ángulos de unión C7-C8-C9 y C7-C8-H25 cambian de casi tetraédricos en la conformación inicial (111.07° para C9, véase *Tabla 12*) a valores casi trigonales cuando el sistema está disociado (119.87° para C9 véase la *Tabla 14*) y las densidades electrónicas sobre los átomos vecinos a C8 se modifican substancialmente (*Tabla 12*). Con la geometría del radical libre del dímero determinada de esta manera y asignando la carga igual a cero, uno o menos uno, se obtuvieron las geometrías y calores de formación para las especies diméricas radical libre, catiónica y aniónica respectivamente.

Tabla 13. Cargas atómicas netas sobre algunos de los centros atómicos de las diferentes especies del metil acrilato.

átomo	DIMERO.		
	neutro	catión	catión disociado.
C1	0.211	0.224	-0.303
C2	-0.093	-0.107	0.379
C3	0.296	0.256	0.219
O4	-0.282	-0.278	-0.241
C5	-0.065	-0.071	-0.069
O6	-0.347	-0.303	-0.207
C7	-0.154	-0.251	-0.196
C8	-0.165	0.325	-0.121
C9	0.308	0.242	0.305
O10	-0.280	-0.230	-0.276
C11	-0.075	-0.081	-0.074
O12	-0.355	-0.224	-0.337

Tabla 14. Características geométricas relevantes del dímero catión del metil acrilato.

Atomo	Distancia. de unión Å	AR	Angulo. de Unión. (grados.)	AR	Angulo. de Torsión (grados.)	AR
C8	1.432	C7	115.64	C2	178.56	C1
C9	1.490	C8	119.87	C7	168.41	C2
C10	1.350	C9	111.79	C8	141.49	C7
C11	1.427	C10	118.69	C9	178.56	C8
O12	1.229	C9	124.45	C8	-39.59	C7
H25	1.118	C8	122.23	C7	-10.39	C2
H19	1.128	C2	108.73	C1	117.32	C3
H20	1.124	C7	108.40	C2	-58.65	C1
H21	1.122	C7	109.56	C2	58.71	C1

*El átomo de referencia (AR) es el átomo con respecto al cual son medidas las longitudes de enlace, ángulos de unión y diedros.

Tabla 15. Características geométricas relevantes del dímero catión del Metil Acrilato disociado.

Atomo	Distancia. de unión Å	AR	Angulo. de Unión. (grados.)	AR	Angulo. de Torsión (grados.)	AR
C3	1.471	C2	119.688	C1		
O4	1.369	C3	112.708	C2	123.34	C1
C7	5.000	C2	105.982	C1	-97.829	C3
C8	1.516	C7	111.711	C2	-179.508	C1
O12	1.232	C9	128.857	C8	-33.914	C7
H19	1.111	C2	120.452	C1	-179.565	C3
H20	1.090	C7	112.391	C2	-41.954	C1
H21	1.086	C7	35.510	C2	70.914	C1
H25	1.122	C8	111.357	C7	-76.969	C2

*El átomo de referencia (AR) es el átomo con respecto al cual son medidas las longitudes de enlace, ángulos de unión y diedros.

Para cada una de dichas especies la distancia interatómica C2-C7 se incrementó desde el valor de equilibrio hasta 5 Å con incrementos de 0.3 Å. En la *Figura 19a* se muestra la curva de energía potencial para la disociación del dímero catión en los monómeros neutro y catiónico correspondientes. Ahí se puede apreciar que, a partir de aproximadamente 3 Å, la energía es casi constante, lo que se puede interpretar como que el dímero catión está disociado y que la unión C2-C7 ha sido rota. La *Tabla 15* contiene algunos parámetros geométricos relevantes obtenidos para el dímero catión disociado, nótese la geometría adoptada por las especies monoméricas. La *Tabla 13* muestra las cargas atómicas netas sobre cada átomo para el dímero catión y para las especies resultantes de la disociación. Es necesario puntualizar el signo y magnitud de las cargas sobre los átomos C2, C7 y C8. El C2 tiene una carga atómica neta positiva debido a que cuando el enlace C2-C7, se rompe, se forma un catión monomérico con un átomo de carbono electrónicamente deficiente, y el carácter catiónico está sobre dicho átomo C2. El otro producto de la disociación es un monómero con un doble enlace en C7-C8. Este doble enlace es evidente cuando se observan las cargas sobre los átomos C7 y C8; ambos tienen valores negativos. Algunos parámetros geométricos relevantes para el dímero catión y el dímero catión disociado se muestran en la *Tabla 14*, nótese la geometría plana del monómero que contrasta con la geometría no plana del monómero catión. La *Figura 22* muestra la geometría adoptada por los productos de la disociación.

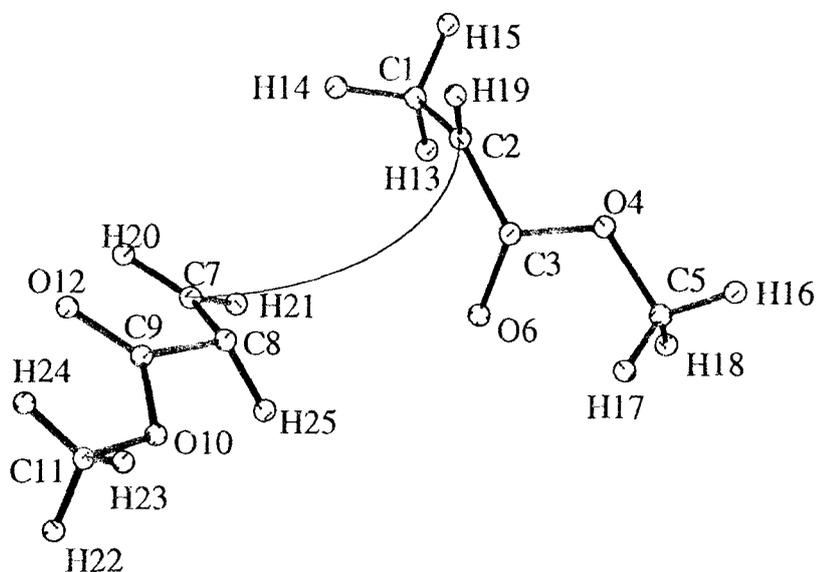


Figura 22. Productos de la disociación del catión dímero de metil acrilato, distancia C2-C7 de 5Å.

Se efectuaron procesos de optimización y alargamiento de las uniones para el radical libre y anión del dímero, hasta obtener las correspondientes energías de disociación, así como las geometrías de las especies monoméricas resultantes de la disociación.

Invirtiendo el proceso, se obtiene el proceso de dimerización (esto es, la etapa de dimerización en el proceso de polimerización). Los calores de polimerización calculados de esta manera para el MA son 20.88 kcal/mol para el mecanismo catiónico, 21.73 kcal/mol para el mecanismo por radicales libres y 28.45 kcal/mol para el mecanismo aniónico; el valor experimental reportado en la literatura^(41,43) es de 18.8 kcal/mol.

b).- METIL METACRILATO.

La *Figura 23* muestra las curvas de la distancia de unión C2-C8 versus el del orden de unión para la disociación de las tres especies del metil metacrilato. Ahí, se observa que el orden de unión es aproximadamente cero a la distancia de 3 Å para las especies catiónica y aniónica, no así para el radical libre, el cual a la distancia de 2.1Å ya tiene un valor del orden de unión casi nulo. El rompimiento de la unión es repentino; este hecho es notorio por la pendiente de la curva. Para la especie catiónica, cuando la distancia de unión C2-C8 se incrementa, está se rompe formando un monómero de metil metacrilato con un doble enlace en C8-C9 y un monómero catión. El carácter catiónico del dímero se puede apreciar por la carga atómica neta sobre el átomo C9 (véase la *Figura 24*). Esta carga cambia de signo en aproximadamente 2.5 Å. La carga sobre C8 es más negativa entre 1.5Å y 2.5Å. Una vez que el enlace C2-C8 ha sido roto ocurre un reajuste en las cargas sobre el monómero ocasionando que los átomos C8 y C9 tengan casi la misma carga negativa (distancias grandes en la *Figura 24*). El otro fragmento de la disociación es un monómero con carácter catiónico sobre el átomo C2. Este átomo posee una pequeña carga negativa a la distancia de equilibrio, pero cuando la distancia de unión es incrementada hasta 3Å, la carga es positiva mostrando el carácter catiónico de este fragmento. El cambio en la carga sobre el átomo C1 es pequeño.

Disociación de Metil Metacrilato.

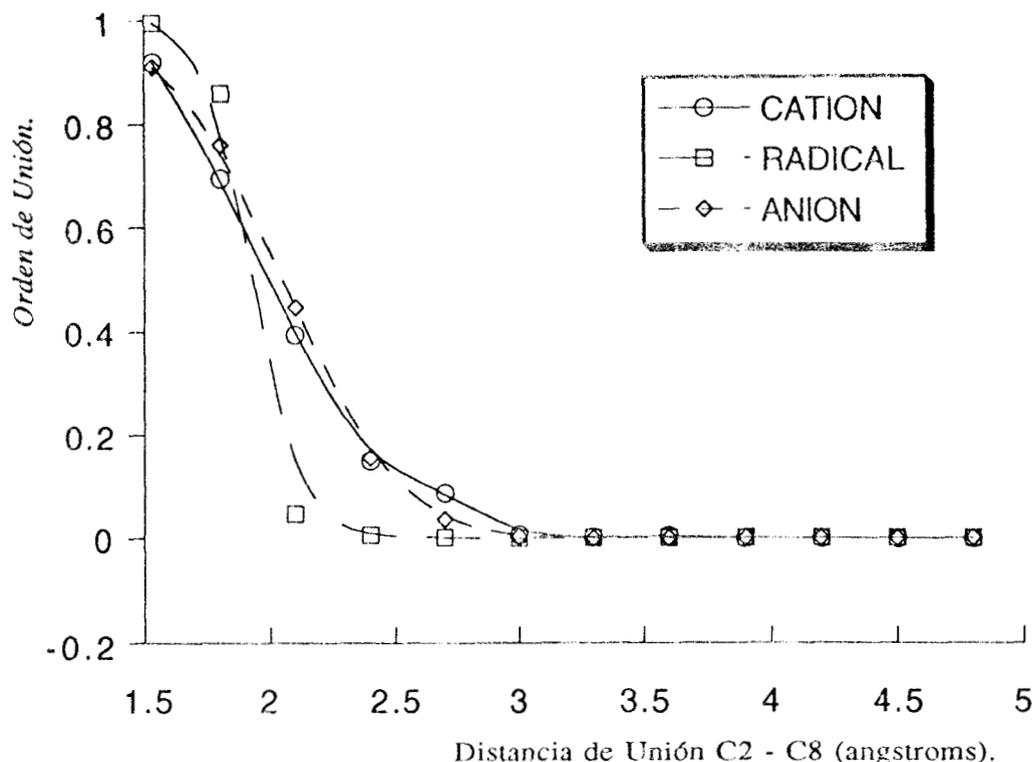


Figura 23. Iones y radical libre de Metil Metacrilato. curva de distancia de enlace C₂-C₈ versus orden de unión.

Conforme se incrementa el valor de la longitud de la unión C₂-C₈ ocurren cambios en los ángulos de unión y diedros de los átomos unidos a C₂. Tal cambio se debe a que C₂ está cambiando de hibridación desde *sp*³ en la cual la orientación de la unión es casi tetraédrica a una hibridación *sp*² con un arreglo triangular de los enlaces. Este último hecho se aprecia mejor en la *Figura 25*; ahí, los ángulos de unión de los átomos C₃ y C₇ cambian de valores cercanos a los tetraédricos (alrededor de 109.5°) a valores triangulares (cerca de 120°). En la misma figura se puede apreciar el cambio en el ángulo de unión de C₈ de 112° a casi 90°. Esto muestra la trayectoria seguida por el monómero catión cuando éste se está aproximando a un monómero molecular.

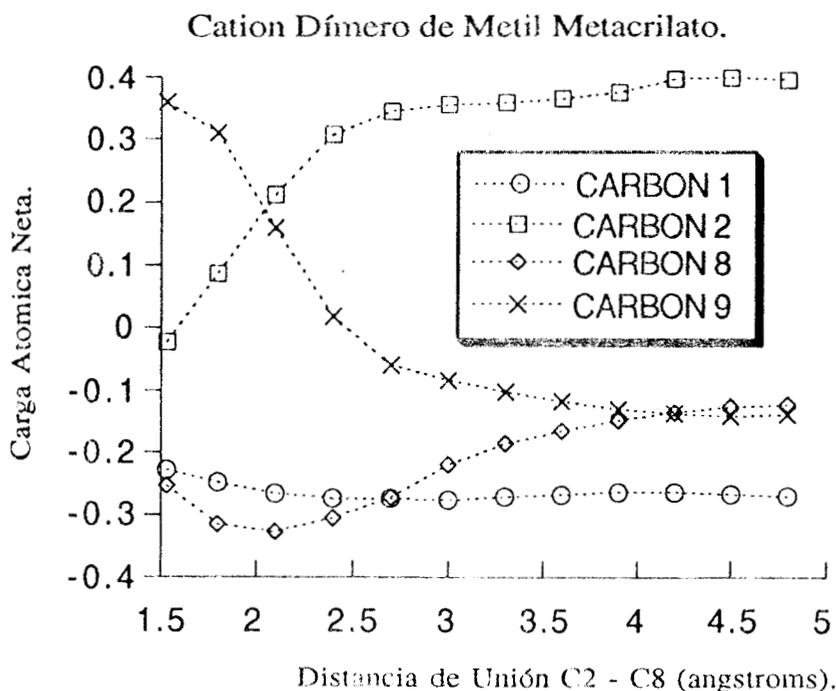


Figura 24. Carga atómica neta sobre los átomos de la cadena principal ante distancia de unión C2-C8 durante la disociación del catión del dímero de Metil Metacrilato.

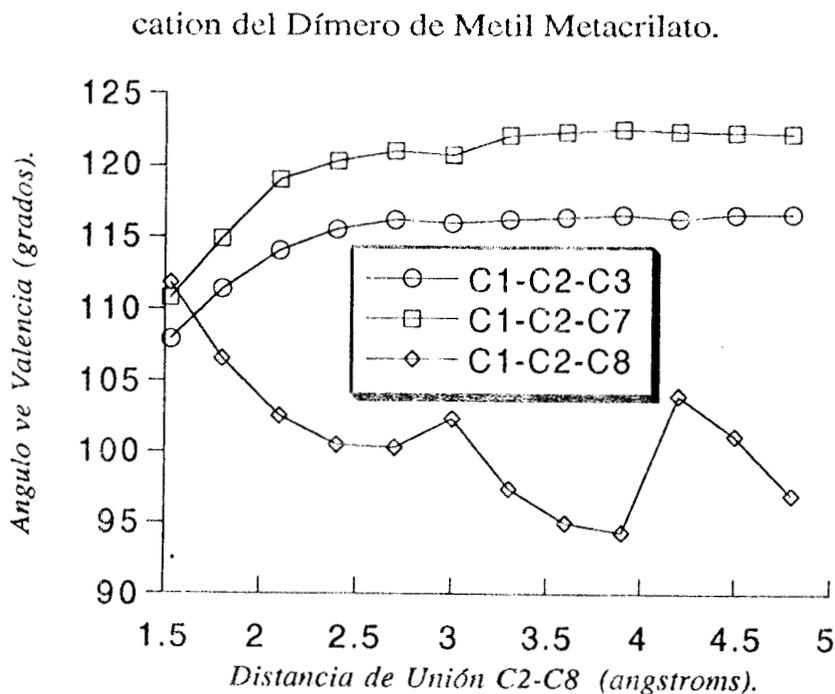


Figura 25. Angulo de valencia de C3, C7 Y C8 ante la distancia de unión C2-C8 para la disociación dímero catión de Metil Metacrilato.

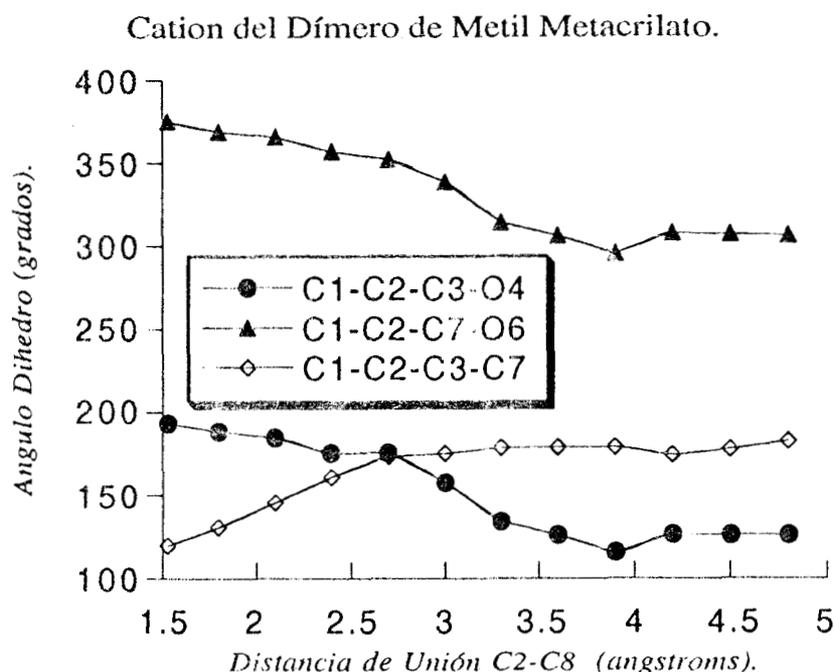


Figura 26. Angulos diedros ante distancia de unión C2-C8 para la disociación del dímero catión del Metil Metacrilato.

En la *Figura 26* se presenta la variación de los ángulos diedros con la distancia de unión C2-C8 para el catión del dímero de MMA; ahí, la orientación del grupo acrilato se modifica en casi 60° cuando se forma el monómero catión. La curva para el átomo C7 muestra como está cambiando este ángulo desde su valor tetraédrico (aproximadamente 120°) a un valor trigonal (cerca de 180°). Nuevamente, este hecho muestra un cambio en la hibridación del átomo C2.

Los productos de disociación del anión del dímero del MMA son un anión del monómero y un monómero molecular. De la variación de la carga atómica neta respecto a la distancia de unión C2-C8 (*Figura 27*) se aprecia como cambia el carácter aniónico del dímero. La carga sobre C9 va desde -0.55 en la distancia de equilibrio hasta un valor de -0.2 a distancias mayores de 3 angstroms. Por otro lado, la carga atómica neta sobre C2 va desde casi cero a -0.55, este hecho confirma que en este caso nuevamente la disociación es efectuada dando los productos mencionados anteriormente.

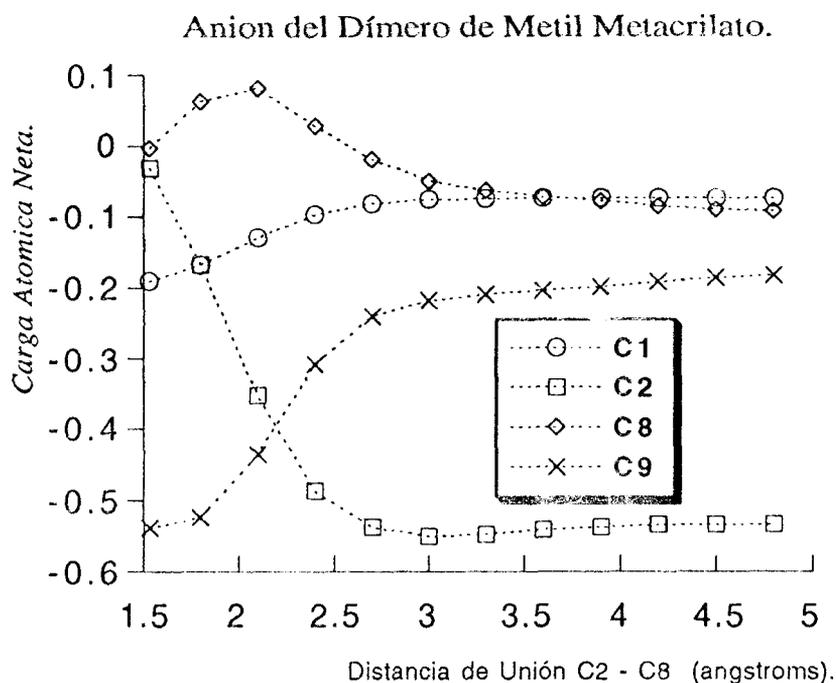


Figura 27. Cargas atómicas netas sobre los átomos de la cadena principal ante la distancia de unión durante la disociación del dímero anión de Metil Metacrilato.

Para el radical libre del dímero de MMA las curvas de las cargas atómicas netas ante la distancia C2-C8 se muestran en la *Figura 28*. Ahí se aprecia que las cargas sobre los principales átomos de la estructura principal no cambian de signo; las cargas son solamente redistribuidas. La diferencia en energía entre productos y reactivos (ver ec. 2) es una medida del calor de polimerización. Los valores calculados para metil metacrilato son: -15.4 kcal/mol, -24.9 kcal/mol y -16.11 kcal/mol calculadas para los mecanismos catiónico, aniónico y por radicales libres respectivamente. El valor calculado para la especie catiónica está en excelente concordancia con el valor experimental de -13.5 kcal/mol(42).

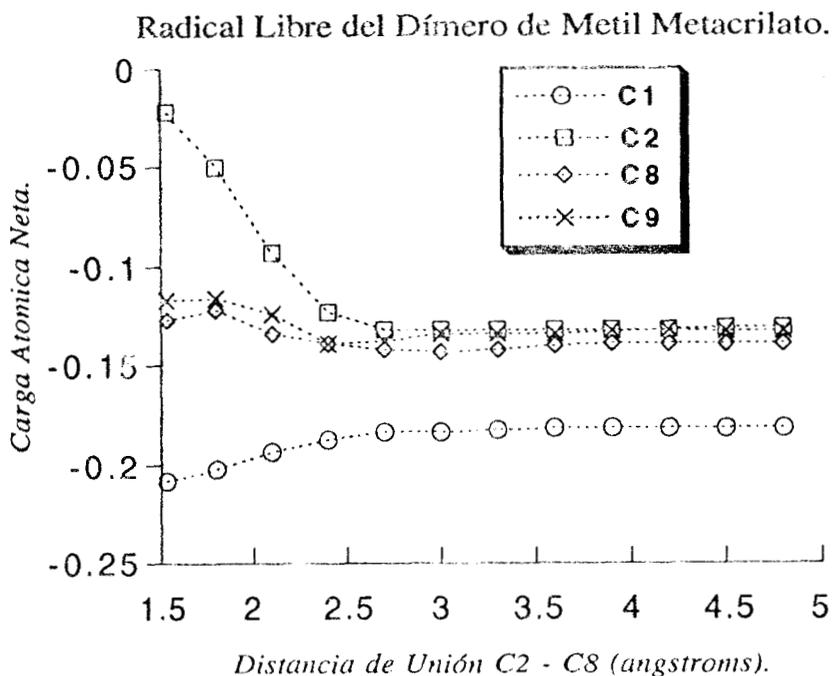


Figura 28. Cargas atómicas netas de los átomos de la cadena principal ante la distancia de unión C2-C8 para la disociación del dímero radical libre del Metil Metacrilato.

c).- ETIL ACRILATO.

En la conformación inicial del EA los grupos sustituyentes estaban orientados en una posición paralela. A partir de esta conformación, fueron calculadas las barreras rotacionales girando a través de la unión C8-C9 con incrementos de 20° y la variación simultánea de todas las coordenadas en cada punto, también las barreras rotacionales a través de las uniones C2-C8 y C9-C10 fueron calculadas. La conformación final para el dímero neutro del EA se muestra en la *Figura 29*. Con la conformación de mínima energía se obtuvo el radical libre del dímero modificando la distancia de unión C9-H26 desde 1.125\AA hasta 4.0\AA con incrementos de 0.3\AA . En la *Figura 30* se muestra el calor de formación ante la distancia de unión C9-H26. Ahí se aprecia que el valor de la distancia de unión para la formación del radical libre de EA es aproximadamente de 3\AA . Cuando esta distancia de unión está cambiando, los ángulos de unión y diedros de C10 van de valores tetrahedrales (110.60, 179.78) a trigonales (118.16, 59.8). Cambios semejantes ocurren con la posición de H25 que cambia de 111.08 y -57.6 a 119.97 y -121.9 .

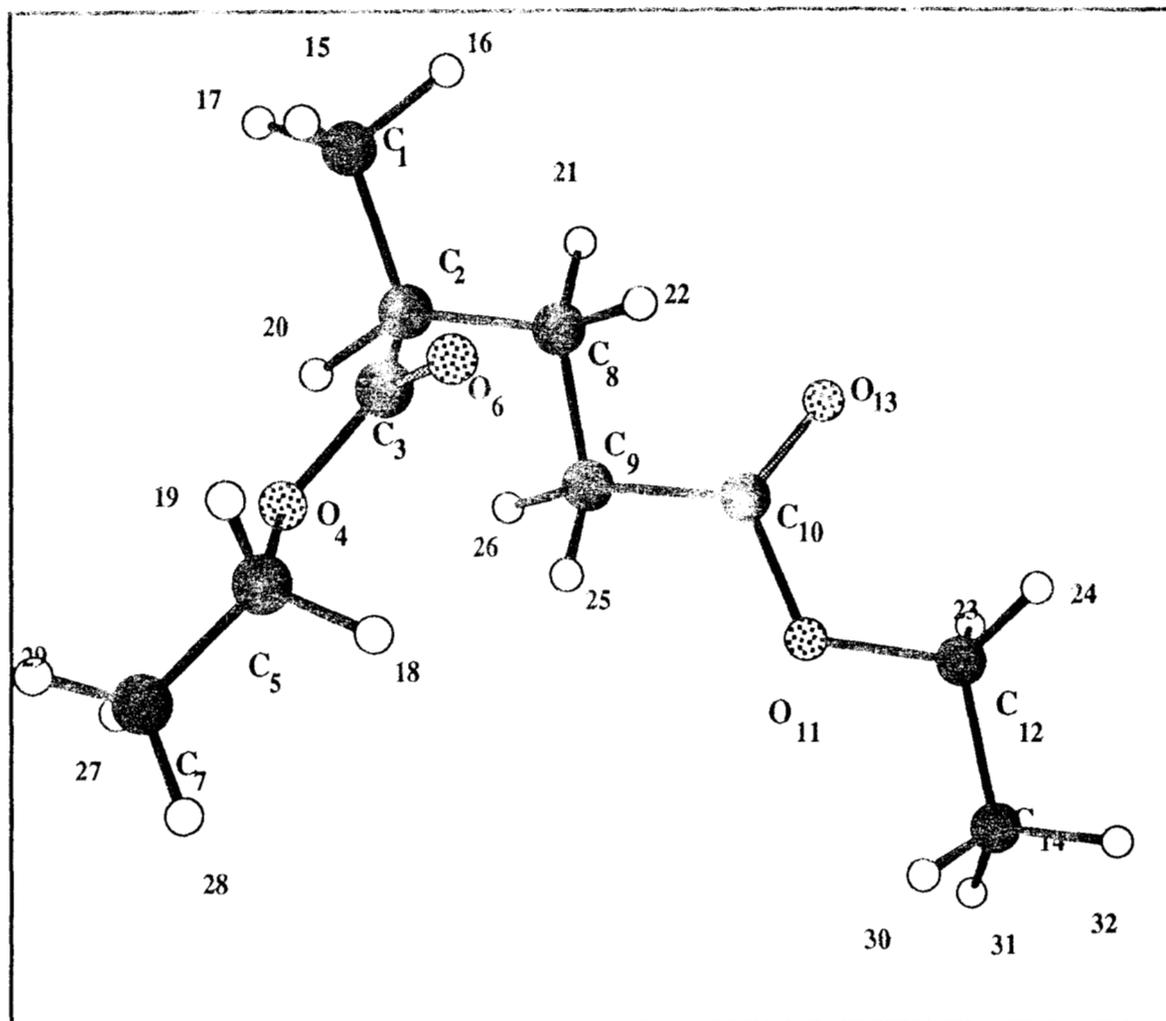


Figura 29. Conformación De Menor Energía Del Dímero De Etil Acrilato.

Con esta geometría y la carga igual a uno o menos uno fueron calculadas las especies diméricas catiónica y aniónica respectivamente. Para cada una de las tres especies la distancia C2-C8 fue cambiada para obtener el calor de disociación. Este calor de disociación con el signo cambiado debe ser igual al calor de formación de las especies diméricas del EA. La distancia de unión fue cambiada desde su valor de equilibrio hasta 5Å con optimización completa en cada punto, los productos de la disociación son un monómero molecular y la correspondiente especie monomérica. En la geometría final adoptada por estos productos es posible apreciar la hibridación sobre los átomos C2 y C8, tetraédrica en la especie dimérica y trigonal cuando disociado (la Figura 31 muestra la geometría final de los productos de la disociación del dímero catión). Sobre el C2 no solamente ocurre un

cambio de hibridación, también esta ocurriendo un cambio en la carga. Esta va desde -0.009 en el dímero neutro hasta -0.11 en el dímero catiónico y a +0.38 cuando el producto de la disociación es el catión del monómero.

Formación del Cation Dímero de Etil Acrilato.

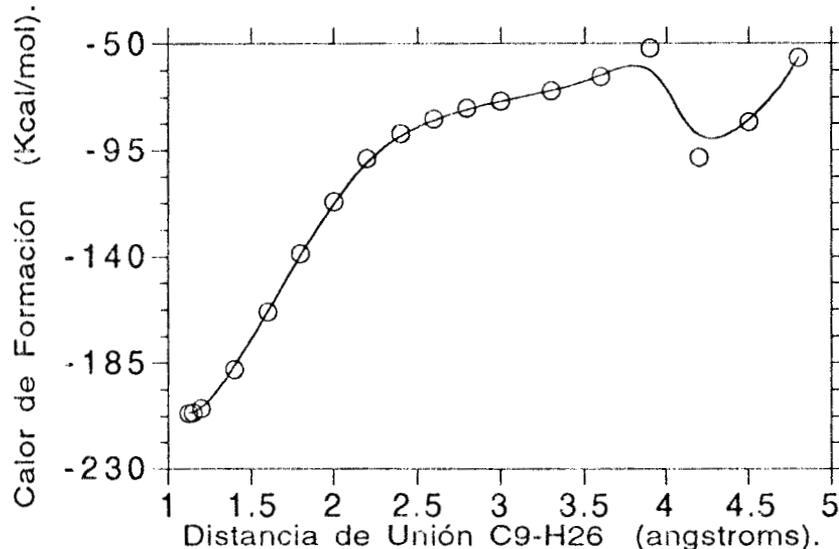


Figura 30. Distancia de enlace H26-C9 contra el calor de formación del radical libre del dímero del Etil Acrilato.

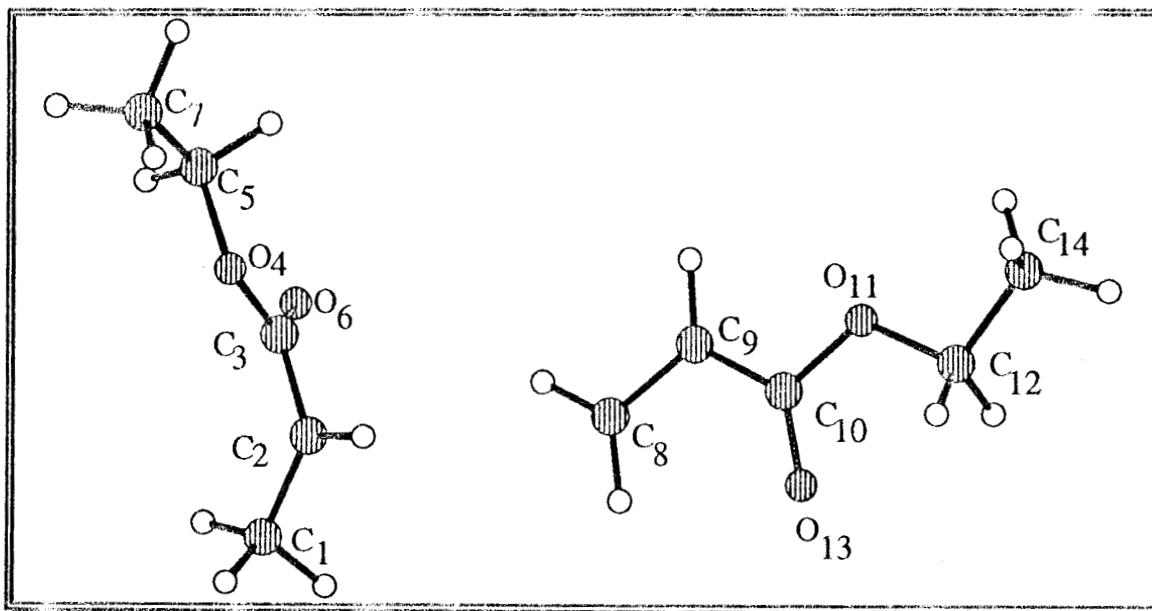


Figura 31. Productos de la disociación del catión del dímero del Etil Acrilato.

La *Tabla 16* muestra las cargas atómicas netas sobre los átomos para los diferentes especies diméricas del etil acrilato. De ahí, se ve que la carga atómica neta sobre C9 cambia en tal forma que refleja el carácter de las diferentes especies diméricas.

Tabla 16. Cargas atómicas netas de las especies diméricas del Etil Acrilato.

ATOMO	NEUTRAL	CATION.	D. C. ^a	ANION	R. L. ^b
C1	-0,2095	-0,2212	-0,3044	-0,2007	-0,2088
C2	-0,0931	-0,1147	0,3792	-0,0949	-0,0861
C3	0,2979	0,2662	0,2264	0,3258	0,2976
O4	-0,2841	-0,2834	-0,2496	-0,2730	-0,2803
C5	-0,0111	-0,0106	-0,0067	-0,0128	-0,0109
O6	-0,3501	-0,3110	-0,2189	-0,3972	-0,3538
C7	-0,2212	-0,2265	-0,2292	-0,2165	-0,2214
C8	-0,1552	-0,2295	-0,1845	-0,0279	-0,1318
C9	-0,1614	0,3366	-0,1665	-0,5928	-0,1608
C10	0,3047	0,2266	0,3187	0,3407	0,3146
O11	-0,2815	-0,2294	-0,2774	-0,3403	-0,2780
C12	-0,0119	-0,0137	-0,0085	0,0028	-0,0095
O13	-0,3550	-0,2121	-0,3550	-0,5695	-0,3444
C14	-0,2197	-0,2299	-0,2216	-0,2091	-0,2199
H15	0,0921	0,1307	0,1703	0,0557	0,0916
H16	0,0908	0,0988	0,2300	0,0764	0,0884
H17	0,0830	0,1139	0,2139	0,0641	0,0878
H18	0,0907	0,0915	0,1160	0,0885	0,0897
H19	0,0931	0,1138	0,1156	0,0725	0,0928
H20	0,1181	0,1382	0,2223	0,1276	0,1279
H21	0,1154	0,2217	0,1406	0,0802	0,1214
H22	0,1131	0,2503	0,1238	0,0453	0,1191
H23	0,0945	0,1197	0,0932	0,0716	0,0948
H24	0,0889	0,1158	0,0946	0,0596	0,0881
H25	0,1247	0,2241	0,1661	0,1046	0,1608
H26	0,1180	0,0956	0,1064	0,1055	0,0999
H27	0,0984	0,0990	0,1184	0,0695	0,0834
H28	0,0836	0,1052	0,1103	0,0614	0,0828
H29	0,0828	0,1064	0,0992	0,0839	0,0977
H30	0,0973	0,1056	0,0825	0,0547	0,0821
H31	-0,0813	0,1224	0,0948	0,0444	0,0852
H32	0,0852				

a dímero catión disociado. , b dímero radical libre .

El calor de polimerización calculado para el etil acrilato por medio del mecanismo catiónico es -17.4 kcal/mol es muy semejante al valor experimental de -18.8 kcal/mol⁽⁴¹⁾. Los valores calculados por medio de los mecanismos aniónico y de radicales libres son -26.06 kcal/mol y -23.7 kcal/mol respectivamente.

4.3.5. CONCLUSIONES.

Hemos optimizado la geometría de monómeros y dímeros en sus formas neutra, catiónica, aniónica y radical libre. Los calores de polimerización obtenidos del proceso de disociación concuerdan razonablemente bien con los reportado en la literatura. Con los métodos usados en el presente trabajo es posible apreciar el rearrreglo de las densidades electrónicas sobre los átomos. En todos los casos donde ocurrió la ruptura o formación de una unión (ionización y dimerización) se observaron cambios en la hibridación de los átomos involucrados en dicho proceso.

De las diferencias de energía para el proceso de dimerización es posible ver que para los tres dímeros estudiados el mecanismo aniónico parece ser el más probable, seguido del de radicales libres y por el catiónico. Este último, para el metil acrilato tiene un calor de polimerización positivo. Este orden en el tipo de polimerización esta en excelente concordancia con la clasificación de Schildknecht⁽⁴⁴⁾.

Muchas posibilidades pueden ser sugeridas para la trayectoria seguida por un monómero en su aproximación a otro, pero solamente una trayectoria es posible en el proceso de disociación y esta es la trayectoria que proponemos como trayectoria de dimerización para el MMA, MA, y EA.

4.4 MEZCLAS.

4.4.1. RESUMEN. Hemos simulado mezclas de polímeros por medio de sistemas que comprenden pares de oligómeros con el mismo número de unidades, es decir, monómero-monómero, dímero-dímero y trímero-trímero; para ello hemos usado como geometrías iniciales la geometría de los oligómeros de estireno, metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, vinil acetato y Difluoro vinilideno obtenidas con anterioridad. Reportamos los calores de formación de dichas mezclas, las energías de interacción, posibles conformaciones adquiridas por las mezclas y los sitios específicos de interacción en los oligómeros. La mayoría de las posibles interacciones son efectuadas a través de los átomos de oxígeno por puentes de hidrógeno.

4.4.2 INTRODUCCION.

En el estudio de miscibilidad polímero-polímero, una de las contribuciones importantes a la compatibilidad son los puentes de hidrógeno. Ha sido considerado que si hay un alto grado de interacción entre los dos polímeros de una mezcla como puede ser el producido por puentes de hidrógeno, entonces los polímeros se mezclan. Nuestra investigación ha sido encauzada hacia los requisitos estructurales para la ocurrencia de puentes de hidrógeno en muestras de polímeros, con la meta de dar una explicación molecular para el comportamiento de sistemas polímero-polímero seleccionados y una base para predecir el comportamiento de nuevos sistemas.

Desafortunadamente, los sistemas miscibles son más la excepción que la regla⁽⁴⁵⁾. En una primera revisión de sistemas poliméricos compatibles, de un total de 292 sistemas estudiados, solo 36 eran compatibles, mientras que 188 no lo fueron⁽⁴⁶⁾. Para 1980 el número de sistemas compatibles se había incrementado substancialmente. Un tratamiento de miscibilidad de polímeros lista aproximadamente 180 combinaciones miscibles o parcialmente miscibles⁽⁴⁷⁾ (mezclas compatibles también son tratadas por Paul y Barlow⁽⁴⁸⁾).

El método más común para incrementar la miscibilidad de polímeros es a través de la introducción de interacciones específicas entre las dos cadenas constituyentes, esto se vuelve obvio cuando se considera la energía libre de mezclado como el criterio de miscibilidad: $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0$. Para polímeros de alto

peso molecular el cambio en la entropía de mezcla tiende a cero cuando el peso molecular del polímero tiende a infinito entonces ΔH_M debe de ser cero o negativa para que ocurra la miscibilidad. Esto requiere que estén presentes las interacciones específicas. Las interacciones específicas potencialmente útiles van desde interacciones iónicas fuertes hasta las débiles fuerzas de dispersión. En la *Tabla 17* se muestra las fuerzas aproximadas de algunas de ellas. El puente de hidrógeno es una interacción particularmente atractiva en el diseño de sistemas miscibles por varias razones. Es una interacción relativamente fuerte (aproximadamente 10 veces más fuerte que las fuerzas de dispersión), y es relativamente fácil de detectar y de medir por varias técnicas.

Tabla 17. Fuerzas Intermoleculares.

Interacción.	Energía Aproximada (kcal/mol)
Fuerzas de London	0.2-2
Dipolo-Dipolo Inducido	0.02-0.2
Dipolo-Dipolo	0.2-2
Puente de Hidrógeno	2-10
Enlace Covalente	50-110

La existencia de puentes de hidrógeno en varios sistemas polímero-polímero esta documentada en la literatura, por ejemplo, Smith y col.(49) han mostrado que el sistema poli-(óxido de etileno)/poli(ácido acrílico) exhibe múltiples puentes de hidrógeno.

La introducción de grupos capaces de formar puentes de hidrógeno no significa la segura existencia de miscibilidad de polímeros. Materiales capaces de formar puentes de hidrógeno, también interaccionan consigo mismo más que con un segundo componente. La inclusión de substituyentes en la cadena puede conducir a interacciones cadena-cadena(50).

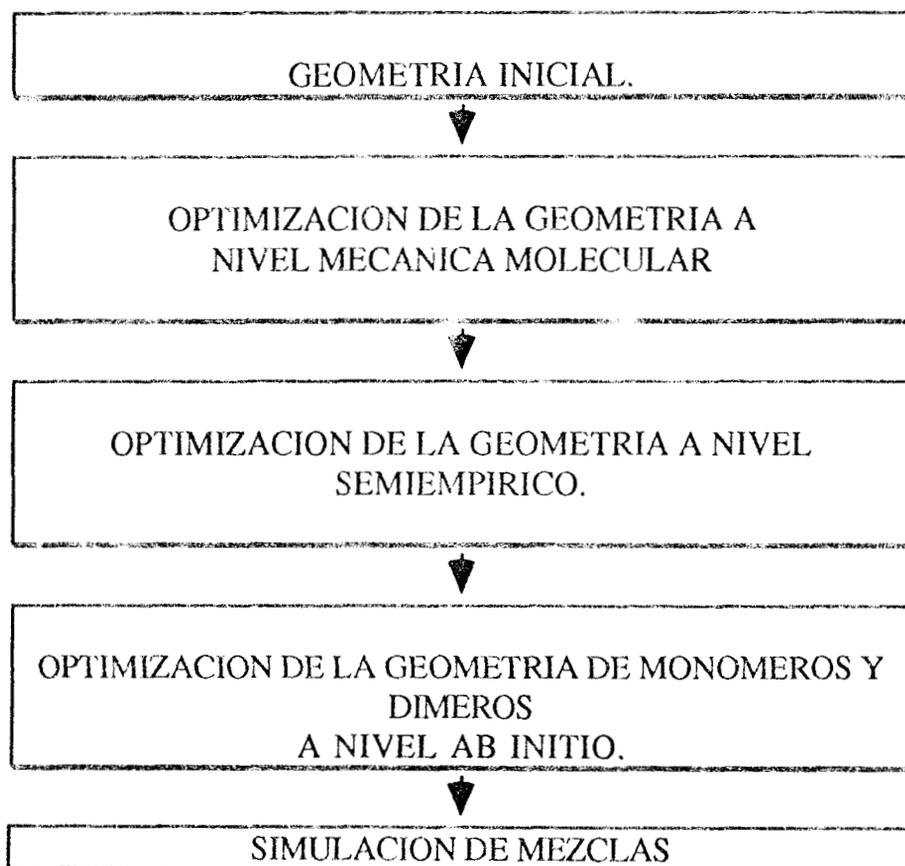
Es entre 1980 y 1985 cuando se reconoce que en mezclas de polímeros las interacciones polímero-polímero son las que controlan propiedades tales como miscibilidad, adhesión etc. De las compilaciones existentes(45,48,51,52) hemos elegido algunas mezclas de polímeros que son miscibles y otras que no está claro que lo sean, para con la ayuda de métodos semiempíricos tratar de explicar a nivel molecular cuales son las interacciones específicas responsables de la miscibilidad en pares de polímeros.

4.4.3 DESARROLLO

La estructura de las moléculas aquí estudiadas fue primeramente construida ya sea utilizando los módulos de construcción y de despliegue gráfico (builders y graphical displays) del paquete de programas conocido como Spartan en su versión 3.1 o tomando valores para los parámetros geométricos determinados experimentalmente. La geometría molecular resultante de la construcción fue sometida a un primer refinamiento usando técnicas empíricas de Mecánica Molecular.

La geometría así obtenida fue sometida a un segundo proceso de optimización, esta vez a nivel semiempírico utilizando para ello el programa AM1. En el siguiente paso la geometría fue reoptimizada utilizando métodos ab initio Hartree-Fock con la base 6-31G** para los monómeros y la base 3-21G para los dímeros. Los trímeros, tetrámeros y mezclas por su tamaño solamente fueron estudiados a nivel semiempírico.

La estrategia seguida para la obtención de las geometrías de equilibrio fue:



Para la determinación de interacciones específicas entre polímeros elegimos los polímeros de: Metil Acrilato, Metil Metacrilato, Vinil Acetato, Etil Acrilato, Estireno y Fluoruro De Vinilideno, para los cuales se tiene información referente a las conformación de menor energía adoptada por cada una de estas moléculas cuando se encuentra como monómero y dímero^(39,53). Para complementar dicha información calculamos las conformaciones más estables para los trímeros y tetrámeros, todas ellas a nivel semiempírico con el programa AM1. Con las configuraciones de menor energía, buscamos la manera en la cual se puedan mezclar los compuestos, es decir, diferentes caminos de acercamiento entre polímeros. Todo ello fue realizado para "mezclas" de diferente tamaño, es decir, modelamos mezclas con monómeros, con dímeros y con trímeros. Un total de treinta y seis diferentes mezclas modeladas.

En la *Tabla 18* presentamos el calor de formación de los primeros cuatro oligómeros de cada uno de los polímeros en su conformación más estable. Nótese que estos cálculos fueron realizados para los oligómeros cuando estos están saturados con hidrógeno como se muestra a continuación: $H-[-CH_2-C(RR')-]_n-H$.

TABLA 18. Calores de formación (kcal/mol) calculados con AM1 para los oligómeros saturados con hidrógeno.

	monómero	dímero	trímero	tetrámero
EST.	7.904	24.806	46.691	64.860
MA.	-102.335	-197.36	-291.413	-377.361
MMA.	-106.751	-196.255	-287.974	-376.553
EA.	-108.3	-208.131	-307.843	-397.051
VA.	-102.355	-184.507	-280.025	-381.057
PVF2.	-118.602	-211.702	-325.787	

En la *Tabla 19* presentamos el calor de formación calculado para cada una de las mezclas. Por arriba de la diagonal principal se encuentran los valores de las energías calculadas para las mezclas. Para cada par de especies fueron modeladas tres mezclas; entre monómeros, entre dímeros y entre trímeros. Por abajo de la diagonal se encuentra la suma de los calores de formación de las especies que constituyen dichas mezclas.

Tabla 19. Calor de formación de mezclas (parte superior) y suma de calores de formación de las especies que forman una mezcla (parte inferior), valores en kcal/mol.

	EST	MA	MMA	EA	VA	PDFV
EST		-95.532	-99.587	-101.18	-95.332	-110.82
		-174.168	-185.527	-185.527	-163.225	-200.029
		-248.642	-244.713	-264.078	-236.190	-280.277
MA	-94.431		-211.036	-212.533	-201.764	
	-172.554		-394.218	-407.560	-386.085	
	-244.722		-582.878	-601.533	-575.296	
MMA	-98.847	-209.086		-217.378	-211.508	-227.764
	-171.449	-393.615		-407.365	-386.454	-421.547
	-241.283	-579.387		-597.658	-573.806	-618.439
EA	-100.396	-210.635	-215.051		-213.046	
	-183.325	-405.491	-404.386		-396.064	
	-261.152	-599.256	-595.817		-577.208	
VA	-94.451	-204.670	-209.086	-210.635		
	-159.701	-381.867	-380.762	-392.638		
	-233.334	-571.438	-567.999	-587.868		
PDFV	-110.698		-225.353			
	-186.894		-407.957			
	-279.096		-613.761			

La diferencia entre los valores de la parte superior con los correspondientes de la parte inferior nos dará una medida de la estabilidad de la mezcla correspondiente. Esta diferencia se presenta en la *Tabla 20* y puede ser tomada como un criterio cualitativo para saber si un par de polímeros son o no miscibles. Para la obtención de la energía de cada mezcla, además de suponer un cierto camino de acercamiento, se realizaron cálculos de optimización de la geometría para cada mezcla con diferentes conformaciones iniciales de la misma. Para cada mezcla podemos analizar la geometría final (de menor energía) obtenida, con el objeto de encontrar posibles zonas de interacción.

TABLA 20. Valor de la diferencia entre calor de formación de mezcla y la suma de los calores de formación de los constituyentes de la misma, valores en kcal/mol.

	EST	MA	MMA	EA	VA	PDFV
EST		-0.901	-0.74	-0.784	-0.381	-0.122
		-12.975	-2.564	-2.202	-3.524	-13.135
		-3.920	-3.43	-2.926	-2.856	-1.181
MA			-1.95	-1.898	-2.356	
			-0.603	-2.069	-4.218	
			-3.491	-2.277	-5.858	
MMA				-2.327	-2.422	-2.411
				-2.979	-5.692	-13.59
				-1.841	-5.807	-4.678
EA					-2.411	
					-3.426	
					10.66	

4.4.4 Resultados y Discusión

a). *Estireno-metil acrilato*: La distancia más corta entre ambos monómeros se presenta cuando el oxígeno carbonilo O₂₇ del metil acrilato está a 2.4Å de los hidrógenos H₄ y H₁₂ vinílico y orto del estireno respectivamente, las distancias entre H₃₁, hidrógeno del metilo del grupo acrilato, y los carbonos 13 y 14 del anillo son también adecuadas para una interacción, 2.85Å y 2.61Å respectivamente. El anillo del estireno forma un ángulo diedro de 60.9 grados respecto de la cadena principal. El ángulo de valencia entre los carbonos C₆-C₃-C₉ es de 112.45 grados.

El índice de unión entre O₂₇ y los átomos de hidrógeno H₄ y H₁₂ es de 0.0015; otra posible interacción se puede presentar entre el H₃₁ con C₁₃ para los cuales el orden de unión es de la misma magnitud que los anteriores y la distancia a la cual se encuentran es de 2.6Å. La *Figura 32* muestra la geometría final adoptada por esta mezcla.

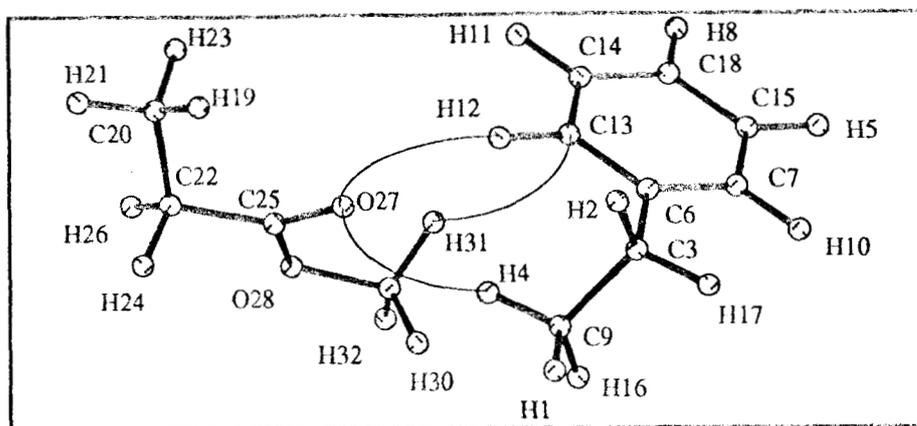


Figura 32. Conformación de menor energía para la mezcla de monómeros de Estireno y Metil Acrilato, ambos saturados con hidrógeno.

Cuando el cálculo para la misma mezcla se hace partiendo de una configuración en la cual la unión del carbono-oxígeno carbonilo está perpendicular al anillo del estireno y la cadena del metil metacrilato está perpendicular a la unión entre cadena principal y el anillo, se obtiene otra configuración de baja energía, sólo que en este caso la energía es mayor, ésta solamente presenta interacciones entre hidrógenos del grupo acrilato con los carbonos del anillo del estireno.

Los cálculos de los arreglos entre dímeros se hicieron con optimización total de la geometría. En una primera trayectoria la geometría final (*Figura 33a*) muestra distancias lo suficientemente cortas como para una posible interacción entre los dos dímeros. Estas distancias son entre los átomos de oxígeno carbonilo O51 y O49 del dímero de metil acrilato con el hidrógeno H24 en posición para y con el hidrógeno H23 en posición meta del dímero de estireno. Los índices de unión de O49 con H23 y de O51 con H24 son 0.0016 y sus distancias son de 2.4Å. La magnitud de los índices de unión entre dímeros es comparable con los índices de unión intramoleculares en el dímero de metil acrilato entre el átomo O51 con los hidrógenos metoxilo H55 y H56 del mismo grupo acrilato. En el otro extremo de este dímero ocurre algo semejante entre el oxígeno O49 con los hidrógenos H58 y H59. En una segunda trayectoria (*Figura 33b*), las posibles interacciones serían entre los oxígenos metoxilo del metil acrilato con los hidrógenos de la cadena principal del estireno. Para esta geometría el calor de formación es mayor que para la geometría anterior por aproximadamente 1 kcal/mol.

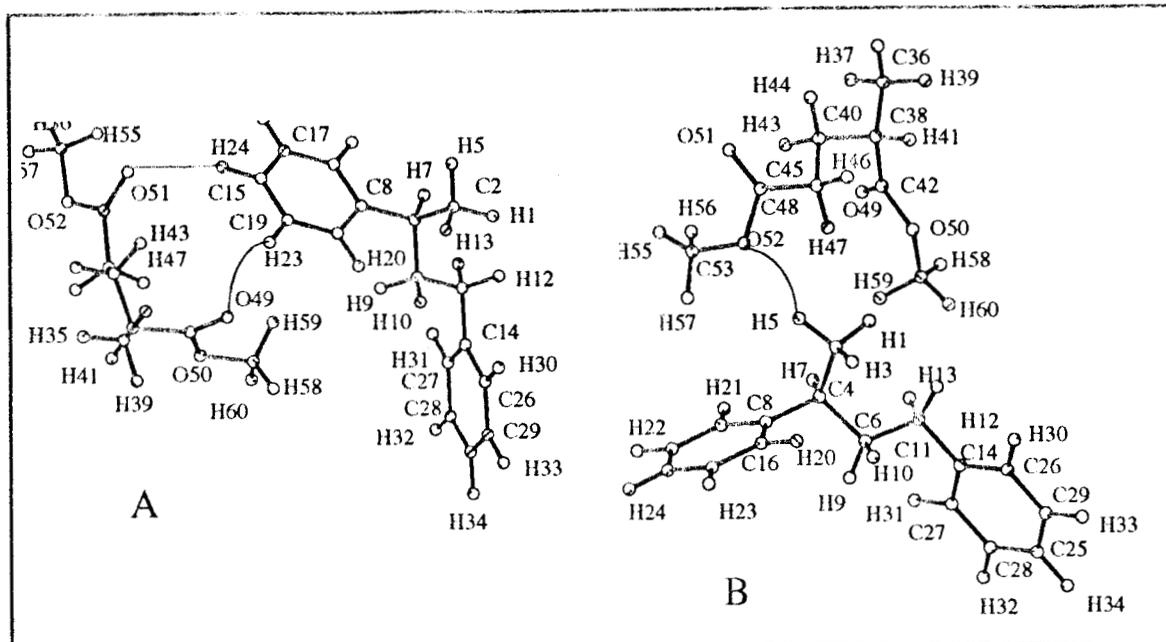


Figura 33.- Geometrías estables de la mezcla de dímeros de Estireno y Metil Acrilato.

Para el arreglo entre los trímeros de estireno y metil acrilato se probaron diferentes orientaciones relativas de las moléculas. Un primer cálculo fue realizado sin minimizar el sistema con Mecánica Molecular y tomando como geometrías iniciales las optimizadas independientemente para los trímeros con el método AM1. Un segundo intento fué realizado, esta vez minimizando la geometría inicial con Mecánica Molecular. En la geometría final se puede apreciar las interacciones entre los oxígenos de los carbonilos con los hidrógenos de los estírenos, O17-H72 y O15-H77 los cuales se encuentran separados por distancias de 2.7Å y 2.82Å respectivamente. Con esta geometría los cálculos AM1 no convergen, El sistema es modificado y nuevamente minimizado con Mecánica Molecular. Se logra una geometría en la cual uno de los oxígenos carbonilo interacciona con dos hidrógenos, uno de cada grupo éster. Nuevamente el cálculo no converge. Finalmente se logró un cálculo con convergencia; en él solamente un átomo de oxígeno O15 es el que se piensa puede ser el responsable de la estabilidad del sistema, puesto que se encuentra a corta distancia de varios átomos de hidrógeno, con H58 a 2.3Å, con H85 a 2.3Å con H68 a 2.7Å y con H47 a 2.55Å. Los índices de unión de O15 con H58 y H85 son iguales entre si con el valor de 0.0025. La geometría final se muestra en la *Figura 34*.

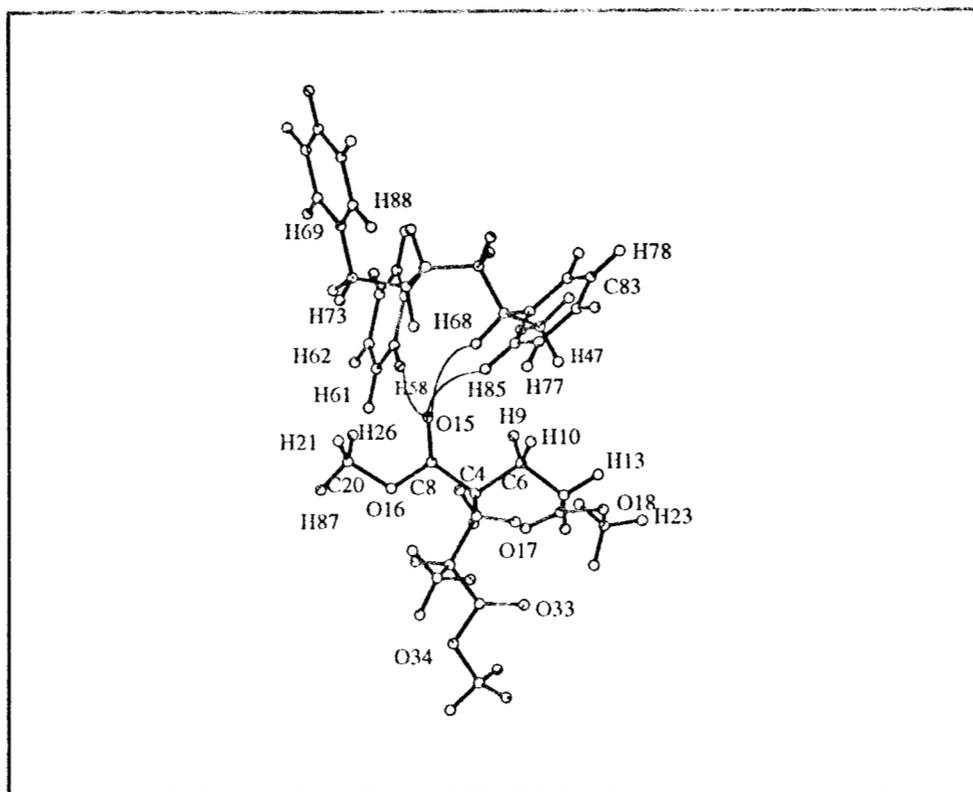


Figura 34. Conformación final de una mezcla de trímeros de Metil Acrilato con Estireno.

b).- Estireno-Metil Metacrilato: La existencia de puentes de hidrógeno entre el oxígeno carbonilo del metil acrilato con hidrógenos del estireno parece posible. Las distancias O30-H10 y O30-H17 son 2.37Å y 2.48Å. Los correspondientes índices de unión son 0.002 y 0.001 respectivamente. El índice de unión entre O30 y C7 (oxígeno carbonilo y carbono en posición orto) es igual a 0.002 y estos átomos se encuentran a una distancia de 3.36Å en la mezcla. La orientación del anillo del estireno es 70 grados fuera del plano del enlace vinílico, el calor de formación es de -99.587 kcal/mol. Fue realizado otro cálculo con una orientación diferente entre las dos moléculas; el calor de formación para este segundo cálculo fue de -98.27 kcal/mol. En ambos casos el calor de formación de la mezcla es menor que la suma de los calores de formación de las especies separadas por lo que se propone la existencia de miscibilidad.

Cuando se forma el sistema con dímeros se observa que los oxígenos carbonilo O55 y O57 del metil metacrilato están próximos a los átomos de hidrógeno H23, H10 y H20 del dímero de estireno. Las distancias interatómicas son 2.41Å para O55-H23 y 2.49Å para O57-H10 y 2.33 para O57-H20; los correspondientes índices de unión son 0.0013, 0.0011 y 0.0012. La geometría se muestra en la *Figura 35*.

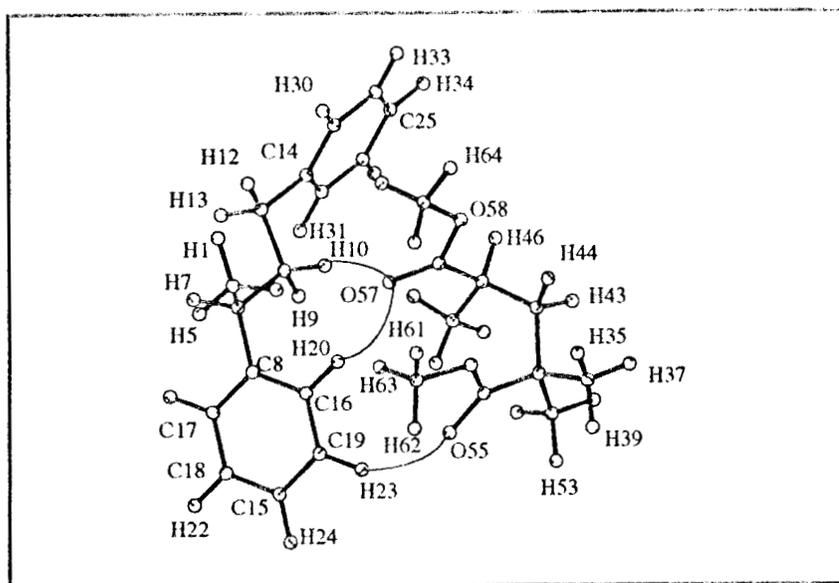


Figura 35. Conformación de menor energía para el sistema de dímeros de Estireno y Metil Metacrilato.

El sistema de trímeros de estireno y metil metacrilato (*Figura 36*) presenta posibles interacciones entre oxígenos carbonilo con hidrógenos y carbonos en posiciones orto y para del trímero de estireno, principalmente O80 con H46, H39 y H46 y sus respectivos carbonos C42 y C49. Las distancias oxígeno carbono son 3.3Å y 4.03Å para O84-C16 y O84-C19, respectivamente.

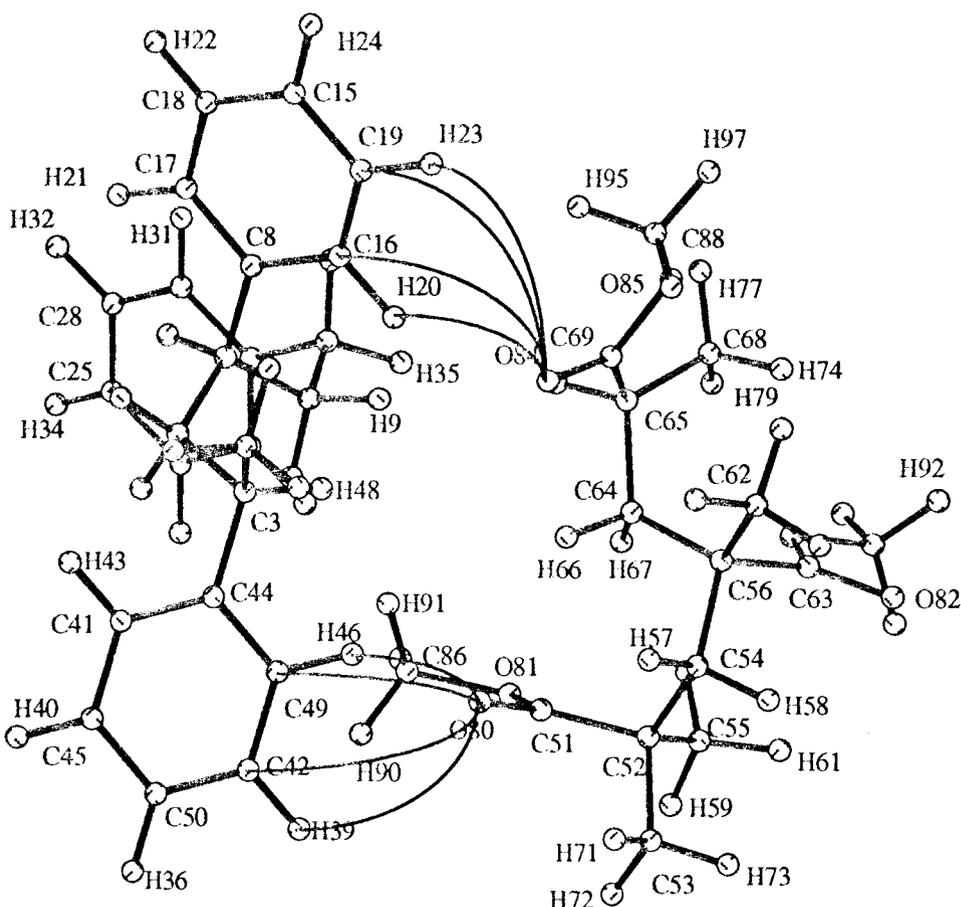
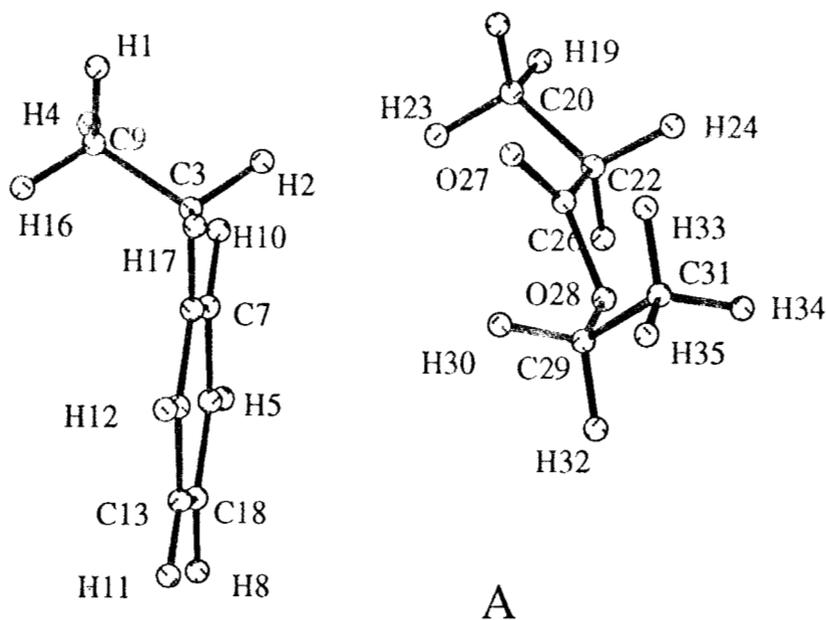


Figura 36. Mezcla de trímeros de estireno-Metil Metacrilato.

En la parte inferior de la *Figura 36*, se pueden observar interacciones semejantes a las anteriormente descritas; esta vez, el oxígeno carbonilo O80 muestra indicios de interacción con H39, H46, y sus respectivos átomos de carbono C42 y C49 que también ocupan posiciones orto y meta del anillo de estireno. Por los valores de las distancias interatómicas se podría pensar en la existencia de interacciones tipo π , pero cuando se revisan los ordenes de unión esta posibilidad se ve cancelada y solo se puede postular la existencia de puentes de hidrógeno entre los oxígenos carbonilo con los hidrógenos en posición orto de los anillos de estireno. Para los átomos que forman puentes de hidrógeno, los valores de los índices de unión son comparables a los de los oxígenos carbonilo con los hidrógenos metoxilo (0.003) con los que están interactuando a manera de puentes de hidrógeno intramoleculares.

c).- *Estireno-Etil acrilato*: Para este par se hicieron varios cálculos la *Figura 37a* representa una conformación en la cual sólo hay repulsiones. En la mayor parte de ellos se encontró que la energía de la mezcla era mayor que la de los monómeros independientes (*Fig.37b*). Esto, creemos es debido a que, además de la interacción presente en las mezclas de estireno entre hidrógenos orto de éste con el oxígeno carbonilo del grupo acrilato, se encuentran posibles interacciones repulsivas entre átomos de hidrogeno. En la *Figura 37b* hay manifestaciones atractivas y repulsivas; estas ultimas son las que dominan. Cuando se parte de una conformación en la cual, el oxígeno carbonilo está equidistante al hidrógeno orto del anillo (H10) y a H17, se logra una conformación final (*Fig.37c*) en la cual se presentan interacciones entre el oxígeno carbonilo y los hidrógenos orto y vinílico del estireno. Para la interacción O27 con H10 y H17 se tienen índices de unión de 0.0015 y 0.0013 con distancias de 2.39Å y 2.43Å respectivamente. Además existen posibles interacciones intramoleculares en el etil acrilato entre H24 y O28 (índice de unión. = 0.0012) y entre C20 con O27 (índice de unión = 0.0044) Como se puede observar de estos valores, las interacciones intermoleculares son en magnitud equiparables con las intramoleculares.



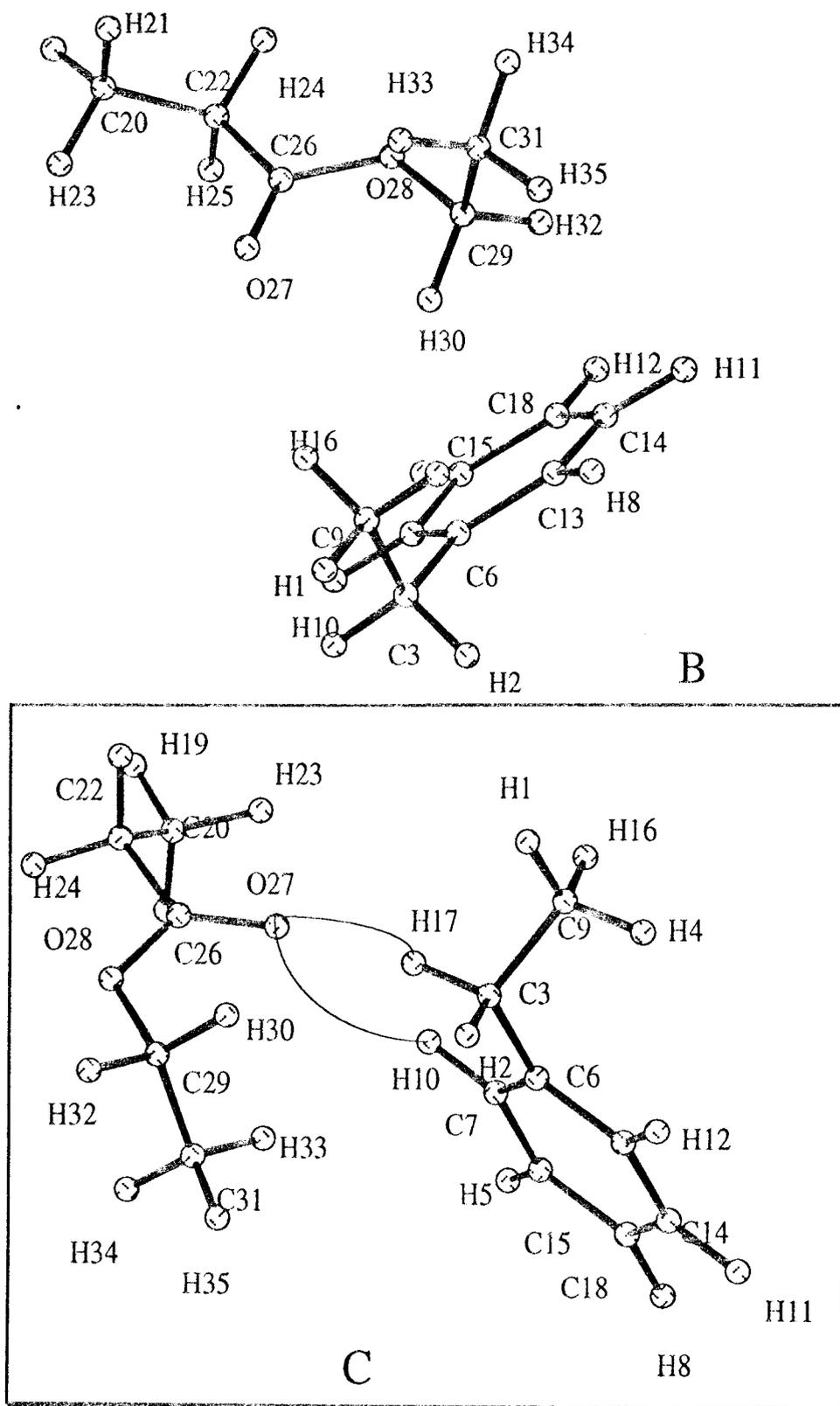


Figura 37.- Monómeros de Estireno y Etil Acrilato

En el caso de los dímeros las interacciones vuelven a ser entre oxígenos carbonilo con hidrógenos del estireno. Las más notables son O49-H31, O50-H38 y O51-H17. El índice de unión para la segunda de ellas es 0.026.

El arreglo entre trímeros presenta un número considerable de posibilidades de interacción intermolecular así como intramolecular. Entre las primeras podemos visualizar las del oxígeno O71 con H10, H20, y H46 los índices de unión y distancias interatómicas así lo muestran, el Oxígeno 74 con H23 es una interacción interesante puesto que el oxígeno es un oxígeno metoxilo y el hidrógeno es un hidrógeno en la posición meta de uno de los anillos del trímero de estireno. Estos se encuentran a 2.37\AA y tienen un índice de unión de 0.002. Entre las interacciones intramoleculares se pueden ver las de O71 con los átomos de carbono 52 y 54 especialmente con este último para la cual el índice de unión es de 0.042 y la distancia es de 2.45\AA . La *Figura 38* muestra dos de las conformaciones de menor energía; para este sistema la más estable es la representada en la 38a.

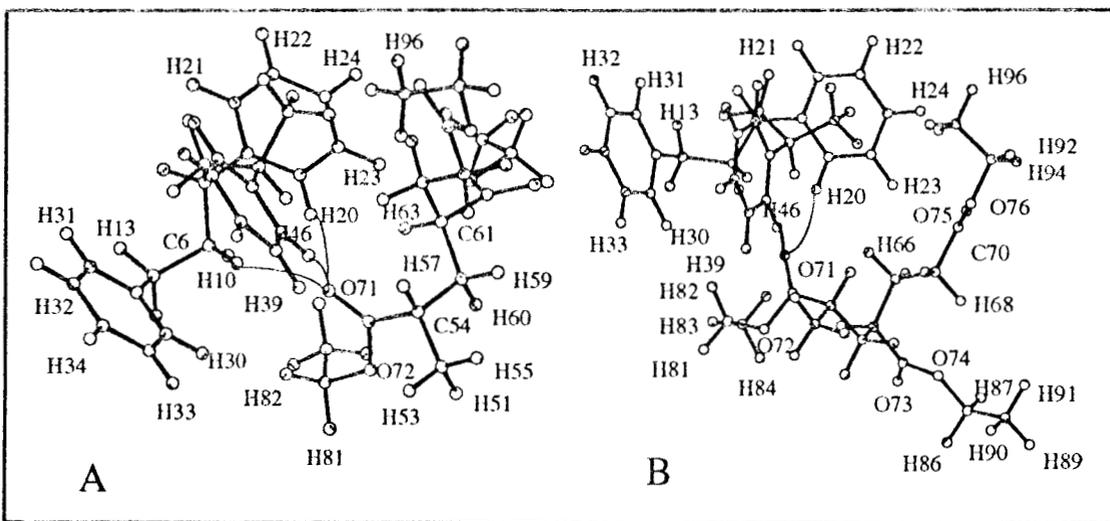
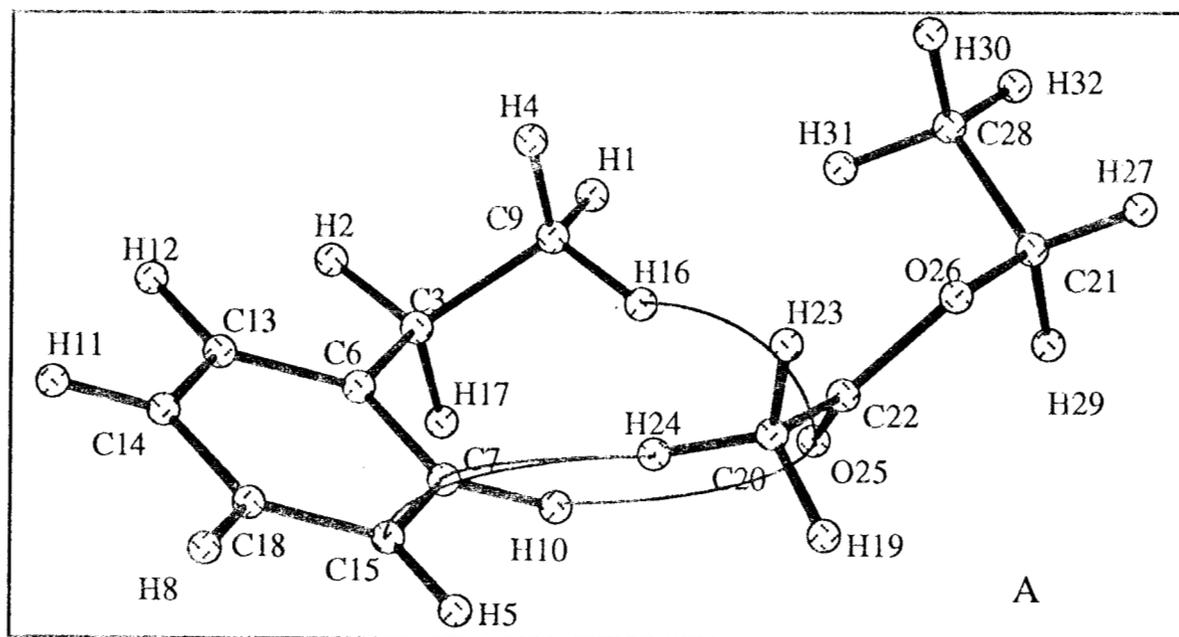


Figura 38. Conformaciones de baja energía para el sistema de trímeros Estireno-Etil Acrilato.

d).- *Estireno-Vinil Acetato*: La conformación final de esta mezcla de monómeros muestra distancias entre átomos de las diferentes moléculas que pueden ser adecuadas para la existencia de posibles interacciones entre el oxígeno carbonilo del vinil acetato O25 con los hidrógenos H10 y H16 del estireno. Otra posible interacción puede ser entre los átomos de carbono C7 y C15 con el H24. Estas interacciones son de tipo atractivo, no así las que se podrían dar entre los hidrógenos H24 con H5 y H10 que necesariamente serían repulsivas. Parece ser que las primeras dominan dando como resultado que esta mezcla tenga un calor de formación menor que la suma de los calores de formación de los monómeros calculados independientemente. En la *Figura 39* se muestran dos conformaciones obtenidas para esta mezcla. Los índices de unión para las interacciones atractivas son 0.0014 y 0.0020 para O25 con hidrógeno 10 y 16, respectivamente y las correspondientes distancias son 2.35Å y 2.45Å. Interacciones intramoleculares en el vinil acetato también son posibles entre O25 con C21 y H24. La conformación de menor energía (Fig. 39a) presenta al grupo acetato 83 grados fuera del plano del enlace vinílico, y el anillo del estireno a 60 grados con respecto a su enlace vinílico.



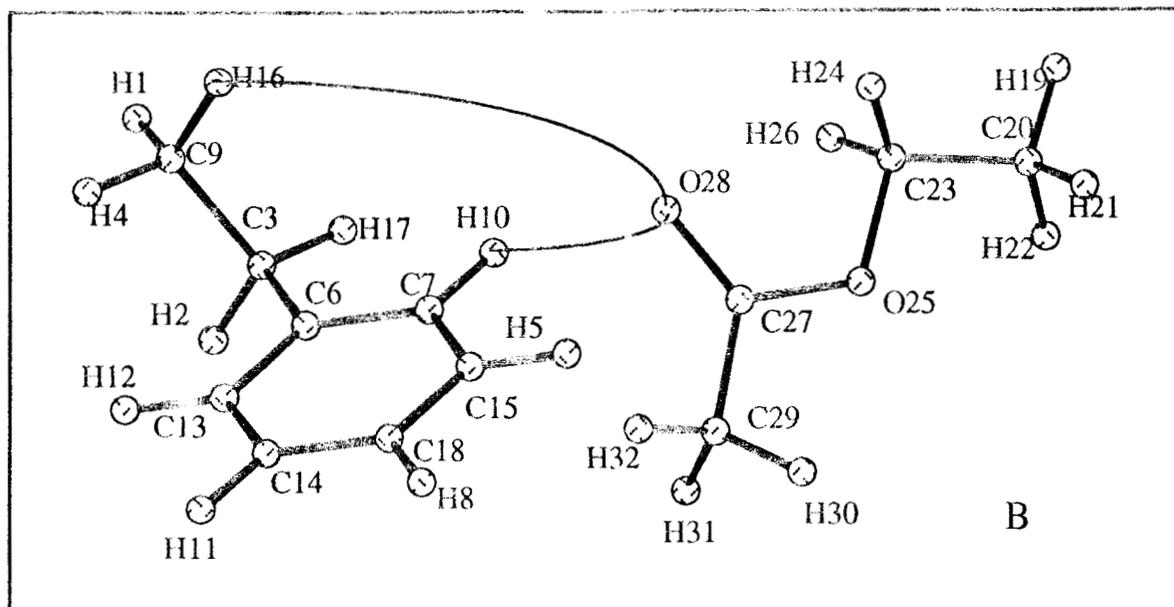


Figura 39. Monómeros de Estireno-Vinil Acetato, la *Figura A* representa la conformación de menor energía.

En la mezcla de dímeros la orientación de los grupos acetato sólo permite la interacción intermolecular de uno de ellos a través de los átomos oxígeno éster O51 con H20 y oxígeno carbonilo O56 con el hidrógeno H23. Observando la *Figura 40a* se nota que el H23 también puede estar en posición de interacción con los átomos O56, C55 y O51 ya que los índices de unión y distancias así lo muestran, La conformación de menor energía corresponde a la de la *Figura 40a*.

En el sistema de trímeros, (*Figura 41*) hay 6 átomos de oxígeno, 3 de los cuales reúnen las condiciones de distancia e índice de unión adecuados para influenciar la posibilidad de que la mezcla de trímeros sea menor en energía que los trímeros independientes. Los átomos de oxígeno que pueden interactuar son el O57 con H46 y C49, y el O72 con los átomos de hidrógeno H33, C29 respectivamente. De la misma forma O84 interactúa con C19 y H23.

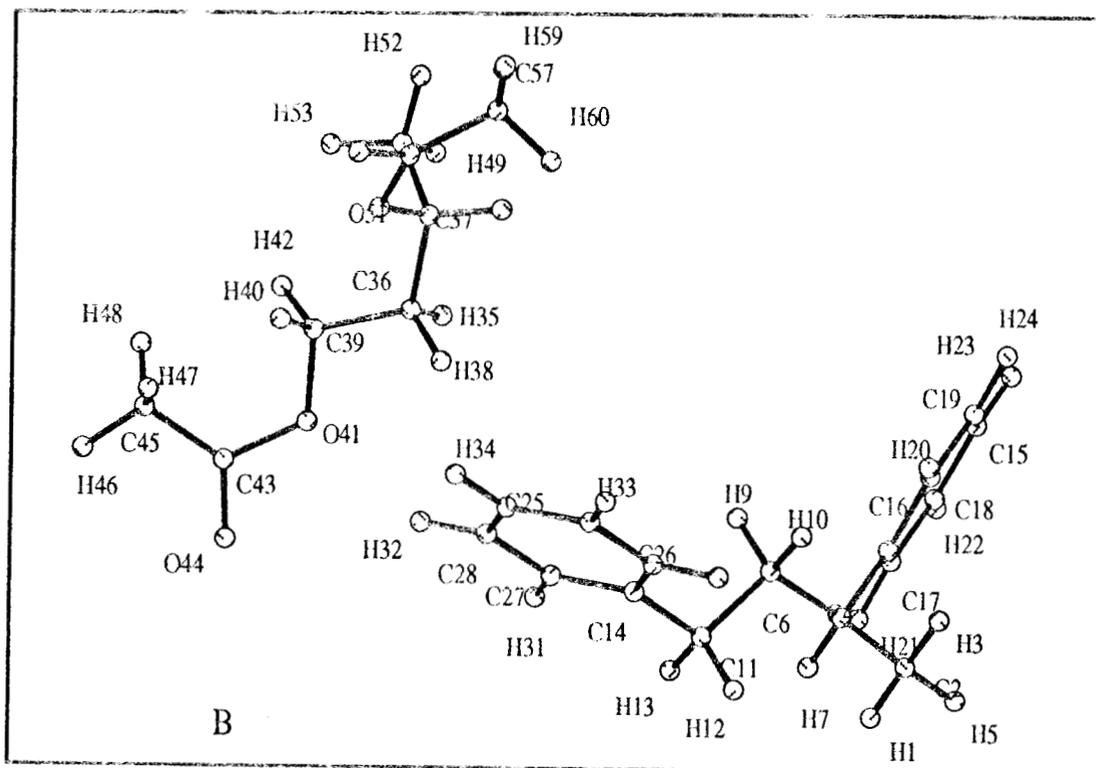
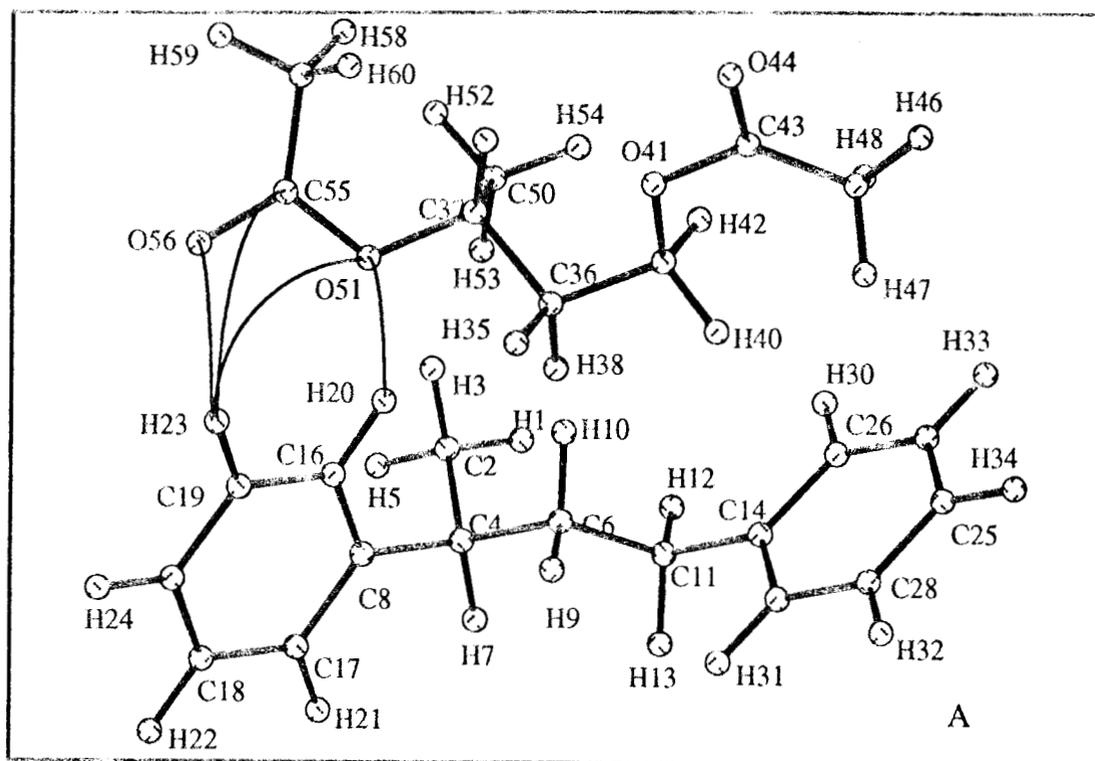


Figura 40. Dímeros de Estireno-Vinil Acetato, la conformación de menor energía A es menor en energía por 1.2 kcal/mol que la conformación B.

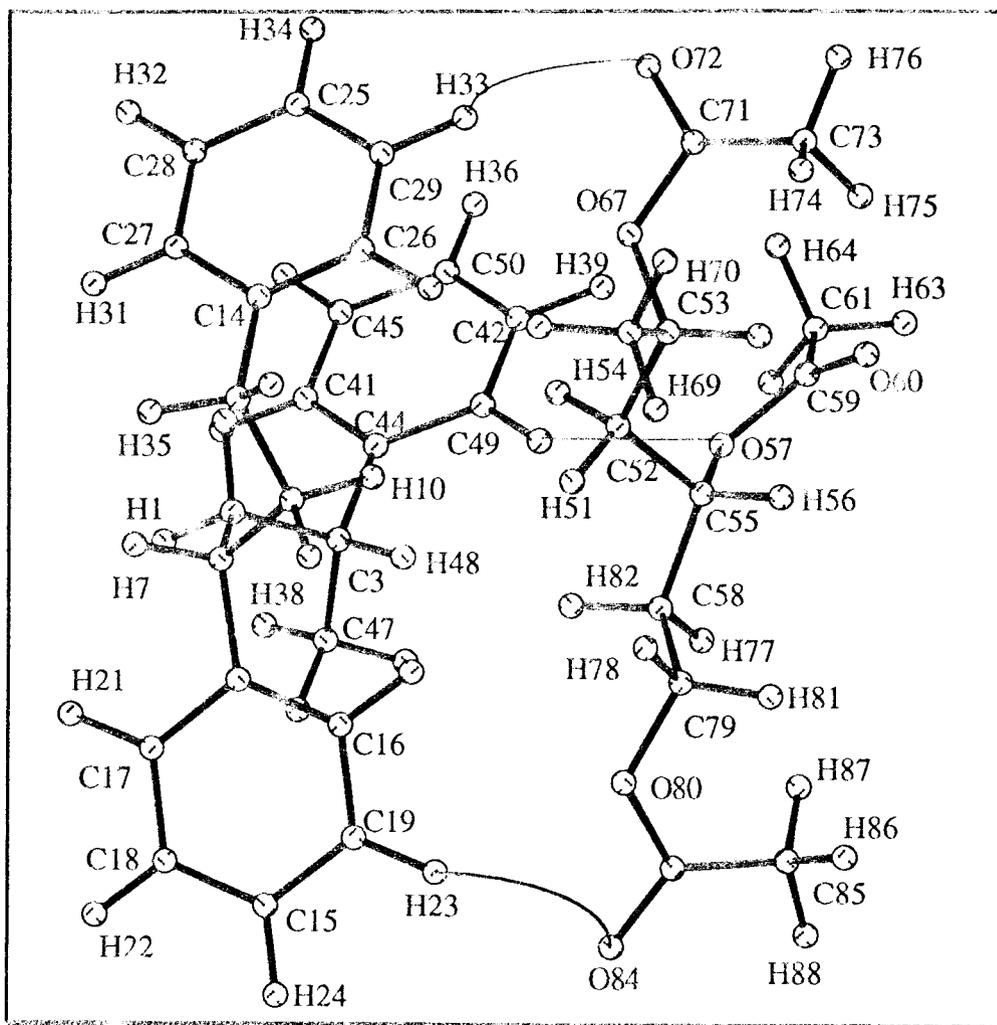


Figura 41. Trímeros de Estireno-Vinil Acetato.

e).- *Estireno-Difluoro Vinilideno*: Para esta mezcla se tomó la conformación del PDFV obtenida de cálculos ab initio con la base 6-31G** y la conformación de menor energía del estireno obtenida con el método AM1. En un primer arreglo la unión C-C del PDFV se encuentra perpendicular al anillo de estireno (*Figura 42a*); en otra orientación, los dos átomos de flúor fueron colocados cerca de los hidrógenos del anillo del estireno con uno de los hidrógenos del PDFV orientado hacia el anillo del estireno (*Figura 42b*). El segundo cálculo resultó ser de menor energía por aproximadamente 0.2 kcal, es decir, ambas posibilidades de interacción tienen la misma posibilidad de ocurrir. Para el segundo arreglo se obtuvieron distancias interatómicas intermoleculares significativamente cortas entre los

átomos de flúor y los hidrógenos en la posición para del estireno; estas son $H_{16}-F_6=2.66\text{\AA}$, $H_{16}-F_8=2.55\text{\AA}$. Además de estas interacciones atractivas también hay interacciones de tipo repulsivo entre hidrógenos $H_3-H_{16}=2.36\text{\AA}$, $H_3-H_{19}=2.54\text{\AA}$. Estas interacciones se ven compensadas por las que ocurren entre el mismo hidrógeno H_3 y los carbonos 22 y 26 de la molécula de estireno.

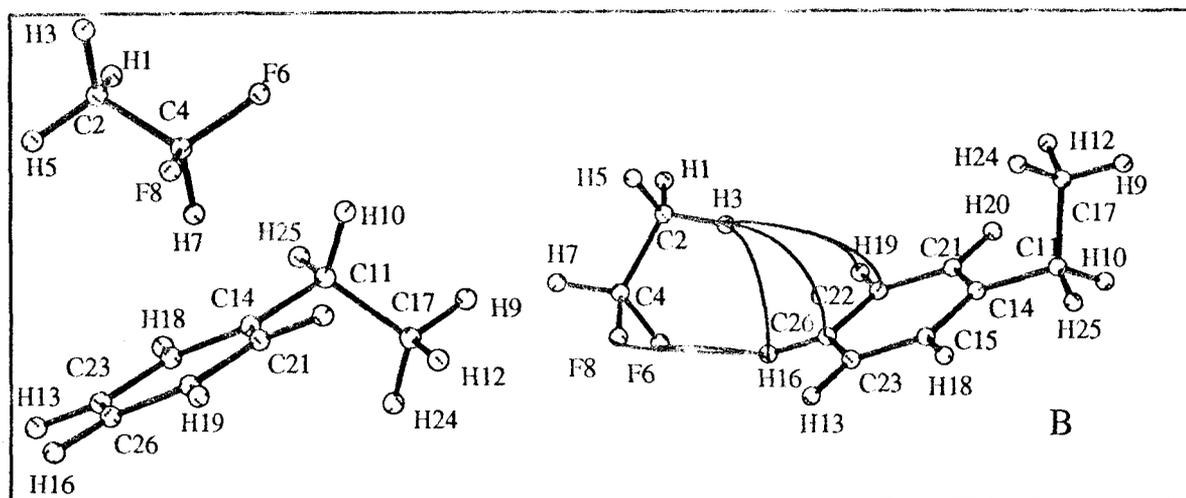


Figura 42. Monómeros de Estireno-Difluoro Vinilideno.

El arreglo entre dímeros presenta interacciones posibles entre uno de los átomos de flúor el F_7 con los átomos de hidrógeno H_{17} , H_{24} y H_{34} del dímero de estireno. Las correspondientes distancias son 2.57\AA , 2.51\AA y 2.43\AA respectivamente. Cuando el dímero de PDFV es aproximado al dímero de estireno por otra trayectoria, se obtiene un calor de mezclado ligeramente inferior (0.03kcal). Las interacciones vuelven a darse entre los átomos de flúor con los hidrógenos del estireno. Ambas geometrías se muestran en la Figura 43.

Para el sistema formado por trímeros, la interacción más fuerte está dada por uno de los átomos de flúor, F_7 , el cual por su orientación está en posibilidad de interactuar de manera simultánea con los hidrógenos H_{40} y H_{66} que son hidrógenos en posición orto de diferentes unidades de estireno y con H_{68} que está colocado sobre la cadena principal. Las distancias de F_7 a C_{36} , C_{69} y C_{23} son 3.58\AA , 3.54\AA y 3.6\AA respectivamente. Estos valores muestran que el criterio de distancia para la existencia de puentes de hidrógeno se cumple cabalmente. Las Figuras 44a y b muestran las conformaciones final e inicial respectivamente para ésta mezcla.

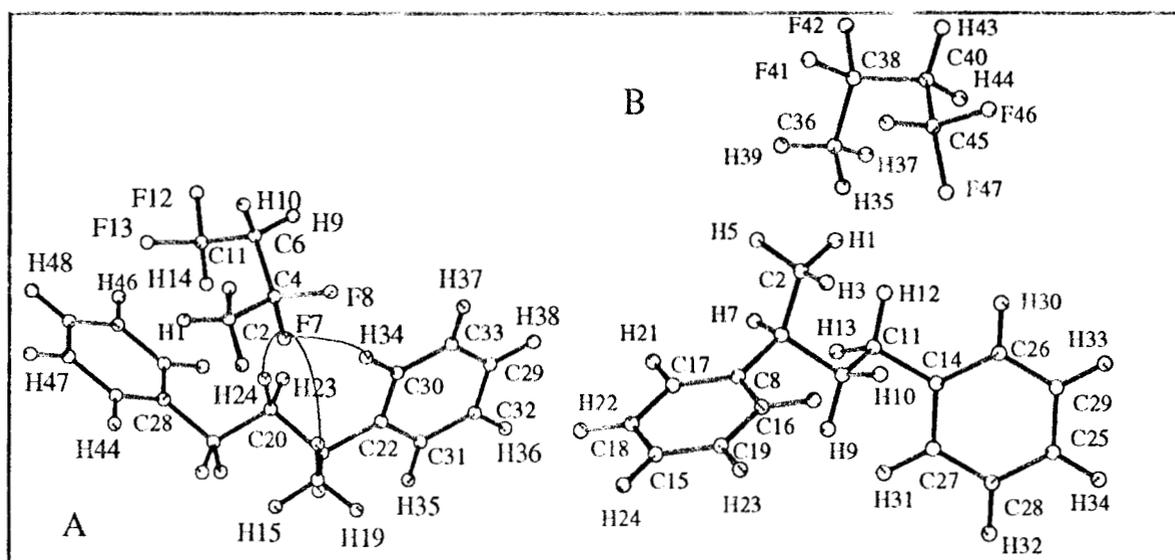


Figura 43. Dímeros de Estireno-Difluoro Vinilideno.

Los tres modelos de mezcla son más estables que las correspondientes moléculas independientes.

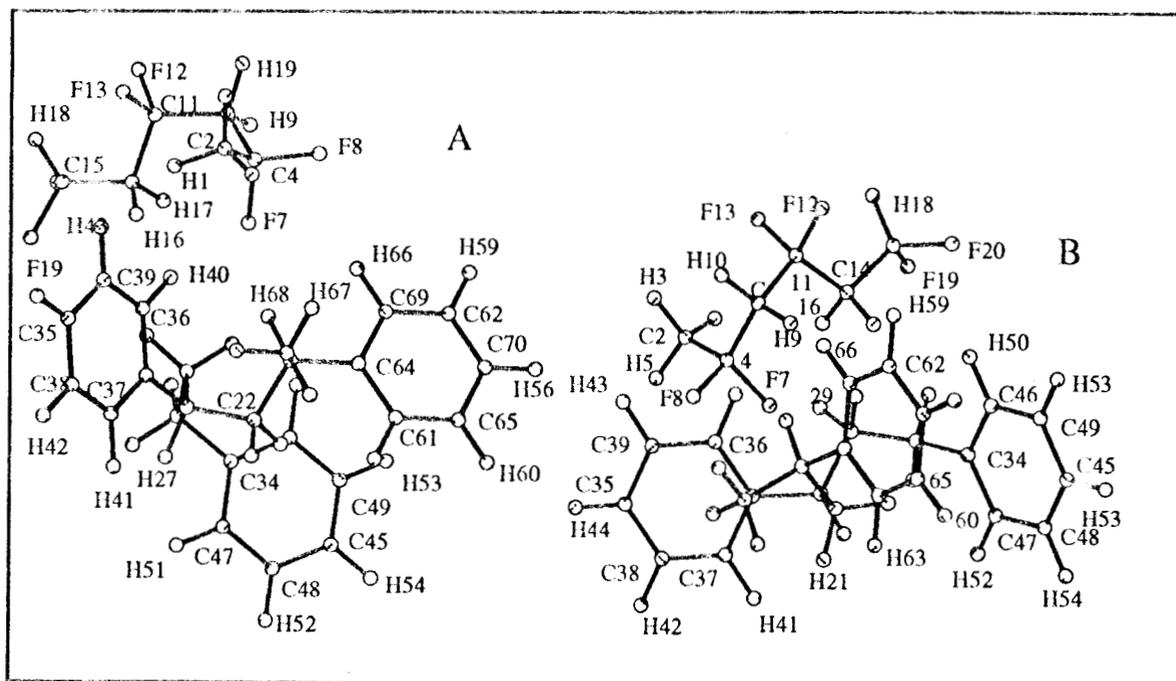


Figura 44. Sistemas de trímeros de Estireno-Difluoro Vinilideno.

f).-Metil Metacrilato-Difluoro Vinilideno. La compatibilidad del poli(fluoruro de vinilideno)/poli(metilmetacrilato) fue reportada en 1971(54,55). Desde entonces, ha sido realizado un esfuerzo considerable para estudiar sistemas PDFV/poli(alquil metacrilato) con énfasis en la compatibilidad(56), en la fuerza de interacción binaria reflejada por la depresión en el punto de fusión(57,58), y la naturaleza de la interacción por NMR(59,60) e IR(61), todos estos estudios concernientes a mezclas de PDFV con poli(alquil metacrilatos).

Un efecto de tacticidad del PMMA sobre la interacción con PDFV fue observado por calorimetría y con técnicas de infrarrojo(62,63). Una influencia significativa de la tacticidad del PEMA sobre la compatibilidad con PDFV fue observada(64).

La tacticidad de los poli(alquil metacrilatos) es un tercer parámetro en la termodinámica de mezclas con PDFV(20).

La mezcla de monómeros, ambos saturados con hidrógenos, presenta tres interacciones importantes (*Figura 45a*). El oxígeno carbonilo del metil metacrilato interactúa con uno de los hidrógenos del PDFV que esta a una distancia de 2.46Å. Por el otro lado de esta molécula los átomos de flúor 6 y 8 están a 2.51Å y 2.46Å de los hidrógenos 17 y 11 del metil metacrilato respectivamente. Estos cuatro átomos casi forman un plano cuadrado con un ángulo de distorsión de tan solo 14.2°. La molécula de difluoruro en la mezcla esta en una conformación alternada y el grupo acrilato es plano (179.8°). La proyección del enlace C = O bisecta al ángulo C10-C12-C14. Esta característica da la posibilidad de una interacción intramolecular en la molécula de metil metacrilato entre el oxígeno éster y uno de los átomos de hidrógeno. Los valores de los ordenes de unión de Mulliken para estas posibles interacciones son 0.003 para H3-O20, 0.00107 para F8-H11 y 0.0008 para F6-H17.

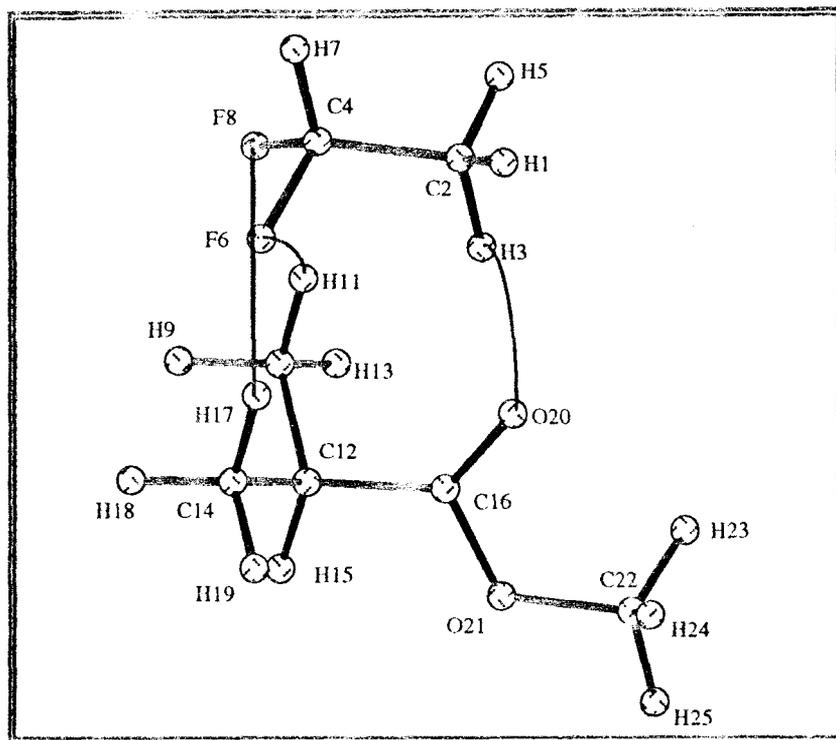


Figura 45a.- Monómeros de Difluoro Vinilideno-Metil Metacrilato en su conformación de mínima energía.

Las características relevantes para la mezcla de dímeros se muestran en el *Figura 45b*. Nuevamente son las interacciones de los oxígenos carbonilo del metil metacrilato con los hidrógenos del dímero de PDFV los que se encuentran separados por distancias de 2.27\AA y 2.4\AA . El orden de unión de Mulliken es de 0.0024 y de 0.0014 para los pares O23 con H42, y O21 con H35 respectivamente. Solamente una posible interacción entre F45 y H32 está presente. La distancia de separación entre ambos átomos es de 2.5\AA . Existe la posibilidad de una interacción intramolecular en el dímero de PDFV entre H33 y F45; La distancia entre ellos es de 2.37\AA . El dímero de PDFV presenta una conformación gauche con el diedro C34-C36-C38-C43 de 73.9° . En el dímero de metil metacrilato, los grupos acrilato están casi paralelos, con una diferencia de 31.9° en su orientación.

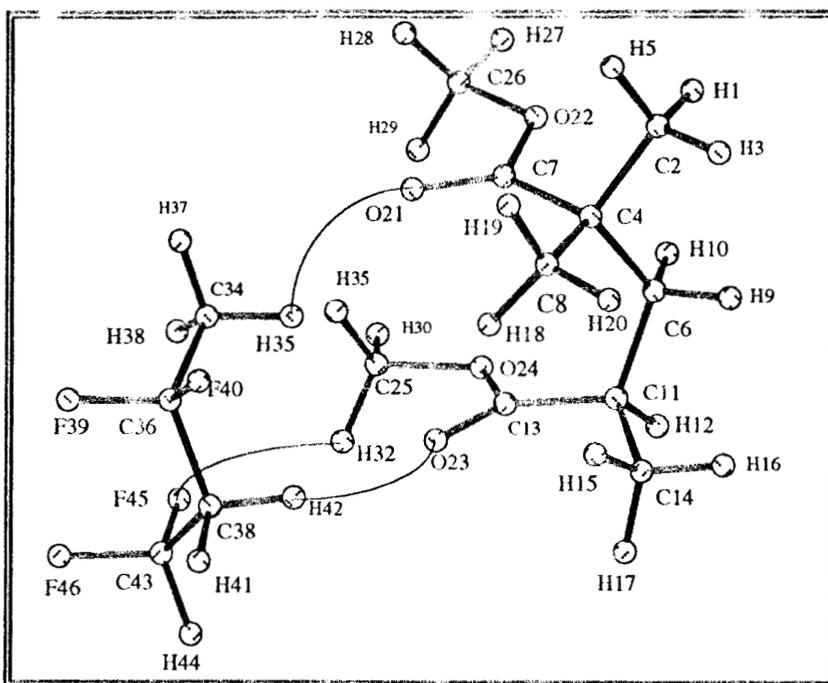


Figura 45b.- Dímeros de Difluoro Vinilideno-Metil Metacrilato en su conformación de mínima energía.

El sistema formado por trímeros (Figura 45c) es, como podría esperarse más rico en posibles interacciones intermoleculares, alguna de las cuales se presentan a continuación:

MMA	DFV	Dist.(Å)	Orden de Unión.
H60	F20	2.59	0.0006
O50	H17	2.22	0.0035
O54	H9	2.24	0.0031
H66	F8	2.56	0.0007
H27	F7	2.44	0.0012
H45	F7	2.58	0.0006

Posibles interacciones intramoleculares:

MMA	DFV	Dist.(Å)	Orden de Unión.
O53	H30	2.72	0.001
O53	H49	2.38	0.0012
O50	H60	2.50	0.0027
O50	H36	2.23	0.0031
O54	H66	2.53	0.0026
O54	H49	4.57	0.0012

La conformación adoptada por el MMA-trímero es favorecida por las interacciones intramoleculares como la del O53 del grupo acrilato central con los hidrógenos de los metilos que lo flanquean, estas interacciones, además de impedir un cambio de conformación, permiten que los oxígenos O50 y O54 puedan interactuar con el trímero de difluoro vinilideno.

La conformación adoptada por el DFV-trímero es una conformación -tgg- mientras que la del MMA-trímero es toda gauche. Las uniones Carbono-Oxígeno carbonilo forman ángulos de 97 y 124 grados respecto a la unión central y de 11 grados entre las dos uniones de los extremos.

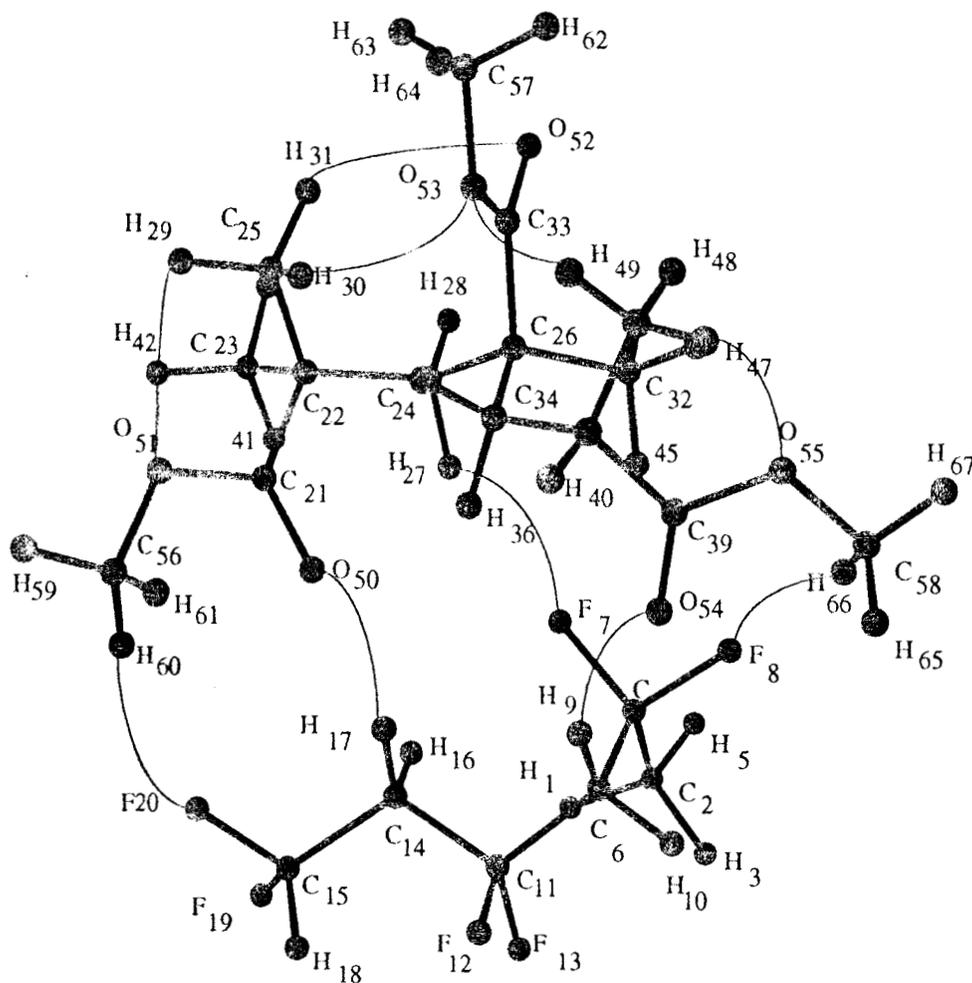


Figura 45c.- Trímeros de Difluoro Vinilideno-Metil Metacrilato en su conformación de mínima energía.

Nótese que en general el orden de enlace entre los átomos de flúor y los hidrógenos del MMA es menor sin importar la magnitud de la distancia entre dichos átomos. G. D. Smith y col.(66) determinaron el valor de la energía de interacción para la mezcla PMMA/PDFV igual a 4.6 kcal/mol para un puente de hidrógeno entre carbono carbonilo e hidrógeno metileno. Este valor está en coincidencia con lo reportado por nosotros. Por otro lado, las distancias entre átomos de carbono y átomos de flúor que hemos calculado están de acuerdo con los valores calculados por Leonard y col.(67), quienes usando técnicas de FTIR reportan la existencia de puentes de hidrógeno entre oxígeno carbonilo del PMMA y los hidrógenos α del PDFV.

C. H. Klein y col.(68) han trabajado en el tema de miscibilidad de mezclas de PMMA/PDFV utilizando técnicas de RMN ^{19}F - ^{13}C CPMAS. Este grupo calculó una distancia de aproximadamente 3\AA entre los átomos de carbono de los grupos $-\text{OCH}_3$ y $\text{C}=\text{O}$ del PMMA y los átomos de flúor del PDFV. Los valores calculados por nosotros entre los mismos átomos de la mezcla de trímeros están en clara concordancia con los valores de la literatura. Para las interacciones Carbono-Flúor hemos calculado los valores siguientes:

F7	H27-C24	3.51
F8	H66-C58	3.63
F20	H60-C56	3.68
F8	O54-C39	3.95

En otro estudio de mezclas de PMMA/PDFV Lin y Ward observaron atenuación de la intensidad de la señales del carbono del PMMA debido a fuertes interacciones dipolares intermoleculares entre los átomos de flúor del PDFV y los átomos de carbono del PMMA (69,70), lo cual indica un mezclado íntimo. Una de las conclusiones a que ellos llegaron es que la distancia Carbono-Flúor debe ser inferior a 4\AA , esto concuerda satisfactoriamente con los resultados logrados en este trabajo.

4.4.5. CONCLUSIONES.

Hemos investigado el comportamiento de miscibilidad de mezclas de polímeros por medio de cálculos mecánico-cuánticos. En todas las mezclas estudiadas, encontramos, que una interacción capaz de favorecer el proceso de mezclado es la interacción por puentes de hidrógeno entre las cadenas de los polímeros constituyentes de la mezcla. En los puentes de hidrógeno la mayoría de las veces participan oxígenos carbonilo y en algunas ocasiones, oxígenos éster. Las mezclas que contienen Difluoro vinilideno, presentan además la posibilidad de interacción vía los átomos de flúor con átomos de hidrógeno de la otra especie. Las distancias calculadas para los puentes de hidrógeno están de acuerdo con los valores experimentales reportados en la literatura.

Todas las mezclas aquí estudiadas resultan ser miscibles desde un punto de vista de la mecánica cuántica. Sin embargo, de la clasificación de Bohn se puede ver que las mezclas de VA-MMA, PS- MMA y PS-PEA son inmiscibles. Nuestra conclusión no contradice lo afirmado por Bohn, más bien afirma que el proceso experimental de mezclado es importante en la obtención de miscibilidad.

La diferencia entre los calores de formación de los oligómeros puede ser interpretada como una medida "del calor de adición de una unidad estructural más de monómero". Así tenemos que el calor de adición para MA, MMA, EA, VA, EST y VDF es de -91.7, -89.9, -96.2, -98.1, 18.98, y -103.6 kcal/mol respectivamente.

Para la mezcla *Estireno-Etil acrilato*, la interacción mayor de las conformaciones de menor energía se presenta entre los hidrógenos orto del anillo del estireno con los oxígenos carbonilo del grupo acrilato, esta interacción no siempre es fácil de lograr, se requiere una orientación muy específica. En algunos casos los puentes de hidrógeno intramolecular parecen favorecer las interacciones intermoleculares.

Los criterios comúnmente aceptados para la existencia de puentes de hidrógeno⁽⁶⁷⁾ son satisfechos por los valores calculados por nosotros para las distancias C-H...F y C-H...O que están en las proximidades de 3.6Å, aún más, las distancias H...B son 2.72Å para H...O y de 2.6Å para H...F calculados como suma de radios de van der Waals. Nosotros hemos calculado valores por lo general inferiores a éstos, por lo que una conclusión natural es la afirmación de la existencia de interacciones específicas vía puente de hidrógeno. Dicha existencia también es evidenciada por el criterio energético; la suma de los calores de formación de las especies es mayor que el calor de formación de la mezcla modelo correspondiente.

4.5 . BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Véase Por Ejemplo: D. Poland y H. A. Scheraga, *Biochemistry* **6**, 3792 (1967); H. A. Scheraga, *Chem. Rev.* **71**, 196 (1971); M. Vacatello, y P. J. Flory, *Macromol.* **19**, 405 (1986).
- 2.- a). S. Diner, J. P. Malrieu y P. Claverie, *Theor. Chim. Acta* **13**, 1 (1969). b). J. P. Malrieu, P. Claverie y S. Diner, *Theor. Chim. Acta* **13**, 18 (1969).
- 3.- a).- M. J. S. Dewar, E. G. Zoeblich, E. F. Ealy y J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985). b).- M. J. S. Dewar, "The "Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill N.Y., 1969. c).- M. J. S. Dewar y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977); *ibid.*, **99**, 4907 (1977).
- 4.- J. P. Stewart y M. J. S. Dewar, MOPAC 4.0, QCPE #455, Bloomington In., 1987.
- 5.- H. J. M. Bowen y L. E. Sutton, "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", The Chemical Society, London, 1958.
- 6.- D. Y. Yoom, U. W. Suter, P. R. Sundararajan, y P. J. Flory, *Macromol.* **8**, 784 (1975).
- 7.- Lange, "Handbook of Chemistry", Edited by John A. Dean, twelfth Ed., McGraw-Hill, 1979.
- 8.- R. H. Perry, "Chemical Engineer's Handbook", H. B. Crawford, fifth ed., McGraw-Hill, 1973.
- 9.- A. K. Chakraborty, H. T. Davis y M. Tyrrel, *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.* **28**, 3185 (1990).
- 10.- P. R. Sundararajan, *Macromolecules* **11**, 256 (1978).
- 11.- D. Ghesquire y R. Arnaud, *J. Polym. Chem.* **83**, 2029 (1979).
- 12.- "Encyclopedia of Polymer Sci. and Technology", N. M. Bikales., V.15, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1971, pp.534.
- 13.- K. N. Honk y L. L. Munchansen, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 937 (1976).
- 14.- A. Streitwieser Jr. y C. H. Heathcock, "Introduction to Organic Chemistry", MacMillan publishing Co., 1976.
- 15.- J. B. Pedley y G. Rylance, "Sussex-N.P.L. Computer analysed Thermochemic data: "Organic and Organometallic Compounds", Sussex Univ. 1977.
- 16.- J. E. Almlöf, P. V. Isacson y P. J. Mjoberg, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 215 (1974).
- 17.- "American Institute of Physics Handbook", D. E. Gray, Third Ed., McGraw-Hill, 1972.
- 18.- P. R. Sundararajan y P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5025 (1974).
- 19.- M. Vacatello y P.J. Flory, *Macromolecules* **19**, 405 (1986).

- 20.- P. R. Sundararajan, *Macromolecules* **19**, 415 (1986).
- 21.- B. Schneider, D. Doskosilova, y J. Stokr, J. Lovy, M. Pradny y S. Sevcik, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **48**, 3050 (1983).
- 22.- K. Ute, T. Nishimura, K. Hatada, *Polym. J.* **21**, 1027 (1989).
- 23.- K. Ute, T. Nishimura, Y. Matsuura y K. Hatada, *Polym. J.* **21**, 231 (1989).
- 24.- S. Diner, J. P. Malrieu, F. Jordan y M. Gilbert, *Theor. Chim. Acta* **15**, 100 (1969).
- 25.- CNINDO with bond density calculation, Program 242 Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University.
- 26.- M. A. Mora, M. Rubio y C. A. Cruz-Ramos, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **24**, 239 (1986).
- 27.- R. Cetina, M. Rubio y M. A. Mora, *Rev. Latinoamer. Quim.* **10**, 50 (1979).
- 28.- M. D. Joesten y L. J. Schaad, "Hydrogen Bonding", Marcel Dekker. Inc. N.Y., 1974.
- 29.- G. C. Pimentel y A. L. Mc Clellan, "The Hydrogen Bond", W. H. Freeman, S. F. Calif., 1960.
- 30.- T. Ooi, R. A. Scott, G. Vanderkooi y H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **46**, 4410 (1967).
- 31.- J. Dybal, J. Stokr y B. Sneider, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **47**, 2027 (1982).
- 32.- J. K. Willmshurst, *J. Mol. Spectrosc.* **1**, 201 (1957).
- 33.- P. J. Flory y P. R. Sundararajan, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5015 (1974).
- 34.- J. M. O'Gorman y W. J. Shand Jr., *Am. Chem. Soc.* **72**, 4222 (1950).
- 35.- J. L. Koenig, "Chemical Microstructure of Polymer Chains", Wiley ; New York, 1980.
- 36.- H. L. Frish, G. L.; Mallows, F. Hestley y F. A. Bovey, *Macromolecules* **1**, 553 (1968).
- 37.- C. H. Pichot, M. Llauro y Q. Pham, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **19**, 2619 (1981).
- 38.- M. J. S. Dewar y D. M. Storch, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3898 (1985).
- 39.- M. A. Mora, M. Rubio y M., R. Salcedo. *Polymer* **34**, 5143 (1993).
- 40.- P. J. Flory, P. R. Sundararajan y L. C. DeBolt, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5015 (1974).
- 41.- F. Rodriguez, "Principles of Polymer Systems", p110, McGraw-Hill, 1982.
- 42.- R. M. Joshy y B. J. Zwolinski, "Heats of polymerization and their structural and mechanistic implications", Ch.8 in George E. Ham. Ed. Vinyl Polymerizations, V. 1, Part. 1, Mercel Dekker, N. Y. 1967.

- 43.- P. J. Flory, "*principles of Polymer Chem.*", P254, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. y Londres 1978.
- 44.- C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davison, J. M. Lambert y A. O. Zoss., *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2104 (1948).
- 45.- A. Dobry y F. Boyer-Kawenoki; *J. Polym. Sci.* **2**,90 (1947).
- 46.- S. Krause, *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.* **C7**,251 (1972)
- 47.- O. Olabisi, L. B. Robeson, y M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, N.Y.(1979).
- 48.- D. R. Paul y J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.* **C18**,109 (1980).
- 49.- K. L. Smith, A. E. Winslow, y D. E. Peterson, *Ind. Eng. Chem.* **51**, 1361 (1959).
- 50.- L. J. Hughes y G. E. Britt, *J. Appl. Polym. Sci.* **15**, 337 (1961).
- 51.- Bohn L. *Kolloid Z. Z. Polym.* **213**,55 (1966).
- 52.- Bohn L. *Ruber Chem. Technol.* **41**, 495 (1968).
- 53.- M. A. Mora, M. F. Rubio-Arroyo, R. Salcedo, *Polymer* **35**, 1078 (1994).
- 54.- J. S. Nolan, N.N.C. Hsu, R. Saxon y J. M. Schmitt, *Adv. Chem. Ser.*,**99**,15 (1971).
- 55.- D. R. Paul y J. O. Altamirano, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym.* **15**, 409 (1974)
- 56.- D. R. Paul y J. W. Barlow, R. E. Bernstein y D. C. Wahrmund, *Polym. Eng. Sci.* **18**,1225 (1978).
- 57.- T.Nishi y T. T.Wang, *Macromol* **8**,909 (1975)
- 58.- T. K. Kwei, G. W. Patterson y T. T. Wang, *Macromol.* **9**, 780 (1976).
- 59.- F. A. Bovey, F. C. Schilling, T. K. Kwei y H. L. Frisch, *Macromol.***10**, 559 (1977).
- 60.- D. C. Douglas y V. J. McBrierty, *Macromol.* **11**,766 (1978).
- 61.- M. M. Coleman, J. Zarian, D.F. Varnell y P.C. Painter, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **15**, 745 (1977).
- 62.- E. Roerdink y G. Challa, *Polymer* **19**, 173 (1978).
- 63.- E. Roerdink y G. Challa, *Polymer* **21**, 509 (1980).
- 64.- E. Roerdink y G. Challa, *Polymer* **21**, 1161 (1980).
- 65.- G. T. Brinke, E. Roerdink y G. Challa en "Polymer Compatibility and Incompatibility principles and Practices" Edited by Karel Solc, publicado para MMI press por HAP. 1980.
- 66.- G.D. Smith, P. J. Ludovice, R. L. Jaffe y D. Y. Yoom, *Polym Reprints* **33**, 686 (1992).

- 67.- C. Léonard, J. L. Halary, I. Monnerie, *Polymer* **26**,1507 (1985).
- 68.- C. H. K. Douwel, W. E. J. R. Maas, W.S. Veeman, G. H. Werumeus, J. M. J. VanKan, *Macromolecules* **23**,406 (1990).
- 69.-T. C. Ward, T. S. Lin, "Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems"; C. D. Han Ed.; *Advances in Chemistry* 206; American Chemical Society; Washington D.C. 1984, p59.
- 70.-T. C. Ward, T. S. Lin, *Polymer Prepr* **24**136 (1983).
- 71.- Uno de los criterios para la existencia de puentes de hidrógeno es que la distancia $R(A\cdots B)$ debe ser aproximadamente igual o menor a la suma de los radios de van der Waals^(71,72) del átomo donador A y el átomo aceptor B. Este criterio desprecia el tamaño del átomo de hidrógeno. Un mejor criterio para la presencia de un puente de hidrógeno es que la distancia $R(H\cdots B)$ sea más pequeña que la suma de los radios de van der Waals de los átomos H y B. La distancia colineal total más corta entre los átomos A, H y B sin formación de puentes de hidrógeno es $r_A + 2r_H + r_B$ esta cantidad toma los valores de 5.64Å y 5.5Å para los casos C-H \cdots O y C-H \cdots F respectivamente.
- 72.- L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press., Ithaca, N.Y. 1960, 3rd ed., p.6.
- 73.- S. N. Vinogradov y R. H. Linnell, "Hydrogen Bonding", Van Nostrand Reinhold Co., N.Y. ,1971.

5.- CONCLUSIONES GENERALES.

En este trabajo hemos analizado las bondades y defectos de diferentes métodos semiempíricos cuando son aplicados a sistemas de polímeros sintéticos, buscando definir criterios para la obtención de resultados lo más precisos posible a un costo computacional aceptable.

Determinamos estructuras moleculares, energías conformacionales y cargas atómicas netas para los monómeros y dímeros de metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, vinil acetato y estireno, así como para sus especies aniónica, catiónica y radical libre tanto del monómero como del dímero. Estas propiedades también fueron determinadas para los trímeros y tetrámeros de los mismos compuestos y para el trímero de difluoro vinilideno.

En general, Los resultados teóricos obtenidos para la conformación de mínima energía de los monómeros está de acuerdo con los trabajos experimentales. La conformación final obtenida para los dímeros y trímeros se puede explicar en función de posibles interacciones intramoleculares. Hemos calculado y proponemos valores para el calor de adición de una unidad de monómero a una cadena.

La formación de un compuesto por acercamiento de las especies durante la simulación de una reacción implica un número infinito de trayectorias posibles. Postulamos un tratamiento para este tipo de problemas partiendo del estado final, el cual involucra solamente un camino de reacción.

La diferencia entre los valores del calor de dimerización calculados para los mecanismos iónicos y de radicales libres es pequeña para decidir cual de los mecanismos es el más probable, ya que el error promedio del método AM1 para el cálculo de calores de formación es de aproximadamente 6 kcal/mol. En todos estos estudios obtenemos el valor más negativo del calor de polimerización para el mecanismo aniónico, con una excepción, la del vinil acetato, para el cual el valor más negativo corresponde al mecanismo catiónico. La diferencia más pequeña para los calores de polimerización se presenta en el caso del estireno, esto puede interpretarse como si los tres mecanismos fueran igualmente posibles. Lo anterior no contradice las predicciones basadas en datos experimentales, ya que éstas sin ser contundentes, apuntan en la misma dirección.

A nivel molecular se espera que el mezclado de polímeros ocurra principalmente si existen puentes de hidrógeno intermoleculares. La existencia de éstos es sugerida por los criterios de distancia y energía, sin embargo, estos tienen que competir con puentes de hidrógeno intramoleculares y con factores estéricos. Una consecuencia es que el mezclado de polímeros es altamente dependiente de las técnicas experimentales seguidas en la preparación de las mezclas. Los sitios que pueden participar en interacciones específicas entre las diferentes cadenas lo constituyen principalmente átomos capaces de formar puentes de hidrógeno intermoleculares. En las mezclas en las que participa el estireno, los hidrógenos del anillo en posición orto muestran un comportamiento preponderante en las interacciones entre cadenas.

Para los puentes de hidrógeno postulados, la suma de radios de van der Waals es por lo general mayor a los valores calculados, por lo que una conclusión natural es que existen interacciones específicas vía puente de hidrógeno. Esta también es evidenciada por el criterio energético: la suma de los calores de formación de las especies es mayor que el calor de formación del correspondiente modelo de mezcla.

Todas las mezclas estudiadas en este trabajo con métodos químico cuántico semiempíricos presentan puentes de hidrógeno y, según nuestros criterios, deberían ser miscibles a nivel molecular. Lo anterior no está de acuerdo con la observación experimental, la cual indica que otros factores como el efecto del solvente o el proceso de preparación de las mezclas son importantes para la existencia de miscibilidad.

La aplicación de métodos mecánico cuánticos a mezclas de polímeros es, hasta donde yo conozco, un campo no explorado, por lo que en el futuro me propongo continuar en la misma línea de investigación. Los resultados obtenidos invitan a la continuación y ampliación de este proyecto. Más aun, nos proponemos ensayar con otros métodos de cálculo (ab-initio, teoría de funcionales de la densidad, etc.) e introducir correcciones como el efecto del solvente, con el fin de encontrar relaciones entre la estructura y la miscibilidad de los diferentes polímeros.

M. A. MORA
ENERO 1996.