Naturaleza y TECNOLOGÍA
Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-F EN MODELOS DE PFAS MEDIANTE PARES FRUSTRADOS DE LEWIS

Rogelio Chávez-Rocha [a], José Pablo González Vázquez [b], Myah Leilany Franco González [b], Mariana Iratze González Hermosillo [b], Leonel Waldo López [b], Lizbeth Adriana García Murrieta [b], Ismael Vargas-Rodríguez [a], Adán Bazán-Jiménez [c], Marco A. García-Revilla [c,*]

[a] Posgrado en Ciencias Químicas, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Noria Alta S/N, Col. Noria Alta, C.P. 36050, Guanajuato, Guanajuato, México.

[b] Licenciatura en Química, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Noria Alta S/N, Col. Noria Alta, C.P. 36050, Guanajuato, Guanajuato, México.

[c] Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Noria Alta S/N, Col. Noria Alta, C.P. 36050, Guanajuato, Guanajuato, México.

magarcia@ugto.mx

Resumen

Las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS) presentan una elevada persistencia química, asociada en gran medida a la fortaleza del enlace C-F y a la protección estérica generada por la fluoración. En este trabajo se evaluó, mediante química computacional, si la polarización del medio y la cooperación ácido-base de pares frustrados de Lewis (PFL) pueden favorecer la captura, orientación y ruptura heterolítica de enlaces C-F en modelos de PFAS. Se realizaron modelos utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) al nivel ωB97X-D/def2-TZVP, para estudiar la respuesta de metanos fluorados y clorados, las cuales son moléculas representativas de interacciones σ-hole y fragmentos moleculares de PFAS, frente a un barrido de constante dieléctrica mediante un modelo de solvatación IEFPCM. El potencial electrostático molecular, el máximo superficial $V_{s,max}$, las distancias de enlace y los momentos dipolares se utilizaron como descriptores de preactivación. Los ácidos y bases de Lewis se

cribaron mediante dureza, blandura y funciones de Fukui calculadas con cargas de Hirshfeld. Finalmente, se optimizaron aductos PFL-PFAS formados por 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TMP), $B(C_6F_5)_3$ o $B(C_6F_5)_2Cl$ y modelos de 1,1,1,2,2-pentafluoroetano o ETFE al nivel B3LYP/6-311G(d,p), en fase gaseosa y con ε = 10; las interacciones se caracterizaron mediante QTAIM y NCI. Los resultados muestran que la respuesta del enlace C-F al medio fue fuertemente dependiente de la simetría y del entorno electrónico: la elongación entre ε = 2 y 80 fue de 0.007326 Å para CH_3F, 0.001842 Å para CHF_3 y 4.1×10^{-5} Å para CF_4. En los aductos PFL-PFAS, las distancias C-F aumentaron hasta 2.9299-3.1293 Å, mientras que se formaron contactos B-F de 1.4232-1.5091 Å y C-N de 1.5150-1.5420 Å. La formación fue endergónica en la mayoría de los casos, pero el sistema $B(C_6F_5)_3$/TMP-ETFE resultó exergónico en el medio polarizado (ΔG_{rxn} = -2.996 kcal/mol). Los resultados aportan evidencia estructural y topológica compatible con la ruptura heterolítica del enlace C-F y con un esquema cooperativo de tipo *push-pull*.

Palabras clave: PFAS; activación del enlace C-F; pares frustrados de Lewis; σ-hole; QTAIM; interacciones no covalentes.

COMPUTATIONAL STUDY OF C–F BOND ACTIVATION IN PFAS MODELS BY FRUSTRATED LEWIS PAIRS

Abstract

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) have been demonstrated to exhibit high chemical persistence, a property that is largely associated with the strength of the C–F bond and the steric shielding induced by fluorination. In this study, computational chemistry methods were employed to assess the potential of medium polarization and acid–base cooperation within frustrated Lewis pairs (FLPs) to facilitate the capture, orientation, and heterolytic cleavage of C-F bonds in PFAS models. Density functional theory (DFT) calculations at the ωB97X-D/def2-TZVP level were performed to investigate the response of fluorinated and chlorinated methanes, which are representative molecules exhibiting σ-hole interactions, and molecular fragments of PFAS to a dielectric constant scan using the IEFPCM solvation model. The molecular electrostatic potential, the surface maximum $V_{s,max}$, bond distances, and dipole moments were analyzed as descriptors of preactivation. The screening of Lewis acids and bases was conducted using global hardness, softness, and Fukui functions, which were calculated using Hirshfeld charges. Finally, FLP-PFAS adducts comprising 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TMP), $B(C_6F_5)_3$, or $B(C_6F_5)_2Cl$, and 1,1,1,2,2-pentafluoroethane, or ETFE, models were optimized at the B3LYP/6-311G(d,p) level in the gas phase and

at ε = 10. The resulting interactions were characterized using QTAIM and NCI analyses. The findings of this study demonstrate that the response of the C–F bond to the surrounding dielectric environment is significant influenced by molecular symmetry and the electronic environment. The observed elongations between ε = 2 and 80 are 0.007326 Å for CH_3F, 0.001842 Å for CHF_3, and 4.1×10^{-5} Å for CF_4. In the FLP–PFAS adducts, the C-F distances increased to 2.9299–3.1293 Å, while the B-F contacts were 1.4232-1.5091 Å and the C-N contacts were 1.5150-1.5420 Å. Adduct formation was endergonic in most cases; however, the $B(C_6F_5)_3$/TMP–ETFE system became exergonic in the polar medium $\Delta G_{rxn} = -2.996\ kcal/mol$. The results of this study provide structural and topological evidence consistent with heterolytic C–F bond cleavage and a cooperative *push–pull* scheme.

Keywords: PFAS; frustrated Lewis pairs; C–F bond activation; σ-hole; QTAIM; noncovalent interactions.

1. Introducción

Las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS) constituyen una serie de compuestos organofluorados que contienen cadenas de carbono completas o parcialmente fluoradas (Buck et al., 2011). Su producción se intensificó desde mediados del siglo XX debido a que la fluoración les confiere propiedades útiles como baja energía superficial, estabilidad térmica y química, resistencia frente al agua y los aceites, y comportamiento surfactante. Estas propiedades explican su presencia en recubrimientos antiadherentes, textiles y papeles impermeabilizados, procesos metalúrgicos y de semiconductores, y espumas formadoras de películas acuosas, entre muchas otras aplicaciones (Buck et al., 2011; Glüge et al., 2020).

Las mismas características que sustentan su utilidad dificultan su transformación ambiental. El enlace C-F es corto, fuertemente polarizado y posee una elevada energía de disociación; además, la envoltura de átomos de flúor reduce el acceso de reactivos y enzimas al esqueleto de carbonos (O'Hagan, 2008). Como consecuencia, numerosos PFAS resisten la hidrólisis, la oxidación, la reducción, la degradación térmica moderada y la transformación biológica. Su liberación ha conducido a su detección en aguas, suelos, sedimentos, alimentos y organismos, y algunos miembros combinan persistencia, movilidad, bioacumulación y tiempos prolongados de

eliminación biológica (Sunderland et al., 2019; Wang et al., 2017).

Las tecnologías de tratamiento más consolidadas, como el carbón activado, las resinas de intercambio iónico, la nanofiltración y la ósmosis inversa, permiten concentrar PFAS, pero no necesariamente destruirlos. La mineralización exige romper sucesivamente los enlaces C-F y convertir el flúor orgánico en fluoruro inorgánico. Los tratamientos térmicos, electroquímicos, fotoquímicos, plasmáticos, sonoquímicos, reductivos y mecanocatalíticos han mostrado avances, aunque persisten limitaciones de consumo energético, selectividad, escalabilidad y control de intermediarios (Teymourian y Ramakrishna, 2021).

Una estrategia complementaria consiste en preparar el sustrato antes de la ruptura. El concepto de *σ-hole* describe una región localizada de potencial electrostático relativamente positivo situada sobre la prolongación de un enlace covalente (Politzer y Murray, 2013). Cuando esa región se encuentra sobre un elemento del grupo 14, puede participar en una interacción de tetrel. En un enlace C-F suficientemente polarizado, una región electrofílica sobre el carbono puede orientar la aproximación de un donador electrónico. La transferencia de densidad hacia el orbital σ*(C-F) puede aumentar la polarización, reducir el orden de enlace y facilitar su elongación. No obstante, la presencia y accesibilidad de esta región dependen de la estructura, la conformación y el entorno. Esta región puede visualizarse mediante el mapeo el potencial electrostático molecular, donde el *σ-hole* corresponde a un máximo local positivo ($V_{s,max}$).

Los pares frustrados de Lewis (PFL) ofrecen una opción para explotar esta polarización. Un PFL combina un ácido y una base de Lewis cuya neutralización mutua se encuentra impedida por factores estéricos o geométricos, de modo que ambos centros conservan simultáneamente su carácter electrofílico y nucleofílico (Stephan, 2015). En una ruptura heterolítica de C-F, la base puede atacar el carbono mientras el ácido coordina o abstrae el fluoruro. Esta cooperación *push-pull* estabiliza la separación de carga y puede disminuir la energía necesaria para la disociación.

El objetivo de este trabajo fue evaluar computacionalmente la viabilidad en la activación de PFAS: a) la respuesta del enlace C-F y del potencial electrostático al entorno dieléctrico; b) la selección electrónica y

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

regioselectiva de componentes ácido-base; y c) la formación de aductos PFL-PFAS caracterizados mediante geometría, termodinámica, QTAIM y NCI. La hipótesis de trabajo fue que un medio polar y un PFL espacialmente compatible pueden cooperar para orientar el sustrato y estabilizar una ruptura heterolítica de C-F.

2. Metodología

2.1 Selección de sistemas de estudio

El conjunto de sistemas estudiados incluyó como moléculas de referencia metanos fluorados (CH_3F, CHF_3 y CF_4) y clorados (CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ y CCl_4). Estas series permiten modificar de forma sistemática el grado de sustitución y comparar el efecto de la simetría, el momento dipolar y la polarizabilidad sobre la respuesta de los enlaces C-X. Para ampliar el análisis del σ-*hole* se estudiaron BrCl, BrF, IBr, ICl e IF como modelos de enlace de halógeno; CF_3Cl y SiF_4 como modelos con centros de tetrel; y SO_2 y SO_3 como modelos de calcógeno. El conjunto de PFAS incluyó 1,1,1,2,2-pentafluoroetano, modelos moleculares representativos de PTFE, PVDF y ETFE, y éter metilperfluoroisobutílico.

2.2 Optimización de Geometría y efecto de la polaridad del medio

Las geometrías y frecuencias de los sistemas de referencia y de los PFAS se calcularon mediante teoría del funcional de la densidad con el funcional ωB97X-D y el conjunto de base def2-TZVP (Chai y Head-Gordon, 2008; Weigend y Ahlrichs, 2005). Los mínimos se verificaron mediante la ausencia de frecuencias imaginarias. Las magnitudes termodinámicas se evaluaron a 298.15 K y 1 atm. El entorno se representó mediante un modelo de solvatación implícito IEFPCM (Cancès et al., 1997; Tomasi et al., 2005). Para los sistemas simplificados se realizó un barrido de la constante dieléctrica (ε) desde ε = 2 hasta ε = 80; para los fragmentos de PFAS se analizaron los puntos disponibles hasta aproximadamente ε = 25. En cada punto se registraron las distancias de enlace relevantes, el momento dipolar y el potencial electrostático molecular. El análisis comparativo se centró en tendencias y cambios relativos. La energía libre de solvatación se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G_{solv} = G_{polar} - G_{gas}$$

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

donde el término G_{polar} corresponde a la energía libre de Gibbs del sistema optimizado en el medio polar y G_{gas} en fase gaseosa.

2.3 Potencial electrostático y σ-hole

Los archivos de función de onda generados con Gaussian se procesaron con Multiwfn (Lu y Chen, 2012). Se localizaron máximos y mínimos del potencial electrostático sobre la superficie molecular y se extrajo el máximo superficial $V_{s,max}$ asociado a la dirección de cada enlace. Para cada estructura se registró la localización del máximo, el enlace correspondiente y su orientación relativa. La comparación entre moléculas se realizó únicamente cuando la región positiva se encontraba asociada al centro o enlace de interés.

2.4 Descriptores globales y funciones de Fukui

Los candidatos ácido-base se analizaron mediante dureza global (η) y blandura (S), calculadas por diferencias finitas a partir de las moléculas con cargas debidas a estados de N, N-1 y N+1 electrones, en el marco de Pearson y la DFT conceptual (Parr y Pearson, 1983; Parr y Yang, 1984). Los valores reportados de blandura corresponden a:

$$S = \frac{1}{2\eta}$$

La regioselectividad se evaluó con funciones de Fukui condensadas obtenidas a partir de cargas de Hirshfeld (Yang y Mortier, 1986): f^+ para susceptibilidad al ataque nucleofílico en los ácidos, y f^- para susceptibilidad al ataque electrofílico en las bases.

2.5 Selección y modelado de pares frustrados de Lewis

La selección consideró compatibilidad duro-blando, accesibilidad del sitio reactivo y protección estérica suficiente para evitar un aducto ácido-base clásico. Los aductos centrales del estudio combinaron 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TMP) con tris(pentafluorofenil)borano, $B(C_6F_5)_3$(BCF) y clorobis(pentafluorofenil)borano, $B(C_6F_5)_2Cl$, utilizando como sustratos 1,1,1,2,2-pentafluoroetano y ETFE. Se corroboró que son estructuras que cumplen con los requisitos de Pares Frustrados de Lewis, ya que no se ha formado un aducto ácido-base clásico.

2.6 Optimización, termodinámica y análisis de los aductos

Tanto los aductos PFL-PFAS como las especies individuales se optimizaron a nivel

B3LYP/6-311G(d,p) en fase gaseosa y posteriormente con IEFPCM a ε = 10. Este nivel de teoría se seleccionó en esta etapa debido al tamaño de los sistemas y al costo computacional asociado. Sin embargo, B3LYP/6-311G(d,p) no incluye una corrección explícita para las interacciones de dispersión, las cuales pueden contribuir a la estabilización de los complejos PFL-PFAS y a su organización espacial. Por esta razón, los valores energéticos obtenidos se emplearon principalmente para identificar tendencias relativas y evaluar la viabilidad termodinámica de los sistemas estudiados, y no como predicciones cuantitativas definitivas. Una caracterización energética más precisa requerirá, en etapas posteriores, el empleo de métodos que incorporen explícitamente efectos de dispersión y conjuntos de base de mayor tamaño. Aunque este nivel difiere del ωB97X-D/def2-TZVP utilizado en la primera etapa, estudios de *benchmark* han mostrado que los funcionales híbridos de DFT, incluidos B3LYP y ωB97XD, reproducen geometrías covalentes de equilibrio con desviaciones típicas del orden de milésimos a centésimos de Å respecto a métodos de referencia de mayor nivel (Karton y Spackman, 2021; Wang y Durbeej, 2020). La energía libre de reacción se calculó como:

$$\Delta G_{rxn} = G_{aducto} - [G_{PFL} + G_{PFAS}]$$

donde G_{aducto} corresponde a la energía libre de Gibbs del aducto optimizado, mientras que G_{PFL} y G_{PFAS} corresponden a las energías libres de Gibbs del par frustrado de Lewis y la PFAS, respectivamente.

La topología de la densidad electrónica se analizó mediante la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) de Bader (Bader, 1990), localizando puntos críticos de enlace y evaluando el Laplaciano de la densidad ($\nabla^2\rho$). Los valores de $\nabla^2\rho > 0$ son asociados con interacciones de capa cerrada, mientras que los valores de $\nabla^2\rho < 0$ se asociaron con interacciones de densidad compartida, sin utilizar el signo del Laplaciano como único criterio de naturaleza de enlace. Las regiones de interacción débil y repulsión estérica se visualizaron mediante análisis NCI implementado en Multiwfn (Lu y Chen, 2012).

3. Resultados

3.1 Estabilización dieléctrica y respuesta estructural de los sistemas modelo

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

En todos los sistemas, la transferencia desde fase gaseosa hacia un medio polar produjo $\Delta G_{solv} < 0$, este comportamiento se muestra en la figura 1. La mayor fracción de la estabilización ocurrió entre ε = 2 y aproximadamente ε = 10-20, seguida por un régimen de saturación. Este comportamiento asintótico es consistente con la respuesta esperada de modelos de solvatación continua y con la formulación clásica de Onsager (Onsager, 1936).

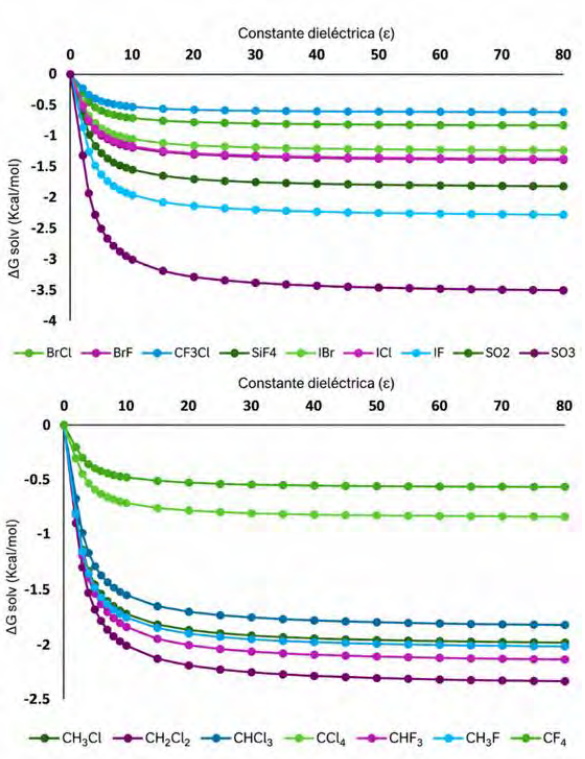


Figura 1. Cambio de la energía libre de Gibbs de solvatación respecto a la constante dieléctrica del medio de optimización.

En los metanos fluorados, la sensibilidad geométrica disminuyó al aumentar la fluoración y la simetría (Figura 2). La distancia C-F de CH_3F aumentó de 1.383261 Å a ε = 2 hasta 1.390587 Å a ε = 80, con Δd = 0.007326 Å. En CHF_3 el cambio fue de 1.333442 a 1.335284 Å (Δd = 0.001842 Å), mientras que en CF_4 fue de 1.318622 a 1.318663 Å ($\Delta d = 4.1 \times 10^{-5}$ Å). Por tanto, la respuesta siguió el orden $CH_3F > CHF_3 >> CF_4$.

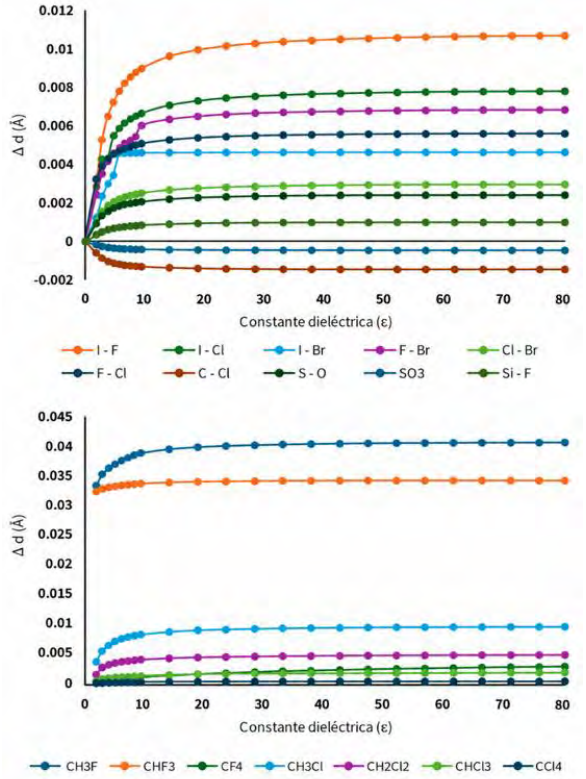


Figura 2. Cambio en la distancia de enlace contra el valor de la constante dieléctrica.

El potencial electrostático también dependió de la localización del máximo. En CH_3F, $V_{s,max}$ aumentó aproximadamente de 21.23 a 23.15 kcal/mol y permaneció asociado a la prolongación C-F. Para CHF_3, $V_{s,max}$ alcanzó los valores más elevados, de

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

aproximadamente 35.84 a 40.11 kcal/mol, pero la región positiva principal se localizó sobre la prolongación C-H. CF_4 presentó la menor variación, de aproximadamente 18.95 a 19.17 kcal/mol. Estos resultados muestran que el máximo global de potencial no identifica por sí mismo un sitio de activación C-F.

Los metanos clorados mostraron una respuesta análoga de saturación. La elongación C-Cl siguió el orden CH_3Cl > CH_2Cl_2 > $CHCl_3$ > CCl_4, en concordancia con el orden del momento dipolar permanente. CCl_4, con dipolo neto nulo por simetría, presentó una elongación prácticamente despreciable.

3.2 Respuesta de los modelos de PFAS

En los modelos de PFAS, el incremento de ε produjo cambios geométricos pequeños pero sistemáticos (Figura 3). En términos generales, las distancias C-C aumentaron ligeramente, mientras que las distancias C-F disminuyeron en medios más polares. Esta tendencia difiere de la elongación observada en CH_3F y confirma que el efecto dieléctrico no puede extrapolarse de una molécula simple a un sustrato perfluorado de mayor tamaño.

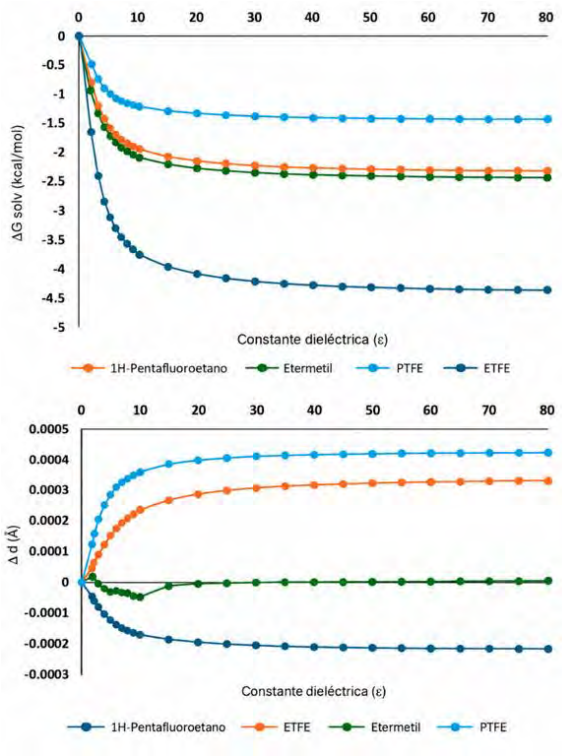


Figura 3. Cambio de la energía libre de Gibbs (arriba) y cambio en la distancia de enlace (abajo) en contra del valor de la constante dieléctrica, para las PFAS estudiadas.

El $V_{s,max}$ asociado a regiones de tetrel disminuyó con ε en la mayoría de los PFAS estudiados (Figura 4). PTFE constituyó la principal excepción, al mostrar un incremento suave. Para todas las moléculas de PFAS estudiadas el cambio más notable de ΔG_{solv} tuvo lugar alrededor de ε = 10. Este punto se seleccionó como condición de medio polar para el modelado de aductos.

En conjunto, los datos muestran que la polaridad puede modificar la orientación de la estructura y mejorar la accesibilidad a los sitios reactivos, pero no genera un estado de preactivación universal del enlace C-F.

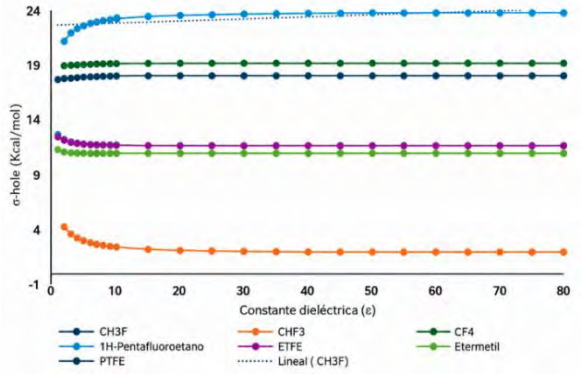


Figura 4. Valor del sigma hole contra el valor de la constante dieléctrica para enlaces C-F (PFAS y CFx).

3.3 Estudio de los componentes ácido-base

Entre las bases neutras evaluadas, TMP presentó η = 0.099705 a.u y S = 5.01479 $a.u^{-1}$, junto con un máximo f- = 0.357556 localizado en el nitrógeno. BCF y $B(C_6F_5)_2Cl$ mostraron durezas casi idénticas (0.211567 a.u y 0.211662 a.u, respectivamente), blanduras cercanas a 2.36 y máximos f+ localizados en el boro. Esta combinación reúne un centro nucleofílico accesible y un centro borano con afinidad electrónica localizada, por lo que se seleccionó para el análisis de aductos. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

3.4 Geometría y topología de los aductos PFL-PFAS

Las tres estructuras optimizadas mostraron ruptura del enlace C-F (Figura 5) y formación simultánea de enlaces B-F y C-N.

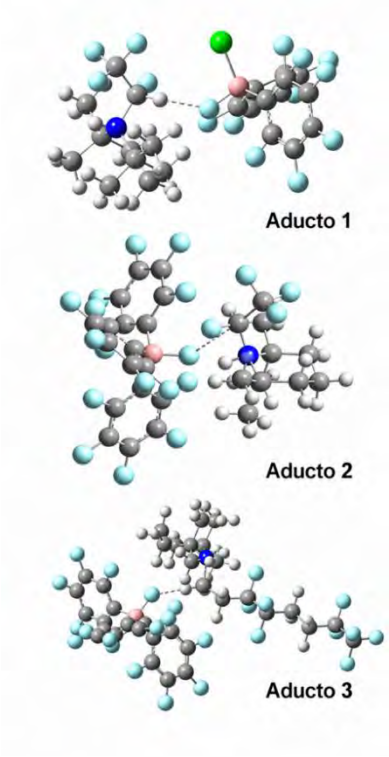


Figura 5. Geometrías Optimizadas de los aductos 1,2 y 3.

Las distancias C-F se situaron entre 2.929 y 3.129 Å, muy por encima de las distancias covalentes del sustrato aislado. En paralelo, B-F se encontró entre 1.423 y 1.509 Å y C-N entre 1.514 y 1.541 Å. En todos los casos, el cambio de fase gaseosa a un medio polar, ε = 10, alargó C-F y acortó B-F; el centro de boro

cambió de una geometría aproximadamente trigonal plana a una geometría tetraédrica. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

El análisis QTAIM no localizó un punto crítico correspondiente al enlace C-F en ninguno de los aductos. Los puntos críticos B-F presentaron $\nabla^2\rho > 0$, con valores entre 0.592 y 0.717, compatibles con una interacción de capa cerrada fuertemente polarizada. Los enlaces C-N mostraron $\nabla^2\rho < 0$, entre -0.478 y -0.567, consistentes con una acumulación de densidad compartida. Estos resultados, considerados junto con las distancias, sugieren la formación de un producto de disociación heterolítica. Los resultados se muestran en la Tabla 3. Los diagramas NCI (Figura 6) mostraron regiones dominadas por interacciones de van der Waals y repulsión estérica alrededor del complejo PFL-sustrato.

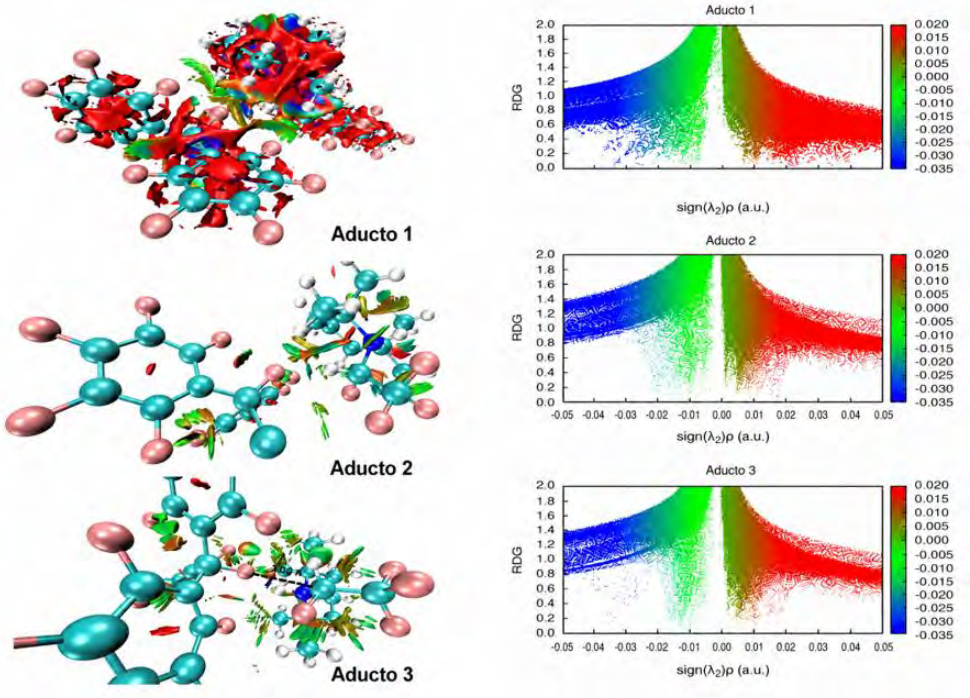


Figura 6. Diagrama y geometría con isosuperficies (0.005) de las interacciones no covalentes para los aductos 1, 2 y 3.

Tabla 1. Descriptores de reactividad de los Pares Frustrados de Lewis empleados para la formación de aductos.

Componente	**Tipo**	**H**	**S**	**Máximo**	**Átomo**
2,2,6,6-Tetrametilpiperidina	Base	0.099	5.014	f- = 0.357	N
$B(C_6F_5)_3$	Ácido	0.211	2.363	f+ = 0.193	B
$B(C_6F_5)_2Cl$	Ácido	0.212	2.362	f+ = 0.168	B

Tabla 2. Distancias interatómicas en los aductos optimizados.

Sistema	**Medio**	**C-F**	**B-F**	**C-N**
BCF/TMP + pentafluoroetano	Gas	3.026	1.509	1.518
	ε = 10	3.084	1.489	1.514
$B(C_6F_5)_2Cl$/TMP + pentafluoroetano	Gas	2.929	1.449	1.541
	ε = 10	3.005	1.423	1.527
BCF/TMP + ETFE	Gas	2.970	1.466	1.532
	ε = 10	3.129	1.456	1.529

Tabla 3. Laplaciano de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace.

Sistema	**Medio**	**$\nabla^2\rho$(B-F)**	**$\nabla^2\rho$(C-N)**
BCF/TMP + pentafluoroetano	Gas	0.591	-0.555
	ε = 10	0.629	-0.567
$B(C_6F_5)_2Cl$/TMP + pentafluoroetano	Gas	0.716	-0.505

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

	ε = 10	0.717	-0.505
BCF/TMP + ETFE	Gas	0.684	-0.478
	ε = 10	0.699	-0.493

Tabla 4. Energías libres de reacción de los aductos (kcal/mol).

Sistema	**ΔG_rxn, gas**	**ΔG_rxn, ε = 10**	**Diferencia**
BCF/TMP + pentafluoroetano	13.699	9.201	-4.498
B(C6F5)2Cl/TMP + pentafluoroetano	21.251	7.954	-13.296
BCF/TMP + ETFE	4.703	-2.996	-7.699

3.5 Termodinámica de la reacción

La polarización del medio disminuyó ΔG_{rxn} en los tres sistemas. No obstante, dos aductos permanecieron endergónicos a ε = 10. El complejo BCF/TMP-ETFE fue el único con formación exergónica bajo las condiciones evaluadas, esta propiedad lo hace un mejor candidato para la formación del aducto. Sin embargo, es necesario realizar simulaciones de dinámica molecular para calcular la energía libre en solución mediante modelos estadísticamente robustos para corroborar los resultados obtenidos a escala molecular. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

4. Discusión

En conjunto, los resultados sugieren que la activación del enlace C-F en modelos de PFAS puede verse favorecida mediante la combinación de un medio polar y la cooperación ácido–base en pares frustrados de Lewis. Aunque la estabilización por solvatación no implica por sí misma la ruptura del enlace, sí modifica la distribución electrónica del sustrato y, en determinados sistemas, induce cambios estructurales compatibles con una modulación electrónica del enlace C-F que podría favorecer interacciones posteriores. La elongación

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

observada en CH_3F sugiere que el entorno dieléctrico puede incrementar la polarización del enlace C-F y favorecer el carácter electrofílico y la accesibilidad del carbono, mientras que la respuesta limitada de CF_4 sugiere que este efecto depende de la simetría y del entorno electrónico de la molécula. Por tanto, la polaridad del medio debe entenderse como un factor de modulación que puede favorecer la preparación del sustrato para una interacción reactiva posterior.

El análisis de $V_{s,max}$ complementa esta interpretación. La variación del σ-hole con la constante dieléctrica muestra que el medio puede reorganizar las regiones electropositivas de la superficie molecular y alterar tanto su magnitud como su orientación. Si bien el máximo global no siempre se localiza sobre el enlace C-F, su presencia permite identificar regiones capaces de dirigir el acercamiento de una base de Lewis. Desde esta perspectiva, el σ-hole constituye un descriptor relevante del reconocimiento molecular y de la orientación geométrica del sustrato. Estas funciones son particularmente importantes porque una activación eficiente no depende únicamente de debilitar el enlace, sino también de posicionar de manera adecuada el sustrato frente a los centros reactivos del PFL.

La evidencia más directa de activación se obtuvo en los aductos PFL-PFAS. Las distancias C–F superiores a 2.9 Å, la ausencia de un punto crítico de enlace C–F, la formación simultánea de interacciones B-F y C-N y el cambio de coordinación del átomo de boro son consistentes con una posible ruptura heterolítica del enlace. Este patrón es compatible con un esquema cooperativo de tipo *push-pull*, en el cual la tetrametilpiperidina transfiere densidad electrónica hacia el carbono fluorado, mientras que el borano captura y estabiliza el fluoruro. La participación simultánea de ambos centros permite estabilizar los fragmentos generados y favorecer la ruptura de un enlace C-F intrínsecamente estable.

El medio polar refuerza esta respuesta cooperativa. Al pasar de fase gaseosa a un medio polar con ε=10, el enlace C-F se alarga, la distancia B–F disminuye y la energía libre de reacción se vuelve menos positiva o incluso negativa, dependiendo del sustrato. Estos cambios muestran que el entorno dieléctrico favorece la separación de carga y estabiliza los productos de ruptura. El resultado exergónico obtenido para el sistema BCF/TMP-ETFE constituye el indicio termodinámico más prometedor del estudio, ya que sugieren que una combinación adecuada de sustrato, ácido

de Lewis, base de Lewis y polaridad del medio puede hacer termodinámicamente favorable la ruptura del enlace C-F.

La comparación entre los tres aductos evidencia una diferencia termodinámica relevante. A ε = 10, el sistema BCF/TMP-ETFE presentó una energía libre de reacción negativa, mientras que BCF/TMP-pentafluoroetano y $B(C_6F_5)_2Cl$/TMP-pentafluoroetano permanecieron endergónicos. Este comportamiento sugiere que la viabilidad termodinámica no depende únicamente de la presencia de un par frustrado de Lewis o de la afinidad del centro de boro por el fluoruro. De hecho, aunque $B(C_6F_5)_2Cl$ genera enlaces B-F más cortos que $B(C_6F_5)_3$, la formación de su aducto con pentafluoroetano continúa siendo desfavorable.

En conjunto, los resultados sugieren que la viabilidad de la ruptura del enlace C-F depende de un balance entre la captura y la estabilización del fluoruro, la reorganización electrónica y estructural del sustrato, la deformación de los reactivos, la accesibilidad estérica y la estabilización del fragmento carbonado. Al nivel de teoría empleado, ETFE parece proporcionar un entorno molecular más favorable para este proceso, lo que pone de manifiesto que la respuesta depende de la combinación específica entre el sustrato, el ácido de Lewis, la base de Lewis y la polaridad del medio.

En consecuencia, los cálculos respaldan la posibilidad inicialmente planteada: los PFL pueden inducir la polarización, la elongación y sugieren una posible ruptura heterolítica del enlace C-F en modelos seleccionados de PFAS. La activación no es uniforme ni universal, pero emerge cuando existe complementariedad electrónica y geométrica entre el sustrato y el par ácido-base. Los resultados obtenidos constituyen una evidencia computacional consistente con una prueba de concepto y justifican avanzar hacia el estudio de estados de transición, perfiles de energía libre y mecanismos concertados o secuenciales. Estas etapas permitirán transformar la evidencia estructural y termodinámica actual en una descripción mecanística cuantitativa del proceso.

5. Conclusiones

El entorno dieléctrico estabilizó los sistemas estudiados de forma asintótica, con los cambios más importantes entre ε = 2 y aproximadamente ε = 10-20. Su efecto sobre el enlace C-F dependió de la simetría y del entorno electrónico del sustrato. Asimismo, el

comportamiento del σ-hole mostró que su magnitud, localización y orientación deben evaluarse conjuntamente, por lo que constituye principalmente un descriptor de reconocimiento molecular y orientación geométrica.

Los aductos BCF/TMP y $B(C_6F_5)_2Cl$/TMP con modelos de PFAS presentaron características geométricas y electrónicas compatibles con la posibilidad de una ruptura heterolítica del enlace C-F y la formación simultánea de enlaces B-F y C-N. El medio con $\varepsilon = 10$ favoreció la estabilización de los aductos y redujo el costo termodinámico de su formación, aunque únicamente el sistema BCF/TMP-ETFE resultó exergónico bajo las condiciones calculadas.

En conjunto, los resultados sugieren que los PFL pueden favorecer la orientación, polarización y ruptura heterolítica de enlaces C-F en sistemas seleccionados. Estos hallazgos justifican avanzar hacia la caracterización de estados de transición, barreras de activación y perfiles de energía libre, así como hacia el recálculo energético con niveles de teoría más robustos.

Referencias bibliográficas

Bader, R. F. W. (1990). *Atoms in molecules: A quantum theory*. Oxford University Press. https://doi.org/10.1093/oso/9780198551683.001.0001

Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., de Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., van Leeuwen, S. P. J. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management, 7*(4), 513–541. https://doi.org/10.1002/ieam.258

Cancès, E., Mennucci, B., Tomasi, J. (1997). A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *The Journal of Chemical Physics, 107*(8), 3032–3041. https://doi.org/10.1063/1.474659

Chai, J.-D., Head-Gordon, M. (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics, 10*(44), 6615–6620. https://doi.org/10.1039/B810189B

Glüge, J., Scheringer, M., Cousins, I. T., DeWitt, J. C., Goldenman, G., Herzke, D.,

Lohmann, R., Ng, C. A., Trier, X., Wang, Z. (2020). An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Science: Processes & Impacts*, *22*(12), 2345–2373. https://doi.org/10.1039/D0EM00291G

Karton, A., Spackman, P. R. (2021). Evaluation of density functional theory for a large and diverse set of organic and inorganic equilibrium structures. *Journal of Computational Chemistry*, *42*(22), 1590–1601. https://doi.org/10.1002/jcc.26698

Lu, T., Chen, F. (2012). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, *33*(5), 580–592. https://doi.org/10.1002/jcc.22885

O'Hagan, D. (2008). Understanding organofluorine chemistry: An introduction to the C–F bond. *Chemical Society Reviews*, *37*(2), 308–319. https://doi.org/10.1039/B711844A

Onsager, L. (1936). Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society*, *58*(8), 1486–1493. https://doi.org/10.1021/ja01299a050

Parr, R. G., Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, *105*(26), 7512–7516. https://doi.org/10.1021/ja00364a005

Parr, R. G., Yang, W. (1984). Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, *106*(14), 4049–4050. https://doi.org/10.1021/ja00326a036

Politzer, P., Murray, J. S. (2013). Halogen bonding: An interim discussion. *ChemPhysChem*, *14*(2), 278–294. https://doi.org/10.1002/cphc.201200799

Stephan, D. W. (2015). Frustrated Lewis pairs. *Journal of the American Chemical Society*, *137*(32), 10018–10032. https://doi.org/10.1021/jacs.5b06794

Sunderland, E. M., Hu, X. C., Dassuncao, C., Tokranov, A. K., Wagner, C. C., Allen, J. G. (2019). A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, *29*(2), 131–147. https://doi.org/10.1038/s41370-018-0094-1

Teymourian, T., Teymoorian, T., Kowsari, E., Ramakrishna, S. (2021). A review of emerging PFAS contaminants: Sources, fate, health risks, and a comprehensive assortment

of recent sorbents for PFAS treatment by evaluating their mechanism. *Research on Chemical Intermediates*, *47*(12), 4879–4914. https://doi.org/10.1007/s11164-021-04603-7

Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews, 105*(8), 2999–3094. https://doi.org/10.1021/cr9904009

Wang, J., Durbeej, B. (2020). How accurate are TD-DFT excited-state geometries compared to DFT ground-state geometries? *Journal of Computational Chemistry*, *41*(18), 1718–1729. https://doi.org/10.1002/jcc.26213

Wang, Z., DeWitt, J. C., Higgins, C. P., Cousins, I. T. (2017). A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *Environmental Science & Technology*, *51*(5), 2508–2518. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04806

Weigend, F., Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *7*(18), 3297–3305. https://doi.org/10.1039/B508541A

Yang, W., Mortier, W. J. (1986). The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *Journal of the American Chemical Society*, *108*(19), 5708–5711. https://doi.org/10.1021/ja00279a008

…