

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

COMPLEJO ACTIVADO DE LA REACCION DE LA
CLORHIDRINA DEL ETILENO EN MEDIO BASICO
PARA DAR EL EPOXIDO CORRESPONDIENTE

216

Tesis que para obtener el título de :

INGENIERO QUIMICO

Presenta:

ARTURO MELGOZA HERNANDEZ

MEXICO
1974



Universidad Nacional
Autónoma de México



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. JACOBO GOMEZ LARA
SECRETARIO	PROF. MANUEL F. RUBIO ARROYO
1er SUPLENTE	PROF. ROCIO POZAS HORCASITAS
2do SUPLENTE	PROF. CARLOS GUERRERO RUIZ

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 LA SUPERVISION TECNICA DEL QUIMICO MANUEL F. RUBIO ARROYO.

Con profundo respeto a la
memoria de mi Padre.

Sr. Jesús Melgoza Espinoza

Con gran cariño para mi Madre
Sra. Margarita Hernández Vda.
de Melgoza.

A mis Hermanos:

Luz Maria

Josefina

Elvia

Graciela

Rosa Maria

Jesús

Maria de los Angeles

Margarita

Gerardo

Alejandro

Con verdadero agradecimiento
y respeto para el Dr. Raul
Cetina R. y Quím. Manuel F.
Rubio A.

I N D I C E

	Página
I.- ABREVIATURAS	
II .- INTRODUCCION	1
III .- ANTECEDENTES	2
IV .- METODO	18
V .- RESULTADOS	25
VI .- CONCLUSIONES	38
VII .- BIBLIOGRAFIA	60

A B R E V I A T U R A S

A	Factor de Frecuencia.
β μ	Integral de Resonancia.
C_A	Concentración del reactivo A.
C_B	Concentración del reactivo B.
C_M	Concentración del complejo Activado.
$C_{\mu i}$	Coeficiente de la combinación lineal de los orbitales atómicos en el iésimo orbital molecular.
CNDO	(Complete Neglect of Differential Overlap) Desprecio completo de la Diferencial de superposición.
Core	Centro de la molécula.
δ	Distancia .
ΔE	Cambio de Energía Interna.
ΔG	Cambio de Energía libre de Gibbs.
ΔH	Cambio de Entalpía.
ΔS	Cambio de Entropía.
E_a	Energía de activación.
ϵ_t	Energía orbital.
$F_{\mu\mu}$	Elemento de la matriz de Fock.
ϕ	Orbital atómico tipo Slater.
ψ_t	Iésimo orbital molecular.
$\gamma_{\mu\nu}$	Elemento de la matriz de repulsión Coulombica.
h	Constante de Planck.

$H_{\mu\mu}$	Elemento de la matriz del Hamiltoniano del Core.
I_A	Potencial de Ionización.
$J_{\mu\nu}$	Integral coulombica.
κ	Constante de Equilibrio.
k	Constante de velocidad de reacción.
k_B	Constante de Boltzmann.
$K_{\mu\nu}$	Integral de intercambio.
λ	Longitud de onda.
m^\ddagger	masa del complejo activado.
m_a	masa de la partícula A.
m_b	masa de la partícula B.
	Operador Laplaciano.
$P_{\mu\nu}$	Matriz de Densidad.
$P_{\lambda\lambda}$	Elemento de la matriz de densidad.
P	Factor de probabilidad estérica.
Q_{ci}	Funciones de partición de Cinética.
Q_M	Funciones de partición Normales.
Q_M^\ddagger	Funciones de Partición del complejo activado.
Q_{rot}	Funciones de partición de rotación.
Q_{tras}	Funciones de partición de traslación.
Q_{vib}	Funciones de partición de vibración.
R	Constante de los gases.
Σ	Sumatoria.

$S_{\mu\nu}$	Integral de superposición.
Γ_{ab}^2	Semisuma de los diámetros de partículas a y b.
t	Tiempo de vida media del complejo activado.
T	Temperatura absoluta.
U	Integral del Core.
\bar{V}	Velocidad promedio.
$-V_A$	Operador de energía Potencial.
Z_e	Carga Nuclear.

I N T R O D U C C I O N

Un hecho esencial en la investigación y en el desarrollo de un proceso químico, es el conocimiento profundo de los cambios - que sufren los reactivos al efectuarse este, lo cual permite en muchos casos predecir alguna de las etapas que lo constituyen, y como consecuencia, llegar en ocasiones al modelo estereoquímico y - al mecanismo cinético de la reacción. Esto proporciona información útil para cimentar las teorías de la reactividad química y que sirve para adquirir nuevos conocimientos del comportamiento molecular. Para tal efecto se ha recurrido a las teorías de estructura molecular que en principio suministran una descripción cuantitativa precisa de la estructura de moléculas y de sus propiedades químicas, ya - que ahora se entienden bien las leyes físicas, en términos de la teoría cuántica basada en la ecuación de Schrödinger. No obstante, en la práctica las complejidades matemáticas y de computo hacen este fin difícil de lograr, normalmente se utilizan métodos aproximados, como los basados en la teoría del enlace de valencia y del - orbital molecular.

El objetivo de esta tesis es el estudio de la estructura electrónica de la etileno-clorhidrina y de la energía de activación en la formación del óxido de etileno a partir de la misma, por medio del método semiempírico de cálculo CNDO muy adecuado para la descripción de las densidades de carga, momento dipolar y ángulos de unión.

A N T E C E D E N T E S

Durante los últimos años se ha llevado al cabo muchas investigaciones sobre los problemas del puente de hidrógeno. Se ha publicado muchos datos experimentales obtenidos de la aplicación de diferentes métodos, a una variedad de sistemas de puentes de H., y se ha dirigido varios enfoques teóricos para descubrir la naturaleza del puente de H.

El fenómeno de puente de H. ocurre en casi todos los campos de la Química, Físico-química y Biología. Esto atrajo científicos quienes usaron muchas clases de técnicas teóricas y experimentos especializados enfocando el tema en diferentes formas.

Hace 50 años Latimer y Rodebush^(1) demostraron la gran utilidad del concepto de puente de H. en la explicación de muchas propiedades químicas de sustancias que contienen átomos de H. atacados por átomos electronegativos. Desde eso se ha hecho a la vez más aplicaciones y se ha aprendido más de la naturaleza del puente de H.

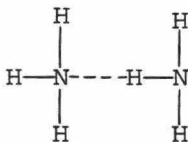
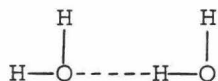
" Existe un puente de H. cuando un átomo de H. esta unido a dos o más átomos " .

Esto parece ser una definición apropiada, puesto que en la teoría del par electrónico del enlace químico, un átomo de H. es capaz de formar solo un enlace. ¿ Pero que es un puente de H. ? Un puente puede estar mejor definido como lo existente entre dos átomos donde

hay una fuerza específica, atractiva interatómica direccional que provoca que estos dos átomos esten juntos cuando el sistema este en equilibrio.

El puente de H. es una clase especialmente fuerte de atracción dipolo-dipolo en que un átomo de H, sirve como un puente entre dos átomos electronegativos formando con uno un enlace covalente formal y con el otro interacciona por medio de fuerzas puramente electrostáticas. Cuando el H. está unido a un átomo muy electronegativo, la nube electrónica es fuertemente distorsionada desplazandose hacia el átomo electronegativo. La carga muy positiva del núcleo de H. es fuertemente atraída por la carga negativa del átomo electronegativo de una segunda molécula. Esta atracción puede llegar a una intensidad de 5 Kcal/mol y es por lo tanto mucho más débil que el enlace covalente de 50 a 100 Kcal/mol que lo mantiene unido al primer átomo electronegativo. Puede establecerse de manera general que el enlace de hidrógeno es mas fuerte que la energía de interacción dipolo-dipolo.

El puente de H. generalmente se indica por una linea punteada.

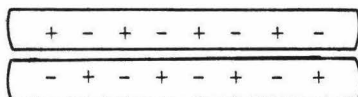


Para que el puente de H. sea importante, los átomos electro-negativos deben ser F, O, N. Sólo el H. unido a uno de estos tres elementos es lo suficientemente positivo, y sólo estos tres elementos son lo suficientemente negativos para que exista la atracción necesaria. Estos tres elementos obedecen su efectividad tan especial a la carga negativa concentrada sobre sus pequeños átomos.

El puente de H. que hemos encontrado no sólo ejerce efectos profundos sobre el punto de ebullición y las propiedades de solubilidad de los compuestos, sino que también juega un papel muy importante en la determinación de la forma de las moléculas grandes, tales como proteínas y ácidos nucleicos, formas que de una manera muy directa determina a su vez, sus propiedades biológicas.

Se ha visto la formulación en años recientes de configuraciones precisas de cadenas de polipéptidos que se mantienen unidos por puente de H; también se ha visto la formulación de la proposición extraordinariamente importante de Watson y Crick⁽²⁾ de una estructura para los ácidos desoxiribonucleicos en que pares de bases nitrogenadas uno constituido por Adenina y Timina, el otro Guanina y Citosina, específicamente se mantienen juntos por la formación de dos o tres puentes de H. Parece ser que el puente de H. juega un papel importante en el campo de la biología molecular.

Dado que también pueden solidificar los compuestos apolares, debe haber fuerzas de atracción entre sus moléculas, tales fuerzas de atracción son llamadas fuerzas de van der Waals. La existencia de estas fuerzas se explican con la mecánica cuántica. Puede entenderse, grosso modo, la forma en la cual se originan estas fuerzas. Por ejemplo la distribución promedio de la carga alrededor de una molécula de metano es simétrica por lo que no hay momento dipolar neto. Sin embargo los electrones se mueven, por lo que en cualquier instante la distribución probablemente será distorsionada, y existirá un pequeño dipolo. Este dipolo momentáneo, afectará la distribución electrónica en una segunda molécula de metano cercana. La terminal negativa del dipolo tiende a repeler electrones y la terminal positiva tiende a atraerlos; así el dipolo induce a un dipolo orientado opuestamente en la molécula vecina.



Así que los dipolos momentáneos y los dipolos inducidos están cambiando constantemente, el resultado neto es la atracción entre las dos moléculas. Estas fuerzas de van der Waals tienen un alcance muy corto, actúan solo entre ciertas partes de las moléculas diferentes que están en contacto íntimo, esto es, entre sus superficies. Como hemos visto, la relación entre la intensidad de las fuerzas de van der Waals y el área de la molécula nos ayudará a entender el efecto del tamaño molecular y la forma de las propiedades físicas.

Con respecto a otros átomos a los que no están unidos sea en otra --

molécula o en otra parte de la misma molécula cada átomo tiene un tamaño efectivo llamado radio de van der Waals. Así si dos átomos no unidos se acercan, la atracción entre ellos aumenta constantemente y alcanza un máximo cuando justamente se están tocando es decir cuando la distancia entre los núcleos es igual a la suma de los radios de van der Waals. Ahora si se fuerza a los átomos a acercarse más, las -- atracciones de van der Waals son rápidamente reemplazadas por las -- fuerzas de repulsión de van der Waals. Así los átomos no unidos pueden tocarse uno con otro, pero ofrecen fuerte resistencia a un acercamiento mucho mayor.

El Complejo Activado. Teorías de Arrhenius y Eyring.

De acuerdo con la termodinámica clásica, la constante de equilibrio es una función de la temperatura; obedece a la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad \text{ó} \quad \ln K = -\frac{\Delta E}{RT} + C \quad (1)$$

En la que K es la constante de equilibrio de una reacción química y ΔE es el cambio de energía.

Van't Hoff sugirió, por lo tanto, que el trazo de $\ln k$ (k es la constante de velocidad de reacción) y el recíproco de la temperatura podría también ser lineal. En efecto esa gráfica para las constantes de velocidades de reacción, en aquel entonces conocida, fué una -- recta.

En la fig. (1) aparece el trazo de la variación de la constante de velocidad de la reacción de descomposición del etano en fase gaseosa⁽³⁾ puede notarse que los puntos experimentales caen precisamente -- sobre la recta trazada (coeficiente de correlación = 0.99948).

La ecuación de la recta es :

$$\ln k = -\frac{M}{T} + N \quad (2)$$

En la que M y N son constantes.

TABLA I

RELACION ENTRE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD Y LA TEMPERATURA.

Nº	t °C	$10^3 T^{-1} (K^{-1})$	$10^5 k (seg^{-1})$	log k
1	550	1.21483	2.5	-4.60206
2	560	1.20025	4.7	-4.32790
3	570	1.18601	8.2	-4.08618
4	580	1.17211	12.3	-3.91009
5	590	1.15853	23.1	-3.63639
6	600	1.14526	35.3	-3.45222
7	610	1.13230	57.6	-3.23958
8	620	1.11962	92.4	-3.03433
9	630	1.10722	141.5	-2.84924

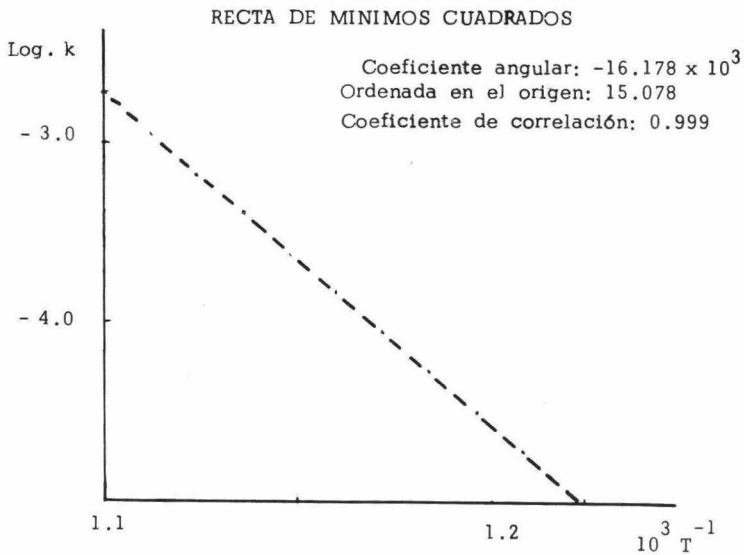


fig. 1

De acuerdo con la ley de acción de masas de Guldberg y Waage la constante de equilibrio se expresa así:

$$K = \frac{k}{k_{-1}} \quad (3)$$

Se usa el subíndice menos (-1) para indicar que se trata de la constante de rapidez de la reacción inversa. Sustituyendo la ecuación (3) en la (1) se obtiene:

$$\frac{d \ln \frac{k}{k_{-1}}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (4)$$

de la cual

$$\frac{d (\ln k - \ln k_{-1})}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (5)$$

También ΔE puede expresarse como una diferencia y la ecuación (5) se transforma a:

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E}{RT^2} - \frac{E_{-1}}{RT^2} ; \quad \text{o también}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{E}{RT^2} = \frac{d \ln k_{-1}}{dT} - \frac{E_{-1}}{RT^2} = S \quad (6)$$

En la que S es una constante. La ecuación (6) conduce a

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + S \quad (7)$$

Esta ecuación ha de cumplirse para la constante de velocidad de reacción. Integrada la ecuación (7) conduce a :

$$\ln k = - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + ST + \text{constante} \quad (8)$$

Comparando (8) con (2) que es una ecuación experimental, se ve que S debe ser cero. Del parangón resulta que M es $-E_a/RT$ y N es la constante de integración y las ecuaciones (2) y (8) se convierten, después de hacer $M = \ln A$, a :

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (9)$$

de la cual

$$\frac{\ln k}{A} = - \frac{E_a}{RT}$$

y

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (10)$$

Las tres últimas se conocen como ecuaciones de Arrhenius, aún actualmente, desde 1887, se acepta como correcta y su falla se admite, como indicio al menos, de que se trata de una reacción compleja, ya que no se impuso ninguna condición para establecerla, excepto la ecuación de Van't Hoff y la ley de acción de masas.

Esta ecuación específica que es necesario que las moléculas reaccionantes alcancen cierto nivel de energía E_a para lograr formar los productos. Por eso a esta energía mínima se le llama energía de activación. Al factor $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ justificadamente se le puede designar - " Factor de Boltzmann " ya que en ausencia de estados degenerados de los niveles energéticos, la ley de Boltzmann establece que:

$$\frac{N_{E_i}}{N} \propto e^{-E_i/k_B T} \quad (11)$$

e indica que la fracción de moléculas que tienen la energía E_i adelante, en este caso la energía de activación es proporcional al factor de Boltzmann.

Las constantes de velocidad tienen como característica el término seg^{-1} , independientemente de las unidades de concentración. Puesto que las exponenciales son adimensionales, el factor A siempre será seg^{-1} por lo que se llamó "factor de frecuencia". Este factor pronto fué considerado como proporcional a otros dos ; primero al número de colisiones por unidad de tiempo (aunque no todas las colisiones se establecen entre partículas activadas) y que es igual a:

$$Z = n_a n_b \sqrt{\sigma_{ab}^2 \left(8\pi k_B T \frac{m_a + m_b}{n_a m_b} \right)^{-\frac{1}{2}}} Z' T^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

donde: n_a = número de partículas del reactivo a presentes.

n_b = número de partículas del reactivo b presentes.

$\sqrt{v_{ab}}$ = semisuma de los diámetros de ambas partículas.

m_a = masa de la partícula a.

m_b = masa de la partícula b.

k_B = constante de Boltzmann.

T = Temperatura absoluta.

El otro factor es P llamado de "probabilidad estérica", se refiere a la probabilidad de que la colisión ocurra en la región molecular donde es factible la reacción, entonces la ecuación queda como:

$$k = PZ'T^{\frac{1}{2}} e^{-Ea/RT}$$

$$\ln k = \ln PZ' - \frac{1}{2} \ln T - \frac{Ea}{RT} = - \frac{Ea}{RT} - \frac{1}{2} \ln T + C \quad (13)$$

donde $C = \ln PZ'$ puesto que P y Z' solo dependen de las moléculas a y b

Esta ecuación contradice la deducida número (9) por el término en T.

También hay un comportamiento aparentemente normal en la deducción siguiente:

En una reacción en que el tamaño de las moléculas de reactivos son casi iguales, los factores $P = P_-$, $Z' = Z'_-$, se tiene:

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{PZ'T^{\frac{1}{2}} e^{-Ea/RT}}{P_-Z'_-/T^{\frac{1}{2}} e^{-Ea/RT}} = \frac{e^{-Ea/RT}}{e^{-Ea/RT}} = e^{-\Delta E/RT} \quad (14)$$

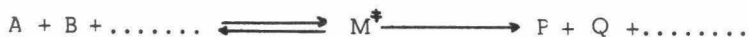
$$y \ln K = - \frac{\Delta E}{RT} \quad \text{o} \quad \Delta E = - RT \ln K \quad (14 a)$$

Lo que es contrario a la termodinámica, puesto que $\Delta G = - RT \ln K$.

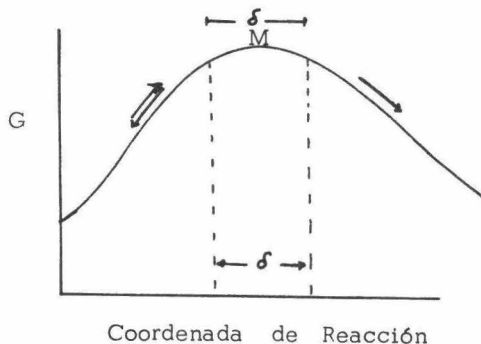
Entonces, a pesar de que la ecuación de Arrhenius cumple muy bien en la mayoría de los casos, la teoría de las colisiones no es suficiente para el cálculo de las constantes de velocidad.

Eyring⁴ postula que en toda reacción se establece un equilibrio entre los reactivos y un complejo activado, que este complejo, de alta energía y por lo tanto inestable se deshace formando los productos o regenerando los reactivos.

Si M^\ddagger es la molécula del complejo activado, A, B, son las moléculas de reactivos y P y Q son las de productos entonces la reacción se describe así ;



El complejo activado según postula Eyring es una especie química especial cuya característica es la de tener un grado de libertad extra, el de poder trasladarse en la dirección de la coordenada de reacción.



Puede calcularse la velocidad con la que desaparece el complejo activado de la siguiente manera: la velocidad con la que atraviesa el espacio δ en la cúspide de la barrera de potencial, -- vel = esp/tiempo = δ/t , en la que t es la vida promedio del complejo. La velocidad promedio puede deducirse de la ley de Maxwell-Boltzmann de la distribución de velocidades y es:

$$\bar{V} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-\frac{m^{\ddagger} v^2}{2 k_B T}} v dv}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^{\ddagger} v^2}{2 k_B T}} dv} = \left(\frac{k_B T}{2 \pi m^{\ddagger}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

para la cual \bar{V} es la velocidad media, es la componente de la velocidad en la dirección de la coordenada de reacción de cada partícula, m^{\ddagger} es la masa del complejo activado.

Se tiene:

$$\frac{\delta}{t} = \left(\frac{k_B T}{2 \pi m^{\ddagger}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{y} \quad 1/t = 1/\delta \left(\frac{k_B T}{2 \pi m^{\ddagger}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

$1/t$ es la frecuencia con la que las moléculas salvan la barrera potencial, multiplicando esta frecuencia por la concentración del complejo activado se obtiene el número de partículas activadas que llegan a convertirse en productos en la unidad de tiempo, es decir, la velocidad de reacción. Si C_M^{\ddagger} es la concentración del complejo:

$$\text{vel} = \left(\frac{k_B T}{2 \pi m^{\ddagger}} \right)^{\frac{1}{2}} 1/\delta C_M^{\ddagger} \quad (17)$$

La velocidad de la reacción , de acuerdo con la cinética, puede escribirse así:

$$\text{vel} = k \cdot C_A \cdot C_B \dots \dots \dots \quad (18)$$

entonces

$$k \cdot C_A \cdot C_B \dots \dots = \left(\frac{k_B T}{2 \pi m^\ddagger} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sigma} C_M^\ddagger \quad (19)$$

o

$$k = \left(\frac{k_B T}{2 \pi m^\ddagger} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sigma} \frac{C_M^\ddagger}{C_A \cdot C_B} \dots \dots \quad (20)$$

El último factor de la ecuación (20) es parecido a una constante de equilibrio; sin embargo no lo es , pues en rigor, las partículas del numerador (partículas activadas) tienen un grado mas de libertad, el de trasladarse a lo largo de la coordenada de reacción.

En las funciones de partición de las partículas activadas es necesario considerar; además de las normales, este nuevo movimiento, la traslación al través de la coordenada de reacción . Si se llama Q_M^\ddagger a las funciones de partición del complejo, queda descrito como:

$$Q_M^\ddagger = Q_{\text{tras}}^\ddagger \cdot Q_{\text{rot}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot Q_{\text{ci}} \dots = Q_{\text{tras}}^\ddagger \cdot Q_M \quad (21)$$

donde Q_M incluye todas las funciones de particiones normales.

la función de partición Q_{tras}^\ddagger de traslación según la termodinámica estadística se expresa como sigue:

$$Q_{\text{tras}}^\ddagger = \left(\frac{2 \pi m^\ddagger k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \delta \quad (22)$$

en la que h es la constante de Planck.

La constante de equilibrio calculada por el método de concentraciones o por el de funciones de partición son iguales, así $K_C^\ddagger = K_Q^\ddagger$, expresando K_Q en función de las funciones de partición puede escribirse la igualdad:

$$\frac{C_M^\ddagger}{C_A \cdot C_B \dots} = \frac{Q_M^\ddagger e^{-\Delta E/RT}}{Q_A \cdot Q_B \dots} = \frac{Q_{\text{tras}}^\ddagger \cdot Q_M}{Q_A \cdot Q_B \dots} e^{-\Delta E/RT} = Q^\ddagger \cdot K_Q^\ddagger$$

sustituyendo por el valor de la (22) queda

$$\frac{C_M^\ddagger}{C_A \cdot C_B \dots} = \left(\frac{2 m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \delta K^\ddagger \quad (23)$$

sustituyendo en la ecuación (21) se obtiene:

$$k = \left(\frac{k_B T}{2 \pi m^\ddagger} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta} \left(\frac{2 m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \delta K^\ddagger = \left(\frac{k_B T}{h} \right) K^\ddagger$$

que es una de las formas de expresar la ecuación de Eyring.

Según la termodinámica $\Delta G = RT \ln K^\ddagger$ o sea $K^\ddagger = e^{-\Delta G/RT}$

sustituyendo:

$$K = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

y como $\Delta G = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$, y $-\Delta G/RT = T \Delta S^\ddagger/RT - \Delta H^\ddagger/RT = \Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/RT$

sustituyendo:

$$K = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (24)$$

$$\ln \frac{K}{T} = \ln \left[\frac{k_B}{n} e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \right] - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (24)$$

Nótese que si se traza $\ln k/T$ vs. $1/T$ debe obtenerse una línea recta, cuya pendiente involucra el cambio de entalpia de activación y la ordenada en el origen al cambio de entropia de activación. Haciendo sustituciones numéricas en la ecuación 24 se obtiene:

$$\log \frac{k}{T} = \left(10.318823 + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 R} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 R} \frac{1}{T}$$

De donde se deduce que:

$$\Delta H^\ddagger = \text{pendiente por } 2.303 R \text{ y } \Delta S^\ddagger = (\text{ord.} - 10.318823) 2.303 R$$

$$\Delta H^\ddagger = \text{pendiente} \times 4.575242 \text{ y } \Delta S^\ddagger = (\text{ord.} - 10.318823) 4.575242$$

ya que $R = 1.987 \text{ cal/mol.grado.}$

$$k_B = 1.38054 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K}$$

$$h = 6.6256 \times 10^{-27} \text{ erg} \times \text{seg.}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

M E T O D O

Como método de cálculo se utilizó el programa CNDO⁽⁵⁾ que es una modificación y extensión de los métodos CNDO/1 y CNDO/2⁽⁶⁾

al cuarto período de elementos en el sistema periódico .

La dificultad en la determinación de las afinidades electrónicas de los elementos K a Br implica el uso tan sólo de potenciales de ionización (aproximación CNDO/1) en la estimación de los elementos diagonales de la matriz del core monocéntricos. Las funciones atómicas base tipo Slater que se usan son las mismas que en CNDO/1 y CNDO/2 excepto para los átomos del cuarto período, en los cuales se usan exponentes atómicos optimizados dados por Clementi y Raimondi⁽⁷⁾ en cálculos usando un conjunto mínimo de bases para todos los elementos, esto conduce a la modificación de las fórmulas para las funciones s, p y d en su dependencia radial. Con estos cambios se optimizan los parámetros de unión.

Los orbitales moleculares se desarrollan como combinación lineal de orbitales atómicos sobre los diferentes centros atómicos en la molécula. Estos orbitales atómicos son orbitales tipo Slater.

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_i^r \quad (25)$$

El índice superior r indica si el orbital atómico es un orbital s, p o d. Para simplificar las ecuaciones de Roothaan se aplica la aproxi-

mación de la superposición diferencial nula.

Los elementos de la matriz de Fock para un sistema de capa cerrada se reducen a:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \gamma_{\mu\lambda} \quad (26)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad \mu \neq \nu \quad (27)$$

La matriz de densidad se define como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i}^{occ} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \quad (28)$$

Los elementos del core Hamiltoniano y las matrices de repulsión coulombica son respectivamente:

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^{r*} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{V_A}{A} \right] \phi_{\nu}^t d\tau = \left(\mu^r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{V_A}{A} \right| \nu^t \right) \quad (29)$$

$$\gamma_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^{r*} (1) \phi_{\mu}^r (1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\nu}^{t*} (2) \phi_{\nu}^t (2) d\tau = \gamma_{\mu\nu}^{rt} \quad (30)$$

Donde $-V_A$ es el operador de energía potencial para el electrón (1) en el campo del núcleo y los electrones de capa internas del centro atómico A.

En el método CNDO las formas de los elementos de matriz están determinados por sus propiedades de transformación, que se describen detalladamente en el artículo original de Pople y Segal⁽⁸⁾ y en el libro de Pople y Beveridge⁽⁹⁾. En este método se requiere que las ecuaciones sean invariantes bajo transformaciones ortogonales que solo mezclan

funciones atómicas sobre el mismo átomo y con los mismos números cuánticos principal y azimutal.

Por tanto las integrales coulombicas deben tener la forma:

$$\gamma_{\mu\nu}^{rt} = \gamma_{AB}^{rt} \quad \mu \in A, \quad \nu \in B \quad (31)$$

Como consecuencia las integrales se calculan con funciones atómicas pero con la dependencia radial correcta de ϕ_{μ}^r y ϕ_{ν}^t

En el CNDO donde se requiere que las integrales sean invariantes bajo transformaciones que incluyan hibridación atómica, uno obtiene:

$$\gamma_{\mu\nu}^{rt} = \gamma_{AB} \quad \text{para toda } r \text{ y } t \quad (32)$$

El tratamiento de los elementos de la matriz $H_{\mu\nu}$ del operador hamiltoniano del core se puede dividir en tres casos:

I.- $\mu = \nu$ y ϕ_{μ}^r esta localizada sobre el átomo A.

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} &= \langle \mu^r | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu^r \rangle - \sum_{B \neq A} U_B^r \langle \mu^r | V_B | \mu^r \rangle = \\ &= U_{\mu\mu}^r - \sum_{B \neq A} U_B^r \langle \mu^r | V_B | \mu^r \rangle = U_A^r - \sum_{B \neq A} U_B^r \langle \mu^r | V_B | \mu^r \rangle \quad (33) \end{aligned}$$

Los últimos términos de la ecuación están dados por el hecho de que las funciones base con el mismo número cuántico principal y Azimutal son degenerados. $U_{\mu\mu}^r$ puede ser relacionado a la energía de un electrón en ϕ_{μ}^r en el campo del core del átomo A. Esa energía puede ser estimada de los datos del espectro atómico en la siguiente forma. La energía de los electrones de valencia, en un átomo A con la configuración s^m, p^n y d^q y cuya función de onda esta dada por un determinante de Slater ex-

presado en spin-orbitales ortonormales es:

$$E = \sum_{\mu} E_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} J_{\mu\nu} - \sum_{\mu < \nu} K_{\mu\nu} \quad (34)$$

Donde J es la integral Coulómbica y K la integral de intercambio.

En la última suma los spin-orbitales μ y ν tienen spines paralelos. Bajo esta aproximación todas las integrales de intercambio deben ser igual a cero. Por lo tanto la expresión para la energía se reduce a :

$$\begin{aligned} E (s^m p^n d^q) &= \sum_{\mu} E_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} J_{\mu\nu} = \sum_{\mu} \langle \mu^r | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu^r \rangle + \sum_{\mu < \nu} \gamma_{\mu\nu}^{rt} \\ &= \sum_{\mu} U_A^r + \sum_{\mu < \nu} \gamma_{AA}^{rt} \end{aligned} \quad (35)$$

en el último miembro de la ecuación (35) se ha integrado sobre todas las coordenadas de spin. La fórmula para la energía puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} E (A ; s^m p^n d^q) &= m U_A^s + n U_A^p + q U_A^d + \frac{1}{2} m (m-1) \gamma_{AA}^{ss} + \frac{1}{2} n (n-1) \gamma_{AA}^{pp} \\ &+ \frac{1}{2} q (q-1) \gamma_{AA}^{dd} + mn \gamma_{AA}^{sp} + nq \gamma_{AA}^{pd} + qm \gamma_{AA}^{ds} \end{aligned} \quad (36)$$

Una configuración s^m, p^n y d^q da lugar a muchos términos y cada término se separa en varios niveles. De acuerdo a la ecuación 36 todos ellos están degenerados. $E (A, s^m, p^n, d^q)$ se estima como un promedio aritmético de todos los niveles determinados experimentalmente para la configuración correspondiente. En consecuencia se puede calcular para

un orbital potencial de ionización promedio.e.g.

$$\begin{aligned}
 I_A^S &= E(A^+; S^{m-1} P^n d^q) - E(A, S^m P^n d^q) \\
 &= -U_A^S - \sum_r (n_A^r - \delta_{sr}) \gamma_{AA}^{sr} \quad n_A^r = m, n \text{ y } q \quad (37)
 \end{aligned}$$

II.- $\mu \neq \nu$ y μ y ν ambos sobre el átomo A.

$$H_{\mu\nu} = \left(\mu^r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A \right| \nu^t \right) - \sum_{B \neq A} \left(\mu^r \left| V_B \right| \nu^t \right) \quad (38)$$

Si las funciones base son orbitales s,p o d la primera integral es cero por simetría.

III.- $\mu \in A, \nu \in B \neq A$.

$$H_{\mu\nu} = \left(\mu^r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - V_B \right| \nu^t \right) - \sum_{C \neq A, B} \left(\mu^r \left| V_C \right| \nu^t \right) \quad (39)$$

La primera integral que involucra a la diferencial de superposición no se desprecia. Es la llamada integral de resonancia $R_{\mu\nu}$, que es la responsable de la disminución de la energía debida a la interacción entre los dos centros. Es determinada semiempíricamente y debe tener una forma que llene los requisitos de invariancia.

$$R_{\mu\nu} = R_{AB}^{rt} S_{\mu\nu} \quad (40)$$

Donde $S_{\mu\nu}$ es la integral de superposición que tiene las propiedades de transformación correctas. El parámetro R_{AB}^{rt} puede contener una dependencia explícita de la distancia que ya esta en cierto modo incluida en $S_{\mu\nu}$. Esta integral se estima suponiendo que depende unicamente de

los átomos A y B lo cual cumple con los requerimientos de invariancia.

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\beta_A + \beta_B) \quad (41)$$

Las integrales de atracción del core, considerando la superposición diferencial nula y las condiciones de transformación, quedan en la forma:

$$\left(\mu_A^r \left| V_C \right| \nu_B^t \right) = V_{AC}^r \delta_{\mu\nu} \quad A \neq C \quad (42)$$

Los elementos de la matriz de Fock bajo estas consideraciones pueden ser escritas como: $(\phi_\mu^r \in A)$:

$$F_{\mu\mu} = -I_A^r - \sum_t n_A^t \gamma_{AA}^{rt} + (1 - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA}^{rr} + \sum_{\lambda \in A} P_{\lambda\lambda} \gamma_{AA}^{r\lambda} + \\ + \sum_{\lambda \in A} P_{\lambda\lambda} \gamma_{AB}^{r\lambda} - \sum_{B \neq A} \left(\sum_t n_B^t \gamma_{AB}^{rt} \right) + \sum_{B \neq A} \left(\sum_t n_B^t \gamma_{AB}^{rt} - V_{AB}^r \right) \quad (43)$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\beta_A + \beta_B) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}^{rt} \quad \mu \neq \nu, \mu \in A \text{ y } \nu \in B \quad (44)$$

El quinto y sexto términos de la ecuación (44) representan la energía electrostática neta para un electrón en el orbital ϕ_A^r sobre el átomo A en el campo de la carga total sobre el átomo B. El último término de la ecuación (44) es el término de penetración, que en este método se desprecia al igual que en las aproximaciones hechas en el CNDO/2.

Esto es:

$$V_{AB}^r = \sum_t n_B^t \gamma_{AB}^{rt} \quad (45)$$

Los sistemas de capa abierta son calculados por el método de Hartree-Fock (no restringido). Las matrices de densidad están definidas como:

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{\text{occ}}{I} C_{\mu i}^{\alpha*} C_{i\nu}^{\alpha} \quad (46)$$

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} \quad (47)$$

Los elementos de la matriz Fock nos da:

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = -I_A^r - \sum_B \left(\sum_t n_B^t \gamma_{AB}^{rt} \right) + (1 - P_{\mu\mu}^{\alpha}) \gamma_{AA}^{rr} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \gamma_{AB}^{rt} \quad (48)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\beta_A + \beta_B) - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB}^{rt} \quad \mu \neq \nu \quad (49)$$

Para calcular la energía total de la molécula debe darse una expresión para la energía de repulsión del core. Se usa en este método el modelo de carga puntual simple. La fórmula que se ha usado en los cálculos semiempíricos bajo la aproximación y que fué usada por Sichel y Whitehead (10) en la teoría semiempírica de todos los electrones de valencia es:

$$E = \sum_{A \ll B} \left(\sum_{r,t} n_A^r n_B^t \gamma_{AB}^{rt} \right) \quad (50)$$

La cual para este caso particular muestra deficiencia.

R E S U L T A D O S

Los cálculos consistieron en:

a).- Estimación de la energía por puente de Hidrógeno intramolecular en la etileno-clorhidrina.

b).- Evaluación de la energía de activación en la formación del óxido de etileno a partir de la etileno-clorhidrina.

a).- La geometría con que se inició el cálculo es la que se muestra en la fig. 3, que corresponde a la conformación Gauche de la etileno-clorhidrina en la que supone formado el puente de H. de acuerdo con Wilson y Azrak⁽¹¹⁾. En la fig. 3, el enlace $C_1 - Cl_3$ forma, con el plano que pasa por los átomos $C_1 - C_2 - O_4$ un ángulo de "63°" y el enlace $O_4 - H_9$ un ángulo de "59°". La distancia $Cl_3 - H_9$ es de 2.644 Å muy adecuado como se sabe para la formación de un puente de H. Esto le da estabilidad mayor a la forma Gauche presentada en la fig. 3 ante la completamente trans.

Esta geometría según el cálculo obtenido con el CNDO⁽⁵⁾ da un momento dipolar muy coincidente con el experimental $\mu_{calc} = 1.73D$. $\mu_{exp} = 1.77 D$.⁽¹²⁾ Este hecho fué determinante para aceptar dicha geometría como la del estado fundamental, pues se sabe que el método utilizado reproduce bastante fielmente esta propiedad molecular.

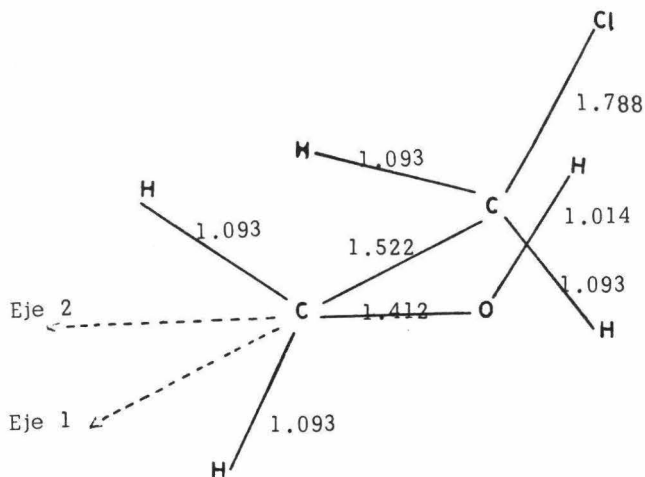


fig. 3.

Para la estimación del valor de la energía por puente de Hidrógeno intramolecular, se efectuaron dos tipos de rotación del grupo oxhidrido (O₄-H₉), seleccionando como ejes de rotación los señalados como 1 que va de C₁ a C₂ y el 2 que se extiende del O₄ al C₂ como aparece en la fig. 3. El 1 se utilizó como eje de un solo sentido de rotación, el dextrórsus y el 2 como eje para dos sentidos de rotación uno dextrórsus y el otro sinistrórsus. El incremento $\Delta\varphi$ del ángulo de rotación fué de 30° para ambos grupos en el primer caso y $\Delta\varphi = 30^\circ$ para el grupo CH₂-Cl y $\Delta\varphi = 60^\circ$ para el grupo oxhidrido en el segundo caso.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla II los cuales se trazaron ante el ángulo de rotación fig; 4, (tipo de rotación I) y fig. 5, (tipo de rotación II).

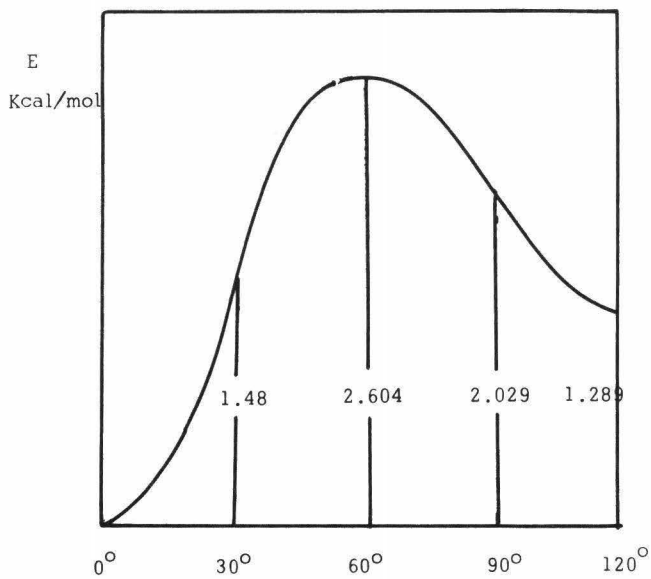


fig. 4

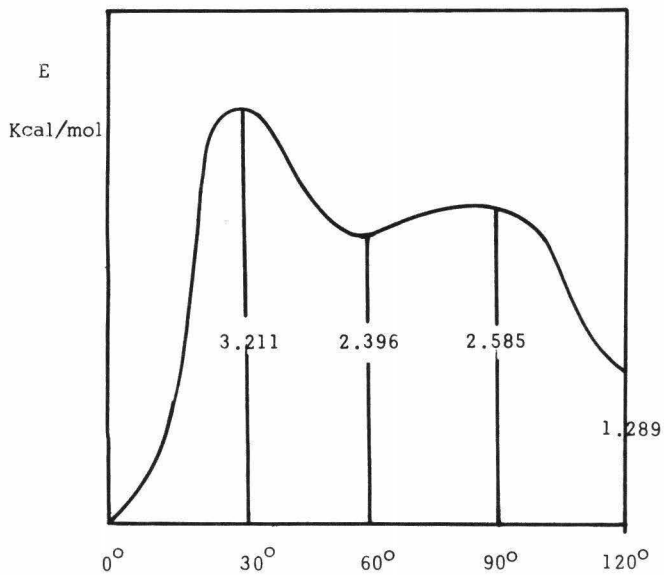


fig. 5

T A B L A II

	TIPO DE ROTACION I		TIPO DE ROTACION II	
	ENERGIA TOTAL *	ENERGIA DE E.	ENERGIA TOTAL	ENERGIA DE E.
GAUCHE	-30 249.839	-1 038.598	-30 249.839	-1 038.598
30°	-30 248.358	-1 037.118	-30 246.628	-1 035.388
60°	-30 247.236	-1 035.994	-30 247.442	-1 036.202
90°	-30 247.809	-1 036.569	-30 247.253	-1 036.013
TRANS	-30 248.549	-1 037.309	-30 248.549	-1 037.309
* Todas las energías en kcal/mol				

La rotación se inicia con un incremento de la energía que incluye la rotación y la ruptura del puente de Hidrógeno pasando por varias etapas hasta alcanzar la forma trans cuya energía es 1.29 Kcal. mayor que la gauche. El mismo valor de la energía se alcanza como un mínimo en los dos tipos de rotación. Esta diferencia 1.29 Kcal. es la energía del puente de hidrógeno muy concordante con el reportado por Buckley, Giguere y Schneider⁽¹³⁾ de 1.20 y 1.65 Kcal/mol.

b).- La energía de activación que acompaña la reacción de epoxidación de la etileno-clorhidrina se estimó partiendo de su conformación trans fig. 6 A ya que de acuerdo con el proceso químico se considero que esta es la forma mas conveniente por la que se lleva al cabo la reacción; la geometría mas no la conformación de la molécula se tomo igual a la pre-

sentada en la fig. 3.

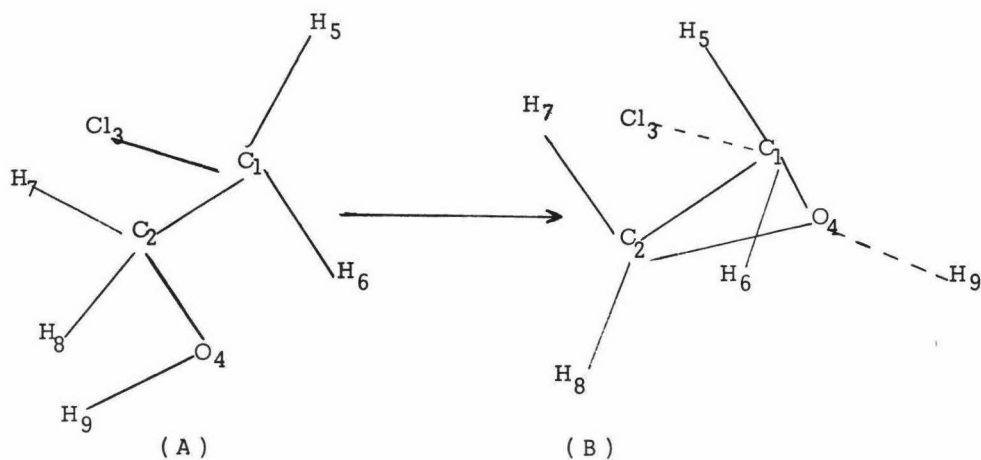


fig. 6.

Se efectuó variaciones en sus parámetros geométricos hasta llegar a su estructura del óxido de etileno, fig 6-B. considerando dos casos, 1.- Aquél en el que varían ángulos y distancias excepto la O_4-H_9 y 2.- Variación de todos los parámetros geométricos. Los resultados se muestran en la tabla III y las variaciones en la tabla IV.

T A B L A III

	ENERGIAS en Kcal mol ⁻¹			ENERGIAS en Kcal mol ⁻¹		
	E.E.	E.U.	E.T.	E.E.	E.U.	E.T.
TRANS	-73 913.02	-1 027.309	-30248.549	-73913.02	-1 037.309	-30248.549
1 ^a Aprox.	-74250.29	-1 026.156	-30237.395	-73913.44	-1 023.143	-30234.385
2 ^a Aprox.	-74865.451	-995.447	-30206.689	-74233.35	-965.735	-30176.976
3 ^a Aprox.	-75843.045	-955.341	-30166.634	-74948.006	-899.941	-30111.182
Epóxido						

T A B L A IV

	CONFORMACION TRANS			1ª APROXIMACION		
	VALENCIA	AZIMUTAL	DISTANCIA	VALENCIA	AZIMUTAL	DISTANCIA
C ₁	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂	180.0	0.0	1.522	180.0	0.0	1.509
C ₁₃	69.82	0.0	1.788	74.865	0.0	1.843
O ₄	112.667	180.0	1.412	99.300	180.0	1.418
H ₅	68.6	120.0	1.093	66.250	105.0	1.093
H ₆	68.6	240.0	1.093	66.250	255.0	1.093
H ₇	111.4	60.0	1.093	113.75	60.0	1.093
H ₈	111.4	300.0	1.093	113.75	300.0	1.093
H ₉	105.583	180.0	1.014	116.487	180.0	1.014

	2ª APROXIMACION			3ª APROXIMACION		
	VALENCIA	AZIMUTAL	DISTANCIA	VALENCIA	AZIMUTAL	DISTANCIA
C ₁	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂	180.0	0.0	1.496	180.0	0.0	1.493
C ₁₃	79.91	0.0	1.898	84.955	0.0	1.953
O ₄	85.933	180.0	1.424	72.566	180.0	1.430
H ₅	63.900	90.0	1.093	61.550	75.0	1.093
H ₆	63.900	270.0	1.093	61.550	285.0	1.093
H ₇	116.100	60.0	1.093	118.450	60.0	1.093
H ₈	116.100	300.0	1.093	118.450	300.0	1.093
H ₉	127.391	180.0	1.014	138.295	180.0	1.014

	4ª APROXIMACION		
	VALENCIA	AZIMUTAL	DISTANCIA
C ₁	0.0	0.0	0.0
C ₂	180.0	0.0	1.47
C ₁₃	90.0	0.0	2.00
O ₄	59.2	180.0	1.436
H ₅	59.2	60.0	1.093
H ₆	59.2	300.0	1.093
H ₇	120.8	60.0	1.093
H ₈	120.8	300.0	1.093
H ₉	149.2	180.0	1.014

VARIACIONES DEL H ₉	
DISTANCIA	
TRANS	1.014
1ª APROX.	1.1605
2ª APROX.	1.307
3ª APROX.	1.453
4ª APROX.	1.600

ANGULOS EN GRADOS	
DISTANCIAS EN Å	

Los resultados obtenidos muestran un notable incremento en la energía del sistema y por lo tanto una tendencia del mismo a disminuir su estabilidad, lo que se comprueba al intentar calcular el óxido de etileno en estas condiciones es decir, con el protón sin desprender obteniendo valores inadmisibles de energía (no se alcanza convergencia de los valores de la misma).

Es por esto que se analizó el efecto producido por la presencia de un grupo oxhidrilo en las cercanías del centro de reacción (presencia que es necesaria para que se efectúe la reacción de epoxidación en medio básico), la geometría seleccionada es la que se muestra en la fig. 7-A. También se exploró la otra posición extrema del H del OH fig. 7-B. Esta fué de energía ligeramente menor.

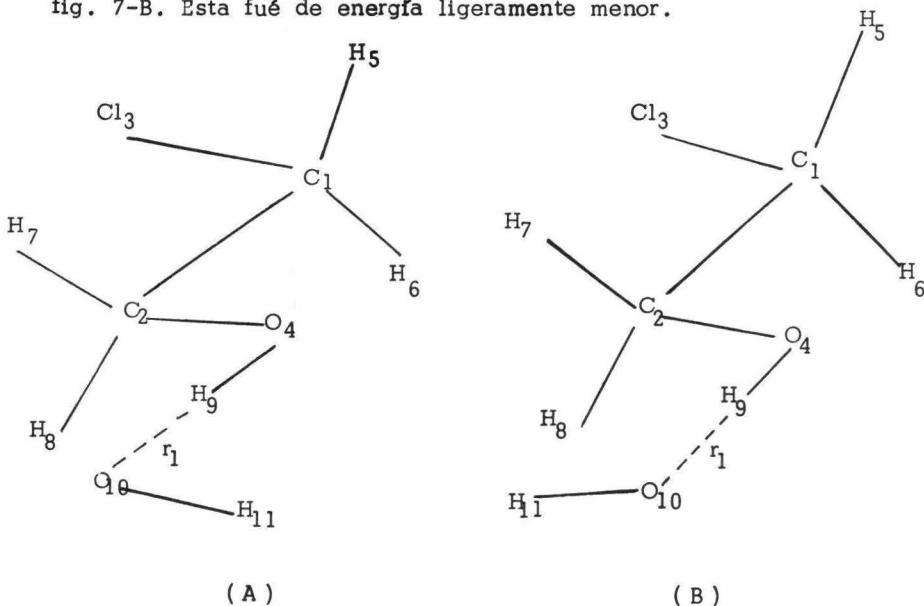


fig. 7.

Las razones para la selección de esta conformación del complejo entre la clorhidrina y el ion oxhidrilo fueron:

a).-El ángulo de cerca de 105° es el que se encuentra en el agua⁽¹⁴⁾ Esto equivale a considerar una hibridación sp^3 en el oxígeno, aunque en el método de cálculo no se toma en consideración, explícitamente este criterio; b).- Se admitió que la distancia O-H del ion oxhidrilo es 0.984 \AA ⁽¹⁴⁾ y la de la clorhidrina la propia en el momento de la interacción.

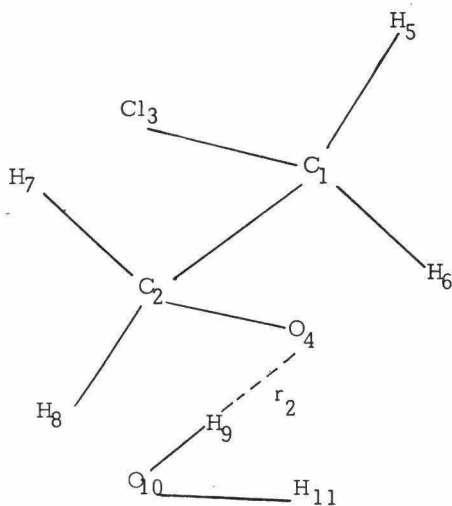


fig. 8.

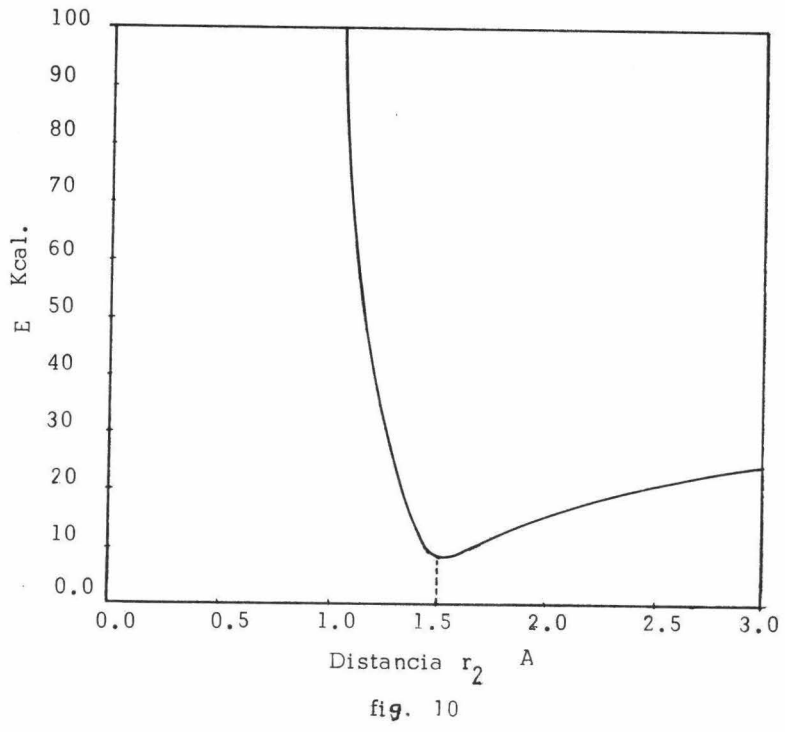
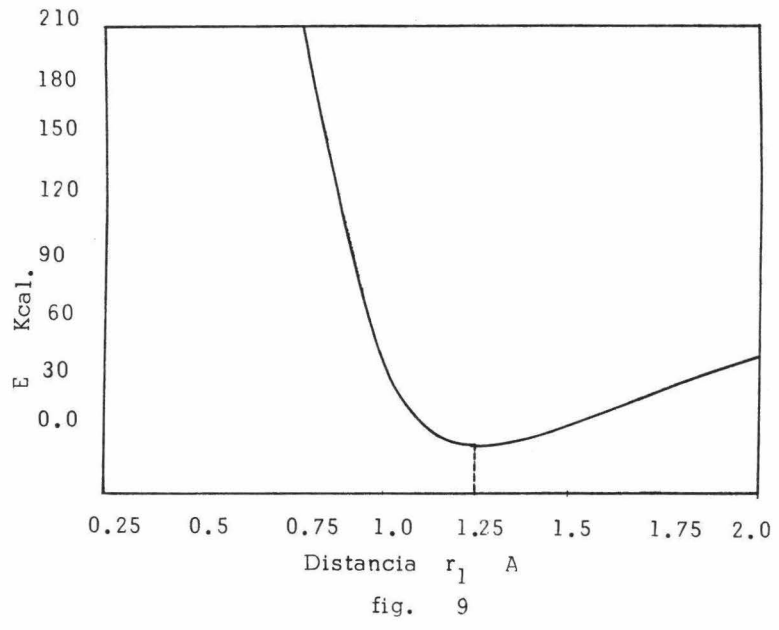


TABLA V

DISTANCIAS	E N E R G I A S			
r_1	ELECTRONICA	ENLACE	TOTAL	ΔE
0.8	-108 378.137	-878.529	-40 982.838	205.78
0.957	-107 112.581	-1 023.314	-41 127.624	60.492
1.1	-106 073.133	-1 072.272	-41 176.580	11.536
1.2	-105 406.738	-1 082.764	-41 187.072	1.044
1.25	-105 090.560	-1 083.808	-41 188.116	0.0
1.3	-104 785.864	-1 083.024	-41 187.333	0.783
1.35	-104 492.026	-1 080.921	-41 185.229	2.887
1.4	-104 208.418	-1 077.921	-41 182.229	5.887
1.5	-103 669.773	-1 070.434	-41 174.744	13.372
1.6	-103 167.262	-1 062.378	-41 166.668	21.448
1.7	-102 697.512	-1 054.694	-41 159.003	29.113

Se introdujo variaciones en la distancia r_1 para localizar el complejo de menor energía. Se trazo r_1 como función de la energía total del complejo, la gráfica se muestra en la fig. 9. y las correspondientes energías en la tabla V. en las que se hace evidente que la distancia óptima a la cual se puede acercar la base es de $r_1 = 1.25$ A.

A continuación para los efectos del cálculo, se supuso formada

la molécula de agua, fig. 8. se hizo variar la distancia r_2 desde 1.0 hasta 2.5 A , las energías totales correspondientes a cada valor de r_2 se muestran en la tabla VI y su gráfica en la fig. 10. estos valores conducen a una distancia óptima r_2 de 1.5 A (óptima quiere decir complejo de menor energía).

T A B L A VI

DISTANCIAS	E N E R G I A S			
	ELECTRONICA	ENLACE	TOTAL	ΔE
r_2				
1.014	-107 177.334	-1 015.639	-41 119.945	73.331
1.2	-105 801.606	-1 072.353	-41 176.661	16.615
1.4	-104 507.318	-1 088.057	-41 192.365	0.911
1.5	-103 923.287	-1 088.968	-41 193.276	0.0
1.6	-103 376.370	-1 088.029	-41 192.337	0.939
1.8	-102 380.382	-1 084.707	-41 188.707	4.569
2.0	-101 496.500	-1 080.981	-41 185.290	7.986
2.5	-99 661.525	-1 076.497	-41 180.806	12.470

Con base en estos resultados se postulo un modelo en el cual se conserva la geometría de la fig. 7. asignando a r_1 el valor de 1.25 A (distancia óptima obtenida por cálculo), fig. 7. se incorporó también otras variaciones de carácter geométrico tabla VII en este modelo

figs. 11, 12, 13 y 14 , tanto en distancias como en ángulos, tratando de reproducir un movimiento concertado de los átomos en tal forma que se llegue a la fisonomía geométrica experimental del óxido de etileno conservando el ion cloruro que se separa y la molécula de agua formada a una distancia de 2.5 y 1.6 A respectivamente figs. 11,12,13 y 14 al igual que las energías resultantes tabla VIII.

A).-En las figs. 15,16,17 y 18 se trazó cada configuración ante su correspondiente energía total. Se encuentra un máximo de energía para la configuración $11_f, 12_f, 13_f$ y 14_f y un mínimo para la $11_i, 12_i, 13_i$ y 14_i en la siguiente configuración $11_j, 12_j, 13_j$ y 14_j se incrementa notablemente la energía; esto último se puede interpretar arguyendo que el mínimo de energía inclina a pensar en que se ha llegado a la geometría del complejo y que es necesaria la salida del ion cloruro y la de la molécula de agua, precisamente en esta configuración, para facilitar la formación del epóxido lo que provocaría la disminución de la energía total del sistema y la estabilidad del mismo, en otras palabras estamos en presencia del desmembramiento del complejo activado para dar el producto.

B).- El trazó del índice de unión y la densidad electrónica ante las correspondientes configuraciones se muestran en las figs. 19,20,21 y 22 respectivamente. En estas se hace evidente la disminución del índice de unión $C_1 - Cl_3$ y el incremento en el índice de unión $C_1 - O_4$, además el descenso en la densidad electrónica

sobre el átomo de (O_4) y el incremento de la misma sobre el cloro que efectivamente se elimina como ion cloruro. Este resultado muestra que el oxígeno consolida su unión con el carbono que se unía al cloro y que éste la debilita. Además el cloro se rodea convenientemente de la nube electrónica tendiente al cloruro.

Cuando se hace la mezcla de reacción; clorhidrina, base y disolvente, las moléculas comienzan a interaccionar sin llegar aún al complejo activado, es decir, no están completamente aislados. Un complejo puede ser sin pretender que sea el único, el que se postula en el presente trabajo - acercando a la clorhidrina el ion OH^- .

Para los efectos de la apreciación de la energía de activación sin considerar explícitamente la solvatación se admitió como energía del estado fundamental o base de los reactivos, no la suma de las energías de cada especie, clorhidrina y OH^- , aislados, sino la especie que se muestra en las figuras.

Aunque en apariencia se está cambiando el criterio de energía de activación, en realidad lo que se mide con el nombre de energía de activación experimental no es más que el efecto de la temperatura sobre los diversos grupos en solución: grupos antes de comenzar a generar el complejo activado y el complejo activado propiamente dicho.

Con este criterio al examinar las figs. 15, 16, 17 y 18 se nota que la energía de activación es muy semejante al obtenido experimentalmente en la ref. ⁽¹²⁾ que es de 20.30 Kcal/mol.

TABLA VII

VARIACIONES EN LAS DISTANCIAS						
$C_1 - C_2$	$C_1 - C_{13}$	$C_2 - O_4$	$C_1 - H_5$	$O_4 - H_9$	$H_9 - O_{10}$	$O_{10} - H_{11}$
1.522	1.788	1.412	1.093	1.014	1.250	0.984
1.5168	1.8592	1.4143	1.092	1.0726	1.2208	0.9814
1.5116	1.9304	1.4166	1.091	1.1312	1.1916	0.9788
1.5064	2.0016	1.4189	1.090	1.1898	1.1624	0.9762
1.5012	2.0728	1.4212	1.089	1.2484	1.1352	0.9736
1.4960	2.1440	1.4235	1.088	1.3070	1.1040	0.9710
1.4908	2.2152	1.4258	1.087	1.3656	1.0748	0.9684
1.4856	2.2864	1.4281	1.086	1.4242	1.0456	0.9658
1.4804	2.3576	1.4304	1.085	1.4828	1.0164	0.9632
1.4752	2.4288	1.4327	1.084	1.5414	0.9872	0.9606
1.4700	2.500	1.435	1.083	1.6000	0.958	0.958
0.0052	0.0712	0.0023	0.001	0.0586	0.0292	0.0026

VARIACIONES EN LAS DISTANCIAS							
$C_1C_2C_{13}$	$C_1C_2O_4$	$C_1C_2H_{56}$	$C_1C_2H_{78}$	$C_2O_4H_9$	$C_1C_2C_{13}$	H_5	H_6
69.820	112.667	68.6	111.4	105.583	69.82	120.0	240.0
68.758	107.3203	63.93	116.07	109.9447	71.838	114.0	246.0
67.696	101.9736	59.26	120.74	114.306	73.856	108.0	252.0
66.634	96.6270	54.59	125.41	118.668	75.874	102.0	258.0
65.572	91.2802	49.92	130.08	123.029	77.892	96.0	264.0
64.510	85.9335	45.25	134.75	127.391	79.910	90.0	270.0
63.448	80.5868	40.58	139.42	131.753	81.928	84.0	276.0
62.386	75.2401	35.91	144.09	136.115	83.946	78.0	282.0
61.324	69.8934	31.24	148.76	140.476	85.964	72.0	288.0
60.262	64.5467	26.57	153.43	144.838	87.982	66.0	294.0
59.200	59.2000	21.9	158.10	149.200	90.000	60.0	300.0
1.062	5.3467	4.67	4.67	4.361	2.018	6	6

T A B L A V I I I

C L O R O 90° H₁₁ a 0°

	Trans	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
E.E	-105 374.198	-104 882.596	-104 294.994	-103 820.461	-103 458.980	-103 214.578	-103 090.106	-103 090.281	-103 219.291	-103 477.159	-103 863.938
E.U	-1 083.511	-1 081.025	-1 079.848	-1 072.178	-1 062.187	-1 053.909	-1 050.902	-1 054.371	-1 061.096	-1 061.096	-1 048.718
E.T	-41 187.820	-41 185.332	-41 184.158	-41 176.487	-41 166.496	-41 158.217	-41 155.210	-41 165.404	-41 165.404	-41 167.747	-41 153.027

C L O R O 90° H₁₁ a 180°

E.E	-105 090.579	-104 649.309	-104 098.474	-103 656.899	-103 325.653	-103 108.706	-103 009.900	-103 034.543	-103 186.684	-103 466.508	-103 874.897
E.U	-1 083.808	-1 081.177	-1 079.952	-1 072.224	-1 062.155	-1 076.915	-1 050.840	-1 054.304	-1 1061.068	-1 063.492	-1 048.806
E.T	-41 188.116	-41 185.485	-41 184.262	-41 176.532	-41 166.464	-41 158.159	-41 155.148	-41 158.611	-41 165.377	-41 167.801	-41 153.115

C L O R O C O L I N E A L H₁₁ a 0°

E.E	-105 374.198	-104 732.785	-104 015.689	-103 430.471	-102 974.507	-102 652.610	-102 467.248	-102 420.019	-102 516.145	-102 754.077	-102 709.956
E.U	-1 083.808	-1 081.276	-1 080.676	-1 073.778	-1 064.562	-1 056.822	-1 053.873	-1 056.857	-1 062.964	-1 064.924	-1 050.187
E.T	-41 187.820	-41 185.585	-41 184.985	-41 178.086	-41 168.871	-41 161.132	-41 158.182	-41 161.166	-41 167.271	-41 169.233	-41 154.495

C L O R O C O L I N E A L H₁₁ a 0°

E.E	-105 090.579	-104 502.189	-103 823.712	-103 273.096	-102 848.810	-102 555.762	-102 397.534	-102 376.443	-102 497.752	-102 760.252	-103 164.857
E.U	-1 083.808	-1 081.426	-1 080.776	-1 073.824	-1 054.544	-1 056.802	-1 053.877	-1 056.889	-1 063.077	-1 065.169	-1 050.528
E.T	-41 188.116	-41 185.739	-41 185.085	-41 178.133	-41 168.853	-41 161.110	-41 158.186	-41 161.198	-41 167.385	-41 169.477	-41 154.837

TABLA IX
ANION Cl a 90°

	T	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º	9º	10º
E.E.	-69 685.254	-69 467.20	-69 301.113	-69 189.424	-69 134.941	-69 143.256	-69 218.981	-69 368.110	-69 595.977	-69 903.886	-70 293.838
E.U.	-853.769	-846.665	-836.086	-824.347	-814.218	-808.473	-809.552	-817.938	-830.480	-840.175	-835.021
E.T.	-29 763.781	-29 756.678	-29 746.099	-29 734.360	-29 724.230	-29 718.486	-29 719.565	-29 727.949	-29 740.493	-29 750.197	-29 745.033
ANION CLORO COLINEAL											
E.E.	-69 685.254	-69 352.854	-69 084.048	-68 880.700	-68 743.287	-68 677.935	-68 688.804	-68 778.480	-68 952.239	-69 208.275	-69 546.249
E.U.	-847.769	-847.286	-837.602	-826.810	-817.417	-811.976	-812.839	-820.595	-832.514	-841.882	-836.767
E.T.	-29 763.781	-29 757.297	-29 747.613	-29 736.821	-29 727.358	-29 721.988	-29 722.851	-29 730.607	-29 742.526	-29 751.894	-29 746.778

EPOXIDO

E.E.	-46 399.218
E.U.	-825.214
E.T.	-19 743.650

E.E. Energía Electrónica

E.U. Energía de Unión

E.T. Energía Total

fig. 11

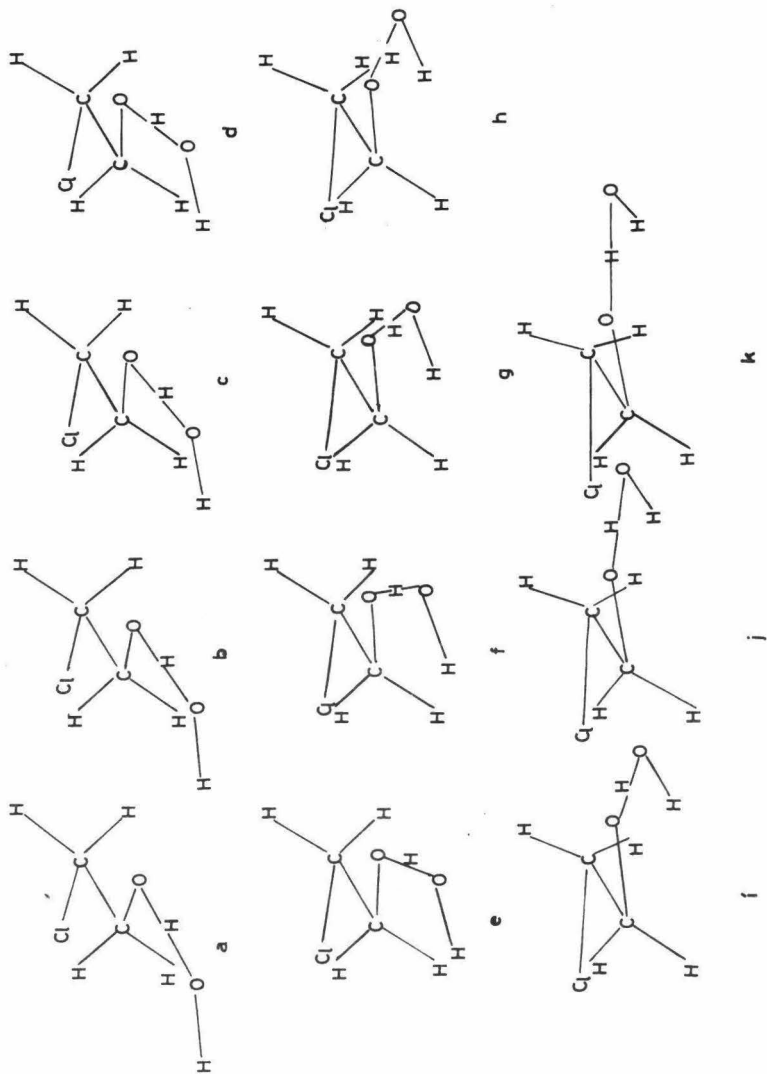
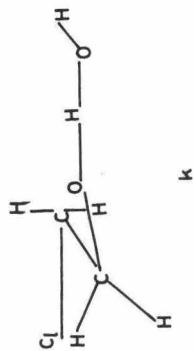
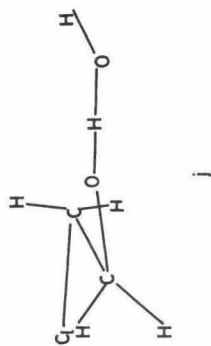
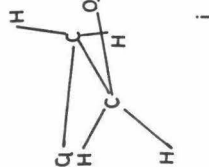
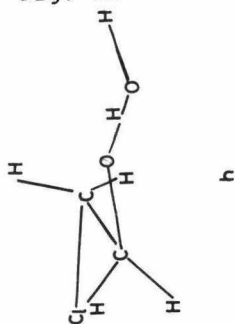
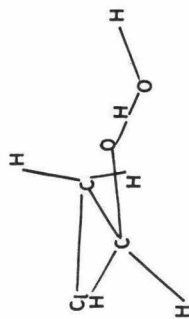
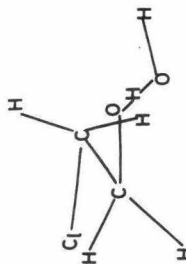
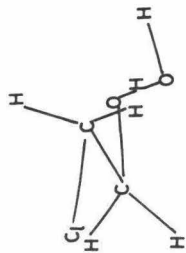
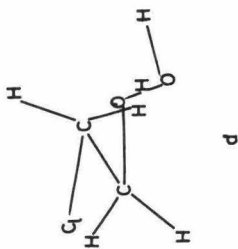
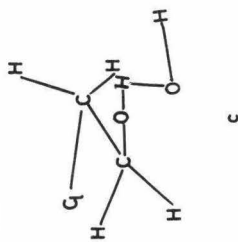
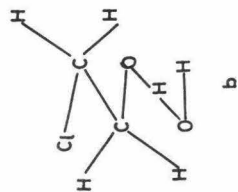
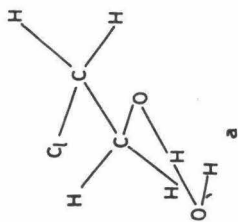
Cl a 90° H₁₁ a 0°

fig. 12

Cl a 90° H₁₁ a 180° 

Cloro Colineal H_{11} a 0°

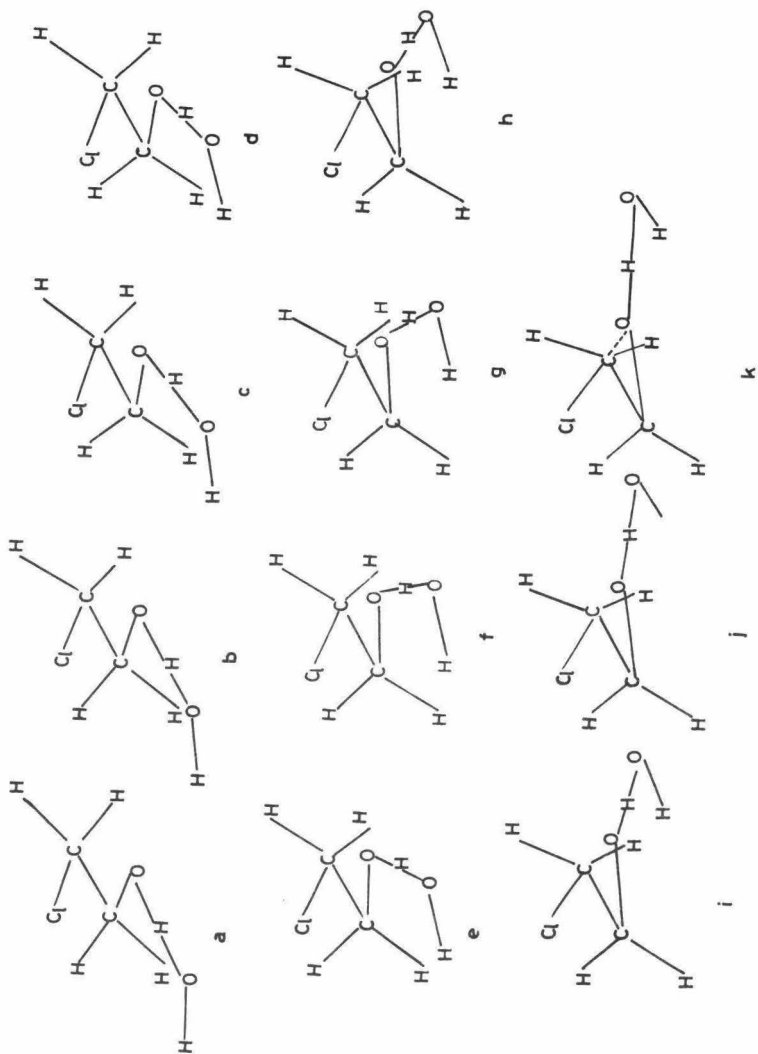


fig. 14

Cloro colineal H_{11} a 180°

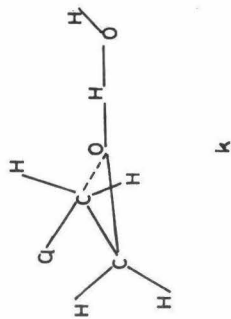
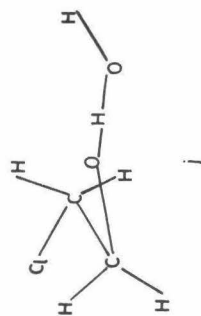
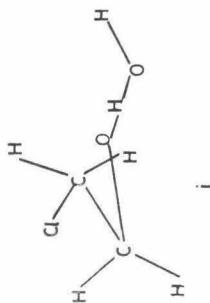
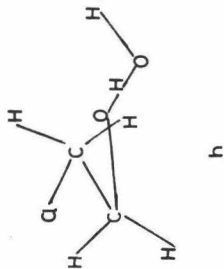
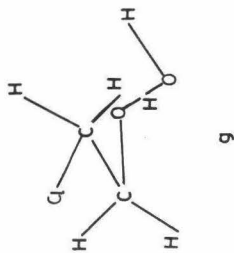
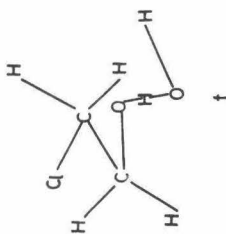
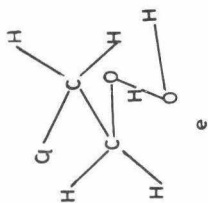
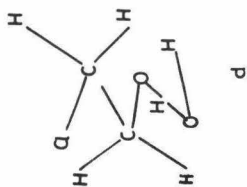
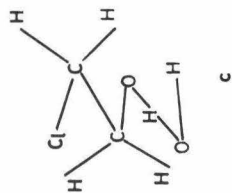
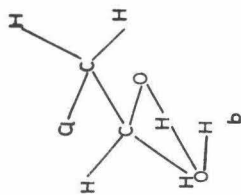
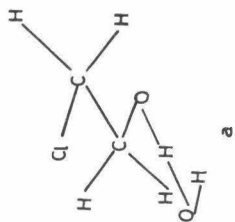


fig. 15

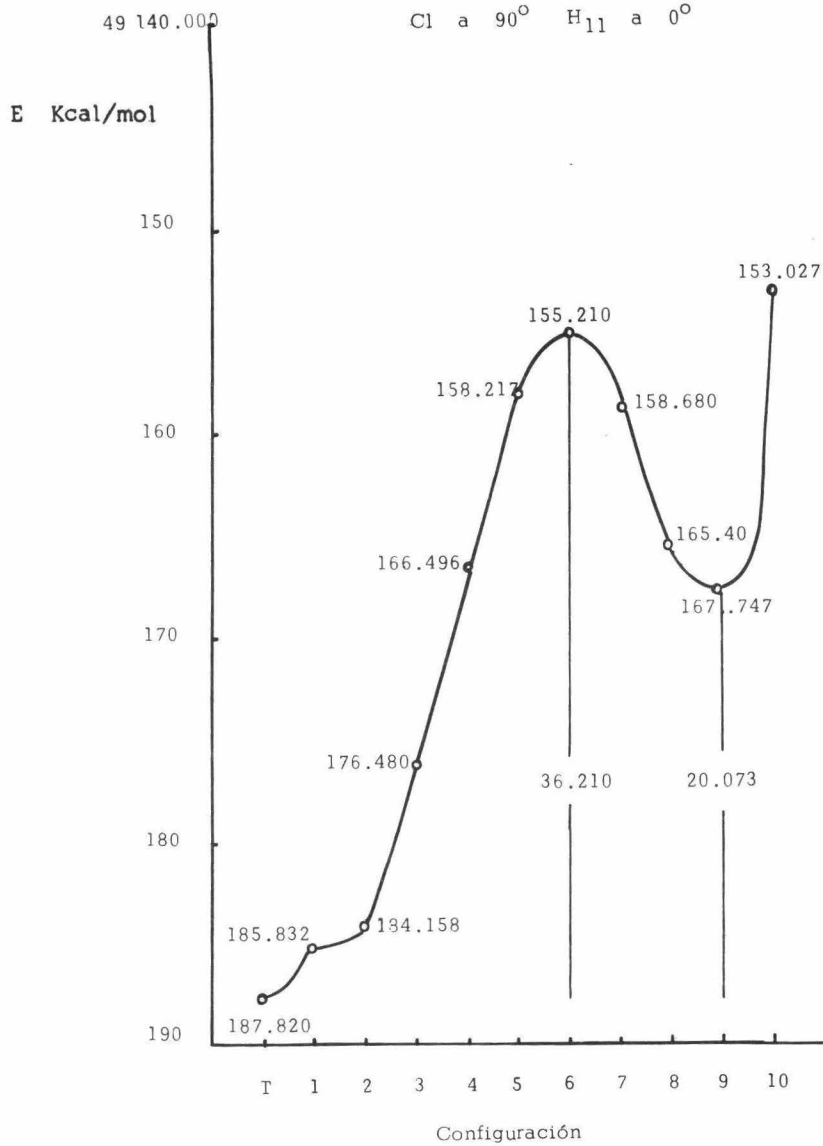
Cl a 90° H₁₁ a 0° 

fig. 16

Cl a 90° H₁₁ a 180°

E Kcal/mol

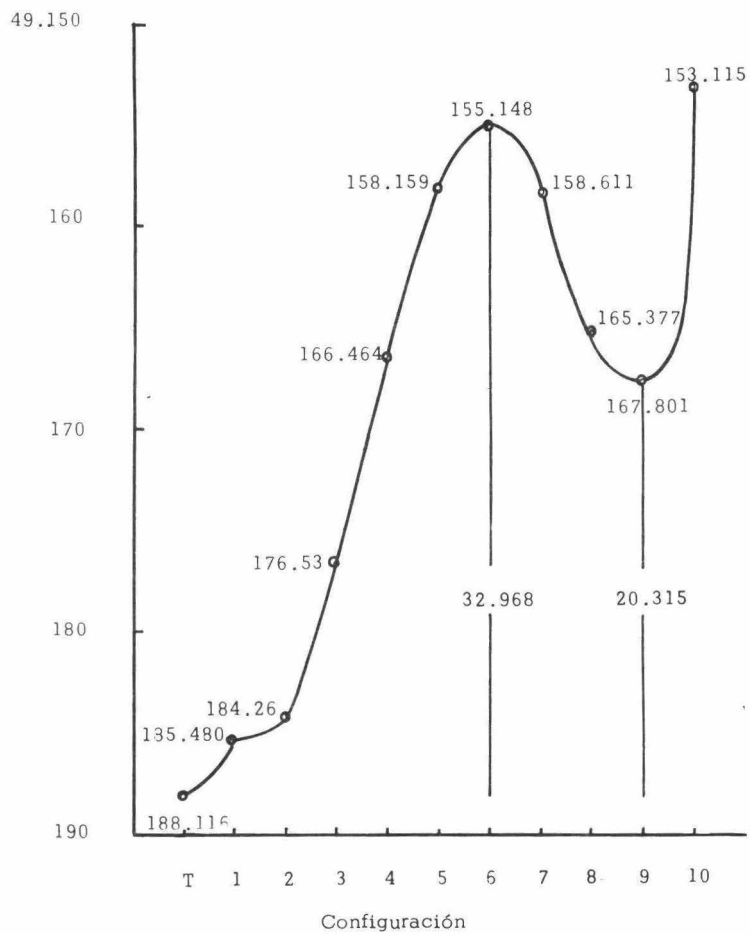


fig. 17

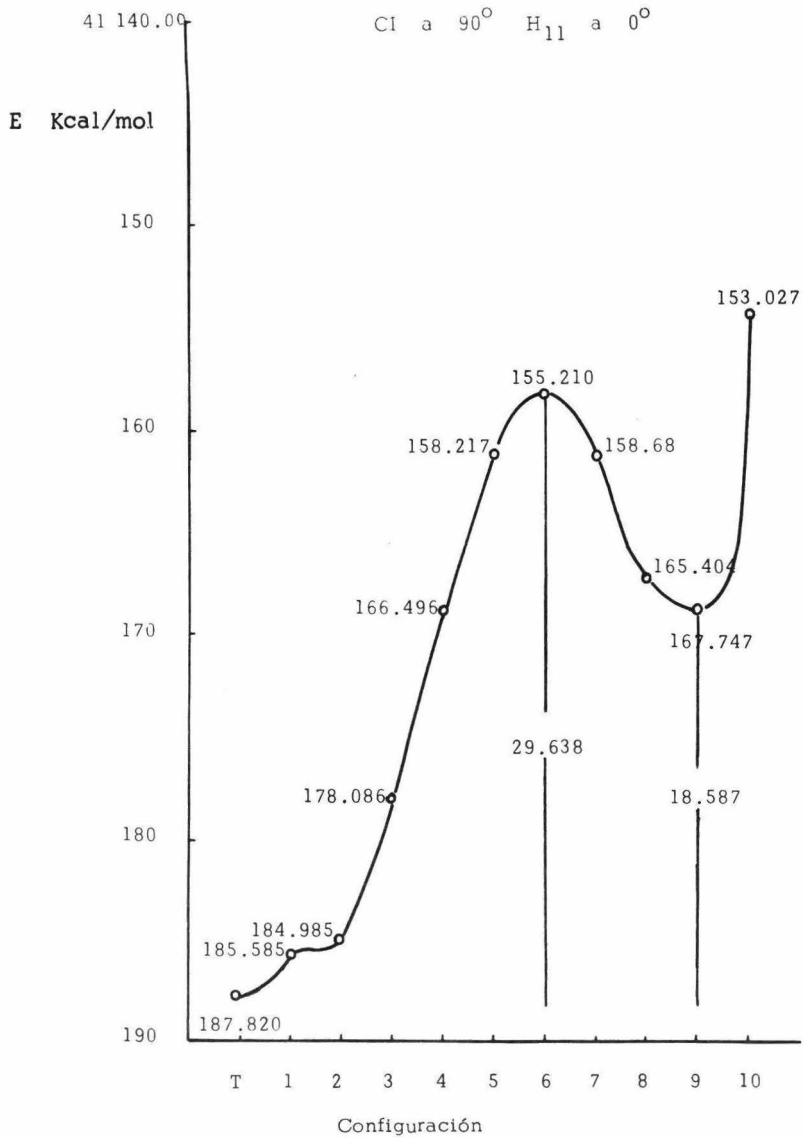
Cl a 90° H₁₁ a 0° 

fig. 18

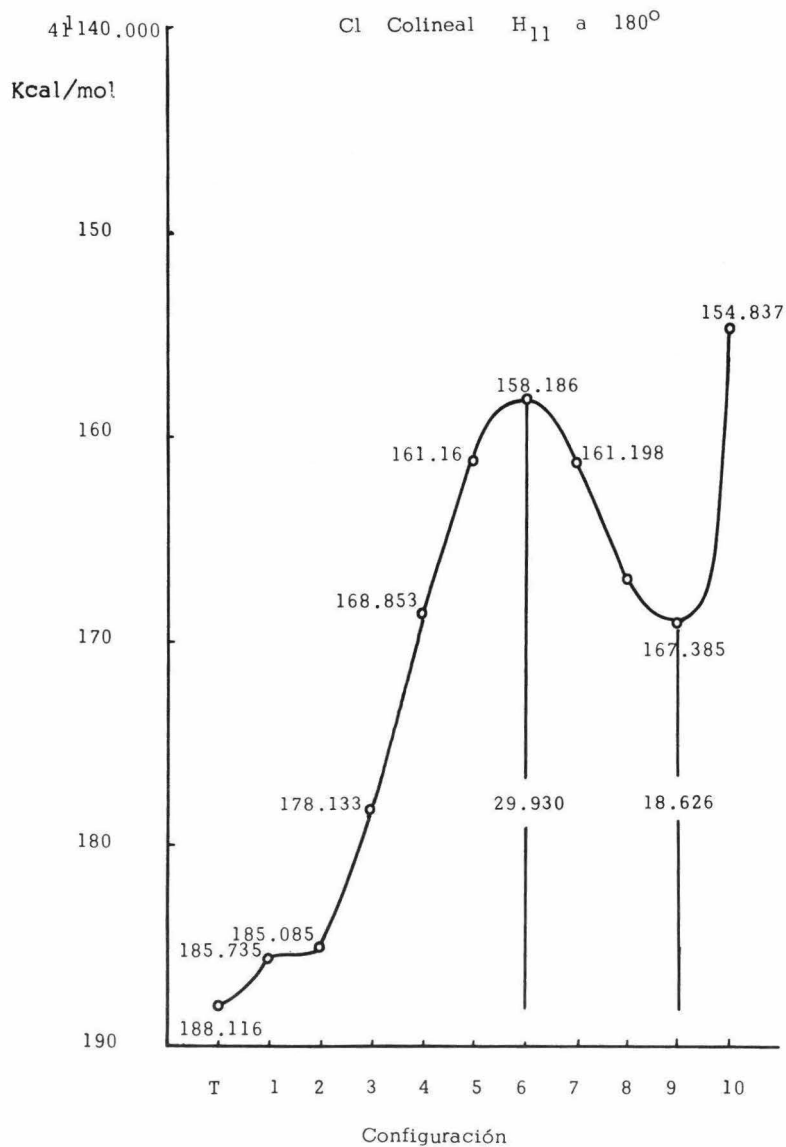


fig. 19

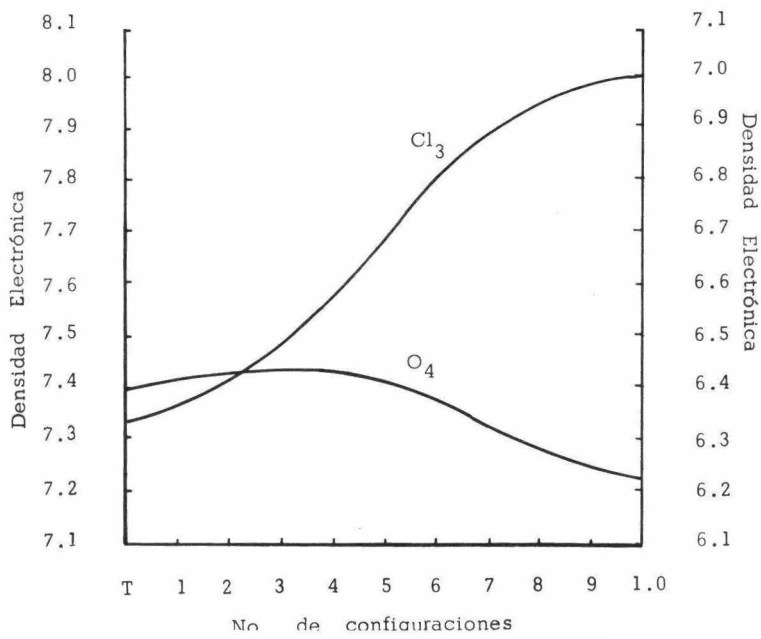
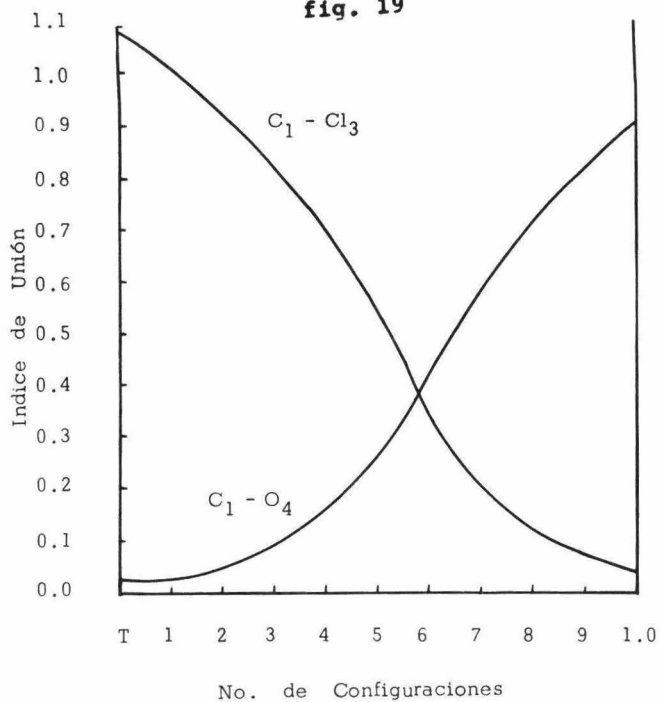


fig. 20

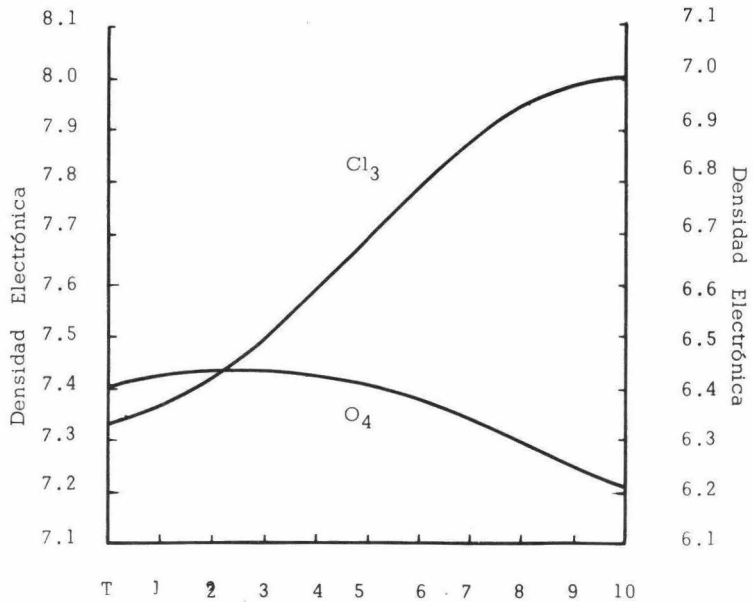
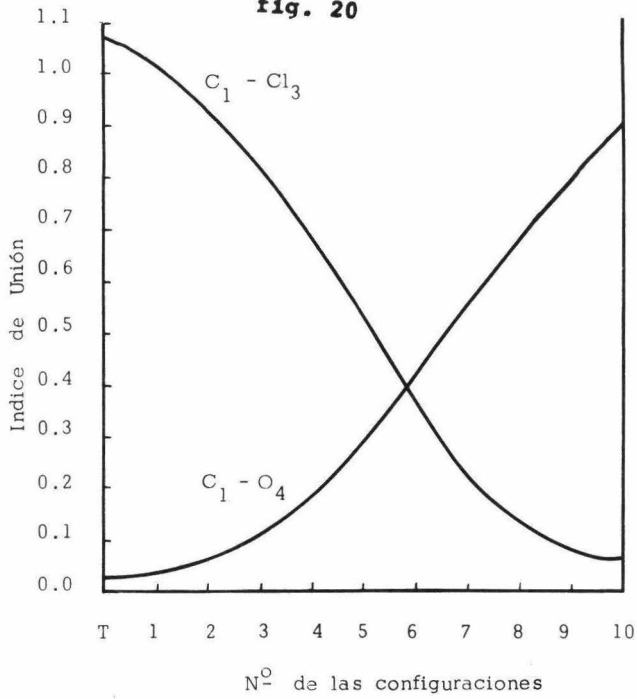


fig. 21

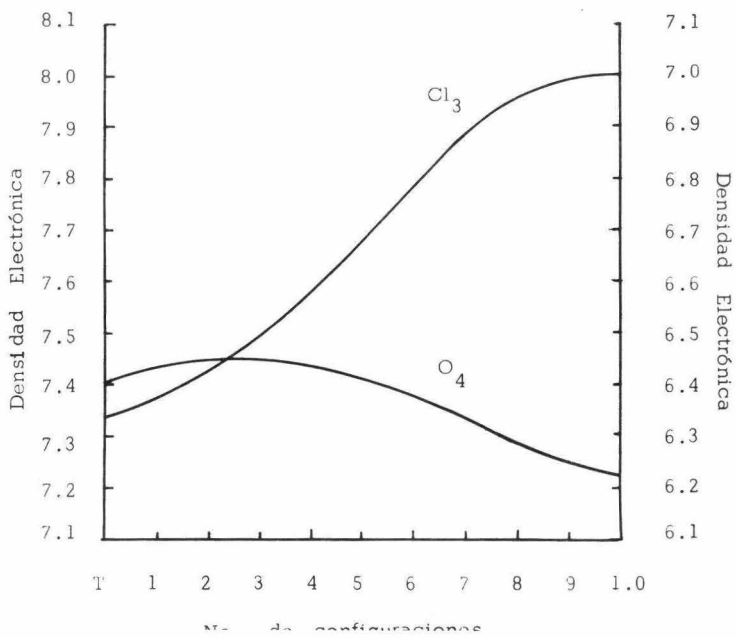
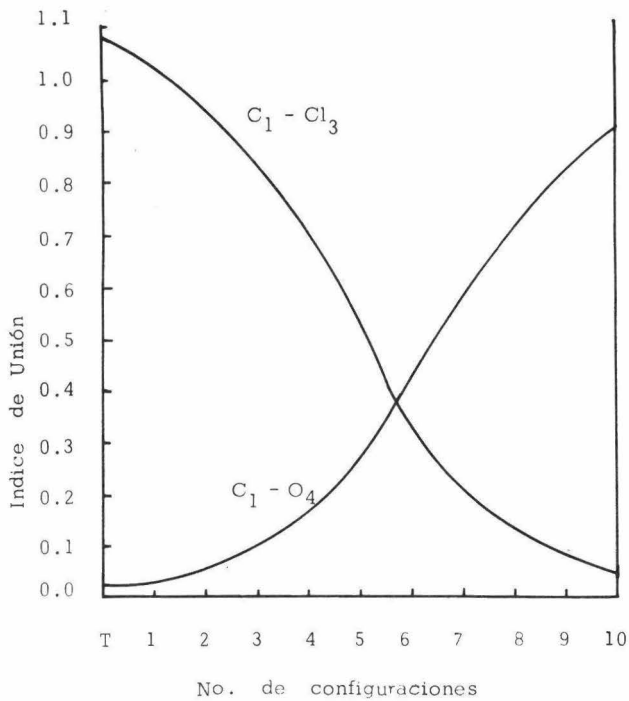
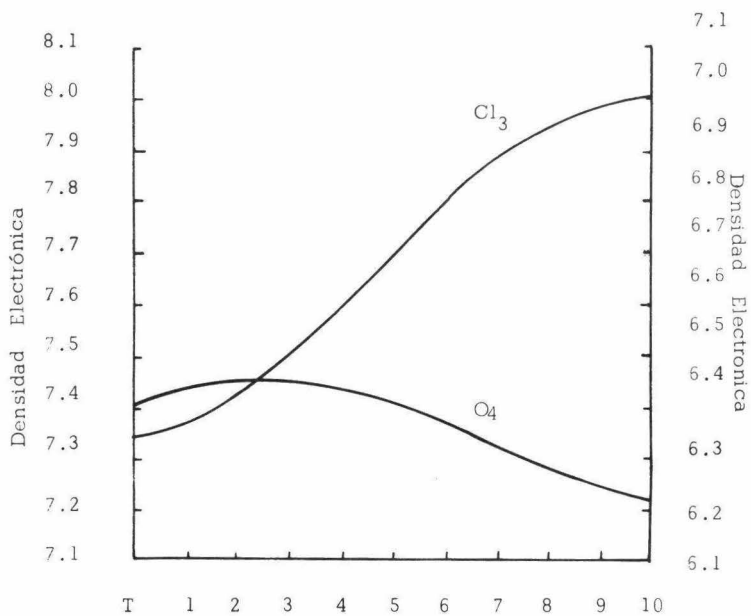
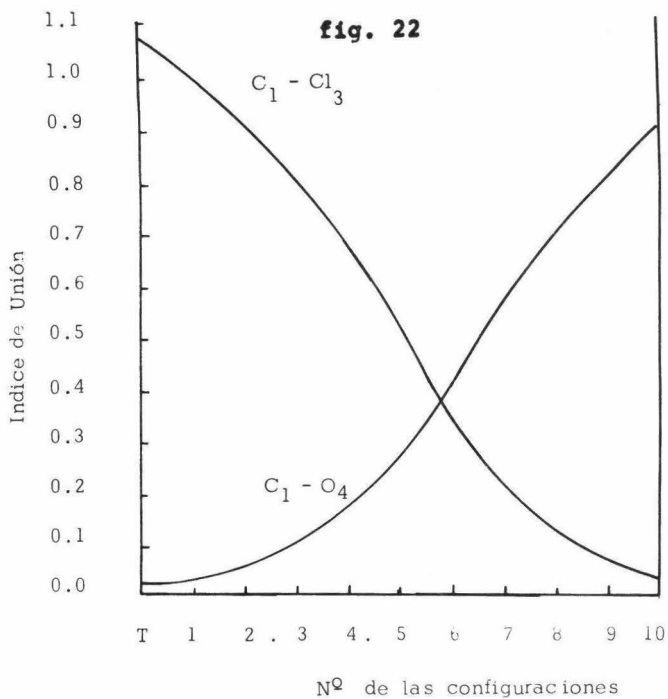


fig. 22



También se estudio la posibilidad de que primeramente se forme el ion, fig. 23 b, base conjugada de la clorhidrina seguido del ataque del oxígeno negativo al átomo de carbono que soporta al cloro y salida final de este.

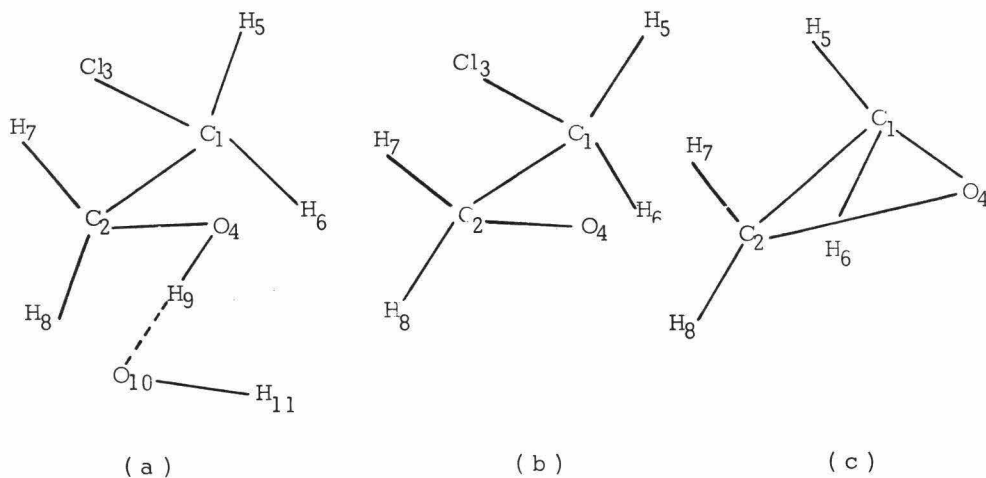
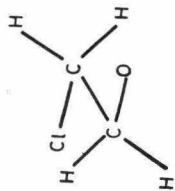
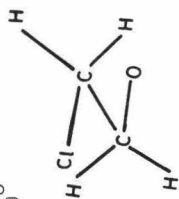
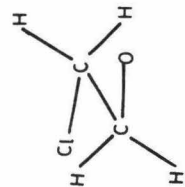


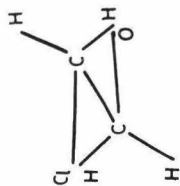
fig. 23.

El cálculo se inició a partir de la configuración (b) fig. 23 efectuando las variaciones geométricas que se muestran en la tabla VII figs. 24 y 25, hasta llegar a la geometría experimental del óxido de etileno fig. 23 c, las energías calculadas para cada configuración se presentan en la tabla IX. El trazo de la energía total del sistema ante su configuración correspondiente se da en la fig. 26, los índices de unión y las densidades electrónicas en las figs. 27 y 28 respectivamente.

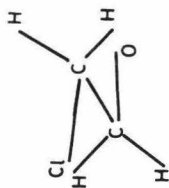
fig. 24

Cloro a 90° 

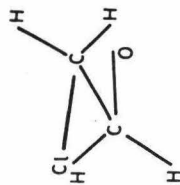
d



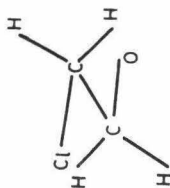
e



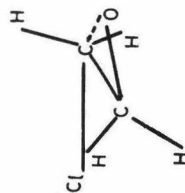
f



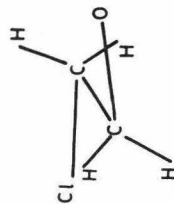
g



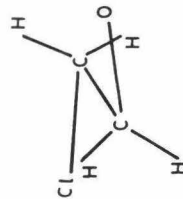
h



i



j



k

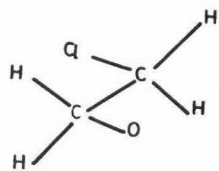
k

k

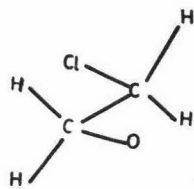
k

fig. 25

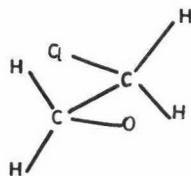
Cl Colinear



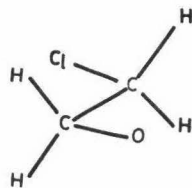
a



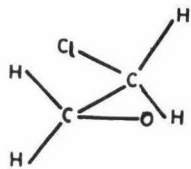
b



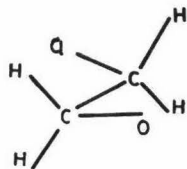
c



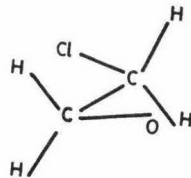
d



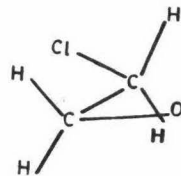
e



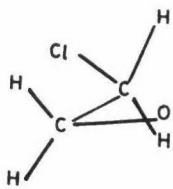
f



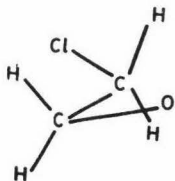
g



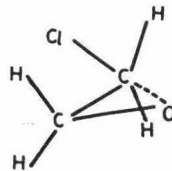
h



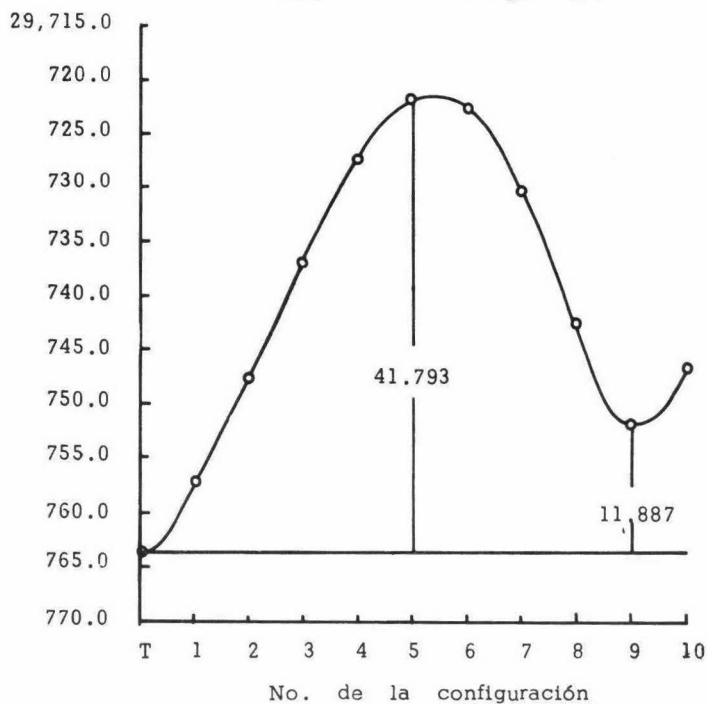
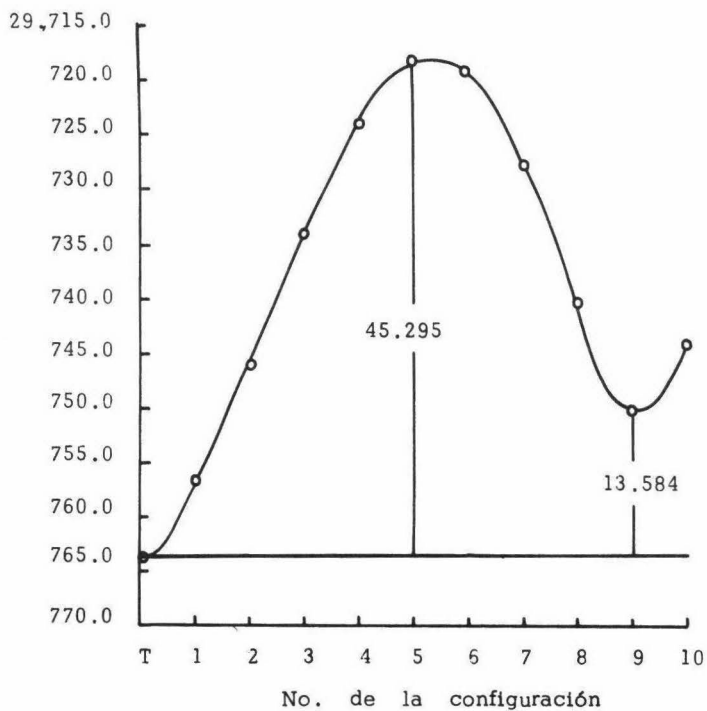
i

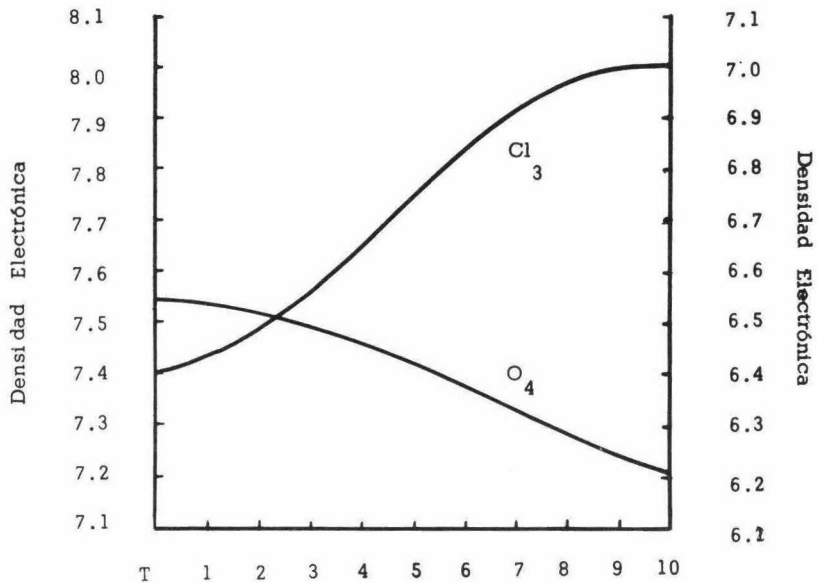
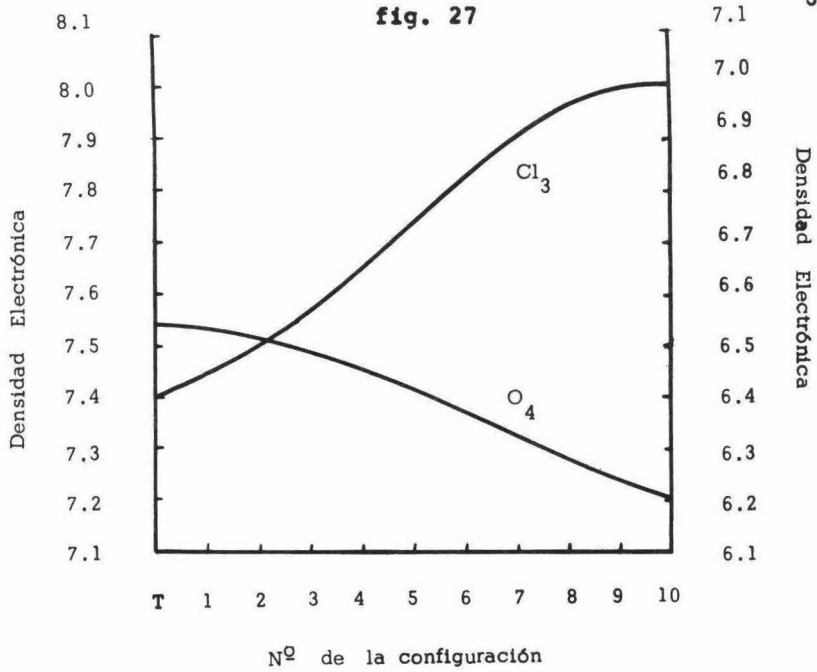


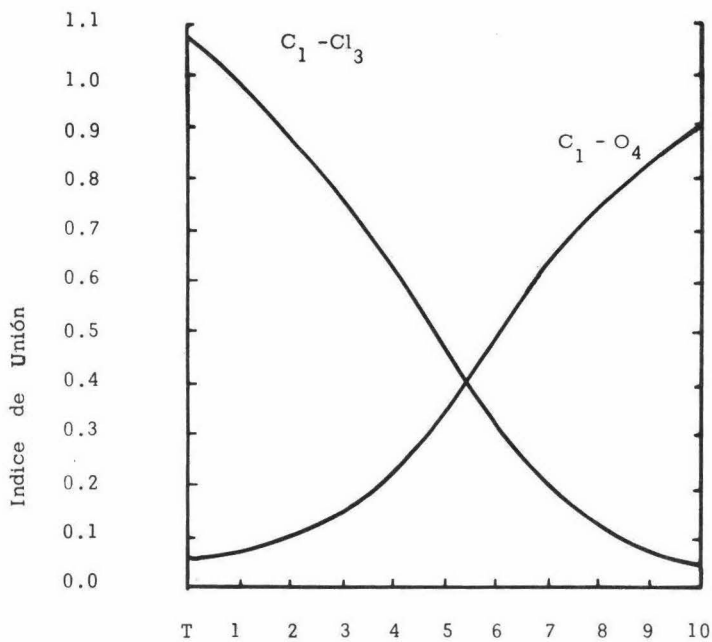
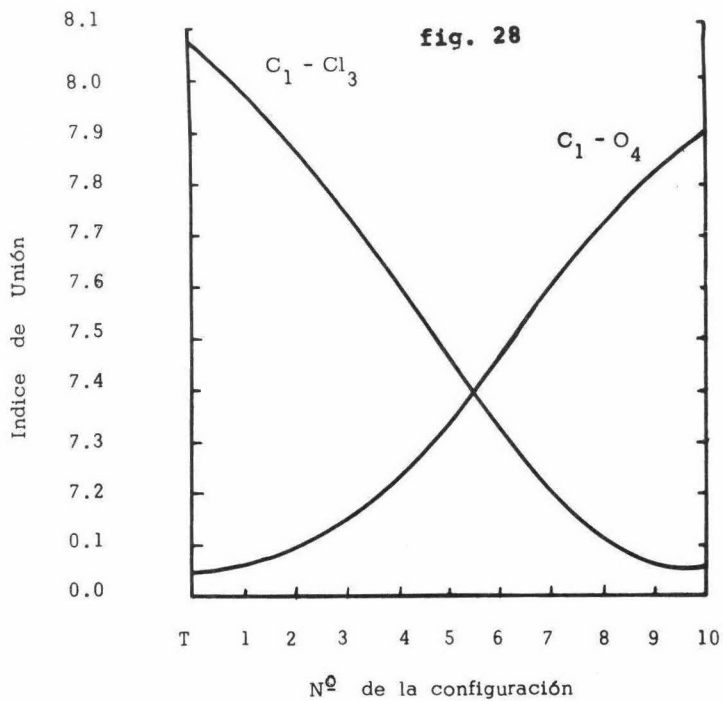
j



k







BIBLIOGRAFIA

- 1.- Latimer, W. M. y Rodebush, W. H. J. Amer. Chem. Soc. 1920, 42 1419.
- 2.- Hadzi, D. y Thompson, H. W. Hydrogen Bonding Perg. Press. 1957.
- 3.- Laidler, K. J. Reaction Kinetics. Vol. I, Perg. Press. London Eng. 1966.
- 4.- Eyring, H. Walter, J. y Kimball, G. E. N.Y. J. Wiley, 1944.
- 5.- Hojer, G. y Meza, S. comunicación personal
- 6.- Pople, J. A. y Segal, G. A. J. Chem. Phys. 44 2289, 1966.
Santry, D. P. y Segal, J. A. J. Chem. Phys. 47 158, 1967.
Santry, D. P. J. Chem. Soc. 90 3309, 1968.
- 7.- Clementi, E. y Raimondi, D. L. J. Chem. Phys. 38 2686, 1963.
- 8.- Pople, J. A. y Segal, G. A. J. Chem. Phys. 43 5136, 1965.
Pople, J. A. y Segal, G. A. J. Chem. Phys. 43 5129, 1965.
- 9.- Pople, J. A. y Beveridge, D. L. Approximate Molecular Orbital Theory,
Mc. Graw Hill Book, Co. 1970.
- 10.- Sichel, J. M. y Whitehead, M. A. Theoret Chim. Acta. Berl. I
32, (1967) II, 220, 239, 254, 263. (1968).
- 11.- Azrak, R. G. y Wilson, E. B. J. Chem. Phys. 52 5299, 1970.
- 12.- Leon, O. W. y Warner, J. C. J. Amer. Chem. Soc. 61 1205, 1939.
- 13.- Buckley, P. G. y Schneider, M. J. Amer. Chem. Soc. 47 901, 1969.
- 14.- Interatomic distances Supplement Special Publication No. 15.