

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO TEORICO DEL PUENTE DE HIDROGENO EN
SALICILALDEHIDOS SUSTITUIDOS

T E S I S
Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a
JAIME ARMANDO SIGRIST ROJANO

MEXICO
1973

M-165673



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE PROF . RAUL CETINA ROSADO
VOCAL PROF . MANUEL RUBIO ARROYO
SECRETARIO PROF . MAYO MARTINEZ KAHN
1er. SUPLENTE PROF . ROCIO POZAS HORCASITAS
2do. SUPLENTE PROF . MAURO CRUZ MORALES

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL INSTITUTO DE QUIMICA
DE LA TORRE DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO, BAJO LA DIRECCION DEL DR. RAUL
CETINA ROSADO Y DEL QUIM. MANUEL F. RUBIO ARROYO.

SUSTENTANTE: JAIME ARMANDO SIGRIST ROJANO

ASESOR DEL TEMA: DR. RAUL CETINA ROSADO

A mis padres:

LUIS SIGRIST CAJIDE

ROSA Ma. ROJANO DE SIGRIST

A mis hermanos:

JOSE LUIS

GERMAN RAFAEL

SERGIO ANTONIO

EDUARDO ALONSO

ANA LAURA

GUILLERMO LUIS

INTRODUCCION .

El principal objetivo de cualquier teoría de estructura molecular es proveer algunas características dentro de las leyes físicas que gobiernan la constitución química de las moléculas, en términos de las leyes físicas universales más fundamentales que regulan los movimientos y las interacciones de los electrones y núcleos atómicos constituyentes. En principio, tales teorías pueden dar una buena descripción cuantitativa precisa de la estructura de moléculas y de sus propiedades químicas, ya que ahora se entiende bien las leyes físicas, en términos de la teoría cuántica basada en la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, en la práctica matemática y las complejidades computacionales hacen este fin difícil de lograr y, normalmente es necesario recurrir a métodos aproximados.

Los principales métodos aproximados considerados en mecánica cuántica molecular son la teoría de la unión de valencias y la teoría del orbital molecular⁽¹⁾. La teoría del enlace de valencias se originó con el trabajo de Heitler y London, y desarrollado extensamente por Pauling. La teoría del orbital molecular tiene su origen en los recientes trabajos de investigación para el cálculo de los espectros de moléculas diatómicas y ha sido ampliamente desarrollado para describir muchos aspectos de la estructura molecular y para diversas propiedades moleculares, tales como momentos dipolares electrónicos, espectros de absorción óptico y resonancia magnética nuclear y electrónica.

Entre estos se incluye los trabajos originales de Hund, Mulliken, Lennard-Jones y Slater. Es obvio que en química orgánica el interés se centra fundamentalmente en la teoría del orbital molecular y en los problemas que surgen en los cálculos de orbitales moleculares para moléculas grandes.

La teoría del orbital molecular suministra una descripción precisa de la estructura electrónica molecular solamente para moléculas monoeléctricas, pero para moléculas polielectricas suministra una descripción aproximada (generalmente) lo suficientemente buena para considerarla útil. El cálculo analítico completo de orbitales moleculares para la mayoría de los sistemas de interés puede ser reducido a un problema puramente matemático⁽²⁾, el problema central es el cálculo y la diagonalización de la matriz de la energía de interacción efectiva para el sistema.

Los programas de computadoras digitales que han sido preparados para efectuar estos cálculos, son el resultado del trabajo intenso de grupos de investigación altamente coordinados. Muchos de estos grupos han proporcionado generosamente sus valiosos programas a la comunidad científica, pero aún con los programas a la mano el tiempo de computación requerido para efectuar cálculos suficientemente exactos, frecuentemente es prohibitivo, aún para moléculas diatómicas. Por otra parte, muchas aplicaciones de la teoría del orbital molecular no requieren necesariamente orbitales moleculares exactos para el estudio del sistema. En muchos problemas físicos y químicos un conocimiento cualitativo ó semicuantitativo

de los orbitales moleculares es suficiente para extraer la información necesaria.

Los cálculos conocidos como teoría aproximada del orbital molecular se basa en una teoría matemática, en la que se introduce diferentes tipos de simplificaciones en el procedimiento de computo. Se utiliza datos experimentales de átomos y de sistemas moleculares prototipos para estimar empíricamente los valores de ciertas integrales que entran en los cálculos como parámetros y, por cuya razón, se conoce comúnmente a estos procedimientos, como métodos semiempíricos.

La teoría aproximada del orbital molecular puede basarse en dos puntos de vista diferentes. Una forma en que puede llegarse al problema consiste en seleccionar valores apropiados para los elementos de la matriz de la energía de interacción de consideraciones empíricas esencialmente. Esta es la característica de los llamados métodos de Hückel⁽³⁾ y del Hückel extrapolado⁽⁴⁾. La otra aproximación está basada explícitamente en el formalismo matemático e introduce aproximaciones para las integrales atómicas y moleculares que entran en la expresión de los elementos de la matriz de la energía de interacción. La última aproximación se conoce como la teoría aproximada del campo auto-consistente⁽⁵⁾. Tanto las teorías de Hückel como la aproximada del campo auto-consistente fueron desarrolladas originalmente para el tratamiento aproximado de electrones π , tratando a estos electrones de moléculas orgánicas insaturadas planas explícitamente con los electrones remanentes y considerando los núcleos atómicos constituyentes de un core no polarizable.

Streitweiser⁽³⁾ dió un tratamiento más definitivo a la teoría de Hückel de electrones π , y en los libros recientes de Salem⁽⁶⁾ y de Murrell⁽⁷⁾ han desarrollado detalles considerables de la teoría SCF de electrones π .

PUENTE DE HIDROGENO.

De acuerdo con la teoría del enlace de valencias, un átomo de hidrógeno solamente puede ser capaz de formar una sola unión química. No obstante, en muchos casos, el hidrógeno actúa como divalente, a esta unión adicional se denomina "puente de hidrógeno". Existe principalmente dos clases:

- 1) Puentes de hidrógeno unidos a átomos de mayor electronegatividad, que el hidrógeno, p.ej., en el dímero del agua $H_2O \cdots H-OH$ y
- 2) Puentes de hidrógeno que están unidos a átomos de menor electronegatividad, p.ej., los boranos $B \cdots H-B$.

Los átomos con mayor electronegatividad que el hidrógeno de la tabla periódica son: C, N, O, F, S, Cl, Se, Br, I; capaces de formar puentes de hidrógeno. " Los puentes de hidrógeno π " implican una interacción entre un hidrógeno parcialmente positivo y los electrones de un doble o triple enlace. Los átomos con electronegatividad mayor que el hidrógeno tienen la capacidad de formar pdeh ($A-H \cdots B$), si B tiene un par electrónico sin compartir, sin embargo, en algunos casos la interacción es tan débil que la mayoría de los Químicos consideran que el pdeh no está formado (ej.,

dos fluoruros de metilo C-H----F). Para evitar esta ambigüedad es necesario añadir el criterio de energía.

Se formará un pdeh, si la energía de formación del complejo es mayor que la energía de interacción entre dipolos o mayor que la energía que se genera por las fuerzas de dispersión de London. Otro criterio son los métodos estructurales y los espectroscópicos. En cristales moleculares, la evidencia experimental para el pdeh es el acercamiento de un hidrógeno de una molécula a un átomo electronegativo (X) en otra molécula, donde la distancia (H----X) es significativamente menor que la suma de los radios de Van der Waals de X y H.

Las evidencias espectroscópicas del infrarrojo y del Raman para los pdeh, es el desplazamiento de la vibración longitudinal (stretching) A-H en la molécula hacia frecuencias bajas normalmente acompañado del incremento y ensanchamiento de la banda de absorción de la transición. En años recientes por espectroscopía de infrarrojo se ha examinado formas de pdeh intramolecular.

Murthy y Rao⁽⁸⁾, Davis y Deb⁽⁹⁾, han hecho revisiones exhaustivas de los estudios de R.M.N. para hacer evidente el puente de hidrógeno. El desplazamiento hacia campo de menor intensidad de la señal del proton X-H en el pdeh es frecuentemente el más estudiado, aunque el trabajo reciente de R.M.N. en agua⁽¹⁰⁾ con O¹⁷ y del amoníaco^(10a) con N¹⁵, nos indican que los estudios de resonancia pueden suministrar un entendimiento

adicional del pdeh; en los carbonilos hay un desplazamiento a mayor longitud de onda (azul) en la transición $n \rightarrow \pi^*$ y normalmente un desplazamiento a menor longitud de onda (rojo) en la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. En la revisión de Murthy y Rao se consigna los estudios recientes de las modificaciones del espectro electrónico que produce el pdeh.

En los primeros intentos para entender el pdeh se utilizó el modelo electrostático. Pauling⁽¹¹⁾ arguye que el hidrógeno solamente puede participar en una unión química covalente, y que una segunda unión puede deberse a una interacción entre el hidrógeno parcialmente positivo y el par electrónico no compartido de la molécula vecina (pdeh). En una serie de trabajos de Lennard-Jones y Pople⁽¹²⁾ y los de otros investigadores, utilizaron un modelo puntual con una carga igual a la de cuatro electrones de las energías del pdeh situando las cargas de manera adecuada de tal manera que se reproduzca el momento dipolar experimental del agua, encontraron una energía del pdeh de 6 Kcal/mol.

Varios autores han dado argumentos contrarios al modelo exclusivamente electrostático. Los más fuertes son los siguientes:

- 1) Ciertamente hay una redistribución de carga en la formación del pdeh, los que se hace evidente por los cambios de intensidad del espectro de infrarrojo al formarse ese puente.
- 2) La distancia a la cual se forma el pdeh es propicia para que la repulsión entre las capas electrónicas cerradas de los dos fragmentos -

participantes en el puente, se haga muy efectiva (principio de exclusión de Pauli).

La inclusión de esta energía de repulsión nulifica la concordancia entre la energía experimental del pdeh y la calculada por el modelo electrostático. Lo anterior no quiere decir que los cálculos electrostáticos no puedan ser útiles para discutir ciertos aspectos del pdeh.

Para intentar estimar todas las contribuciones energéticas del pdeh, Coulson, Danielson⁽¹³⁾ y Tsubomura⁽¹⁴⁾ desarrollaron un enfoque empírico de la teoría del enlace de valencia para determinar ciertas contribuciones.

Un modelo parecido, desarrollado por Puranik, Kumar⁽¹⁵⁾ y Bratoz⁽¹⁶⁾ toma en consideración los aspectos de transferencia de carga del pdeh. La conclusión de la teoría del enlace de valencias es que la energía del pdeh es principalmente electrostática cuando la distancia A---B de ese puente es grande pero a distancias pequeñas entran en juego las energías de repulsión y de deslocalización (intra e intermolecular). Las teorías cualitativas basadas en la unión de valencia han constituido un paso muy importante hacia la racionalización de muchos fenómenos asociados con el pdeh. Sin embargo, estos no son adecuados para calcular los cuantitativos ni para el entendimiento del porqué unos pdeh son más fuertes que otros.

Se ha efectuado estudios recientes en pdeh usando la aproximación del orbital molecular. El modelo de Fimentel⁽¹⁷⁾ introdujo el uso de la teoría del orbital molecular, sin embargo, su modelo no distingue entre los diferentes tipos de pdeh. Hofacker⁽¹⁸⁾ desarrolló un método de orbital localizado con el cual expresó los orbitales moleculares de los complejos en términos de orbitales moleculares de los fragmentos, más términos pequeños de perturbación.

Paolini⁽¹⁹⁾ usó una función de onda de un orbital molecular de cuatro electrones de tres centros, para representar el pdeh y postuló que los orbitales p del hidrógeno son de importancia en la determinación de las propiedades del puente. Sin embargo, estudios posteriores demostraron que el efecto del orbital p era pequeño.

En concreto; parece que la teoría del orbital molecular da los resultados más satisfactorios. En principio se necesita una función de onda multiconfiguracional para la exactitud cuantitativa (interacción de configuraciones o campo auto-consistente en el que intervenga numerosas configuraciones). Una razón para creer en esto, proviene del comportamiento correcto de la separación infinita de la función de onda del orbital molecular para la mayoría de los sistemas de interés, pero este efecto solo, no elimina el problema de la energía de dispersión. La segunda y más importante razón es que la gran cantidad de experiencia existente en computación ha puesto de manifiesto que los cambios de la energía conformacional y las energías del pdeh quedan bien representadas al utilizar el método de Hartree-Fock.

Antes de seguir adelante, es conveniente dar una breve explicación de como se construye una función de onda del orbital molecular. Para efectuar un cálculo ab-initio del orbital molecular, uno comienza con formular el Hamiltoniano exacto no relativista (suponiendo el núcleo fijo como en la aproximación Born-Oppenheimer) y se intenta resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el estado electrónico fundamental, suponiendo que la función de onda tiene la forma simple representada por el determinante de Slater. Se construye los orbitales moleculares ortogonales como combinaciones lineales de orbitales atómicos no ortogonales y sus coeficientes serán optimizados autoconsistentemente^(20 y 21).

Los resultados demuestran que despreciar efectos relativistas (para átomos de Z menor) y el acoplamiento nuclear electrónico no afectan significativamente la habilidad de la teoría para predecir resultados. Sin embargo, hay dos problemas importantes en los cálculos ab-initio de orbitales moleculares:

- 1.º El problema de correlación instantánea electrón-electrón.
- 2.º En el esquema de Roothaan^(20 y 21) obviamente hay una amplia libertad en la selección de los orbitales atómicos que serán empleados como un conjunto base.

Uno puede utilizar orbitales atómicos aproximados tipo Hartree-Fock o usar una representación mucho más burda. Desafortunadamente, la habili-

dad de la función de onda para predecir propiedades moleculares no mejora con el mejoramiento de la base atómica usada .

En años recientes ha habido bastante progreso hacia el desarrollo de métodos semiempíricos satisfactorios de orbitales moleculares. Estos métodos pueden ser divididos en dos clases:

I) En la teoría monoeléctrica, comúnmente conocida como la teoría de Hückel ampliada⁽²²⁾. Los elementos de la diagonal del hamiltoniano son evaluados empíricamente, y los elementos diagonales asignados por la superposición entre los diferentes orbitales atómicos. Orbitales moleculares y sus energías asociadas a un electrón son encontradas diagonalizando la matriz del hamiltoniano y los electrones que se encuentren situados en estos orbitales. La energía total E_t es considerada como la suma de las E monoeléctricas de los orbitales ocupados.

II) Teoría bielectrónica, en la cual considera la repulsión electrón - electrón, fue desarrollada por Klopman⁽²³⁾ y Pople⁽²⁴⁾ y también por otros autores. Estas teorías bielectrónicas tienen muchas formas (CNDO⁽²⁵⁾, MINDO⁽²⁶⁾, INDO⁽²⁷⁾) Sus diferencias son pequeñas:

- a) Desprecio de la superposición diferencial NDO, $\phi_i \phi_j = 0$ para $i \neq j$
- b) Desprecio de todas las integrales de repulsión electrónica de tres y cuatro centros (CNDO Completo desprecio de la superposición diferencial) NDDO Desprecio de la superposición diferencial diatómica.

El método más comunmente usado es CNDO/2, el cual usa en lugar de los términos de un centro la electronegatividad de Mulliken y los términos de atracción de dos centros igual a la carga del core multiplicado por la integral de repulsión electrónica entre los orbitales s de valencia de los dos centros y evalúa las integrales de repulsión bielectrónica diferente de cero usando los orbitales de valencia s .

Pople usa estos orbitales s de valencia en las integrales bielectrónicas diferentes de cero para asegurar la invariación de los resultados de los cálculos ante la rotación.

METODO DE CALCULO .

Para el cálculo de la barrera rotatoria se usó el método FCILO⁽²⁸⁻³¹⁾ (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals), desarrollado por Diner , Malrieu y Claverie .

El FCILO , que incluído entre las técnicas de cálculo que introducen todos los electrones de valencia . Se sabe ahora que para calcular energías de correlación el uso de orbitales virtuales localizados mejora los resultados de los diferentes tipos de aproximación propuestos^(32 y 33) .

El FCILO calcula la energía en el estado electrónico fundamental de la molécula usando la hipótesis del CNDO/2 para las integrales, en una -

aproximación que va más allá que la de un método del campo auto-coherente.

El FCIO es el resultado del estudio de interacción de las configuraciones perturbadas por los orbitales localizados del campo auto-coherente.

Desde un punto de vista conceptual el FCIO es equivalente a un método que considera la molécula como un conjunto de enlaces químicos cuyas interacciones se tratan por teoría de perturbación con bases antisimetrizadas. Cada unión es a manera de una molécula diatómica con dos electrones.

La química teórica clásica y el estudio de orbitales localizados del campo auto-coherente proveen una justificación para aceptar que: la fórmula química es muy buen modelo para el estudio teórico de una molécula. Según los autores el FCIO⁽³⁴⁾ está basado en cuatro etapas fundamentales;

1.- Se construye un conjunto de orbitales ortogonales de unión que comprenda tanto orbitales de enlace como orbitales de antienlace.

2.- Para construir los determinantes de Slater se usa el conjunto de orbitales de unión. Este determinante será la función de onda de orden cero para la molécula.

3.- Se usa el conjunto de orbitales de antienlace para construir los determinantes de Slater correspondientes a las configuraciones excitadas. Estas configuraciones son caracterizadas por los enlaces involucrados, y pueden clasificarse de acuerdo con dos posibilidades: excitaciones con o sin transferencia de uno a otro enlace.

4.- Con base en todos estos determinantes el Hamiltoniano molecular se representa por una "matriz de interacción de configuraciones". Se genera el valor propio más bajo y la correspondiente función propia por medio del desarrollo de perturbación de Rayleigh-Schrödinger. Este desarrollo se interrumpe después del tercer término.

El Hamiltoniano molecular total se divide de acuerdo con el procedimiento de Epstein-Nesbet, el cual es equivalente a tomar la parte diagonal de la matriz de interacción de configuraciones como representación del Hamiltoniano no perturbado y la parte no diagonal como perturbación. La ausencia de los términos de la diagonal en la perturbación asegura una rápida convergencia de las series. Además la corrección de primer orden a la energía es cero.

Si $\langle I | H | J \rangle$ representa los elementos de la matriz de interacciones, y $|O\rangle$ el determinante de Slater de orden cero del estado fundamental, las formulas fundamentales serán:

$$\begin{aligned}
 E &= E_0 + E_1 + E_2 + E_3 = \langle O | H | O \rangle + \\
 &+ \sum_{I \neq O} \frac{|\langle O | H | I \rangle|^2}{\langle O | H | O \rangle - \langle I | H | I \rangle} \\
 &+ 2 \sum_{I < J} \sum_{\substack{I \neq O \\ J \neq O}} \frac{\langle O | H | I \rangle \langle I | H | J \rangle \langle J | H | O \rangle}{(\langle O | H | O \rangle - \langle I | H | I \rangle)(\langle O | H | O \rangle - \langle J | H | J \rangle)} \\
 &\neq 0
 \end{aligned}$$

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_1 + \Psi_2 = |0\rangle + \sum \frac{\dots \langle 0 | H | I \rangle}{\langle 0 | H | 0 \rangle - \langle I | H | I \rangle} |I\rangle$$

$$+ \sum_{\substack{I \quad J \neq I \\ \neq 0}} \frac{\langle 0 | H | I \rangle \langle I | H | J \rangle}{(\langle 0 | H | 0 \rangle - \langle I | H | I \rangle)(\langle 0 | H | 0 \rangle - \langle J | H | J \rangle)} |J\rangle$$

solamente son necesarias para el cálculo de la energía de tercer orden las configuraciones mono y diexcitadas.

Los orbitales de unión se construyen con la combinación lineal de dos orbitales híbridos, uno en cada centro atómico.

$$|i\rangle = c_{11}|i_1\rangle + c_{12}|i_2\rangle$$

$$|i^*\rangle = -c_{12}|i_1\rangle + c_{11}|i_2\rangle$$

Se supone que los orbitales de unión totalmente localizados tienen una diferencial de superposición igual a cero (ZDO). Estos orbitales de unión permite la construcción de un sistema ortogonal de determinantes de Slater. Pero la falta de superposición de estos orbitales de unión tiene dos consecuencias fundamentales:

a).- Las integrales bielectrónicas $\langle ij | V | kl \rangle$ difieren de cero solamente si las distribuciones ik y jl están ambas sobre un enlace (p.ej. $|i\rangle|i_1\rangle$, $|i\rangle|i_2\rangle$ y $|i^*\rangle|i_1^*\rangle$ son distribuciones que incluyen solamente $|i\rangle$ o $|i^*\rangle$ y sus integrales bielectrónicas son diferentes de cero). Como consecuencia, las configura-

ciones diexcitadas con transferencia electrónica de un enlace a otro no juegan ningún papel en la energía después de tercer orden.

b).- El cálculo de las integrales moleculares $\langle ij|V|ki\rangle$ se efectúa a través de una suma de los términos que involucran los cuatro orbitales atómicos híbridos que definen las contribuciones de enlace permitidos.

Por ejemplo:

$$\langle ij|V|i^*j^*\rangle = c_{i1}c_{i2}c_{j1}c_{j2} \left[\langle i_1j_1|i_1j_1\rangle + \langle i_2j_2|i_2i_2\rangle - \langle i_1j_2|i_1i_2\rangle - \langle i_2j_1|i_2j_1\rangle \right]$$

La energía en el estado fundamental calculada por el método PCIO - aparece como una suma de términos, los cuales pueden ser interpretados físicamente al menos hasta la energía de segundo orden.

La energía de orden cero representa la suma de las energías (estas energías no son las energías orbitales de Hartree-Fock), de los diferentes orbitales enlazantes de unión con interacción mutua de sus campos.

La energía de segundo orden tiene contribuciones de cuatro tipos fundamentales de configuraciones:

1.- De las configuraciones monoexcitadas en un enlace; $i \rightarrow i^*$ y la energía correspondiente representa la energía de polarización para cada orbital de unión en el campo de los demás.

2.- De las configuraciones monoexcitadas con transferencia electrónica

$i \rightarrow j^*$; su energía puede ser interpretada como una energía de deslocalización. La suma de la energía de orden cero y la de segundo orden limitada a configuraciones monoexcitadas dan como resultado una energía, la cual es en general comparable con la energía obtenida por el método del campo auto-coherente utilizando las mismas bases.

3.- De las configuraciones diexcitadas en un enlace: $\begin{matrix} i & \rightarrow & i^* \\ j & \rightarrow & j^* \end{matrix}$; la energía resultante puede interpretarse como: Energía de correlación de intra-unión.

4.- De las configuraciones diexcitadas construidas de dos monoexcitaciones de intra-unión: $\begin{matrix} i & \rightarrow & i^* \\ j & \rightarrow & j^* \end{matrix}$; la energía correspondiente puede ser vista como una energía de correlación o dispersión de inter-unión.

La energía de correlación de intra-unión es el principal término de correlación en la energía de segundo orden. Los términos de correlación bajan fuertemente la energía, de tal manera que después de la corrección de segundo orden la energía puede estar abajo de un valor exacto. Los términos de tercer orden tiene usualmente un efecto inverso.

MAPAS DE ISODENSIDAD.

Los mapas de isodensidad que se muestran en las figuras (A y B) se obtuvieron por medio de la subrutina ISOD-2 escrita por B. Mely, la cual calcula la isodensidad a partir de las funciones atómicas base tipo Slater (STO).

$$R_{nl}(r) = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} \left[(2n)! \right]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} \text{EXP}(-\xi r) \dots \dots (1)$$

en la cual: n = número cuántico principal

l = número cuántico azimutal

$\xi = \frac{z-s}{n^*}$ exponente de Slater; z = carga atómica
 s = constante de protección
 n* = número cuántico principal efectivo.

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, longitud de un vector r en sistema de coordenadas cartesianas

Para los orbitales atómicos 1s, 2s y 2p la expresión (1) se reduce a:

$$R_{1s}(r) = 2\xi^{3/2} \text{EXP}(-\xi r) \dots \dots (2)$$

$$R_{2s}(r) = R_{2p}(r) = \left(\frac{4\xi^5}{3} \right)^{\frac{1}{2}} r \text{EXP}(-\xi r) \dots \dots (3)$$

La función de onda total se construye como una combinación lineal de las funciones atómicas (4), cuyos coeficientes se calculan utilizando el método CNDO/2

$$\psi_k = \sum_{j=1}^{o.A} c_{ij} \chi_{nl_j}(r) \dots \dots (4)$$

$$\chi_{nl_i}(r) \equiv R_{nl}(r) \dots \dots (5)$$

la densidad electrónica total será

$$\phi_k^2 = N \left[\sum_{j=1}^{o.a.} c_{ij} \chi_{n_j} (r) \right]^2 \dots \dots \dots (6)$$

en donde N es el número de ocupación del orbital molecular.

De la expresión (6) que dá la densidad electrónica total en cada punto k se calculan los diferentes niveles de isodensidad como sigue:

$$|\phi_k^2(r) - c_1| = \epsilon \dots \dots \dots (7)$$

en la que c_1 , es el nivel de isodensidad proporcionado como dato a la subrutina, cuando $\epsilon = 0$ la computadora marca un punto, presenta dos opciones:

- a).- Traza el mapa de isodensidad de cada orbital molecular.
- b).- Traza el mapa de isodensidad de la función de onda total haciendo $i = 1, 2, \dots$, número total de orbitales moleculares en la ecuación (6)

$$\phi_k^2 = N \left| \sum_i^{o.n.o.a.} \sum_j c_{ij} \chi_{n_j} (r) \right|^2 \dots \dots \dots (8)$$

ESTUDIO TEORICO DE SALICILALDEHIDOS SUSTITUIDOS:
FUENTE DE HIDROGENO.

Para el analisis teórico del puente de hidrógeno intramolecular en salicilaldehído se utilizó el método conocido con las siglas FCIO (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals), ya descrito, utilizando un programa que dá una buena descripción de la energía total de la molécula y suministrado por Malrieu⁽³⁴⁾, autor del método.

SALICILALDEHIDO. La geometría⁽³⁵⁾ con que se inició el cálculo es la que se muestra en la figura (1). En la que todos los átomos están contenidos en el plano \overline{XY} con excepción de los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno del oxihídrido. Dicha conformación es la que se supone formado el puente de hidrógeno intramolecular, y los dobles enlaces como se muestran es la de mínima energía.

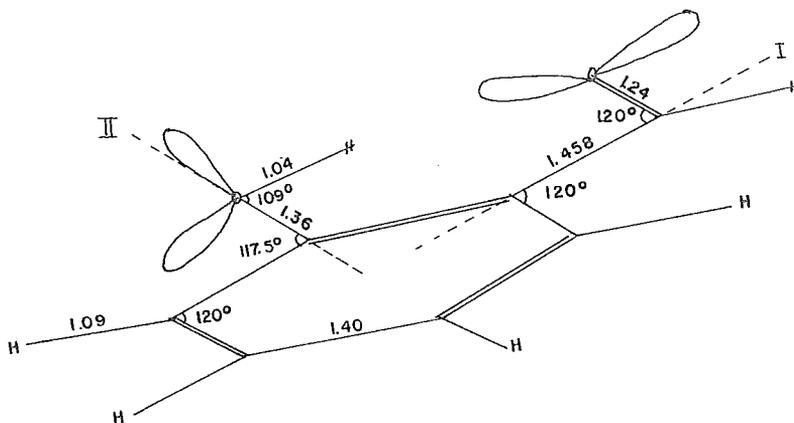


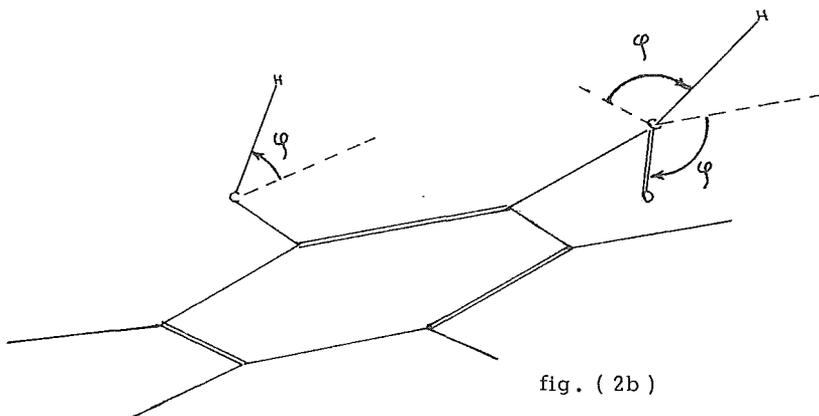
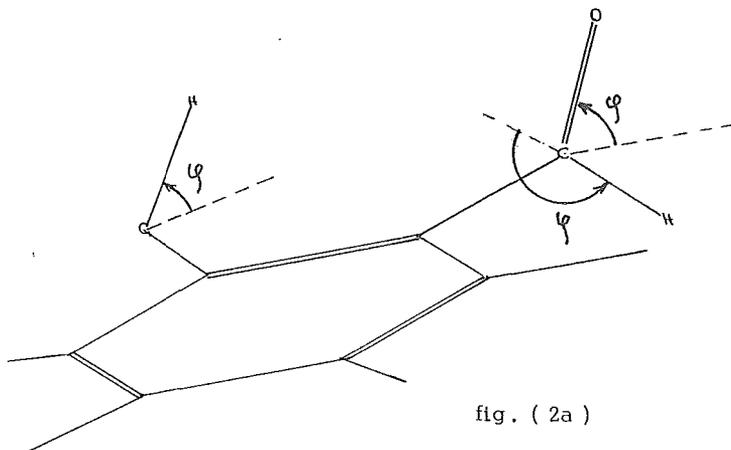
fig.(1)

Se seleccionó como ejes de rotación de los grupos funcionales, los señalados con I y II en la fig.(1). Dichas rotaciones se efectuaron de dos formas:

A) Los grupos carbónilo y oxhidrilo rotan de manera que se orientan hacia el mismo lado del plano \overline{XY} fig.(2a) (disrotación).

B) Los grupos rotan orientándose en sentidos opuestos; fig.(2b) (conrotación).

Al ángulo de rotación φ se le dió incremento $\Delta\varphi = 30^\circ$ hasta 180° .



Se obtuvo resultados muy semejantes entre los dos tipos de rotación, dado que la energía de rompimiento del puente de hidrógeno (E_p) puede suponerse la misma, y la mayor diferencia del orden de 0.18 Kcal/mol, se presenta cuando los dos grupos funcionales (carbónilo y oxhidrilo) se encuentran perpendiculares al plano del anillo bencénico.

Los resultados teóricos obtenidos de rompimiento del puente de hidrógeno intramolecular se acercan bastante a los resultados experimentales determinados por el método de absorción ultrasónica⁽³⁶⁾, cuyo espectro fué determinado en solución de p.hidroxi benzoato de etilo, mezcla de benzoato de metilo y fenol; en el intervalo de frecuencia de 2.5 a 95 Mc/seg. con lo que los autores suponen que eliminan la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares y reducen al mínimo la energía de solvatación.

Los resultados teóricos se encuentran trazados en la figura (3) en la que E_a es la suma de la energía de rotación y la energía del pdeh, E_f es la energía de rotación y E es la energía del puente de hidrógeno intramolecular y, en la tabla (1) la comparación de los resultados experimentales y los teóricos. En ella puede observarse que las diferencias son pequeñas, lo cual puede atribuirse a los fundamentos de cada uno de los métodos. Al tratar los datos experimentales de rapidez de rotación (reportados por los autores) por el método de mínimos cuadrados surgen valores de E_f ligeramente diferentes a los que aparecen en las tablas; pero que mejoran notablemente la concordancia entre el experimento y el cálculo.

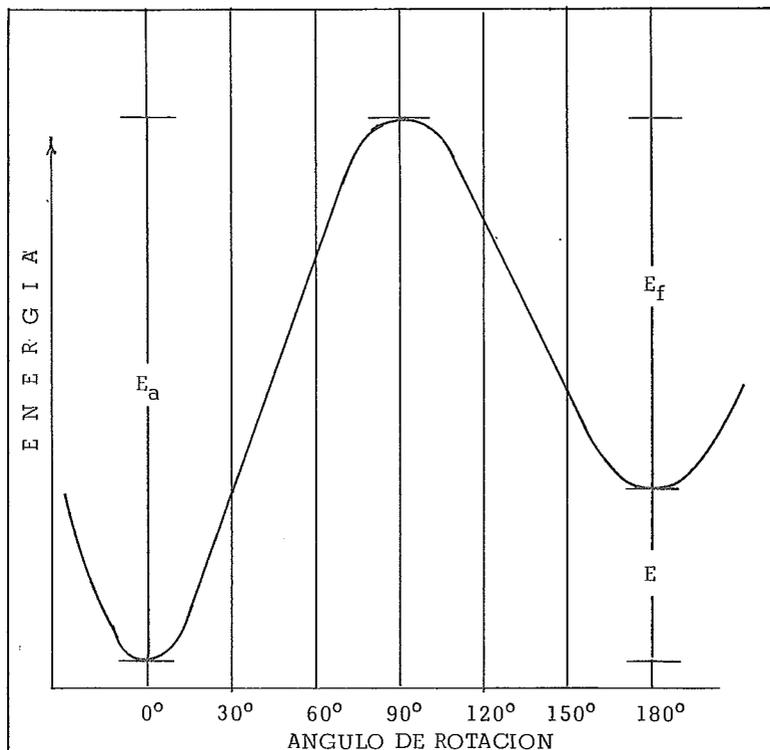


Figura (3)

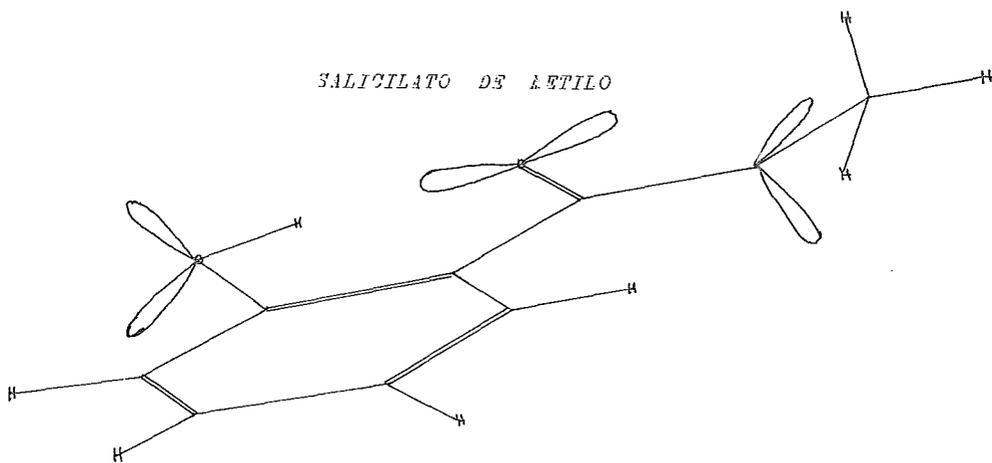
SALICILALDEHIDO

	TEORICO		EXPERIMENTAL	
	A	B	REPORTADO	MIN. CUAD.
E_a	9.71	9.89	9	9.48
E	3.13	3.13	3.5	3.19
E_f	6.58	6.76	5.6	6.28

Tabla (1)

SALICILATOS DE METILO Y DE ETILO. Para efectuar el cálculo del rompimiento de puente de hidrógeno intramolecular, se procedió a encontrar las conformaciones de mínima energía, cuyas geometrías se encuentran trazadas en la figura (4), y en las cuales se forma el puente de hidrógeno intramolecular.

SALICILATO DE ETILO



SALICILATO DE ETILO

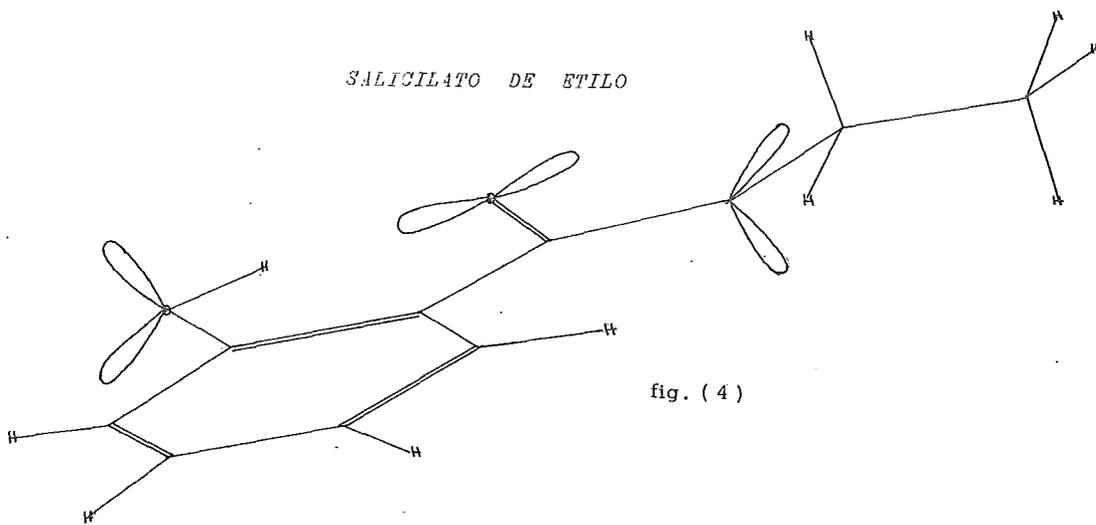


fig. (4)

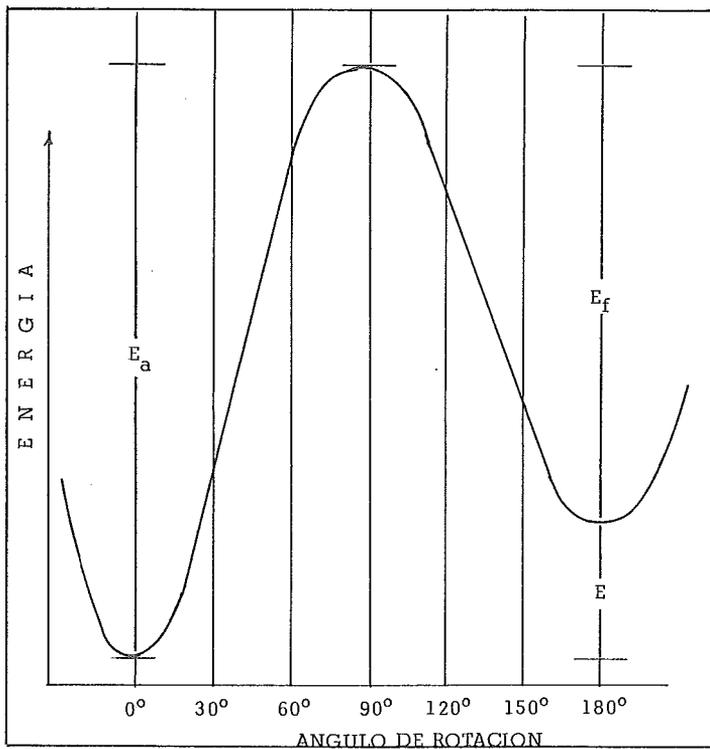


Figura (5)

S A L I C I L A T O D E M E T I L O

	TEORICO		EXPERIMENTAL	
	A	B	REPORTADO	MIN. CUAD.
E_a	11.65	12.16	8	8.82
E	2.68	2.68	2.5	2.70
E_f	8.97	9.18	5.8	6.12

Tabla (2)

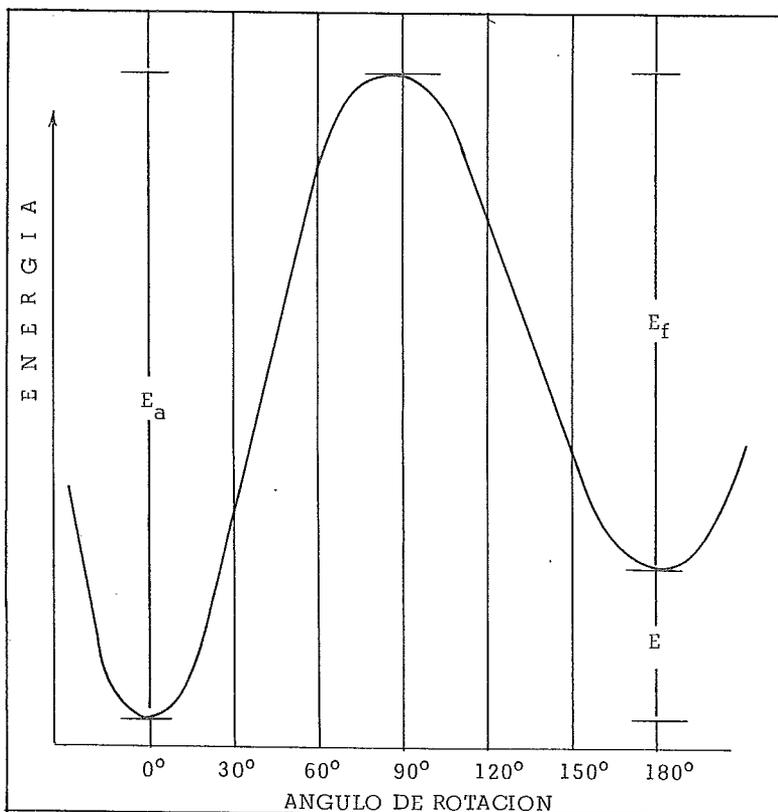


Figura (6)

S A L I C I L A T O D E E T I L O

	TEORICO		EXFERIMENTAL	
	A	B	REPORTADO	MIN. CUAD
E_a	11.66	12.20	9	8.82
E	2.72	2.72	2.5	2.40
E_f	8.94	9.48	6.8	7.47

Tabla (3)

Se seleccionó dos ejes de rotación, que corresponden a los grupos funcionales (éster y oxhidrilo) y se procedió a los dos tipos de rotación ya descritos para salicilaldehído.

Los resultados teóricos se muestran en las figuras (5 y 6) y la comparación entre los valores experimentales y los teóricos en las tablas (2 y 3) respectivamente. Puede apreciarse que las energías E de rompimiento de -- puente de hidrógeno intramolecular son muy similares, (para salicilato de metilo; experimental: 2.5 o mejor 2.70; teórico: 2.72 y, para salicilato de etilo; experimental: 2.5 o mejor 2.4; teórico: 2.72) pero en cambio las energías E_a y E_f para llegar al estado intermediario correspondiente, cuando los grupos -- funcionales se encuentran perpendiculares al plano del anillo, presentan una diferencia entre 2.5 y 3.5 Kcal/mol. (experimental: 8 o mejor 8.82; calculado 11.65 o 12.16 para salicilato de metilo y, experimental: 9 o mejor 8.82; calculado 11.66 ó 12.20 para salicilato de etilo).

Se determinó las energías de deslocalización para Salicilaldehído, Salicilatos de Metilo y de Etilo, correspondientes a las mismas conformaciones en que se determinaron las energías totales de las moléculas. Estos resultados se encuentran trazados en la figura (7) y los valores en la tabla (4).

El método FCIO interpreta la energía de deslocalización como la -- transferencia de electrón: $i \rightarrow j^*$ en configuraciones monoexcitadas. El aná-

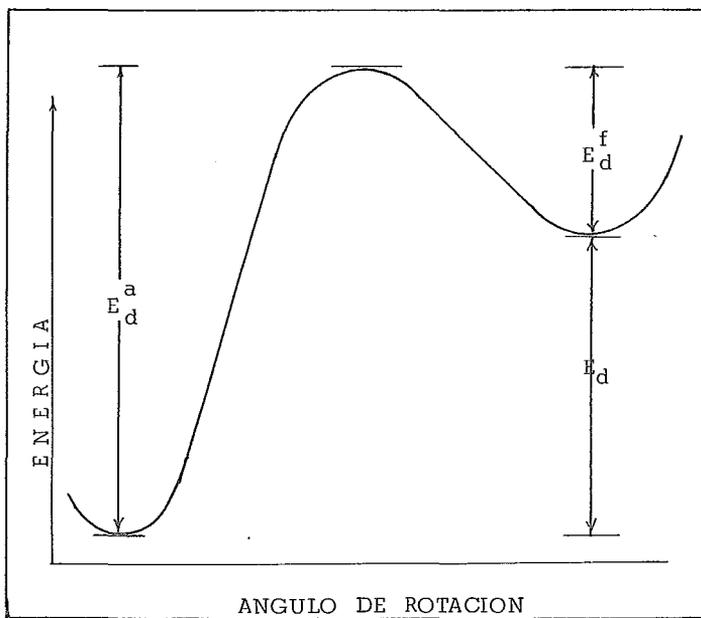


fig. (7)

ENERGIA DE DESLOCALIZACION

		TIPO DE ROTACION	
		A	B
SALICILAL DEHIDO	E_d^a	26.00	25.94
	E_d	18.82	18.82
	E_d^f	7.18	7.12

SALICILATO DE METILO	E_d^a	27.64	27.84
	E_d	17.99	17.99
	E_d^f	9.65	9.85

SALICILATO DE ETILO	E_d^a	27.26	27.86
	E_d	18.02	18.02
	E_d^f	9.24	9.84

tabla (4)

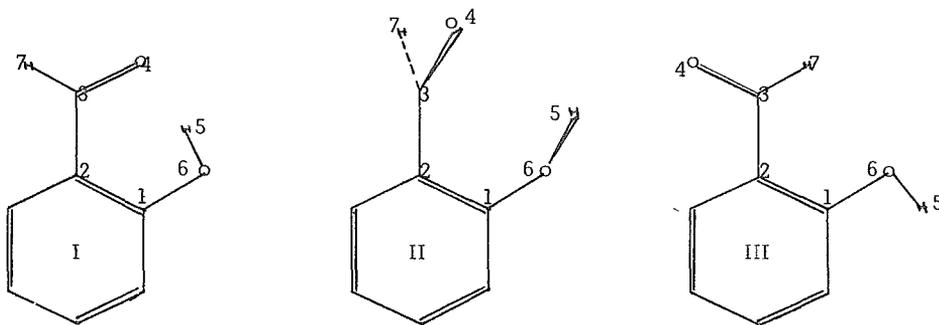
lisis de energías de deslocalización muestra que la deslocalización es máxima en las conformaciones donde se presenta formado el puente de hidrógeno intramolecular (I), es menor cuando los grupos funcionales se encuentran en el plano, pero sin formar puente de hidrógeno (III), y menor aún cuando son perpendiculares al plano del anillo (II). (I, II, III, corresponden a las conformaciones de la figura (8)).

Para salicilaldehído se efectuó un análisis de densidades electrónicas sobre cada uno de los átomos que participan en la formación del puente de hidrógeno intramolecular, utilizando los programas PCILO y CNDO/2, también se efectuó un análisis de índices de unión con este último programa .

Para este estudio se tomaron tres conformaciones que se muestran en la figura (8) y se describe como sigue:

- I.- Los grupos funcionales forman puente de hidrógeno intramolecular .
- II.- Los grupos se encuentran perpendiculares al plano del anillo .
- III.- Los grupos se encuentran girados 180° con respecto a la conformación original (I) .

Efectuando un análisis minucioso en las densidades electrónicas , reportado en la tabla (5), nos indica que cuando está formado el puente de hidrógeno intramolecular, aumenta la densidad electrónica sobre el átomo de oxígeno



DENSIDADES ELECTRONICAS : FCILO

	1	2	3	4	5	6	7
I	3.822	4.108	3.880	6.125	0.849	6.233	1.016
II	3.860	4.975	3.866	6.148	0.879	6.199	1.011
III	3.823	4.111	3.888	6.139	0.886	6.185	1.004

DENSIDADES ELECTRONICAS : CNDO/2

	1	2	3	4	5	6	7
I	3.788	4.075	3.747	6.273	0.809	6.278	1.031
II	3.825	4.047	3.756	6.246	0.855	6.251	1.027
III	3.810	4.063	3.770	6.241	0.860	6.239	1.032

INDICES DE UNION : CNDO/2

	1-2	2-3	3-4	1-6	5-6	3-7	4-5
I	1.248	1.085	1.863	1.048	0.910	0.946	0.038
II	1.305	1.041	1.928	1.003	0.942	0.934	0.004
III	1.349	1.070	1.901	1.010	0.962	0.944	-----

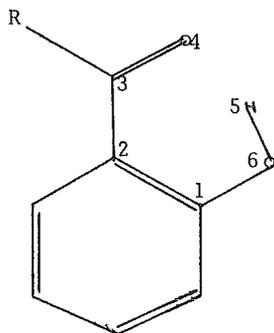
tabla (5)

(carbónilo y oxhidrilo) y disminuye la del átomo de hidrógeno oxhidrílico. Este resultado concuerda con los de resonancia magnética nuclear; el puente de hidrógeno redundante en una desprotección del protón que se percibe por el desplazamiento de su señal hacia menor frecuencia o intensidad del campo. Los demás átomos también presentan variación en su densidad electrónica - pero en menor magnitud.

De la misma manera analizando los índices de unión de la tabla (5), en la conformación (I) que corresponde a la de la molécula formando el puente de hidrógeno intramolecular, puede apreciarse que los índices de unión - disminuyen en las dobles ligaduras formadas por los átomos $C_3=O_4$ concordante también con el corrimiento de la banda I.R. por debilitamiento de la - constante de fuerza de la unión, y la de $C_1=C_2$ (del anillo) y la de la ligadura simple O_6-H_5 .

Se interpreta como Índice de Unión = $\sum_k P_{jk}^2$ definiéndose como la suma de los cuadrados de los ordenes de unión (P_{jk}) entre cualquier orbital atómico y todos los demás orbitales de la molécula (37).

En la figura (9) se muestran las densidades electrónicas y los índices de unión de salicilaldehído y de los salicilatos reportados en la tabla (6), donde se hace evidente la redistribución electrónica en la formación del puente de hidrógeno intramolecular.



SALICILALDEHIDO A) R = H
SALICILATO DE METILO B) R = O-CH ₃
SALICILATO DE ETILO C) R = O-CH ₂ -CH ₃

fig. (9)

DENSIDADES ELECTRONICAS: CNDO/2

	1	2	3	4	5	6
A	3.788	4.075	3.747	6.273	0.809	6.278
B	3.784	4.105	3.802	6.348	0.803	6.280
C	3.784	4.105	3.605	6.350	0.803	6.281

INDICES DE UNION: CNDO/2

	1-2	2-3	3-4	1-6	5-6	4-5
A	1.249	1.085	1.863	1.048	0.910	0.038
B	1.344	1.063	1.746	1.051	0.903	0.042
C	1.344	1.062	1.744	1.051	0.903	0.042

tabla (6)

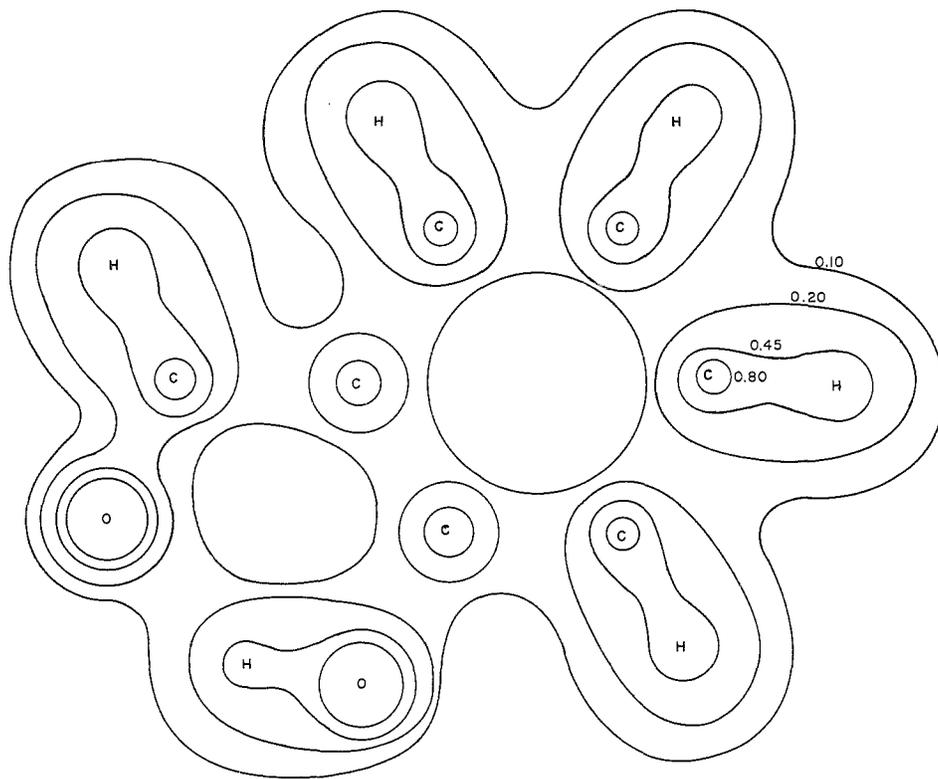


FIG. A

SALICILALDEHIDO FORMANDO PUENTE DE HIDROGENO. ISODENSIDAD ELECTRONICA 0.10 0.20 0.45 0.80 DE ELECTRON.

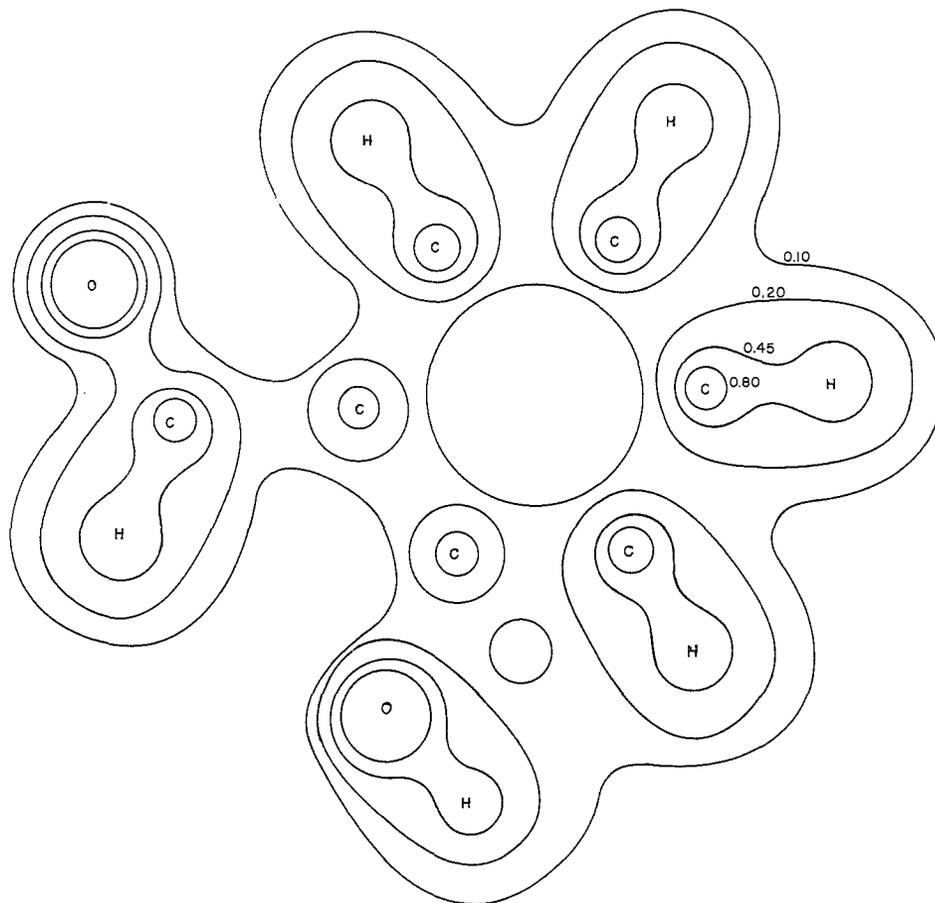


FIG. B

SALICILALDEHIDO CON LOS GRUPOS FUNCIONALES GIRADOS 180° c/u.
 ISODENSIDAD ELECTRONICA 0.10 0.20 0.45 0.80 DE ELECTRON.

- (1) "Quantum Theory of Molecules and Crystals., Vol. 1 McGraw-Hill Book Company N.Y., 1963.
- (2) Roothaan, C.C.J., Rev. Mod. Phys., 23:69 (1951).
- (3) Hückel E., Z. Physik, 70:204 (1931), A. Streitweiser "Molecular Orbital Theory for Organic Chemist", John Wiley & Sons., N.Y. 1959.
- (4) Hoffman, R., J. Chem. Phys., 39:1397 (1963), Pople, J.A., and D.P. Santry, Mol. Phys., 7:269 (1964), Mol. Phys., 9:301 (1965).
- (5) Pople J.A., Trans. Faraday Soc., 49:1375 (1953)
- (6) Salem L. "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", W.A. Benjamin. N.Y. 1966.
- (7) Murrell J.N., "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules", John Willey & Sons., N.Y. 1968.
- (8) A.S.N. Murthy and C.N.R. Rao. J. Mol. Struc., 6:253 (1970).
- (9) J.C. Davis and K.K. Deb, Advan Magn. Resonance, 4:201 (1970).
- (10) J. Reuben, J. Am. Chem. Soc., 91:5725 (1969).
- (10a) W. Lichman and M. Alei, *ibid.*, 91:6574 (1969).
- (11) L. Pauling, Proc. Nat. Sci., 14:359 (1928).
- (12) J. Lemmard-Jones and J.A. Pople, Proc. Roy Soc. ser: A 205:155 (1951) and J.A. Pople, *ibid.*, ser: A 205:239 (1955).
- (13) C.A. Coulson and U. Danilson, Ark. Fys., 8:205:239 (1955).
- (14) H. Tsubomura, Bull. Chem. Jap., 27:445 (1954).
- (15) P.G. Puranik and V. Kumar, Indian Acad., Sci., 58:29:327 (1963)

- (16) S. Bratoz, *Advan. Quantum Chem.*, 3:209 (1967).
- (17) G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 19:446 (1951).
- (18) L. Hofacker, *Z. Naturforsch A.*, 13:1044 (1958).
- (19) L. Paolini *J. Chem Phys.*, 30:1045 (1959).
- (20) C.J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.*, 23:69 (1951).
- (21) F. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill, New York, N.Y. 1968, p. 341.
- (22) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39:1397 (1963)
- (23) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 86:4550 (1964).
- (24) J.A.Pople, D.P. Santry and G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43:s129-s136 (1965).
- (25) J.A. Pople, D.P.Santry and G.A. Segal, *J.Chem. Phys.*, 43:5129-5136 (1965)
- (26) M.J. Dewar, G. Klopman, *J.Am. Chem. Soc.*, 89:3089 (1967).
- (27) J.A. Pople, D.L. Beveridge y P.A. Dobosh, *J.Chem. Phys.*, 47:2027 (1967).
- (28) S. Diner, J.P. Malrieu and P. Claverie *Theoret. Chim. Acta*, 13:1 (1969).
- (29) J.P. Malrieu, P. Claverie and S. Diner, *ibid.*, 13:18 (1969).
- (30) S. Diner, J.P. Malrieu, J.P. Jordan y M. Gilbert, *ibid.*, 15:100 (1969).
- (31) F. Jordan, M. Gilbert, J.P. Malrieu y V. Pincelli, *ibid.*, 15:211 (1969).

- (32) Sinanoğlu O., *Ind. Adv. Chem. Physics*, VI, 315 N.Y.
- (33) Nesbet R.K., *ibid.*, IX, 321 N.Y.
- (34) Comunicación personal de J.P. Malrieu al Dr. R. Cetina del Instituto de Química, UNAM.
- (35) W. Cochran, *Acta Crystallographica*; 6:260 (1953).
- (36) T. Yasunaga, N. Tatsumoto and H. Inoue. *J. Phys. Chem.* 73(3) 477-82 (1969).
- (37) K. B. Wiberg, *Tetrahedron*; 24:1083 (1968).