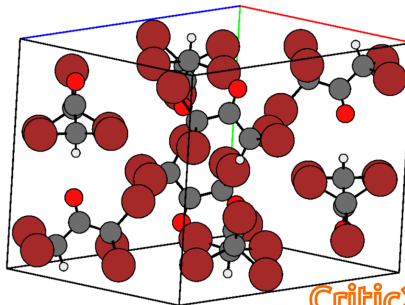


Cristales moleculares de pentabromoacetona

XII ESCUELA ALTAS PRESIONES



Critic2

Introducción. La reacción de Belousov-Zhabotinsky

- Las **reacciones oscilantes** presentan variaciones periódicas en la concentración de ciertos intermedios de reacción. Siendo clave en la formulación de la **termodinámica de no-equilibrio** en el siglo XX.



Figure: Prigogine, Nobel 1977

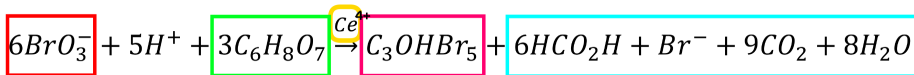
Introducción. La reacción de Belousov-Zhabotinsky

- Las **reacciones oscilantes** presentan variaciones periódicas en la concentración de ciertos intermedios de reacción. Siendo clave en la formulación de la **termodinámica de no-equilibrio** en el siglo XX.



Figure: Prigogine, Nobel 1977

- La **reacción de Belousov-Zhabotinsky** (Beloúsov, 1959) es el paradigma de reacción oscilante homogénea: una reacción redox entre **iones bromato** y **sustrato orgánico** catalizada por Ce^{4+} que genera como subproducto **pentabromoacetona**.



Introducción. La reacción de Belousov-Zhabotinsky

En la **reacción BZ**, la concentración de las especies de ión **cerio** varía periódicamente: Ce^{IV} (*amarillo*) $\leftrightarrow$ Ce^{III} (*incoloro*)...



... generando oscilaciones periódicas en el color de la disolución.

Introducción. La reacción de Belousov-Zhabotinsky

En este trabajo se emplea como **sustrato orgánico** al **ácido cítrico**.
Generando un **precipitado cristalino** de **pentabromoacetona (PBA)** como producto de oxidación del sustrato orgánico.

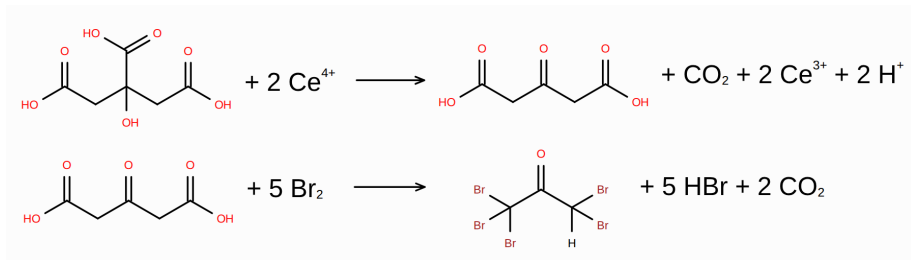
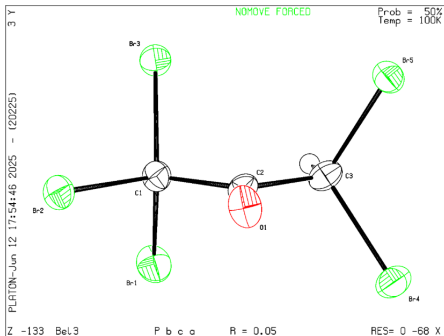


Figure: Oxidación del ácido cítrico mediada por iones cerio y la posterior bromación del alfa-cetoglutarato en **PBA**.

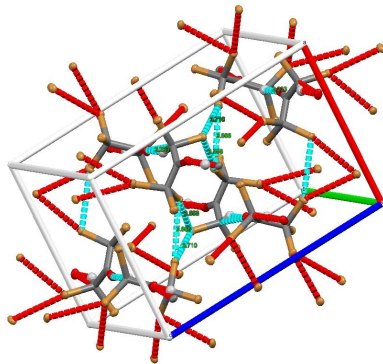
Parte experimental. DRX monocristal de la PBA

El cristal molecular de **pentabromoacetona**, cristaliza en el sistema rómbico, con grupo espacial *Pbca* y parámetros de celda:

$$\mathbf{a} = 10.86 \text{ \AA}; \mathbf{b} = 10.86 \text{ \AA}; \mathbf{c} = 15.61 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



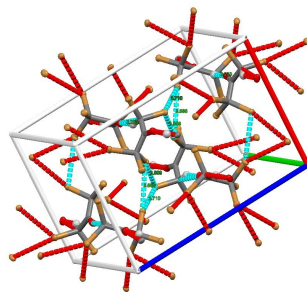
(a) DRX monocristal para la **PBA**.



(b) Celda unidad de **PBA**.

Parte teórica I. Introducción

- La celda unidad muestra 2 tipos de interacciones intermoleculares:
 - Enlaces de hidrógeno:**
 $d_{(\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C})} = 2.23 \text{ \AA}$, mayor que un pH típico $d_{(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})} \approx 1.5 - 2.0 \text{ \AA}$.
 - Interacciones halógeno-halógeno:**
 $d_{(\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{C})} = 3.56, 3.67, 3.71 \text{ \AA}$, unos valores similares a la suma de radios de VdW:
 $d_{\text{VdW}} = 1.85 \text{ \AA} \times 2 = 3.70 \text{ \AA}$.
- Usaremos **FHIaims** + **Critic2** para calcular la contribución de estas interacciones a la estabilización del cristal de **PBA**.

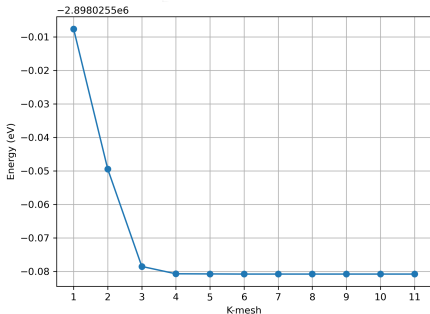


FHI-aims
The ab initio materials
simulation package

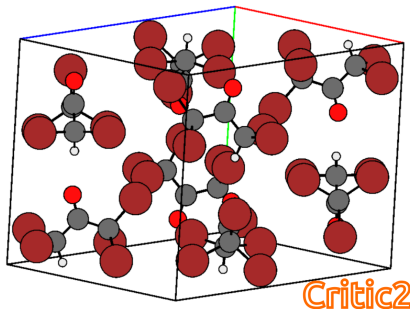


Parte teórica II. FHIaims

- Critic2 genera el input de FHIaims, usando las posiciones atómicas en formato .cif generadas por DRX de monocristal.
- FHIaims aplica DFT (xc b86bpbe, xdm lightdenser, k_grid 2 2 2) optimizando la geometría del cristal molecular de PBA.
- Resultado:



(a) Convergencia de la malla de puntos k.



(b) Celda optimizada con FHIaims.

- Enlaces de hidrógeno:**

$d_{\text{C-H}\cdots\text{O}} = 2.23 \text{ \AA}$, mayor que un pdH típico $1.5 - 2.0 \text{ \AA}$.

pdH, DÉBIL

- Interacciones**

halógeno-halógeno:

$d_{\text{Br}\cdots\text{Br}} = 3.56, 3.67, 3.71 \text{ \AA}$, valores similares a la suma de radios de VdW:

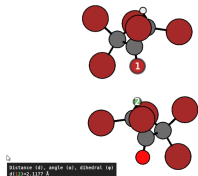
$d_{\text{VdW}} = 1.85 \text{ \AA} \times 2 = 3.70 \text{ \AA}$.

Enlace $\text{Br}\cdots\text{Br}$, $< 1 \text{ kcal/mol}$

Table: Estimación de interacciones de 2 y 3 cuerpos para pba_1, truncada a 20 Bohr.

Dímeros	
$\Delta E = E_{\text{dimer}} - 2 \times E_{\text{monomer}}$	
Dímero	$\Delta E \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$
pba_1_8	-5.465
pba_1_5	-5.007
pba_1_4	-4.026
pba_1_6	-3.150
...	...
Trímeros	
$\Delta E = E_{ijk} - E_{ij} - E_{ik} - E_{jk} + 3 \times E_i$	
Trímero	$\Delta E \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$
pbat_1_10_11	-0.000752

• Enlaces de hidrógeno:



• Interacciones Br-Br:

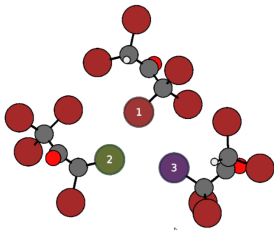


Table: Estimación de interacciones de 2 y 3 cuerpos para pba_1, truncada a 20 Bohr.

Dímeros	
$\Delta E = E_{\text{dimer}} - 2 \times E_{\text{monomer}}$	
Dímero	ΔE (kcal mol ⁻¹)
pba_1_8	-5.465
pba_1_5	-5.007
pba_1_4	-4.026
pba_1_6	-3.150
...	...
Trímeros	
$\Delta E = E_{ijk} - E_{ij} - E_{ik} - E_{jk} + 3 \times E_i$	
Trímero	ΔE (kcal mol ⁻¹)
pbat_1_10_11	-0.000752

Parte teórica II. FHIaims

- FHIaims también calcula el diagrama de bandas:

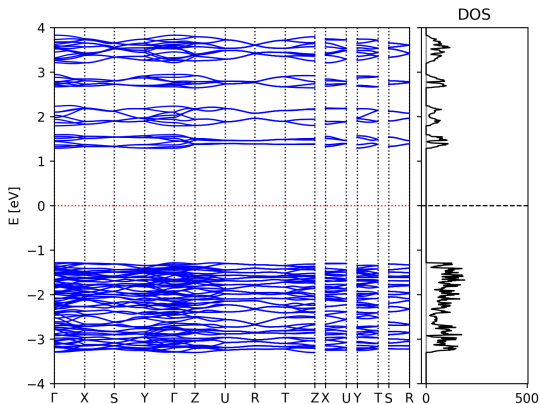


Figure: Diagrama de bandas (izq.) y DOS (drch.). La PBA es un material aislante (band gap 2.2 eV).

Parte teórica III. CRYSTAL17

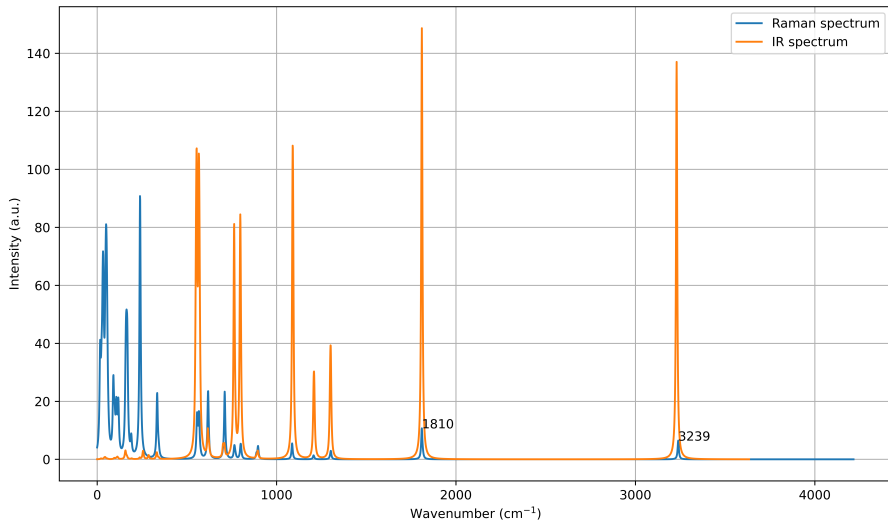


Figure: Espectro IR y Raman del cristal molecular de PBA

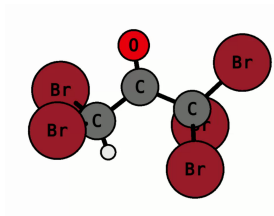


Figure: Modo vibracional a 3229.98 cm⁻¹.

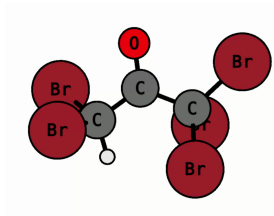


Figure: Modo vibracional a 1809.95 cm⁻¹.

- La **reacción BZ** con **ácido cítrico** genera **PBA** como producto cristalino estable.
- El análisis estructural por **DRX de monocristal** sugiere un empaquetamiento dominado por interacciones débiles ($T^a < 100$ K): puentes C–H $\cdots$ O y contactos de 3 cuerpos Br $\cdots$ Br cercanos a la distancia de VdW.
- Los cálculos DFT (**FHlaims**) reproducen la geometría experimental y descartan la presencia de enlaces Br $\cdots$ Br de 3 cuerpos (< 1 kcal/mol).
- El cálculo vibracional con **CRYSTAL17** proporciona espectros IR y Raman, pudiendo asignar las bandas con vibraciones de los átomos usando **Critic2**.