

293



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"ANÁLISIS TEÓRICO CONFORMACIONAL DE
DERIVADOS DEL 1-ACIL-(2,2,2)-BICICLOOCTANO
SUSTITUIDOS EN C4. RELACION ESTRUCTURA-
REACTIVIDAD."

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A ;

MARCO ANTONIO BELMONT VIDAL

TESIS CON
FALSA FE ORIGEN



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 está 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.

ÍNDICE

Capítulo	Página
INTRODUCCIÓN	4
1 ANTECEDENTES	1
1.0 CONSTANTE POLAR DEL SUSTITUYENTE. TAFT.	1
1.1 MOMENTO DIPOLAR, POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y CALOR DE FORMACIÓN.	10
1.1.0 Momento dipolar.	10
1.1.1 Potencial de ionización.	11
1.1.2 Calor de formación.	14
1.2 ANTECEDENTES DE MECÁNICA CUÁNTICA.	15
1.3 EL MÉTODO VARIACIONAL.	25
1.4 LA APROXIMACIÓN ORBITAL.	27
2 MÉTODO DE CÁLCULO	30
2.0 TEORÍA ORBITAL MOLECULAR.	30
2.1 ESQUEMAS INDO Y NDDO.	35
2.2 APROXIMACIONES BÁSICAS.	39

3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
3.0	CONFORMACIÓN.	45
3.1	BARRERAS DE ROTACIÓN.	92
3.2	DENSIDADES ELECTRÓNICAS, CALORES DE FORMACIÓN, MOMENTOS DIPOLARES Y POTENCIALES DE IONIZACIÓN.	107
3.3	POTENCIALES DE IONIZACIÓN Y σ_r .	121
4	CONCLUSIONES	126

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCIÓN

El análisis teórico conformacional es importante, dado que muchas de las reacciones químicas de moléculas son dependientes, entre otros factores, de la estructura exacta y estereoquímica del sistema; es decir, en alguna medida, la reactividad depende de la conformación.

En bastantes reacciones, la disposición geométrica o conformacional de los enlaces formados o rotos durante la reacción, tiene un efecto notable sobre la rapidez.

La conformación es importante en la actividad farmacológica de ciertos compuestos, por lo que, en los últimos años, se ha estudiado esta relación, tanto teórica como experimentalmente.

El análisis teórico conformacional está interesado en calcular, de alguna manera, la energía asociada a una conformación particular de cierta molécula y proporcionar parámetros fisicoquímicos de interés para el químico.

Hasta hace poco, hacer el análisis conformacional de moléculas relativamente complejas, utilizando métodos mecano-cuánticos, había presentado muchos problemas.

actualmente, gracias a la creación de computadoras de gran eficacia y rapidez, y al desarrollo de programas eficientes para realizar los cálculos necesarios, estos estudios teóricos son relativamente fáciles de realizar y el campo de acción del análisis teórico conformacional ha sido ampliado considerablemente.

Estos estudios teóricos han dado algunas ideas acerca de la naturaleza detallada y origen de ciertos procesos conformacionales; han sido útiles para predecir barreras de energía en casos aún no publicados y para dar información en situaciones en las que un compuesto no ha sido preparado o tiene una existencia hipotética.

En los últimos años se ha prestado atención al estudio de problemas concernientes a las interacciones de los sitios de reacción con "sustituyentes remotos", sin embargo, aún quedan muchas dudas sobre el mecanismo de transmisión de los efectos inducidos por éstos sobre la reactividad. Varias teorías han ido desarrollándose para explicar los resultados experimentales que se han encontrado^{67,68,69}.

En la literatura se encuentran varios estudios sobre los efectos de sustituyentes remotos sobre ciclohexanonas sustituidas en C⁶⁶⁹⁻⁷⁰. Claudetti encuentra experimentalmente una relación lineal entre el potencial de ionización y la constante polar del sustituyente de Taft (σ_p). Por otra parte, Lino Reyes⁷⁰ encuentra una buena correlación entre la σ_p y el logaritmo de la constante de rapidez relativa para la

oxidación de Baeyer y Villiger con ácido m-cloroperbenzoico de ciclohexanonas sustituidas en C₄.

Por estas razones, surge el interés de estudiar un compuesto parecido a la ciclohexanona y que por su rigidez no presente efecto estérico ni varias conformaciones, como sucede con las ciclohexanonas sustituidas en C₄ que presentan conformación axial y ecuatorial. El compuesto estudiado tiene una estructura que nos permite descartar el efecto estérico y de resonancia del sustituyente sobre el grupo cetónico y poder observar así, teóricamente, el efecto polar del sustituyente, entendiéndolo por *efecto polar* la combinación de un *efecto inductivo* que indica la transmisión de la influencia eléctrica del sustituyente a través de los enlaces, y del *efecto de campo* que designa la parte de la influencia eléctrica que se transmite a través del espacio⁷⁴.

Se espera en un trabajo posterior, poder realizar la síntesis de estos compuestos y estudiar su cinética de reacción para la oxidación de Baeyer y Villiger⁷⁴.

En el presente trabajo, se realiza el análisis teórico conformacional de derivados del 1-Ac11-(2,2,2)-bicyclooctano sustituidos en C₄, con el objeto de encontrar alguna relación entre los sustituyentes y el efecto inductivo de éstos sobre el grupo carbonilo. Para tal efecto, se utilizó el método de cálculo MNDO¹ (Modified Neglect of Diatomic Overlap) que es un método mecánico-cuántico semiempírico de orbitales moleculares.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.0 CONSTANTE POLAR DEL SUSTITUYENTE. TAFT.

Se han desarrollado importantes relaciones para explicar el efecto de grupos sustituyentes en las propiedades químicas de los compuestos, algunas de estas relaciones son usadas para explicar los mecanismos de reacción y para predecir constantes de rapidez de reacción y constantes de equilibrio.

La relación más usada es la ecuación de Hammett², la cual relaciona las constantes de rapidez y de equilibrio de compuestos que contienen grupos fenilo y fenilo sustituidos.

La relación que se encontró para la hidrólisis del benzoato de etilo y derivados de éste, es la siguiente:

$$m \log \frac{K}{K_0} = \log \frac{k}{k_0} \quad (1)$$

donde K_0 es la constante de equilibrio para benzoato de etilo,
 K es la constante de equilibrio para los derivados del

benzoato de etilo, k_0 es la constante de rapidez para la hidrólisis del benzoato de etilo, k es la constante de rapidez para la hidrólisis de los derivados del benzoato de etilo y m es la pendiente de la recta.

Muchas otras reacciones muestran relaciones lineales como la anterior, lo cual sugiere una relación entre esta correlación lineal y el cambio de energía libre involucrado en los dos procesos.

Sustituyendo en la ec.(1) K y k con las expresiones apropiadas de energía libre y energía de activación:

$$m(\log K - \log K_0) = \log k - \log k_0$$

$$m(-\Delta G/2.3RT + \Delta G_0/2.3RT) = -\Delta G^\ddagger/2.3RT + \Delta G_0^\ddagger/2.3RT$$

$$m(-\Delta G + \Delta G_0) = -\Delta G^\ddagger + \Delta G_0^\ddagger$$

$$m\Delta G = \Delta G^\ddagger \quad (2)$$

La relación lineal de la ec.(2) indica entonces, que el cambio en energía libre de activación por la introducción de sustituyentes es directamente proporcional al cambio de energía libre de ionización que se produce por la introducción de la misma serie de sustituyentes sobre ácido benzoico. Las correlaciones obtenidas de estos cambios directamente proporcionales en las energías libres son conocidos como *relaciones lineales de energía libre* (también se conocen como *relaciones extratermodinámicas*⁷⁹).

La relación de Hammett de energía libre se expresa con las siguientes ecuaciones:

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho \quad (3)$$

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho \quad (4)$$

donde σ es conocida como constante de sustituyente y ρ como constante de reacción.

Estas ecuaciones correlacionan muchos datos acerca de las reacciones para compuestos aromáticos. Los valores de las constantes σ y ρ se definen escogiendo como reacción de referencia a la ionización de los ácidos benzoicos, en la cual, se le asigna arbitrariamente a ρ el valor 1. Los valores de σ pueden determinarse, para una serie de grupos sustituyentes, midiendo la constante de acidez de los ácidos benzoicos sustituidos. Los valores de σ así definidos, son usados en la correlación de otras series de reacciones, y los valores de ρ para otras reacciones relacionadas son entonces determinados.

Para la reacción estándar: $\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho = \sigma$ porque $\rho = 1$ para la reacción estándar. En términos de energía libre:

$$-\Delta G / 2.3RT + \Delta G_0 / 2.3RT = \sigma$$

sustituyendo esta relación en la ecuación (1):

$$m\sigma = -\Delta G^\ddagger / 2.3RT + \Delta G_0^\ddagger / 2.3RT$$

$$m\sigma = \log k - \log k_0$$

$$m\sigma = \log \frac{k}{k_0}$$

$$m = \rho$$

El valor de σ refleja el efecto del grupo sustituyente sobre la energía libre de ionización del ácido benzoico sustituido.

La ecuación de Hammett también puede utilizarse en muchas medidas físicas, como las frecuencias en IR y el desplazamiento químico en RMN^a. Este tratamiento es razonablemente bueno cuando los sustratos son atacados por reactivos electrofílicos, nucleofílicos o radicales libres, la importancia de esto radica en que el mecanismo es el mismo para una determinada serie de reacciones.

Sin embargo, hay muchas reacciones que no siguen la ecuación de Hammett. Estas, en su mayoría, son reacciones en donde el ataque es directamente sobre el anillo aromático y el sustituyente X puede tener una interacción directa de resonancia con el sitio de reacción en el estado de transición. Para estos casos, dos nuevas series de valores de σ se han desarrollado: σ^+ (propuesta por H. C. Brown^{4,5}) se utiliza para los casos en que un grupo donador de electrones interactúa desarrollando una carga positiva en el estado de

transición (esto incluye el importante caso de la sustitución electrofílica aromática) y σ^- que se utiliza cuando un grupo electroatrayente interactúa desarrollando una carga negativa en el estado de transición.

Un valor positivo de σ indica que se trata de un grupo electroatrayente mientras que un valor negativo indica un grupo electrodonador. La constante ρ mide la susceptibilidad de la reacción a los efectos eléctricos. Las reacciones con un ρ positiva son favorecidas por grupos electroatrayentes y viceversa.

Las relaciones lineales de energía libre pueden tener implicaciones mecanísticas. Si $\log(k/k_0)$ es lineal con la propiedad σ , se puede pensar que el mismo mecanismo opera para esa serie de reacciones. Por otra parte, una curva suave indica un cambio gradual en el mecanismo, mientras que una intersección de dos líneas rectas indican un cambio abrupto⁶; sin embargo, el tener relaciones no lineales puede deberse a otras causas, tales como, complicaciones debidas a reacciones colaterales.

Si una serie de reacciones sigue mejor a σ^+ o σ^- que a σ , significa que hay una gran interacción de resonancia en el estado de transición⁷.

También puede obtenerse información de la magnitud y signo de la constante ρ . Por ejemplo: un valor grande y negativo de ρ significa una gran demanda de electrones en el centro de la

reacción, de lo cual puede concluirse que esta involucrado un centro altamente deficiente de electrones, tal vez un carbocatión.

De la misma manera, un valor positivo de ρ es asociado con un desarrollo de carga negativa en el estado de transición.

Las relaciones ρ también se aplican a reacciones por radicales libres, porque los radicales libres también tienen carácter polar. Estas reacciones tienen un valor pequeño de ρ .

Las reacciones que involucran estados de transición cíclicos, también tienen ρ pequeñas.

El efecto de un grupo sustituyente sobre la reactividad de un compuesto se debe a varios factores^{17,18}: en general, un grupo sustituyente puede causar una polarización de la densidad de carga a través de los enlaces π , a esto se le llama *efecto de resonancia*. También se pueden generar dipolos en los enlaces entre grupos de diferente electronegatividad. La presencia de este dipolo puede perturbar la situación electrónica de dos maneras. La presencia de una separación de cargas puede inducir el desarrollo de un segundo centro de carga en la molécula por una interacción entre las dos cargas. A estas interacciones de carga a través del espacio se les llama *efecto de campo*.¹⁹ Una segunda posibilidad de interacción es por la transmisión del dipolo debido a una sucesiva polarización de los enlaces contiguos. A la transmisión de estos efectos eléctricos por medio de los enlaces contiguos se le llama *efecto inductivo*^{20,21}.

La ecuación de Hammett en la forma (3) o (4) esta libre de complicaciones debidas al efecto estérico, porque esta aplicada exclusivamente para sustituyentes en m y p . La geometría del anillo bencénico asegura que los grupos sustituyentes en m y p no pueden interactuar estéricamente con el sitio de la reacción.

Se han realizado varias consideraciones para separar a σ en sus componentes de resonancia y efecto de campo. Una aproximación en este sentido es la de Swain y Lupton¹⁰ que se puede expresar de la siguiente manera:

$$\sigma = f\mathcal{F} + r\mathcal{R}$$

donde f es la sensibilidad al efecto de campo, \mathcal{F} la constante de campo del sustituyente, r la sensibilidad al efecto de resonancia y \mathcal{R} la constante de resonancia del sustituyente.

La relación lineal de energía libre queda:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho f\mathcal{F} + \rho r\mathcal{R}$$

De los valores calculados para f y r Swain y Lupton calculan que el porcentaje de efecto de resonancia para σ es de 20% para σ_m , 38% para σ_p y 62% para σ_p^+ ^{11, 12}.

Taft¹³ propone la siguiente relación, para reacciones en las que el efecto estérico y de resonancia son esencialmente constantes:

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma^* \rho^*$$

donde ρ^* es la constante de reacción y σ^* es la constante de Taft del sustituyente polar.

Para varias series de reacciones, en las que hay una notable contribución del efecto estérico y de resonancia, el efecto del sustituyente sobre el cambio de energía libre puede pensarse, para tener una útil aproximación cuantitativa, como la suma de los efectos inductivo, estérico y de resonancia. Para esta serie de reacciones, la contribución del efecto inductivo al cambio de la energía libre se da con la expresión $\sigma^* \rho^*$.

Vamos a utilizar la constante σ_I en lugar de σ^* siguiendo la sugerencia de Ritchie y Sager¹⁴. Las constantes se relacionan de la siguiente forma:

$$\sigma_{I(X)} = 0.45 \sigma_{(XCH_2)}^*$$

Taft al igual que Ingold¹⁵ supone que para la hidrólisis de ésteres, los efectos de resonancia y estéricos son los mismos, tanto para la catálisis ácida como para la básica, y por lo tanto, las diferencias en la rapidez son debidas exclusivamente al efecto de campo de R o R' en RCOOR'¹⁶. Así pues, la ecuación de Taft es una relación estructura-reactividad que unicamente relaciona efectos de campo^{17,18,19}.

El efecto de campo del sustituyente X puede determinarse midiendo la rapidez de la hidrólisis ácida y básica para unas series de XCH_2COOR' , en las que R' permanece constante.²⁰ De las constantes de rapidez obtenidas, se puede determinar un valor σ_x a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma_x \equiv 0.181 \left[\log \left(\frac{k}{k_0} \right)_B - \log \left(\frac{k}{k_0} \right)_A \right]$$

En esta ecuación $(k/k_0)_B$ es la constante de rapidez para la hidrólisis básica de XCH_2COOR' dividido entre la constante de rapidez de la hidrólisis básica de CH_3COOR' . Similarmente, $(k/k_0)_A$ es la relación de constantes de rapidez para la hidrólisis ácida, y 0.181 es una constante arbitraria. σ_x es la constante de sustituyente para el grupo X, sustituido sobre un carbono saturado, la cual refleja solo el efecto de campo.²¹

1.1 MOMENTO DIPOLAR, POTENCIAL DE IONIZACION Y CALOR DE FORMACION.

El método MNDO nos proporciona, además de la conformación de mínima energía, otros parámetros fisicoquímicos como el momento dipolar, potencial de ionización y calor de formación.

Estas propiedades pueden relacionarse con su reactividad, estabilidad o actividad biológica. Por esta razón, a continuación se hace una breve discusión de estas propiedades.

1.1.0 Momento dipolar.

La distribución de carga eléctrica en una molécula se encuentra estrechamente relacionada con un gran número de propiedades o fenómenos observables, tal como el momento dipolar eléctrico μ .

En general, las medidas de momento dipolar no se usan para obtener longitudes de enlace, ni tampoco para conocer con exactitud la separación de cargas. Sin embargo, el conocimiento de los momentos dipolares de un compuesto resulta muy útil en la determinación de la conformación molecular y también proporciona información acerca de la posición atómica relativa en el espacio, de una especie; es decir, de su simetría.

1.1.1 Potencial de ionización.

Desde hace varios años se ha tratado de relacionar la teoría con el experimento a través de ciertas propiedades moleculares, por ejemplo el potencial de ionización (PI), el cual se define como la energía necesaria para eliminar un electrón de una molécula en fase gaseosa diluida.



El primer potencial de ionización se refiere al electrón menos unido a la molécula. Desde un punto de vista teórico, los potenciales de ionización son importantes debido a que su valor corresponde, de manera aproximada, a la energía del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) del sistema y por consiguiente, su determinación ha sido útil para evaluar teorías de orbitales moleculares. Recíprocamente, estas teorías son a menudo útiles para entender los efectos de la estructura sobre el PI. Es importante también el hecho de que a partir del valor de PI se puede obtener indicios importantes acerca del estado electrónico de una molécula.

En 1933 T.C. Koopmans²² probó que la energía necesaria para sustraer un electrón de un orbital en un átomo o molécula con capa cerrada, tiene un valor muy aproximado al negativo de la energía Hartree-Fock, ϵ_i , del orbital. Ya que

esta cantidad es, en general, negativa, el PI (comunmente llamado PI vertical) es un número positivo que puede aproximarse al PI observado. Por consiguiente, la energía de ionización molecular o PI, puede estimarse tomando $-e_L$ del HOMO. En general el teorema de Koopman da buenos resultados para la energías orbitales, aunque no siempre proporciona buenos valores para los PI.

Al aplicar este teorema, se supone que los orbitales del ion son idénticos a los del sistema capa cerrada, lo cual obviamente es una aproximación; no obstante, el teorema de Koopmans se cumple en muchos casos con sorprendente precisión. Ahora bien, aunque no se entiende por completo la razón de esto, se afirma que el cambio de energía producido por la distorsión de los orbitales del ion, es compensada por un cambio de energía de correlación. Así, aunque es errónea la suposición de comportamiento orbital constante en los estados basal y ionizado, dicha suposición funciona bien.

Por otro lado, cuando se comparan los PI calculados con los valores experimentales aparecen ciertas discrepancias. Esto se debe a que los PI de algunos compuestos se miden mediante dos técnicas básicas diferentes. En una de ellas, llamada "espectroscopia fotoelectrónica", se hace incidir luz monocromática en una muestra gaseosa del compuesto. si los fotones son de suficiente energía, uno o más electrones son expulsados de las moléculas. Ya que la energía

cinética del electrón eliminado es igual a la energía del fotón incidente ($h\nu$) menos la energía necesaria para arrancar al electrón de la molécula, es posible medir el PI. Los valores obtenidos de esta forma corresponden a una ionización "adiabática", es decir, a un proceso en el que el ion se produce en su estado más estable.

La segunda técnica involucrada bombardeo, del compuesto en cuestión, con electrones de diferente energía. Se considera como una medida del PI a la energía mínima requerida para provocar ionización. Los valores obtenidos por esta técnica son más grandes que aquéllos encontrados espectroscópicamente. Se ha sugerido^{2a} que este hecho se debe a una diferencia en la escala de tiempo para producir ionización. En la técnica de impacto electrónico este tiempo es extremadamente corto, por lo que si la ionización ocurre durante este periodo, el ion permanece con la misma configuración geométrica que la molécula original y que por lo consiguiente no se produce en su estado de menor energía. A este tipo de ionización se le llama "vertical", y su diferencia con la ionización "adiabática" puede considerarse como una medida de la ganancia en energía del ion debida a la reorganización nuclear y electrónica en la molécula.

Cuando se desea encontrar teóricamente el valor del PI adiabático, se calcula la energía del ion por un procedimiento en el cual las longitudes de enlace se calculan en cada etapa

de un ciclo iterativo y asimismo se modifican las integrales de dos centros. Por otro lado, cuando se quiere encontrar el PI vertical, se hace el cálculo con una geometría fija, idéntica a la de la molécula en su estado neutro. Esto último fue lo que se hizo en el presente trabajo; es decir, todos los PI cálculos corresponden a valores "verticales".

1.1.2 Calor de formación.

Otra propiedad molecular importante es el calor de formación estándar, definido como el cambio de entalpía para la reacción en la que un mol de cierto compuesto se produce a partir de sus elementos en sus formas más estables.

Los calores de formación estándar, ΔH_f° , se obtienen en algunos casos de manera directa por medición en un calorímetro, pero en la mayoría de las veces se hace indirectamente usando calores de combustión junto con la ley de Lavoisier-Laplace y la de Hess.

Los compuestos para los cuales ΔH_f es negativo son, en general, más estables con respecto a sus elementos, ya que se libera energía en su formación. Por otra parte, un valor positivo de ΔH_f indica que el compuesto puede formarse a partir de sus elementos sólo cuando se proporciona energía al sistema reaccionante; tales compuestos son menos estables que los elementos puros.

1.2 ANTECEDENTES DE MECANICA CUANTICA.

El principal objetivo de una teoría de estructura molecular es estipular alguna introspección de las leyes físicas que gobiernan la constitución química de moléculas en términos de las más fundamentales leyes físicas que rigen los movimientos y las interacciones de los constituyentes del núcleo atómico y de los electrones. En principio, estas teorías pueden apuntar hacia una descripción cuantitativa de la estructura de las moléculas y sus propiedades químicas, por lo tanto, las leyes físicas fundamentales son ahora bien entendidas en términos de la teoría cuántica basada en la ecuación de Schroedinger. Sin embargo, en la práctica la complejidad matemática y computacional hace esta meta difícil de alcanzar y uno a veces debe recurrir a métodos aproximados.

Los principales métodos aproximados considerados en la mecánica cuántica son la teoría de enlace valencia y la teoría del orbital molecular²⁴

La teoría de enlace valencia fue originada por Heitler y London y desarrollada extensamente por Pauling. La teoría de orbital molecular tiene sus orígenes en las primeras investigaciones en espectroscopia de bandas de moléculas diatómicas y ha servido para describir muchos aspectos de la estructura molecular y varias propiedades moleculares tales

como el momento dipolar, el espectro de absorción y la resonancia magnética nuclear y electrónica. Otros investigadores involucrados en el trabajo original son Hund, Mulliken, Lennard-Jones y Slater.

La teoría del orbital molecular nos da una descripción precisa de la estructura electrónica únicamente para moléculas monoeléctricas, sin embargo para moléculas polielectricas nos da una descripción bastante aproximada como para poder usarla. El cálculo analítico completo de los orbitales moleculares para muchos sistemas de interés puede ser reducido a un solo problema matemático²⁵, donde lo más importante es el cálculo y la diagonalización de una matriz efectiva de energía de interacción del sistema. Los programas computacionales que se han desarrollado para llevar a cabo estos cálculos, requieren mucho tiempo de cómputo para obtener resultados suficientemente exactos. Sin embargo, muchas aplicaciones de la teoría de orbital molecular no requieren necesariamente orbitales moleculares exactos para el sistema. En muchos problemas físicos y químicos, un conocimiento cualitativo o semicuantitativo de la forma de los orbitales moleculares es suficiente para extraer la información necesaria. Así, esto es de considerable interés en el desarrollo de buenas teorías de orbital molecular aproximadas para servir a este propósito.

Las teorías del orbital molecular aproximadas se basan en esquemas desarrollados con la estructura matemática de la

computacional. algunos datos experimentales acerca de los átomos y prototipos de sistemas moleculares son usados para estimar valores que se introducen como parámetros. por esta razón estos métodos son conocidos como semiempíricos.

Podemos obtener una teoría del orbital molecular aproximada de dos maneras básicamente: Una de las aproximaciones consiste en buscar valores apropiados para los elementos de energía de la matriz de interacción a partir de consideraciones esencialmente empíricas, esta aproximación es característica de los métodos Huckel^{26,27} y Huckel extendido^{28,29,30}. La otra aproximación se basa explícitamente en el formalismo matemático, introduciendo aproximaciones a las integrales atómicas y moleculares incluidas en las expresiones de los elementos de energía de la matriz de interacción. Esta última aproximación es conocida como teoría aproximada de campo autoconsistente³¹. Tanto la teoría de Huckel como la teoría aproximada de campo autoconsistente fueron originalmente desarrolladas con la estructura de la aproximación de los electrones π , tratando los electrones π de sistemas orgánicos insaturados planos explícitamente y considerando los restantes electrones σ y los núcleos atómicos como parte del core no polarizable.

La teoría de electrones π de Huckel ha sido tratada más extensamente por Streitwieser²⁷, y también la teoría de electrones π de campo autoconsistente se desarrolló con detalle por Salem³² y Murrell³³.

De acuerdo con la mecánica clásica, en un sistema conservativo la energía de un sistema de partículas interactuantes, es la suma de la energía cinética T y la energía potencial V : $T + V = E$

Schroedinger³⁴ sugiere que la manera apropiada para describir el carácter ondulatorio de las partículas es sustituir las funciones de energía T y V por los operadores lineales T y V y plantear una ecuación de onda de la siguiente forma:

$$(T+V)\Psi = E\Psi \quad (5)$$

La función Ψ es la solución de la ecuación de Schroedinger y es llamada función de onda, ésta debe describir el movimiento espacial de todas las partículas del sistema moviéndose en el campo de fuerza especificado por el operador de energía potencial V .

La ecuación (5) se puede escribir de la siguiente forma:

$$H\Psi = E\Psi$$

donde H es el operador de Hamilton o Hamiltoniano: $H=T+V$.

Para una molécula con N núcleos y n electrones, el hamiltoniano es:

$$H(1,2,\dots,N;1,2,\dots,n) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_A^N \nabla_A^2 + \sum_{A < B} Z_A Z_B r_{AB}^{-1} \quad (6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_P^n \nabla_P^2 - \sum_A \sum_P Z_A r_{AP}^{-1} + \sum_{P < Q} r_{PQ}^{-1}$$

donde M_A es la masa del núcleo A; m y e son la masa y la carga del electrón, respectivamente; $Z_A e$ es la carga del núcleo A; h es la constante de Planck y r_{ij} es la distancia entre las partículas i y j . Las sumas involucran índices A y B para los núcleos atómicos e índices p y q para los electrones.

La ecuación de Schroedinger del sistema es entonces

$$\begin{aligned} H(1,2,\dots,N;1,2,\dots,n)\Psi(1,2,\dots,N;1,2,\dots,n) = \\ = E\Psi(1,2,\dots,N;1,2,\dots,n) \end{aligned}$$

donde Ψ es la función de onda para todas las partículas en la molécula y E es la energía total del sistema. Como cada partícula se localiza con 3 coordenadas cartesianas, ésta es una ecuación diferencial parcial de $3N + 3n$ variables.

La ecuación de Schroedinger para un sistema molecular puede tener un número infinito de soluciones, pero solo algunas pueden ser aceptables. La función Ψ debe ser físicamente razonable, cuya primera derivada sea continua, univaluada en todos los puntos del espacio de configuraciones y ser nula en el infinito, de tal forma que $\int \Psi^* \Psi dr$ sea finita.

Las soluciones aceptables para la ecuación de Schroedinger ocurren sólo para ciertos valores de la energía. Las energías pueden representarse con E_1, E_2, \dots y las correspondientes funciones de onda con Ψ_1, Ψ_2, \dots de tal manera que:

$$H\Psi_i = E_i \Psi_i$$

De acuerdo con la nomenclatura usual de las ecuaciones diferenciales de este tipo, las energías E_i se conocen como los valores propios (o eigenvalores) del operador H y las correspondientes funciones de onda Ψ_i se llaman funciones propias (o eigenfunciones) de este operador.

Si sucede que dos o mas funciones de onda tienen la misma energía, se dice que las funciones describen *estados degenerados*.

Para encontrar la función de onda, se puede utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer²⁵ la cual consiste en separar del hamiltoniano total los términos de energía cinética nuclear y de repulsión núcleo-núcleo del hamiltoniano, y considerar unicamente la parte del hamiltoniano que depende de la posición pero no del momento de los núcleos. Esta aproximación es razonable dado que las masas de los núcleos son varios miles de veces más grandes que la de los electrones y esto hace que el núcleo se mueva muy lento y los electrones se puedan ajustar a la nueva posición del núcleo de tal manera que en cualquier instante los electrones se mueven en torno al núcleo como si éste estuviera en reposo en la posición en que se encuentra en ese instante.

Podemos escribir entonces el operador hamiltoniano electrónico de la siguiente manera:

$$H^{el} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_p \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p e^2 Z_A r_{Ap}^{-1} + \sum_{p < q} e^2 r_{pq}^{-1}$$

y la ecuación de Schroedinger quedaría entonces:

$$H^* \psi^*(1, 2, \dots, n) = E \psi^*(1, 2, \dots, n)$$

en la que ψ^* es la función de onda electrónica que describe el movimiento de los electrones en el campo producido por los núcleos. La energía total del sistema es:

$$E = E + \sum_{A < B} e^2 Z_A Z_B r_{AB}^{-1}$$

para la cual E es la energía electrónica y el segundo término es la energía electrostática de repulsión internuclear.

La teoría del orbital molecular utiliza exclusivamente funciones de onda electrónicas.

Es conveniente introducir nuevas unidades que son más apropiadas para las dimensiones de los átomos y que eliminan algunas constantes de las expresiones de la función de onda, éstas son las unidades atómicas.

La unidad atómica de longitud se define con la siguiente magnitud:

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529167 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

que es el radio de la primer orbita del átomo de hidrógeno en el teoría original de Bohr y es conocida como radio de Bohr. La unidad atómica de carga es la carga del protón: $e = 4.80298 \times 10^{-10}$ esu. La unidad atómica de energía es la energía

de interacción de dos unidades de carga separadas por un radio de Bohr:

$$E_0 = -\frac{e^2}{a_0} = 4.35942 \times 10^{-11} \text{ erg}$$

que es conocida como Hartree. La unidad atómica de masa es la masa del electrón:

$$m = 9.0191 \times 10^{-28} \text{ g.}$$

Utilizando unidades atómicas el hamiltoniano electrónico se reduce a:

$$H^e = -\sum_P \frac{1}{2} \nabla_P^2 - \sum_A \sum_P \frac{Z_A}{r_{AP}} + \sum_{P < Q} \frac{1}{r_{PQ}}$$

Es conveniente imponer una condición de normalización: Para una función de onda monoeléctronica que satisfaga la ecuación de Schroedinger se requiere:

$$\int \psi_1^2(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 1$$

para la cual $d\mathbf{r}$ es el elemento de volumen para el electrón. $\psi^2 d\mathbf{r}$ es interpretada en mecánica cuántica como la probabilidad de encontrar al electrón en un pequeño elemento de volumen $d\mathbf{r}$. La condición de normalización indica entonces que la probabilidad de que el electrón se encuentre en cualquier lugar es la unidad. Para una función de onda de muchas partículas Ψ_1 , la correspondiente condición de normalización es:

$$\int \dots \int \Psi_i^2(1,2,\dots) dr_1 dt_2 \dots = 1$$

Otra propiedad que tiene la ecuación de onda es que dos diferentes soluciones Ψ_i y Ψ_j son mutuamente ortogonales, i.e.

$$\int \Psi_i \Psi_j dr = 0$$

En general una función de onda Ψ puede ser compleja, y en este caso la densidad de probabilidad se escribe más apropiadamente como $|\Psi|^2$ o $\Psi^* \Psi$, en la que el asterisco denota la compleja conjugada.

Podemos observar que en el tratamiento de Schroedinger, las funciones clásicas de energía cinética y potencial son reemplazadas por operadores lineales. De la misma manera, todos los observables físicos M (y muchas cantidades estrechamente relacionadas con observables) pueden ser caracterizadas por un operador lineal M .

El valor esperado por la mecánica cuántica para el observable M se encuentra por $\int \Psi_i^* M \Psi_i dr$. La integral se extiende a todas las variables. En consecuencia, la energía del sistema es el valor estimado del operador hamiltoniano, $E_i = \int \Psi_i^* H \Psi_i dr$ y el momento dipolar del sistema es el valor estimado por el operador momento-dipolar, etc.

Es importante introducir una notación alternativa de matrices usada para representar integrales del tipo de las

anteriores, esta notación también es conocida como notación de Dirac^{ad}:

$$\langle \Psi_i | M | \Psi_j \rangle = \int \Psi_i^* M \Psi_j d\tau$$

notemos que la compleja conjugada queda implicada por el hecho de estar del lado derecho de las barras verticales.

Debemos imponer una restricción adicional a los operadores lineales para asegurar que los valores estimados para las observables sean reales. Para esto, los operadores asociados con observables deberán ser hermitianos, es decir, que el operador M tenga la propiedad: $\langle \Psi_i | M | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | M | \Psi_i \rangle$

Las funciones propias de H son las funciones Ψ_i , por lo que si M conmuta con H podemos decir que $M\Psi_i = m_i\Psi_i$ y en consecuencia que la observable m tiene un valor definido m_i para cada estado. La ecuación anterior debe ser válida tanto para estados degenerados como no degenerados.

1.3 EL METODO VARIACIONAL.

El tratamiento completo de un problema mecánico cuántico que involucre la estructura electrónica involucra la solución completa de la ecuación de Schroedinger apropiada. Una aproximación directa en términos de un tratamiento matemático de ecuación diferencial parcial es práctica solo para sistemas monoeléctricos, y para sistemas polielectricos las soluciones se obtienen usualmente por el método variacional. Este método es completamente equivalente a las ecuaciones diferenciales, pero tiene muchas ventajas en la manera en que puede ser adaptado a las funciones de onda aproximadas.

El método variacional descansa en un resultado que puede probarse a partir de la física clásica. Este resultado se conoce como *principio variacional*, el cual afirma lo siguiente:

Dada cualquier función de onda que satisfaga las condiciones a la frontera del problema, el valor esperado de la energía, calculado con esta función, será siempre mayor que el valor verdadero de la energía del estado basal.

Este principio sugiere un procedimiento para resolver problemas en mecánica cuántica. El procedimiento consiste en proponer varias funciones, llamadas funciones de prueba, calcular el valor esperado de la energía para cada una de ellas, escoger aquella que dé la menor energía y concluir que es la mejor función que se puede obtener de entre las funciones de prueba originales.

Un procedimiento más sistemático es empezar con funciones de prueba que contengan parámetros. Entonces, se calcula el valor esperado de la energía y se minimiza con respecto a esos parámetros. De esta manera, se pueden efectuar un gran número de pruebas con una sola función. La función resultante es la mejor, para el conjunto de parámetros escogido.

1.4 LA APROXIMACION ORBITAL.

La aproximación orbital^{30, 31} es una consideración hecha para construir satisfactoriamente una función de onda polieletrónica aproximada a partir de funciones que sólo dependan de las coordenadas de un electrón. Para un sistema con n electrones, la manera más simple de hacer esto es asociar los n electrones con n funciones monoeléctricas $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ y escribir la función polieletrónica

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n) .$$

A estas funciones de onda monoeléctricas se les llama *Orbitales* y al producto de éstas *producto Hartree*. La densidad de probabilidad Ψ^2 calculada de la ecuación anterior es el producto de las densidades de probabilidad monoeléctricas ψ_i^2 . Haciendo uso de teoría de probabilidad básica, podemos ver, que esta situación sólo se cumple si los eventos asociados con cada probabilidad, ψ_i^2 , son independientes. Por lo tanto, el modelo físico involucrado en la aproximación de función de onda polieletrónica por producto de orbitales es un modelo de *electrones independientes*.

Si el operador hamiltoniano polieletrónico $\mathcal{H}(1, 2, \dots, n)$ puede escribirse como la suma de operadores monoeléctricos

$H(\psi)$, podemos obtener soluciones para la ecuación de Shroedinger por una separación directa de variables, y las soluciones tendrían la forma de un producto de funciones monoeléctricas como en la ecuación (7). En realidad, el operador hamiltoniano polielectrico no puede escribirse simplemente como la suma de operadores monoeléctricos, porque contiene el término r_{ij}^{-1} , el cual depende de las coordenadas relativas instantaneas de los dos electrones j e i . No obstante, la teoría orbital considera un desarrollo aproximado de las funciones de onda polielectricas como un producto de funciones. Esto nos es útil para poder sustituir al hamiltoniano \mathcal{H} por un operador tipo hamiltoniano polielectrico $\mathcal{F}(1,2,\dots,n)$ el cual se puede escribir como la suma de operadores hamiltonianos "efectivos" $F(i)$.

$$\mathcal{F}(1,2,\dots,n) = \sum_P F(p) = \sum_P \{-1/2v_p^2 + V(p)\} \quad (8)$$

En la cual, $V(p)$ es una función de energía potencial monoeléctrica, no especificada, para el campo debido al núcleo y al promedio de los campos individuales instantaneos de los restantes $n-1$ electrones. El operador \mathcal{F} puede ser empleado en una ecuación tipo Schroedinger para el sistema en consideración.

$$\mathcal{F}(1,2,\dots,n)\psi(1,2,\dots,n) = E\psi(1,2,\dots,n) \quad (9)$$

En la ecuación anterior, todos los orbitales individuales ψ_i satisfacen a la ecuación de Shroedinger monoeléctrica

$$F(1)\psi_i(1) = E^p\psi_i(1)$$

El potencial efectivo $V(p)$ en un hamiltoniano monoeléctrico debe incluir el campo promedio debido a los otros electrones. Este potencial, por lo tanto, debe depender de la localización o distribución espacial de esos electrones, la cual, en efecto, se determina por los orbitales moleculares. En otras palabras, es necesario conocer los orbitales moleculares ψ_i para poder construir un potencial monoeléctrico efectivo que se pueda usar en la ecuación orbital monoeléctrica. Si los orbitales moleculares que se obtienen resolviendo la ecuación monoeléctrica se utilizan para construir el potencial $V(p)$, se conocen como autoconsistentes, es decir, que son consistentes con su propio campo de potencial.

Los orbitales moleculares que tenemos ahora, se obtienen por medio de una combinación lineal de orbitales atómicos de campo autoconsistente: CLOA-CA (LCAO-SCF), los cuales son la base para el desarrollo de métodos de cálculo basados en la teoría del orbital molecular, como es el caso del MNDO¹.

CAPITULO 2

MÉTODO DE CÁLCULO

2.0 TEORIA ORBITAL MOLECULAR.

El objetivo de la mayoría de los cálculos mecano-cuánticos moleculares es predecir una función de onda molecular: Ψ .

Para construir Ψ , utilizando la aproximación orbital, necesitamos conocer todos los orbitales moleculares, ψ_p que constituyen la función de onda molecular. La mayoría de los métodos utilizados para cálculos moleculares, desarrollan los orbitales moleculares desconocidos como una combinación lineal de orbitales atómicos^{BP,40}, a esta aproximación se le conoce como CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos). Entonces, el orbital molecular p quedaría:

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{C_N}} \sum_k C_k^p \phi_k \quad (7)$$

en la que ϕ_k representa orbitales atómicos (serie de funciones base), C_k^p son parámetros de variación y $(N_p)^{1/2}$ es la constante de normalización obtenida con la igualdad

$$N_p = \sum_k \sum_l C_k^p C_l^p S_{kl}$$

dónde S_{kl} es la interpenetración de los orbitales atómicos k y l .

Nuestro problema de encontrar la función de onda para la molécula se reduce entonces a encontrar los coeficientes C_k^p del desarrollo, lo que a su vez se hace aplicando el método de variaciones.

$$F \psi = E \psi \quad (8)$$

Haciendo uso de la ecuación (7) del desarrollo, Roothaan⁴¹ dedujo la ecuaciones que llevan su nombre y que pueden escribirse así:

$$\sum_l F_{kl} C_l^p = E^p \sum_l S_{kl} C_l^p \quad l = 1, 2, 3, \dots, n$$

E^p es la energía de cada orbital molecular, $S_{kl} = \langle \phi_k | \phi_l \rangle$ y C_l^p son los coeficientes del desarrollo matemático.

Los términos F_{kl} son llamados elementos de la matriz de Fock y tiene la forma de la expresión

$$F_{kl} = H_{kl} + \sum_m \sum_n P_{mn} [\langle kl/mn \rangle - 1/2 \langle kn/lm \rangle]$$

en donde H_{kl} son los elementos de matriz del operador Hamiltoniano monoeléctrico

$$H_{kl} = \int \phi_k^* (i) D H_U \phi_l (i) d\tau_i$$

que representan la energía cinética y de atracción nuclear de un electrón que se encuentra en la región de interpenetración $k-l$; los términos de matriz P_{mn} representan la población electrónica total presente en la región de interpenetración de las funciones base ϕ_k y ϕ_l :

$$P_{kl} = 2 \sum_k^P \sum_l^P C_k^P C_l^P$$

$\langle kl/mn \rangle$ es la integral de repulsión Coulombica entre dos electrones que se encuentran en las regiones de interpenetración $k-l$ y $m-n$, respectivamente; mientras que $\langle kn/lm \rangle$ es la integral de intercambio.

Así, la energía total de una molécula con capa llena es la expresión

$$E = \sum_{a < b} \sum_{P_{ab}^{\alpha\beta}} + \sum_{k l} \sum_{kl}^P \left[H_{kl} - \frac{1}{2} \sum_{m n} \sum_{mn}^P \langle \langle kl/mn \rangle \rangle - \frac{1}{2} \langle \langle kn/lm \rangle \rangle \right]$$

Pueden calcularse los términos de repulsión nuclear, así como los términos monoelectrónicos, H_{kl} , y bielectrónicos, $\langle \lambda \rangle$ (métodos *ab initio*) o utilizar los términos aproximados (métodos semiempíricos).

Al minimizar la energía total con respecto a cada uno de los parámetros de variación C_k^p , haciendo $\frac{dE}{dC_k^p} = 0$ para cada índice k y p se obtiene una serie de ecuaciones lineales homogéneas para cada índice k :

$$\frac{dE}{dC_k^p} = \sum_l C_l^p (F_{kl} - E^p S_{kl}) = 0 \quad (9)$$

en donde E_p son las energías orbitales definidas por la expresión :

$$E^p = \sum_m \sum_n \frac{C_m^p C_n^p}{N_p} F_{mn}$$

La ecuación (9) tendrá una solución no trivial únicamente si se cumple la siguiente condición:

$$| F_{kl} - E^p S_{kl} | = 0$$

A la ecuación anterior se le conoce como determinante secular y es la base de todos los métodos de orbitales moleculares. Su solución nos permite conocer la energía E^p de cada orbital molecular y al sustituir estas energías en la

serie de ecuaciones lineales (ecuación 23), se obtienen los coeficientes C_k^P y los términos de distribución electrónica P_{kl} .

Para resolver el determinante secular se requiere la evaluación de los elementos de la matriz de Fock, F_{kl} , que a su vez están en función de coeficientes desconocidos C_n y C_m , a través de P_{mn} . Una forma de evitar esta dificultad es utilizar el método Hartree, el cual supone una distribución de carga inicial. La idea fundamental es que el movimiento de un electrón en el campo de los núcleos y de los demás electrones puede reemplazarse de manera aproximada por el movimiento de un electrón en el campo de los núcleos y la distribución de carga promedio de los otros electrones. De esta forma es posible determinar una serie de valores P_{mn} . Con esto se calculan los elementos de la matriz de Fock y se resuelve el determinante secular. La solución de valores de E^P que se sustituyen en las ecuaciones seculares para obtener nuevos valores de los coeficientes C_p , los que a su vez se usan para establecer una serie de valores P_{mn} . El procedimiento se repite iterativamente hasta que los P_{mn} resultantes de un ciclo, sean iguales, dentro de los límites prescritos, a los usados en el ciclo anterior o, en otras palabras, hasta que se alcance la "autoconsistencia".

2.1 ESQUEMAS INDO y NDDO.

MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) pertenece a una serie de métodos de orbitales moleculares desarrollados por M. J. S. Dewar y colaboradores⁴¹, cuyo objetivo es producir un método de cálculo capaz de proporcionar resultados precisos de interés para el químico orgánico a un costo computacional razonable. Debido a que en general los requisitos de precisión química y economía computacional no son compatibles, se tuvo que establecer un equilibrio entre economía y precisión.

Los primeros métodos semiempíricos de orbitales moleculares, denominados CNDO, INDO y NDDO, fueron desarrollados por J. A. Pople y colaboradores⁴². El objetivo de estos métodos no es reproducir resultados experimentales, sino tratar de imitar, los resultados obtenidos con los métodos a primeros principios.

Klopman⁴³ y Pople^{44,45} modificaron en 1965 el tratamiento mecánico-cuántico de los electrones π ^{41,46,55}, incluyendo en los cálculos todos los electrones de valencia, suponiendo que estos se mueven en una capa fija compuesta del núcleo y de los electrones internos. Dichos electrones se describen usando un conjunto mínimo de bases y se desprecian las integrales de repulsión electrónica porque involucran a las diferenciales de

interpenetración. Se calculan las integrales restantes en función de parámetros empíricos conocidos.

Pople considero tres aproximaciones de este tipo:

- a) NDDO^{45,47}, en esta sólo se desprecia la diferencial de interpenetración diatómica.
- b) CNDO^{45,47}, aquí se desprecian todas las diferenciales de interpenetración.
- c) INDO^{44,48}, la cual difiere de la CNDO sólo por la inclusión de las integrales monocéntricas de intercambio.

Dewar^{49,50,51} modificó el formulismo matemático del método INDO y de esa forma desarrolló el método denominado MINDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap). La filosofía de este método es totalmente diferente a la de Pople, quien calculó los parámetros de sus métodos semiempíricos (NDDO, CNDO e INDO) con el fin de reproducir los resultados obtenidos por los métodos a primeros principios. Así, el objetivo específico de esta nueva forma de deducir los parámetros, fue diseñar un método que reprodujese en forma precisa varios resultados experimentales.

Se han desarrollado tres formas sucesivas de determinar los parámetros de este método, cada una superior a la anterior. En la primera versión, MINDO/1⁴⁹, no fue posible reproducir simultáneamente los calores de atómización y

geometrias moleculares. En la segunda versión, MINDO/2, se lograron reproducir mejor los resultados experimentales, aunque todavia estaban presentes algunas diferencias. Finalmente, otras redefiniciones de los parámetros condujo a la versión final del método llamado MINDO/3⁵¹. Con las diferentes versiones del método MINDO pueden hacerse buenas estimaciones de los calores de atomización, geometrias moleculares, momentos dipolares, potenciales de ionización y constantes de fuerza.

Dewar y Thiel introdujeron en 1977 el método MNDO⁴. La motivación para desarrollar este método surgió cuando estos investigadores advirtieron que los métodos, como MINDO/3, que se basan en el formalismo INDO, no reproducian adecuadamente los efectos debidos a las repulsiones entre pares electrónicos libres. Por consiguiente, a fin de evitar muchas de las debilidades del método MINDO/3, los autores fundamentaron el método MNDO sobre las aproximaciones echas en el esquema NDDO.

La diferencia principal entre las aproximaciones INDO y NDDO estriba en el tratamiento de las integrales de repulsión bicéntricas y las de atracción core-electrón bicéntricas. El esquema NDDO proporciona una mejor aproximación a la matriz de Fock total ya que contiene todos los términos bicéntricos que involucran a la diferencial de interpenetración monoatómica.

Desde un punto de vista físico, en la aproximación INDO solamente se considera el monopolio de una distribución de

carga mientras que en la aproximación NDDO el tratamiento de los términos bicéntricos, incluyen términos multipolares y sus interacciones. En otras palabras, dentro del esquema INDO las repulsiones electrón-electrón bicéntricas y las atracciones core-electrón se promedian esféricamente, mientras que en NDDO éstas muestran una dependencia angular debido a las diferentes orientaciones que pueden adoptar los multipolos superiores. Asimismo, en el esquema INDO la direccionalidad del enlace químico se describe solamente en las integrales de resonancia $\beta_{\mu\nu}$, mientras que en NDDO se incluye también en las repulsiones electrónicas bicéntricas y las atracciones core-electrón.

Por las razones expuestas anteriormente, se espera que un método basado en el esquema NDDO será superior a uno basado en el esquema INDO, siempre y cuando los efectos direccionales sean importantes en una molécula

2.2 APROXIMACIONES BASICAS.

Para disminuir el costo de los cálculos, es necesario modificar el tratamiento de Roothan-Hall. Dewar y Thiel, crean modificaciones basandose en las aproximaciones hechas por Pople, sobre todo para el método INDO⁴⁴; donde se reduce el número de integrales de repulsión electrónica usando la aproximación del core, lo cual implica una reducción en las series de funciones base, correspondientes a los orbitales atómicos del core de valencia, y la despreciación de todas las integrales que involucran interpenetración diferencial, excepto, las integrales monoeléctricas del core de resonancia ($\beta_{\mu\nu}$) y las integrales monocéntricas de intercambio $\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle$.

La aproximación del core es ciertamente razonable, y se puede justificar al igual que el desprecio de las integrales de repulsión electrónica que involucran traslape diferencial diatómico⁵⁸.

Las consideraciones anteriores son las que hizo Pople en la aproximación NDDO^{44,47}. Por otra parte, el despreciamiento de las integrales de repulsión monoeléctricas echas en INDO, no son justificables⁵⁹, en consecuencia, Dewar y colaboradores consideran que NDDO debe ser la base lógica de un tratamiento semiempírico.

Una de las aproximaciones utilizadas en CNDO^{42,45,54} e INDO^{42,44}, es que las integrales de repulsión $\langle \mu\mu/\nu\nu \rangle$ entre un orbital atómico ϕ_μ del átomo A y otro orbital atómico ϕ_ν del átomo B se consideran iguales ($=\gamma_A$). Esta simplificación es esencial, si los resultados de los cálculos deben ser invariantes con la rotación de los ejes de coordenadas^{42,47}. En el método NDDO, no se supone que las integrales sean iguales. Además NDDO, se considera un número adicional de integrales bicéntricas, las cuales involucran un traspase diferencial monocéntrico, y que por lo tanto, son despreciadas en CNDO e INDO. En consecuencia, el problema de la parametrización de NDDO es mayor que para CNDO, ya que deben valuarse 22 integrales bicéntricas distintas.

Dewar y Thiel desarrollaron un procedimiento para estimar las integrales de repulsión de NDDO y utilizaron éstas, para una completa reparametrización de NDDO para H, C, N y O. Este nuevo tratamiento lo llamarán MNDO.

La aproximación del core consiste en considerar que los electrones del core de valencia se mueven en el campo de un core fijo, el cual está compuesto del núcleo y los electrones del core interno.

Los orbitales moleculares del core de valencia (ψ_i) se representan mediante combinaciones lineales de un conjunto mínimo de funciones base (ϕ):

$$\psi_i = \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (28)$$

Los coeficientes $C_{\nu i}$ se encuentran a partir de las ecuaciones de Roothaan⁴¹-Hall⁵⁶; las cuales, dentro de la aproximación NDDO, adquieren la forma:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0$$

en la que E_i es el valor de la energía del orbital molecular ψ_i y $\delta_{\mu\nu}$ es la delta de Kronecker. Los elementos de la matriz de Fock ($F_{\mu\nu}$) son la suma de una parte monoeléctrica ($H_{\mu\nu}$) y una bielectrónica ($G_{\mu\nu}$).

La energía electrónica es:

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

en esta ecuación, $P_{\mu\nu}$ es un elemento de la matriz de orden de enlace.

En lo sucesivo, supondremos que los orbitales atómicos ϕ_{μ} y ϕ_{ν} están centrados en el átomo A y los orbitales atómicos ϕ_{λ} y ϕ_{σ} en el átomo B (A ≠ B). Los índices A o B se usarán para asignar un símbolo particular al átomo A o B, respectivamente.

Considerando esta notación, los elementos de la matriz de Fock dentro del esquema NDDO son:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\beta} V_{\mu\mu,\beta} + \sum_{\nu} P_{\nu\nu} \left[\langle \mu\mu/\nu\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu/\mu\nu \rangle \right] + \sum_{\beta} \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu/\nu\nu \rangle$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \left[3 \langle \mu\nu/\mu\nu \rangle - \langle \mu\mu/\nu\nu \rangle \right] + \sum_B \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu/\lambda\sigma \rangle$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} P_{\nu\sigma} \langle \mu\nu/\lambda\sigma \rangle$$

En la matriz de Fock aparecen los siguientes términos:

- a) Energías monoeléctricas monocéntricas, $U_{\mu\mu}$, las cuales representan la suma de la energía cinética de un electrón en el orbital atómico ϕ_{μ} del átomo A y su energía potencial debida a la atracción por el core del átomo A.
- b) Integrales de repulsión bielectrónicas monocéntricas; por ejemplo, integrales de Coulomb $\langle \mu\mu/\nu\nu \rangle = J_{\mu\nu}$ e integrales de intercambio $\langle \mu\nu/\mu\nu \rangle = h_{\mu\nu}$.
- c) Integrales de resonancia monoeléctricas bicéntricas $\beta_{\mu\lambda}$.
- d) Atracciones monoeléctricas bicéntricas, $V_{\mu\nu,B}$, entre un electrón en la distribución $\psi_{\mu}\psi_{\nu}$ del átomo A y el core del átomo B.
- e) Integrales de repulsión bielectrónicas bicéntricas $\langle \mu\nu/\lambda\sigma \rangle$.

La energía total de la molécula, E_{tot} , es la suma de la energía electrónica, E_{el} , y las repulsiones, E_{AB} , entre los cores de los átomos A y B.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + \sum_{A < B} \sum E_{AB}$$

El calor de formación de la molécula, ΔH_f , se obtiene restando a la energía total las energías electrónicas de cada átomo, E_{el}^A , y sumando los calores de formación experimentales, ΔH_f^A , de los átomos que constituyen la molécula.

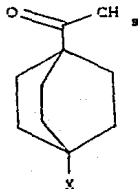
$$\Delta H_f = E_{\text{tot}} - \sum_A E_{\text{el}}^A + \sum_A \Delta H_f^A$$

En el método MNDO, los diversos términos de la matriz de Fock y las repulsiones E_{AB} , no se evalúan analíticamente. Estos se determinan a partir de datos experimentales o de expresiones semiempíricas, las cuales contienen parámetros numéricos que se pueden ajustar con el fin de reproducir algunos datos experimentales. Se espera que la introducción de parámetros ajustables compense el menosprecio de la correlación electrónica y los errores debidos a las suposiciones hechas en el esquema NDDO.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En el presente trabajo se realizó el análisis conformacional y cálculo de la estructura electrónica de derivados del 1-Acil-(2,2,2)-biciclooctano sustituidos en C₄ (fig.1) utilizando para tal efecto el método cuántico semiempírico MNDO⁴.



- X = -H
 -F
 -Cl
 -CH₃
 -OCH₃
 -CC(CH₃)₃
 -C₆H₅
 -OH
 -NO₂
 -OCOCH₃

Figura 1. Compuestos estudiados.

3.0 CONFORMACION.

Los parámetros geométricos iniciales fueron tomados de la literatura^{57,58,59,60}. Se seleccionó la estructura experimental (difracción de rayos X) del ácido (2,2,2)-bicyclooctano-1,4-dicarboxílico^{57,58} debido a que se encontró más información estructural para este compuesto. Esta geometría inicial fue alimentada al programa MNDO, efectuándose un proceso exhaustivo de optimización de la misma.

Con la estructura optimizada en el cálculo MNDO para el compuesto anterior, se generaron las estructuras del 1,4-diiodo-(2,2,2)-bicyclooctano y del (2,2,2)-bicyclooctano y se optimizaron con el mismo programa. Se compararon los resultados obtenidos con los datos experimentales y se observa que el método predice bien la estructura de este tipo de compuestos.

Utilizando como base la estructura optimizada del 1,4-diiodo-(2,2,2)-bicyclooctano y algunos datos de la literatura⁶¹ se construyó una conformación inicial para el 1-Acil-(2,2,2)-bicyclooctano (ABCO). Con esta estructura, se realizó el cálculo MNDO, obteniéndose la conformación de mínima energía para este compuesto. La estructura obtenida se muestra en la figura 2 y los parámetros geométricos obtenidos, distancias de enlace, ángulos de valencia y ángulos diedros, en las tablas 1, 2 y 3 respectivamente. La tabla 4 muestra las coordenadas cartesianas de este compuesto.

Figura 2. Dibujo de la conformación optimizada con MNDO para el 1-Acil-(2,2,2)-bicyclooctano.

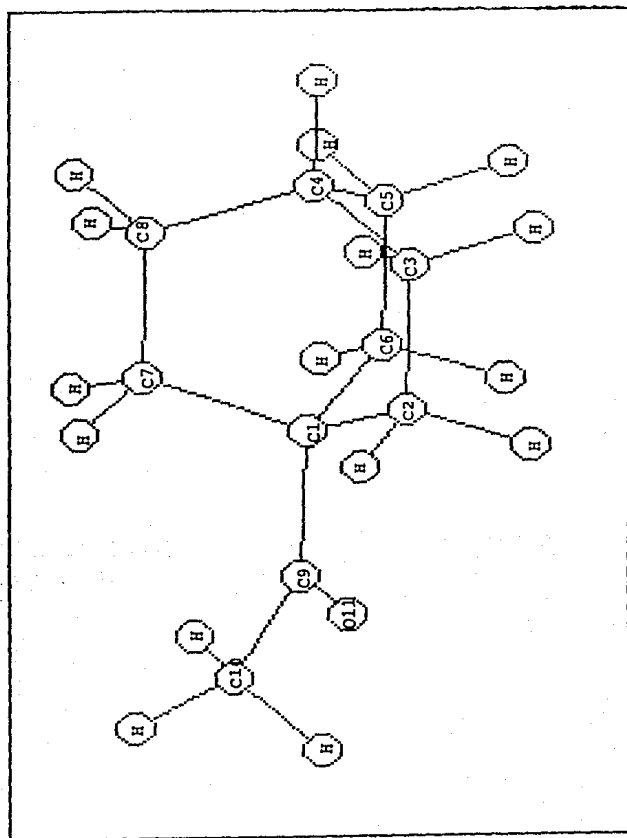


Tabla 1. Distancias de enlace obtenidas para ABCO de la optimización con MNDO.

C1-C2	1.5734	C8-H15	1.1160
C2-C3	1.5466	C4-H16	1.1160
C3-C4	1.5493	C5-H17	1.1160
C4-C5	1.5467	C5-H18	1.1160
C5-C6	1.5466	C6-H19	1.1160
C7-C1	1.5699	C6-H20	1.1160
C8-C7	1.5458	C7-H21	1.1160
C9-C1	1.5569	C7-H22	1.1160
C10-C9	1.5371	C8-H23	1.1160
O11-C9	1.2269	C8-H24	1.1160
C2-H12	1.1160	C10-H25	1.0900
C2-H13	1.1160	C10-H26	1.0900
C8-H14	1.1160	C10-H27	1.0900

Tabla 2. Angulos de valencia obtenidos para ABCO de la optimización con MNDO.

C1-C2-C3	110.817	C8-C4-H16	109.850
C2-C3-C4	110.000	C4-C5-H17	110.534
C3-C4-C5	109.194	C4-C5-H18	110.519
C4-C5-C6	109.813	C5-C6-H19	109.015
C2-C1-C7	106.717	C5-C6-H20	109.996
C1-C7-C8	110.513	C1-C7-H21	111.299
C2-C1-C9	112.213	C1-C7-H22	110.135
C1-C9-C10	120.877	C7-C8-H23	110.271
O11-C9-O11	120.953	C7-C8-H24	110.384
C8-C2-H12	109.583	C9-C10-H25	113.424
C8-C2-H13	109.217	C9-C10-H26	109.791
C2-C3-H14	110.550	C9-C10-H27	109.786
C2-C3-H15	110.518		

Tabla 3. Angulos de torsión obtenidos para ABCO a partir de la optimización con MNDO.

C1-C2-C3-C4	-1.586	C2-C3-C4-H16	-178.726
C2-C3-C4-C5	80.751	C3-C4-C5-H17	-180.645
C3-C4-C5-C6	-58.704	C3-C4-C5-H18	63.288
C3-C2-C1-C7	59.980	C4-C5-C6-H19	-124.805
C2-C1-C7-C8	-50.334	C4-C5-C6-H20	120.140
C3-C2-C1-C9	-178.782	C2-C1-C7-H21	-180.652
C2-C1-C9-C10	181.275	C2-C1-C7-H22	62.702
C2-C1-C9-O11	1.221	C1-C7-C8-H23	-121.138
C4-C3-C2-H12	120.593	C1-C7-C8-H24	123.106
C4-C3-C2-H13	-123.661	C1-C9-C10-H25	-0.020
C1-C2-C3-H14	-123.573	C1-C9-C10-H26	120.494
C1-C2-C3-H15	120.613	C1-C9-C10-H27	239.447

SKELETAL MODEL OF ABCO.

COORDINATES					BONDS		
No.	X	Y	Z	ID	No.	K	L
1	0.000	0.000	0.000	C1	1	24	8
2	1.573	0.000	0.000	C2	2	22	7
3	2.123	1.446	0.000	C3	3	21	7
4	0.951	2.458	0.040	C4	4	23	8
5	0.067	2.263	-1.214	C5	5	8	4
6	-0.471	0.813	-1.255	C6	6	8	7
7	-0.452	0.752	1.302	C7	7	7	1
8	0.100	2.196	1.312	C8	8	12	2
9	-0.588	-1.441	-0.031	C9	9	14	3
10	-2.108	-1.673	-0.006	C10	10	26	10
11	0.147	-2.422	-0.074	O11	11	16	4
12	1.964	-0.548	0.890	H1	12	4	5
13	1.966	-0.542	-0.893	H2	13	25	10
14	2.802	1.606	0.871	H3	14	1	2
15	2.760	1.622	-0.899	H4	15	2	3
16	1.351	3.500	0.063	H5	16	3	4
17	-0.779	2.990	-1.213	H6	17	10	9
18	0.647	2.488	-2.140	H7	18	9	1
19	-1.585	0.840	-1.322	H8	19	11	9
20	-0.128	0.306	-2.188	H9	20	13	2
21	-1.564	0.787	1.385	H10	21	15	3
22	-0.102	0.199	2.206	H11	22	27	10
23	-0.739	2.930	1.372	H12	23	17	5
24	0.709	2.374	2.230	H13	24	5	6
25	-2.687	-0.751	0.033	H14	25	6	1
26	-2.376	-2.269	0.866	H15	26	19	6
27	-2.412	-2.218	-0.900	H16	27	18	5
					28	20	6

Tabla 4. Coordenadas cartesianas de ABCO.

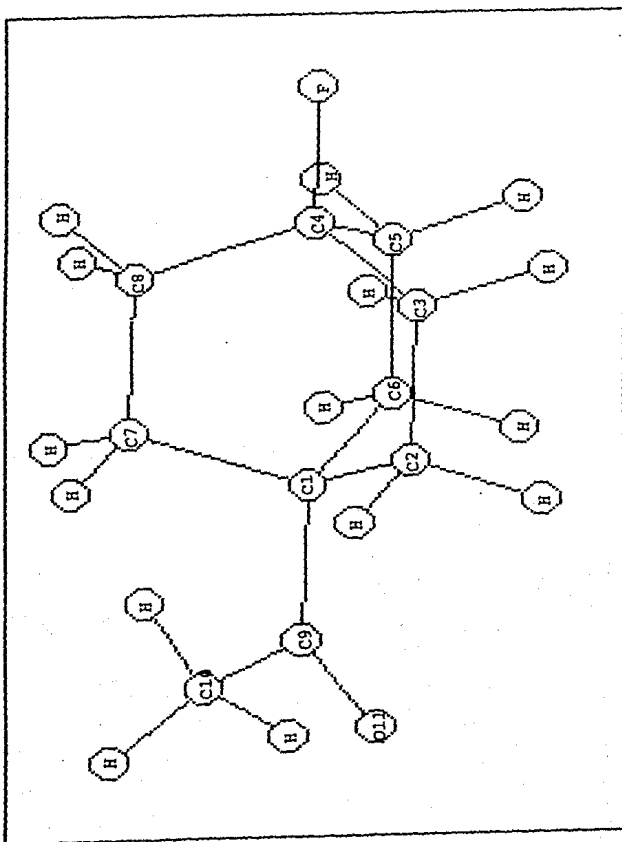
A partir de la estructura optimizada del ABCO se generó la estructura del 4-fluor-1-acil-(2,2,2)-bicyclooctano (ABCOF) y se optimizó su estructura totalmente, también se realizó el cálculo optimizando exclusivamente la distancia C-F y se compararon las dos estructuras observándose que el sustituyente no afecta la estructura del biciclo, por lo que para los restantes compuestos solo se optimizó la conformación del sustituyente.

Para el cálculo de ABCOF, se utilizó una distancia inicial C-F de 1.375 Å y se obtuvo una distancia final con un valor de 1.3855 Å.

En la siguiente página se muestra la estructura obtenida (figura 3). El dibujo se realizó con el programa molgraph, en el cual es necesario introducir las coordenadas de la molécula.

En la tabla 5 se muestran las coordenadas cartesianas para la estructura optimizada de este compuesto.

Figura 3. Dibujo de la conformación optimizada con MNDO para el 1-acil-4-fluor-(2,2,2)-biciclooctano.



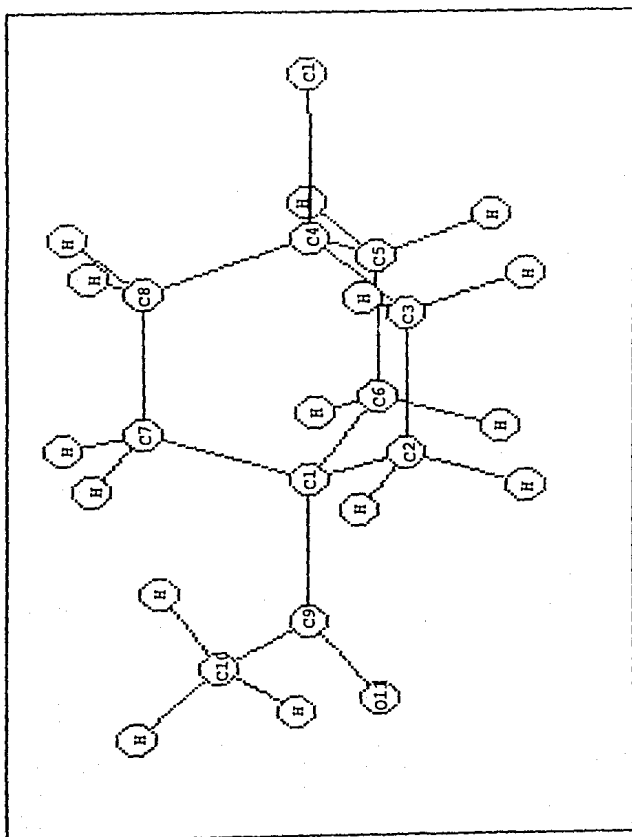
SKELETAL MODEL OF ABCOF.

COORDINATES					BONDS		
No.	X	Y	Z	ID	No.	K	L
1	0.000	0.000	0.000	C1	1	24	8
2	1.573	0.000	0.000	C2	2	22	7
3	2.123	1.446	0.000	C3	3	21	7
4	0.951	2.458	0.040	C4	4	23	8
5	0.067	2.263	-1.214	C5	5	8	7
6	-0.471	0.813	-1.255	C6	6	8	4
7	-0.452	0.752	1.302	C7	7	7	1
8	0.100	2.196	1.312	C8	8	12	2
9	-0.588	-1.441	-0.031	C9	9	14	3
10	-2.108	-1.673	-0.006	C10	10	28	10
11	0.147	-2.422	-0.074	O11	11	16	4
12	1.964	-0.548	0.890	H1	12	4	5
13	1.966	-0.542	-0.893	H2	13	28	10
14	2.802	1.606	0.871	H3	14	3	4
15	2.780	1.622	-0.899	H4	15	2	3
16	1.440	3.733	0.069	F	16	1	2
17	-0.779	2.990	-1.213	H6	17	10	9
18	0.647	2.488	-2.140	H7	18	9	1
19	-1.585	0.840	-1.322	H8	19	11	9
20	-0.128	0.306	-2.188	H9	20	13	2
21	-1.564	0.787	1.385	H10	21	15	3
22	-0.102	0.199	2.206	H11	22	27	10
23	-0.739	2.930	1.372	H12	23	17	5
24	0.709	2.374	2.230	H13	24	5	6
25	-2.687	-0.751	0.033	H14	25	6	1
26	-2.376	-2.269	0.866	H15	26	19	6
27	-2.412	-2.218	-0.900	H16	27	18	5
					28	20	6

Tabla 5. Coordenadas cartesianas de ABCOF.

Para el compuesto con X = Cl (ABCOC1) se sustituyo el hidrógeno del carbono 4 por el cloro, con los mismos ángulos de valencia y ángulos diedros, con una distancia inicial C-Cl de 1.787 Å obteniéndose una distancia final de 1.8142 Å. La figura 4 corresponde a la estructura final de este compuesto. La tabla 6 muestra las coordenadas cartesianas del mismo.

Figura 4. Dibujo de la conformación optimizada con MNDO para el 1-acil-4-cloro-(2,2,2)-bicyclooctano.



SKELETAL MODEL OF ABCOCL.

COORDINATES					BONDS		
No.	X	Y	Z	ID	No.	K	L
1	0.000	0.000	0.000	C1	1	24	6
2	1.573	0.000	0.000	C2	2	22	7
3	2.123	1.446	0.000	C3	3	21	7
4	0.951	2.458	0.040	C4	4	23	8
5	0.067	2.263	-1.214	C5	5	8	7
6	-0.471	0.813	-1.255	C6	6	8	4
7	-0.452	0.752	1.302	C7	7	7	1
8	0.100	2.196	1.312	C8	8	12	2
9	-0.588	-1.441	-0.031	C9	9	14	3
10	-2.108	-1.673	-0.006	C10	10	26	10
11	0.147	-2.422	-0.074	O11	11	16	4
12	1.964	-0.548	0.890	H1	12	4	5
13	1.966	-0.542	-0.893	H2	13	25	10
14	2.802	1.606	0.871	H3	14	3	4
15	2.760	1.622	-0.899	H4	15	2	3
16	1.601	4.152	0.078	CL	16	1	2
17	-0.779	2.990	-1.213	H6	17	10	9
18	0.647	2.488	-2.140	H7	18	9	1
19	-1.585	0.840	-1.322	H8	19	11	9
20	-0.128	0.306	-2.188	H9	20	13	2
21	-1.564	0.787	1.385	H10	21	15	3
22	-0.102	0.199	2.206	H11	22	27	10
23	-0.739	2.930	1.372	H12	23	17	5
24	0.709	2.374	2.230	H13	24	5	6
25	-2.687	-0.751	0.033	H14	25	6	1
26	-2.376	-2.269	0.866	H15	26	19	6
27	-2.412	-2.218	-0.900	H16	27	18	5
					28	20	6

Tabla 8. Coordenadas cartesianas de ABCOCL.

Para construir la estructura del 1-acil-4-metil-(2,2,2)-bicyclooctano (ABCOME) se tomaron de la literatura⁶⁴ los parámetros que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 7. Parámetros geométricos iniciales utilizados para construir la conformación de ABCOME.

C ₄ -C ₁₆	1.5500 Å
C ₁₆ -H	1.0900 Å
C ₁₆ -C ₄ -C ₈	109.850°
C ₄ -C ₁₆ -H ₂₈	109.500°
C ₄ -C ₁₆ -H ₂₉	109.500°
C ₄ -C ₁₆ -H ₃₀	109.500°
C ₁₆ -C ₄ -C ₈ -C ₂	-178.728°
C ₈ -C ₄ -C ₁₆ -H ₂₈	0.000°
C ₈ -C ₄ -C ₁₆ -H ₂₉	120.000°
C ₈ -C ₄ -C ₁₆ -H ₃₀	240.000°

Los parámetros geométricos de la conformación optimizada con MNDO se muestran en la tabla 8, y en la figura 5 se muestra el dibujo (realizado con MOLGRAPH) de la estructura correspondiente.

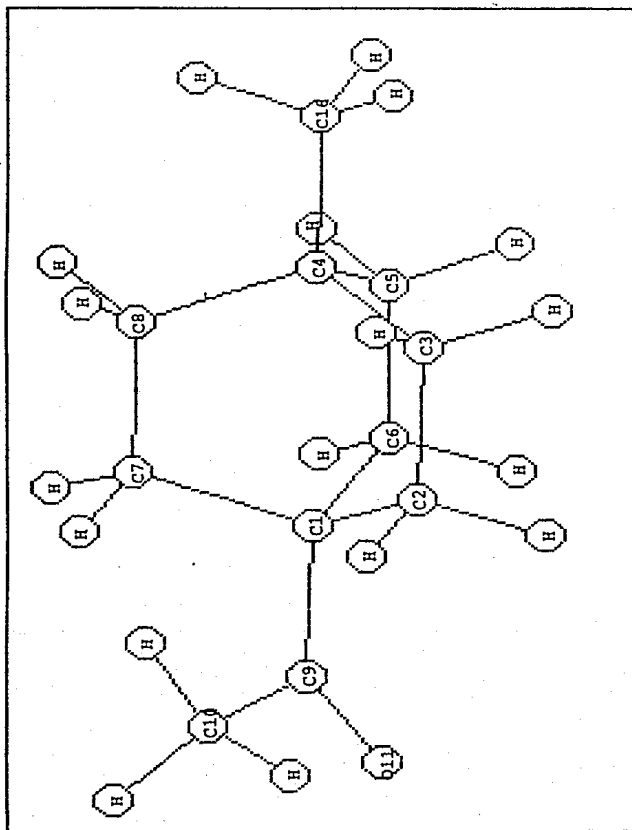
La tabla 9 presenta las coordenadas cartesianas de este compuesto.

Tabla 8. Parámetros geométricos finales de la conformación de ABCOME obtenidos del cálculo MNDO.

C4-C1σ	1.5889 Å
C1σ-H	1.0900 Å
C1σ-C4-C3	109.850°
C4-C1σ-H2B	111.954°
C4-C1σ-H2P	111.852°
C4-C1σ-H3O	112.091°
C1σ-C4-C3-C2	-178.726°
C3-C4-C1σ-H2B	0.000°
C3-C4-C1σ-H2P	120.000°
C3-C4-C1σ-H3O	240.000°

Para este compuesto, se calculó la barrera de rotación (cálculo de la energía en función de la rotación del enlace C4-C1σ que es el que une al sustituyente con el anillo bicíclico), pues, puede presentar efecto estérico. Los resultados de la barrera de rotación se discuten en la siguiente sección.

Figura 5. Dibujo de la conformación optimizada con MICO para el 1-acil-4-metil-(2,2,2)-bicyclooctano.



SKELETAL MODEL OF ABCOME.

No.	COORDINATES				ID	BONDS		
	X	Y	Z	No.		K	L	
1	0.000	0.000	0.000	C1	1	24	8	
2	1.573	0.000	0.000	C2	2	22	7	
3	2.123	1.446	0.000	C3	3	21	7	
4	0.951	2.458	0.040	C4	4	23	8	
5	0.067	2.263	-1.214	C5	5	8	7	
6	-0.471	0.813	-1.255	C6	6	8	4	
7	-0.452	0.752	1.302	C7	7	7	1	
8	0.100	2.195	1.312	C8	8	29	16	
9	-0.588	-1.441	-0.031	C9	9	12	2	
10	-2.108	-1.673	-0.006	C10	10	14	3	
11	0.147	-2.422	-0.074	O11	11	26	10	
12	1.964	-0.548	0.890	H1	12	16	4	
13	1.966	-0.542	-0.893	H2	13	28	16	
14	2.802	1.606	0.871	H3	14	4	5	
15	2.780	1.622	-0.899	H4	15	25	10	
16	1.512	3.921	0.073	C16	16	2	3	
17	-0.779	2.990	-1.213	H6	17	3	4	
18	0.647	2.488	-2.140	H7	18	1	2	
19	-1.585	0.840	-1.322	H8	19	10	9	
20	-0.128	0.306	-2.188	H9	20	9	1	
21	-1.564	0.787	1.385	H10	21	11	9	
22	-0.102	0.199	2.206	H11	22	30	16	
23	-0.739	2.930	1.372	H12	23	13	2	
24	0.709	2.374	2.230	H13	24	15	3	
25	-2.687	-0.751	0.033	H14	25	27	10	
26	-2.376	-2.269	0.866	H15	26	17	5	
27	-2.412	-2.218	-0.900	H16	27	5	6	
28	2.602	3.939	0.063	H28	28	6	1	
29	1.197	4.457	0.968	H29	29	19	6	
30	1.175	4.508	-0.781	H30	30	18	5	
					31	20	6	

Tabla 9. Coordenadas cartesianas de ABCOME.

Para construir la estructura del 1-acil-4-metoxi-(2,2,2)-bicyclooctano (ABCOMEQ) se tomaron de la literatura⁶² los parámetros que se muestran en la tabla 10.

Los parámetros geométricos de la conformación optimizada con MNDO se presentan en la tabla 11. La figura 6 corresponde al dibujo de esta estructura.

Tabla 10. Parámetros geométricos iniciales utilizados para construir la conformación de ABCOMEQ.

C4-O1σ	1.3750 Å
O1σ-C2β	1.4070 Å
C2β-H2ρ	0.9700 Å
C2β-H3σ	0.9500 Å
C2β-H31	0.9500 Å
O1σ-C4-Cβ	113.500°
C4-O1σ-C2β	117.700°
O1σ-C2β-H2ρ	98.700°
O1σ-C2β-H3σ	107.000°
O1σ-C2β-H31	100.300°
O1σ-C4-Cβ-C2	180.000°
Cβ-C4-O1σ-C2β	180.000°
C4-O1σ-C2β-H2ρ	0.000°
C4-O1σ-C2β-H3σ	120.000°
C4-O1σ-C2β-H31	240.000°

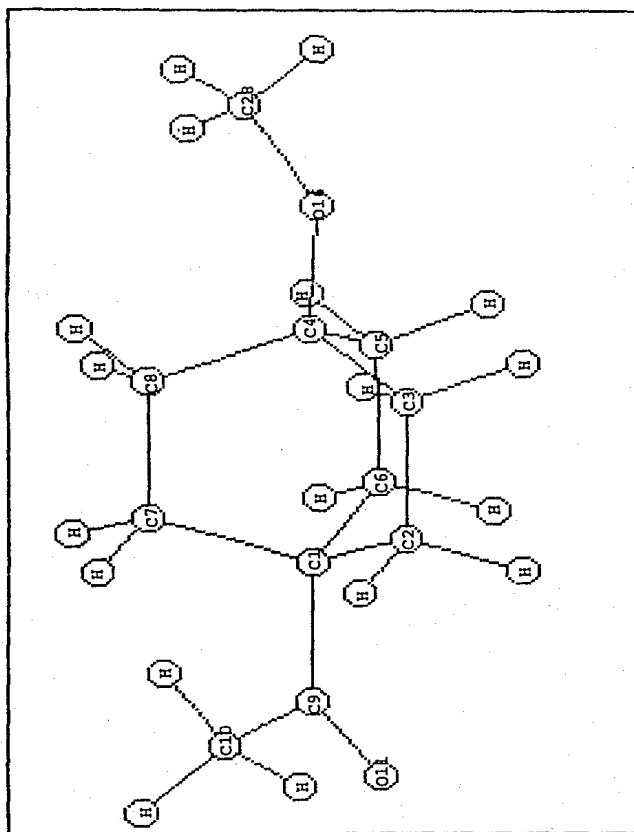
Tabla 11. Parámetros geométricos finales
de la conformación de ABCOMEQ
obtenidos con MNDO.

C4-O1 σ	1.4135 A
O1 σ -C2 θ	1.4338 A
C2 θ -H2 ρ	0.9700 A
C2 θ -H3 ρ	0.9500 A
C2 θ -H3 λ	0.9500 A
O1 σ -C4-C3	104.504 $^{\circ}$
C4-O1 σ -C2 θ	125.022 $^{\circ}$
O1 σ -C2 θ -H2 ρ	113.247 $^{\circ}$
O1 σ -C2 θ -H3 ρ	107.483 $^{\circ}$
O1 σ -C2 θ -H3 λ	107.309 $^{\circ}$
O1 σ -C4-C3-C2	181.222 $^{\circ}$
C3-C4-O1 σ -C2 θ	179.820 $^{\circ}$
C4-O1 σ -C2 θ -H2 ρ	-0.062 $^{\circ}$
C4-O1 σ -C2 θ -H3 ρ	120.787 $^{\circ}$
C4-O1 σ -C2 θ -H3 λ	239.208 $^{\circ}$

La tabla 13 presenta las coordenadas cartesianas de la estructura optimizada de ABCOMEQ.

La barrera de rotación de este compuesto muestra que la estructura obtenida es la más estable.

Figura 6. Dibujo de la conformación optimizada con MNDO para el 1-acil-4-metoxi-(2,2,2)-bicyclooctano.



SKELETAL MODEL OF ABCOMEQ.

COORDINATES					BONDS		
No.	X	Y	Z	ID	No.	K	L
1	0.000	0.000	0.000	C1	1	24	8
2	1.573	0.000	0.000	C2	2	22	7
3	2.123	1.446	0.000	C3	3	21	7
4	0.951	2.458	0.040	C4	4	23	8
5	0.067	2.263	-1.214	C5	5	8	4
6	-0.471	0.813	-1.255	C6	6	8	7
7	-0.452	0.752	1.302	C7	7	7	1
8	0.100	2.196	1.312	C8	8	31	28
9	-0.588	-1.441	-0.031	C9	9	12	2
10	-2.108	-1.673	-0.006	C10	10	14	3
11	0.147	-2.422	-0.074	C11	11	26	10
12	1.964	-0.548	0.890	H1	12	29	28
13	1.966	-0.542	-0.893	H2	13	16	4
14	2.802	1.606	0.871	H3	14	16	28
15	2.760	1.622	-0.899	H4	15	4	5
16	1.578	3.725	0.066	H5	16	25	10
17	-0.779	2.990	-1.213	H6	17	2	3
18	0.647	2.488	-2.140	H7	18	1	2
19	-1.585	0.840	-1.322	H8	19	3	4
20	-0.128	0.306	-2.188	H9	20	10	9
21	-1.564	0.787	1.385	H10	21	9	1
22	-0.102	0.199	2.206	H11	22	11	9
23	-0.739	2.930	1.372	H12	23	30	28
24	0.709	2.374	2.230	H13	24	13	2
25	-2.687	-0.751	0.033	H14	25	15	3
26	-2.376	-2.269	0.866	H15	26	27	10
27	-2.412	-2.218	-0.900	H16	27	17	5
28	0.891	4.982	0.110	C28	28	5	6
29	-0.075	4.891	0.123	H29	29	6	1
30	1.150	5.476	-0.659	H30	30	19	6
31	1.175	5.431	0.898	H31	31	18	5
					32	20	6

Tabla 13. Coordenadas cartesianas de ABCOMEQ.

En la siguiente tabla se muestran las distancias de enlace, ángulos de valencia y ángulos de torsión utilizados para generar la estructura inicial del 1-acil-4-terbutil-(2,2,2)-biciclooctano (ABCOTER).⁶⁴

Tabla 14. Parámetros geométricos iniciales utilizados para construir la conformación de ABCOTER.

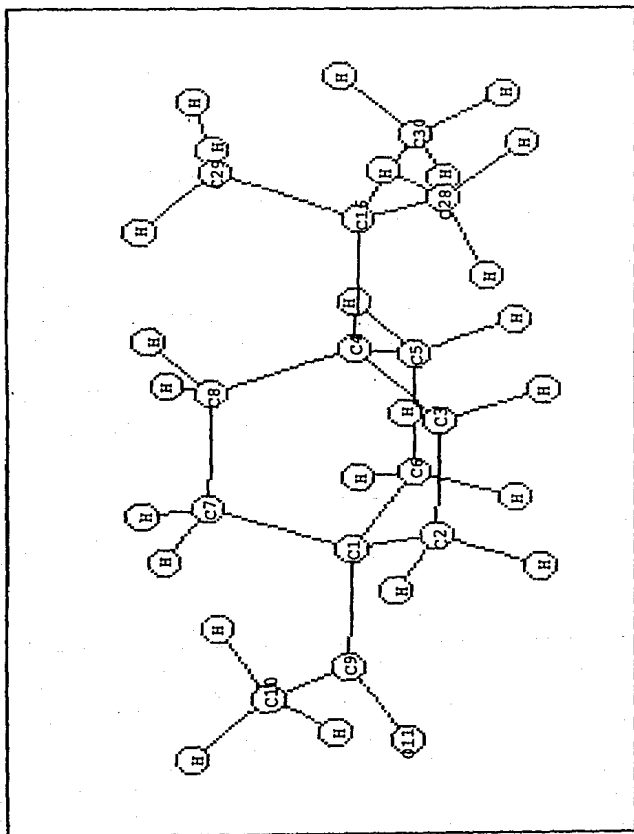
C4-C16	1.5500 A
C16-C28	1.5400 A
C16-C29	1.5400 A
C16-C30	1.5400 A
C28-H31	1.0930 A
C28-H32	1.0930 A
C28-H33	1.0930 A
C29-H34	1.0930 A
C29-H35	1.0930 A
C29-H36	1.0930 A
C30-H37	1.0930 A
C30-H38	1.0930 A
C30-H39	1.0930 A
C16-C4-C9	109.500°
C4-C16-C28	109.500°
C16-C28-C29	109.500°
C16-C28-C30	109.500°
C16-C-H	109.500°
C16-C4-C9-C2	180.000°
C28-C16-C4-C9	0.000°
C4-C16-C28-C29	120.000°
C4-C16-C28-C30	240.000°
C4-C16-C28-H31	0.000°
C4-C16-C28-H32	120.000°
C4-C16-C28-H33	240.000°
C4-C16-C29-H34	0.000°
C4-C16-C29-H35	120.000°
C4-C16-C29-H36	240.000°
C4-C16-C30-H37	0.000°
C4-C16-C30-H38	120.000°
C4-C16-C30-H39	240.000°

La tabla 15 muestra los valores correspondientes a la estructura optimizada por el cálculo. La figura 7 muestra el dibujo de esta molécula. En la tabla 16 se presentan las coordenadas cartesianas de este compuesto.

Tabla 15. Parámetros geométricos finales de la conformación de ABCOTER obtenidos del cálculo MNDO.

C4-C16	1.8985 A
C16-C28	1.5988 A
C16-C29	1.5987 A
C16-C90	1.6006 A
C28-H91	1.0930 A
C28-H92	1.0930 A
C28-H93	1.0930 A
C29-H94	1.0930 A
C29-H95	1.0930 A
C29-H96	1.0930 A
C90-H97	1.0930 A
C90-H98	1.0930 A
C90-H99	1.0930 A
C16-C4-C8	100.978°
C4-C16-C28	114.031°
C16-C28-C29	114.280°
C16-C29-C90	114.137°
C16-C-H	109.500°
C16-C4-C9-C2	181.146°
C28-C16-C4-C8	-0.486°
C4-C16-C28-C29	119.688°
C4-C16-C28-C90	239.634°
C4-C16-C28-H91	-0.528°
C4-C16-C28-H92	119.408°
C4-C16-C28-H93	239.860°
C4-C16-C29-H94	0.552°
C4-C16-C29-H95	120.221°
C4-C16-C29-H96	240.772°
C4-C16-C90-H97	0.149°
C4-C16-C90-H98	119.922°
C4-C16-C90-H99	240.411°

Figura 7. Dibujo de la conformación optimizada con MINDO para el 1-acil-4-terbutil-(2,2,2)-bicyclooctano.



SKELETAL MODEL OF ABCOTER.

No.	COORDINATES				ID	BONDS		
	X	Y	Z	No.		K	L	
1	0.000	0.000	0.000	C1	1	24	6	
2	1.573	0.000	0.000	C2	2	22	7	
3	2.123	1.446	0.000	C3	3	34	29	
4	0.951	2.458	0.040	C4	4	36	29	
5	0.067	2.263	-1.214	C5	5	21	7	
6	-0.471	0.813	-1.255	C6	6	23	8	
7	-0.452	0.752	1.302	C7	7	29	16	
8	0.100	2.196	1.312	C8	8	8	7	
9	-0.588	-1.441	-0.031	C9	9	8	4	
10	-2.108	-1.673	-0.006	C10	10	7	1	
11	0.147	-2.422	-0.074	O11	11	35	29	
12	1.964	-0.548	0.890	H1	12	32	28	
13	1.966	-0.542	-0.893	H2	13	12	2	
14	2.802	1.606	0.871	H3	14	14	3	
15	2.760	1.622	-0.899	H4	15	26	10	
16	1.556	4.045	0.072	C16	16	16	4	
17	-0.779	2.990	-1.213	H6	17	28	16	
18	0.647	2.488	-2.140	H7	18	4	5	
19	-1.585	0.840	-1.322	H8	19	25	10	
20	-0.128	0.306	-2.188	H9	20	1	2	
21	-1.564	0.787	1.385	H10	21	2	3	
22	-0.102	0.199	2.206	H11	22	3	4	
23	-0.739	2.930	1.372	H12	23	31	28	
24	0.709	2.374	2.230	H13	24	10	9	
25	-2.687	-0.751	0.033	H14	25	9	1	
26	-2.376	-2.269	0.866	H15	26	11	9	
27	-2.412	-2.218	-0.900	H16	27	39	30	
28	3.152	4.134	0.042	C28	28	33	28	
29	1.132	4.884	1.365	C29	29	13	2	
30	1.083	4.951	-1.160	C30	30	15	3	
31	3.572	3.127	-0.005	H31	31	27	10	
32	3.506	4.634	0.946	H32	32	30	16	
33	3.469	4.696	-0.841	H33	33	17	5	
34	0.501	4.267	2.010	H34	34	5	6	
35	0.571	5.771	1.057	H35	35	6	1	
36	2.027	5.183	1.916	H36	36	19	6	
37	0.439	4.363	-1.819	H37	37	38	30	
38	1.958	5.290	-1.720	H38	38	37	30	
39	0.524	5.813	-0.786	H39	39	18	5	
					40	20	6	

Tabla 16. Coordenadas cartesianas para ABCOTER.

A continuación se presentan los valores utilizados para formar la estructura del 1-acil-4-fenil-(2,2,2)-bicyclooctano (ABCOFE):

Tabla 17. Parámetros geométricos iniciales utilizados para construir la conformación de ABCOFE.

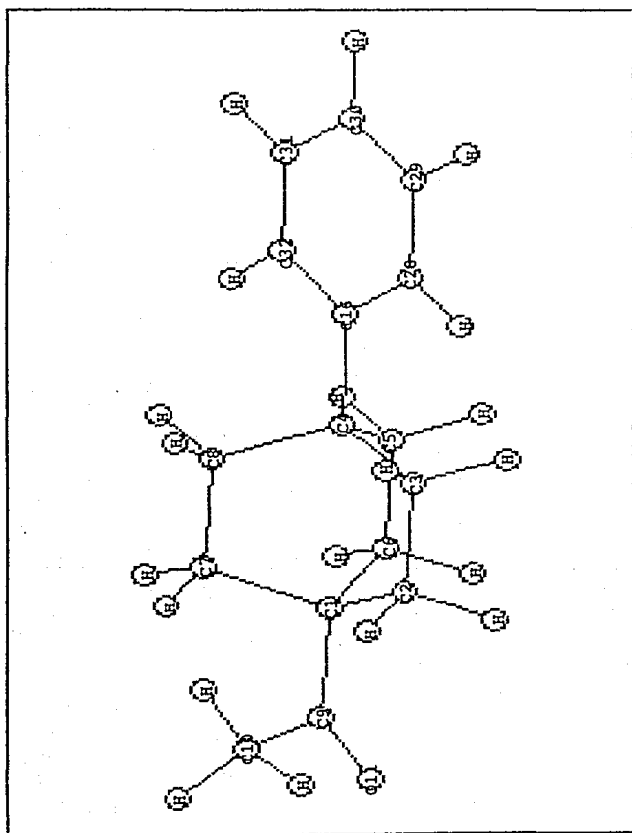
C4-C16	1.5500 A
C16-C28	1.3970 A
C28-C29	1.3970 A
C29-C30	1.3970 A
C30-C31	1.3970 A
C31-C32	1.3970 A
C28-H33	1.0840 A
C29-H34	1.0840 A
C30-H35	1.0840 A
C31-H36	1.0840 A
C32-H37	1.0840 A
C16-C4-C3	110.000°
C16-C28-C29	120.000°
C28-C29-C30	120.000°
C29-C30-C31	120.000°
C30-C31-C32	120.000°
C31-C32-C33	120.000°
C16-C23-C32	120.000°
C16-C4-C3-C2	180.000°
C28-C16-C4-C3	0.000°
C4-C16-C28-C29	180.000°
C16-C28-C29-C30	0.000°
C28-C29-C30-C31	0.000°
C29-C30-C31-C32	0.000°
C4-C16-C28-H33	0.000°
C16-C28-C29-H34	180.000°
C28-C29-C30-H35	180.000°
C29-C30-C31-H36	180.000°
C30-C31-C32-H37	180.000°

La siguiente tabla muestra los valores obtenidos para los parámetros anteriores, para la estructura optimizada. La figura B muestra el dibujo correspondiente a esta estructura, mientras que la tabla 18 muestra las coordenadas de la misma.

Tabla 18. Parámetros geométricos finales de ABCOFE obtenidos con el cálculo MNDO.

C4-C16	1.5743 A
C16-C28	1.3970 A
C28-C29	1.3970 A
C29-C90	1.3970 A
C90-C91	1.3970 A
C91-C92	1.3970 A
C28-H99	1.0840 A
C29-H94	1.0840 A
C90-H95	1.0840 A
C91-H96	1.0840 A
C92-H97	1.0840 A
C16-C4-C9	113.025°
C16-C28-C29	120.000°
C28-C29-C90	120.000°
C29-C90-C91	120.000°
C90-C91-C92	120.000°
C91-C92-C99	120.000°
C16-C99-C92	120.000°
C16-C4-C9-C2	181.100°
C28-C16-C4-C9	90.000°
C4-C16-C28-C29	180.000°
C16-C28-C29-C90	0.000°
C28-C29-C90-C91	0.000°
C29-C90-C91-C92	0.000°
C4-C16-C28-H99	0.000°
C16-C28-C29-H94	180.000°
C28-C29-C90-H95	180.000°
C29-C90-C91-H96	180.000°
C90-C91-C92-H97	180.000°

Figura 8. Dibujo de la conformación optimizada con MNDO para el 1-acil-4-fenil-(2,2,2)-bicyclooctano.



SKELETAL MODEL OF ABCOFE.

COORDINATES					BONDS		
No.	X	Y	Z	ID	No.	K	L
1	0.000	0.000	0.000	C1	1	24	8
2	1.573	0.000	0.000	C2	2	22	7
3	2.123	1.446	0.000	C3	3	21	7
4	0.951	2.458	0.040	C4	4	23	8
5	0.067	2.263	-1.214	C5	5	8	7
6	-0.471	0.813	-1.255	C6	6	8	4
7	-0.452	0.752	1.302	C7	7	7	1
8	0.100	2.196	1.312	C8	8	12	2
9	-0.588	-1.441	-0.031	C9	9	14	3
10	-2.108	-1.673	-0.006	C10	10	26	10
11	0.147	-2.422	-0.074	O11	11	36	31
12	1.964	-0.548	0.890	H1	12	37	32
13	1.966	-0.542	-0.893	H2	13	31	30
14	2.802	1.606	0.871	H3	14	35	30
15	2.760	1.622	-0.899	H4	15	32	16
16	1.433	3.957	0.070	C16	16	32	31
17	-0.779	2.990	-1.213	H6	17	30	29
18	0.647	2.488	-2.140	H7	18	16	4
19	-1.585	0.840	-1.322	H8	19	29	28
20	-0.128	0.306	-2.188	H9	20	4	5
21	-1.564	0.787	1.385	H10	21	25	10
22	-0.102	0.199	2.206	H11	22	28	16
23	-0.739	2.930	1.372	H12	23	34	29
24	0.709	2.374	2.230	H13	24	3	4
25	-2.687	-0.751	0.033	H14	25	1	2
26	-2.376	-2.269	0.866	H15	26	2	3
27	-2.412	-2.218	-0.900	H16	27	10	9
28	2.797	4.253	0.028	C28	28	33	28
29	3.225	5.582	0.055	C29	29	9	1
30	2.237	6.616	0.124	C30	30	11	9
31	0.923	6.320	0.166	C31	31	13	2
32	0.495	4.990	0.139	C32	32	15	3
33	3.524	3.451	-0.025	H33	33	27	10
34	4.283	5.312	0.022	H34	34	17	5
35	2.619	7.648	0.145	H35	35	5	6
36	0.196	7.122	0.220	H36	36	6	1
37	-0.563	4.760	0.172	H37	37	19	6
					38	18	5
					39	20	6

Tabla 19. Coordenadas cartesianas para ABCOFE

Para obtener la conformación de menor energía del 1-acil-4-hidroxi-(2,2,2)-bicyclooctano (ABCOH), se utilizarán los siguientes parámetros:

Tabla 20. Parámetros geométricos iniciales utilizados para construir la conformación de ABCOH.

C ₄ -O ₁ σ	1.4000 Å
C ₁ σ-H ₂ β	0.9600 Å
O ₁ σ-C ₄ -C ₃	110.000°
C ₄ -O ₁ σ-H ₂ β	109.000°
C ₁ σ-C ₄ -C ₃ -C ₂	180.000°
C ₃ -C ₄ -C ₁ σ-H ₂ β	180.000°

La tabla 21 muestra los parámetros geométricos obtenidos con el cálculo de optimización de la geometría inicial.

Para este sustituyente también se calculó la barrera de rotación, aun cuando es muy pequeña, pero, como se verá más adelante, este compuesto presentó una barrera de rotación mayor que la del grupo nitro, esto se debe a que el nitro es más simétrico que el oxhidrilo.

Tabla 21. Parámetros geométricos finales
obtenidos con el cálculo MNDO
para la conformación de ABCOH.

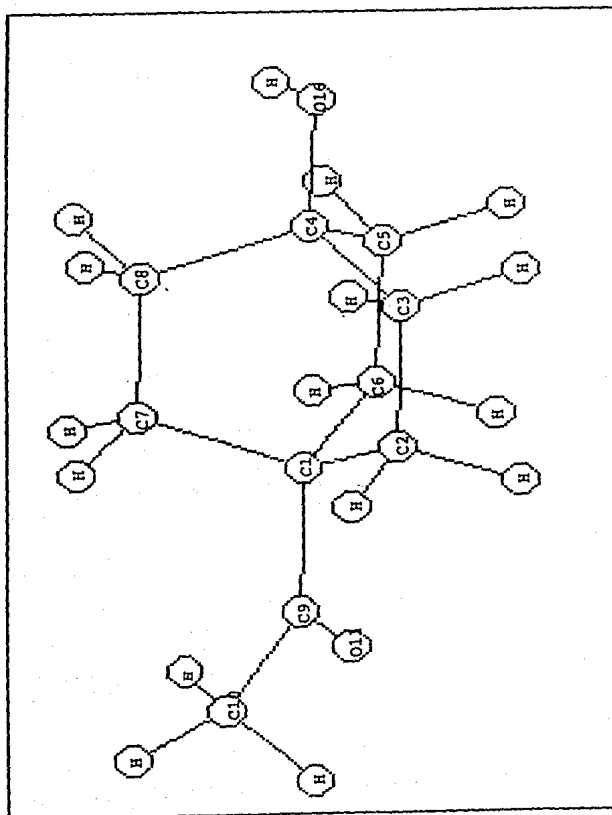
C ₁ -O ₁ σ	1.4091 Å
C ₁ σ-H ₂ σ	0.9488 Å
O ₁ σ-C ₁ -C ₃	106.883°
C ₁ -O ₁ σ-H ₂ σ	112.129°
C ₁ σ-C ₁ -C ₃ -C ₂	181.223°
C ₃ -C ₁ -C ₁ σ-H ₂ σ	179.307°

Como puede apreciarse en la tabla anterior, los parámetros no cambian mucho. los que más cambian son los ángulos de valencia. Esto nos dice que la conformación inicial que se propone, estaba lógica

En la pagina siguiente se muestra un dibujo de este compuesto (figura 9).

En la tabla 22 se dan las coordenadas cartesianas del mismo.

Figura 9. Dibujo de la conformación optimizada con MMDO para el 1-acil-4-hidroxi-(2,2,2)-bicyclooctano.



SKELETAL MODEL OF ABCOH.

COORDINATES					BONDS		
No.	X	Y	Z	ID	No.	K	L
1	0.000	0.000	0.000	C1	1	24	8
2	1.573	0.000	0.000	C2	2	22	7
3	2.123	1.446	0.000	C3	3	21	7
4	0.951	2.458	0.040	C4	4	23	8
5	0.067	2.263	-1.214	C5	5	8	7
6	-0.471	0.813	-1.255	C6	6	8	4
7	-0.452	0.752	1.302	C7	7	7	1
8	0.100	2.196	1.312	C8	8	12	2
9	-0.588	-1.441	-0.031	C9	9	14	3
10	-2.108	-1.673	-0.006	C10	10	26	10
11	0.147	-2.422	-0.074	O11	11	16	28
12	1.964	-0.548	-0.890	H1	12	16	4
13	1.966	-0.542	-0.893	H2	13	4	5
14	2.802	1.606	0.871	H3	14	25	10
15	2.760	1.622	-0.699	H4	15	3	4
16	1.528	3.744	0.067	O16	16	2	3
17	-0.779	2.990	-1.213	H6	17	1	2
18	0.647	2.488	-2.140	H7	18	10	9
19	-1.585	0.840	-1.322	H8	19	9	1
20	-0.128	0.306	-2.188	H9	20	11	9
21	-1.564	0.787	1.385	H10	21	13	2
22	-0.102	0.199	2.206	H11	22	15	3
23	-0.739	2.930	1.372	H12	23	27	10
24	0.709	2.374	2.230	H13	24	17	5
25	-2.687	-0.751	0.033	H14	25	5	6
26	-2.376	-2.269	0.868	H15	26	6	1
27	-2.412	-2.218	-0.900	H16	27	19	6
28	0.874	4.427	0.103	H28	28	18	5
					29	20	6

Tabla 22. Coordenadas cartesianas para ABCOH.

Los parámetros utilizados para generar la estructura inicial del 1-acil-4-nitro-(2,2,2)-bicyclooctano (ABCON) se muestran en la tabla 23.

Tabla 23. Parámetros geométricos iniciales utilizados para construir la conformación de ABCON.

C4-N1d	1.4900 A
N1d-O2a	1.2100 A
N1d-O2p	1.2100 A
N1d-C4-Ca	117.000°
C4-N1d-O2a	118.000°
C4-N1d-O2p	118.000°
N1d-C4-Ca-Cz	180.000°
O2a-N1d-C4-Ca	0.000°
O2p-N1d-C4-Ca	180.000°

La tabla 24 contiene los parámetros obtenidos para la estructura optimizada con el cálculo MNDO.

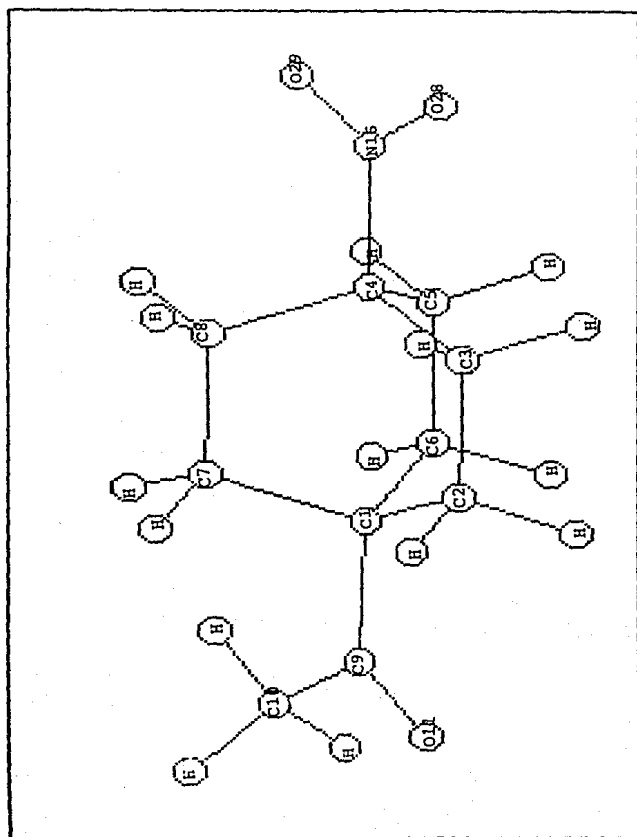
Tabla 24. Parámetros geométricos finales
de la conformación de ABCON
obtenidos del cálculo MNDO.

C4-N1σ	1.5808 Å
N1σ-O2σ	1.2091 Å
N1σ-O2ρ	1.2095 Å
N1σ-C4-Cσ	111.394°
C4-N1σ-O2σ	120.160°
C4-N1σ-O2ρ	119.887°
N1σ-C4-Cσ-C2	181.035°
O2σ-N1σ-C4-Cσ	90.000°
O2ρ-N1σ-C4-Cσ	270.000°

Como podemos observar al comparar las tablas 23 y 24, el cálculo modifica bastante los parámetros con los que se generó la estructura inicial. Esto se debe a que los valores iniciales de estos parámetros son muy generales.

En la figura 10 se muestra el dibujo de la estructura optimizada. En la tabla 25 se presentan las coordenadas cartesianas de la misma estructura.

Figura 10. Dibujo de la conformación optimizada con MNDO para el 1-acil-4-nitro-(2,2,2)-bicyclooctano.



SKELETAL MODEL OF ABCON.

COORDINATES					BONDS		
No.	X	Y	Z	ID	No.	K	L
1	0.000	0.000	0.000	C1	1	24	8
2	1.573	0.000	0.000	C2	2	22	7
3	2.123	1.446	0.000	C3	3	21	7
4	0.951	2.458	0.040	C4	4	23	8
5	0.067	2.263	-1.214	C5	5	8	4
6	-0.471	0.813	-1.255	C6	6	8	7
7	-0.452	0.752	1.302	C7	7	7	1
8	0.100	2.196	1.312	C8	8	12	2
9	-0.588	-1.441	-0.031	C9	9	14	3
10	-2.108	-1.673	-0.006	C10	10	26	10
11	0.147	-2.422	-0.074	O11	11	29	16
12	1.964	-0.548	0.890	H1	12	16	4
13	1.966	-0.542	-0.893	H2	13	16	28
14	2.802	1.606	0.871	H3	14	4	5
15	2.760	1.622	-0.899	H4	15	25	10
16	1.476	3.946	0.068	N16	16	1	2
17	-0.779	2.990	-1.213	H6	17	2	3
18	0.647	2.488	-2.140	H7	18	3	4
19	-1.585	0.840	-1.322	H8	19	10	9
20	-0.128	0.306	-2.188	H9	20	9	1
21	-1.564	0.787	1.385	H10	21	11	9
22	-0.102	0.199	2.206	H11	22	13	2
23	-0.739	2.930	1.372	H12	23	15	3
24	0.709	2.374	2.230	H13	24	27	10
25	-2.687	-0.751	0.033	H14	25	17	5
26	-2.376	-2.269	0.866	H15	26	5	6
27	-2.412	-2.218	-0.900	H16	27	6	1
28	2.661	4.177	0.011	O28	28	19	6
29	0.683	4.857	0.140	O29	29	18	5
					30	20	6

Tabla 26. Coordenadas cartesianas para ABCON.

Por último, para obtener la conformación de menor energía del 1-acil-4-acetil-(2,2,2)-bicyclooctano (ABCOAC), se utilizaron los parámetros geométricos mostrados en la tabla 26, obtenidos de la literatura.

Tabla 26. Parámetros geométricos iniciales utilizados para construir la conformación de ABCOAC.

C4-O16	1.4000 A
O16-C28	1.3120 A
C28-C29	1.4970 A
C28-O30	1.2450 A
C29-H31	1.0800 A
C29-H32	1.0800 A
C29-H33	1.0800 A
O16-C4-C8	110.000°
C4-O16-C28	107.800°
O16-C28-C29	118.000°
O16-C28-O30	122.000°
C28-C29-H31	109.500°
C28-C29-H32	109.500°
C28-C29-H33	109.500°
O16-C4-C8-C2	180.000°
C8-C4-O16-C28	180.000°
C4-O16-C28-C29	180.000°
C4-O16-C28-O30	0.000°
C16-C28-C29-H31	60.000°
C16-C28-C29-H32	180.000°
C16-C28-C29-H33	300.000°

En la tabla 27 se presentan los parámetros geométricos finales para ABCOAC correspondientes a la estructura optimizada con MNDO.

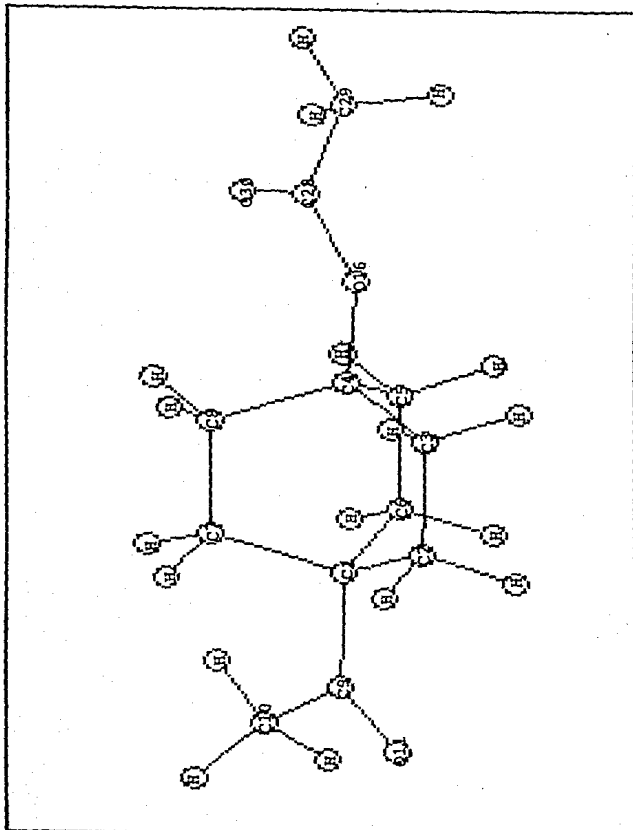
Tabla 27. Parámetros geométricos finales obtenidos con MNDO para la conformación de ABCOAC.

C4-O16	1.4225 A
O16-C28	1.3581 A
C28-C29	1.5354 A
C28-O30	1.2270 A
C29-H31	1.0800 A
C29-H32	1.0800 A
C29-H33	1.0800 A
O16-C4-C8	103.945°
C4-O16-C28	131.776°
O16-C28-C29	112.392°
O16-C28-O30	121.907°
C28-C29-H31	109.500°
C28-C29-H32	109.500°
C28-C29-H33	109.500°
O16-C4-C8-C2	181.262°
C8-C4-O16-C28	180.084°
C4-O16-C28-C29	180.126°
C4-O16-C28-O30	0.154°
C16-C28-C29-H31	60.190°
C16-C28-C29-H32	179.994°
C16-C28-C29-H33	299.637°

En la figura de la siguiente pagina se muestra la estructura correspondiente a los parámetros anteriores. En la tabla 28 se presentan las coordenadas cartesianas correspondientes a esta estructura.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Figura 11. Dibujo de la conformación optimizada con MNDO para el 1-acil-4-acetil-(2,2,2)-bicyclooctano.



SKELETAL MODEL OF ABCOAC.

COORDINATES					BONDS		
No.	X	Y	Z	ID	No.	K	L
1	0.000	0.000	0.000	C1	1	24	8
2	1.573	0.000	0.000	C2	2	22	7
3	2.123	1.446	0.000	C3	3	21	7
4	0.951	2.458	0.040	C4	4	23	8
5	0.067	2.263	-1.214	C5	5	8	4
6	-0.471	0.813	-1.255	C6	6	8	7
7	-0.452	0.752	1.302	C7	7	7	1
8	0.100	2.196	1.312	C8	8	31	29
9	-0.588	-1.441	-0.031	C9	9	12	2
10	-2.108	-1.673	-0.006	C10	10	14	3
11	0.147	-2.422	-0.074	O11	11	26	10
12	1.964	-0.548	0.890	H1	12	32	29
13	1.966	-0.542	-0.893	H2	13	29	28
14	2.802	1.606	0.871	H3	14	30	28
15	2.760	1.622	-0.899	H4	15	16	4
16	1.594	3.727	0.067	O16	16	16	28
17	-0.779	2.990	-1.213	H6	17	4	5
18	0.647	2.488	-2.140	H7	18	25	10
19	-1.585	0.840	-1.322	H8	19	3	4
20	-0.128	0.306	-2.188	H9	20	2	3
21	-1.564	0.787	1.385	H10	21	1	2
22	-0.102	0.199	2.206	H11	22	10	9
23	-0.739	2.930	1.372	H12	23	9	1
24	0.709	2.374	2.230	H13	24	11	9
25	-2.687	-0.751	0.033	H14	25	33	29
26	-2.376	-2.269	0.866	H15	26	13	2
27	-2.412	-2.218	-0.900	H16	27	15	3
28	1.101	4.991	0.104	C28	28	27	10
29	2.210	6.052	0.123	C29	29	17	5
30	-0.106	5.216	0.119	O30	30	5	6
31	2.828	5.912	0.998	H31	31	6	1
32	1.767	7.037	0.153	H32	32	19	6
33	2.811	5.961	-0.769	H33	33	18	5
					34	20	6

Tabla 28. Coordenadas cartesianas para ABCOAC.

3.1 BARRERAS DE ROTACIÓN.

Se calculó la barrera de rotación para los compuestos que tienen sustituyentes que pueden girar sobre el enlace que los une al anillo bicyclico (C4-A16), es decir, se calcula la energía total del compuesto para diferentes ángulos diedros ϕ : C4-C4-A16-B28, donde A16 y B28 son los átomos numerados como 16 y 28, respectivamente, para los diferentes sustituyentes (ver figura 12). En este trabajo, se hizo girar al sustituyente desde 0° hasta 360° cada 30° . La manera de hacer esto es realizando cálculos MNDO modificando cada vez, el ángulo diedro ϕ antes mencionado. En la siguiente figura se muestra el ángulo ϕ para el caso de ABCOH.

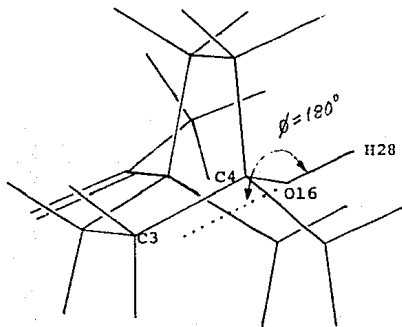


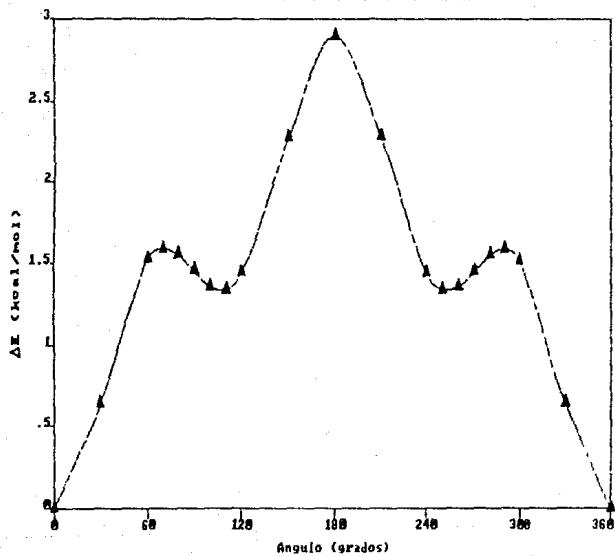
Figura 12. Ángulo ϕ que se modifica para calcular la barrera de rotación de ABCOH.

Las diferencias de energía (ΔE) que se presentan, corresponden a la diferencia entre la energía total generada para cada uno de los valores diversos del ángulo diedro correspondiente y la menor energía total obtenida, la cual en todos los casos resultó ser la del ángulo 0° excepto para ABCOFE y ABCON que corresponde a 90° . En la siguiente tabla se muestran los resultados correspondientes a la barrera de rotación calculada para el ABCOH.

Tabla 29. Valores de ΔE obtenidos para la barrera de rotación de ABCOH.

Angulo ($^\circ$)	ΔE (kcal/mol)
0	0.00
30	0.64
60	1.52
70	1.59
90	1.58
90	1.45
100	1.36
110	1.34
120	1.43
150	2.28
180	2.89
210	2.28
240	1.44
250	1.34
260	1.36
270	1.45
290	1.58
290	1.59
300	1.51
330	0.85
360	0.00

GRAFICA 1. BARRERA DE ROTACIÓN DE ABCOH



En la gráfica 1 se muestra la barrera de rotación del compuesto anterior. Todas las gráficas se trazaron con el programa ENERGRAPH.

En la gráfica 1 podemos observar que la diferencia entre el máximo y el mínimo de la barrera de rotación es muy pequeña: 3kcal/mol, lo cual era de esperarse, pues el efecto estérico que puede presentar el grupo hidroxilo es casi despreciable.

El máximo que se observa en la gráfica, está situado en 180° lo que corresponde a la configuración donde, viendo a través del eje C_4-C_1 , el hidrógeno del grupo oxhidrilo se ve entre los dos puentes y atrás de él se encuentra el metilo del grupo acil. En 60° y en 300° se observan dos puntos de inflexión que corresponden a la posición en que el hidrógeno, visto a través del mismo eje, se encuentra entre los otros dos puentes y atrás no se observa ningún sustituyente.

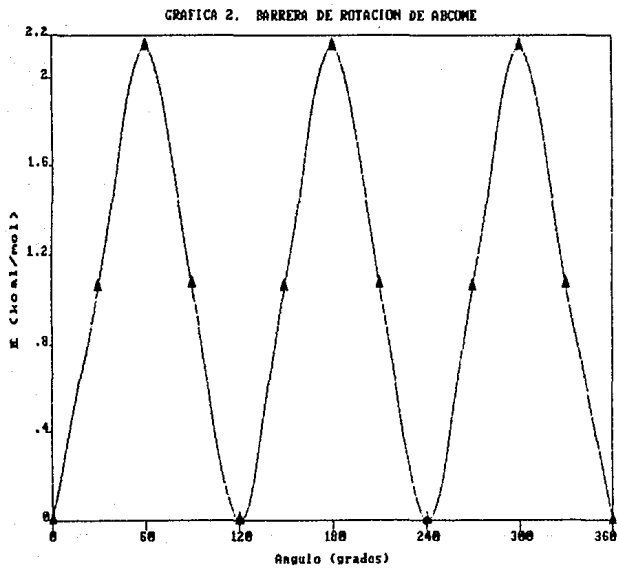
El mínimo de la gráfica corresponde a la conformación en la que el hidrógeno del grupo oxhidrilo se encuentra entre los hidrógenos unidos al C_3 , de tal manera que, el enlace O_1-H_2 está eclipsado con el enlace C_3-C_4 .

Para el 1-acil-4-metil-(2,2,2)-bicyclooctano se obtuvieron los datos mostrados en la tabla 30.

Tabla 30. Valores de ΔE obtenidos para la barrera de rotación de ABCOME.

Angulo (°)	ΔE (kcal/mol)
0	0.00
30	1.05
60	2.14
90	1.07
120	0.00
150	1.05
180	2.14
210	1.07
240	0.00
270	1.05
300	2.14
330	1.07
360	0.00

Se puede observar que la diferencia de energía entre al máximo y el mínimo de esta barrera de rotación (gráfica 2) es de 2.14 kcal/mol, lo cual es coherente al comparar con el tamaño del grupo metilo.



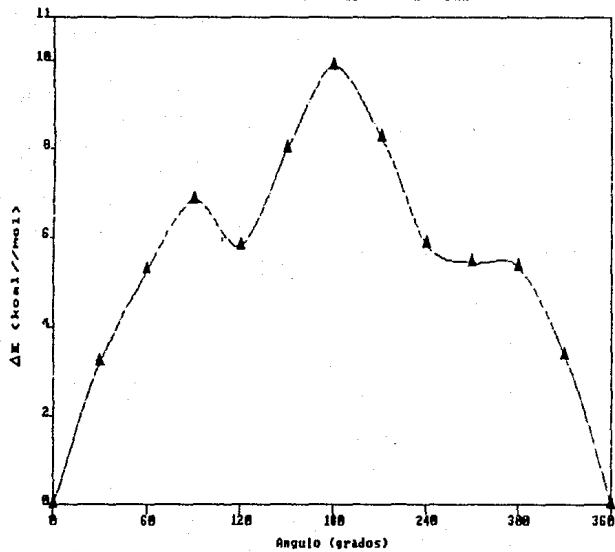
Para el 1-acil-4-metoxi-(2,2,2)-bicyclooctano se obtuvieron los valores mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 31. Valores de ΔE obtenidos para la barrera de rotación de ABCOMEQ.

Angulo (°)	ΔE (kcal/mol)
0	0.00
30	3.20
60	5.25
90	6.83
120	5.80
150	7.99
180	9.88
210	8.28
240	5.84
270	5.43
300	5.34
330	3.37
360	0.00

Como podemos observar en la gráfica 3, el máximo corresponde a 180°, situación en la cual el metilo del grupo metoxilo, visto a través del eje C₄-C₁, se ve entre los dos puentes y atrás de él se encuentra el metilo del grupo acil.

GRAFICA 3. BARRERA DE ROTACION DE ABCOMED



La diferencia entre el máximo y el mínimo es de 9.86 kcal/mol, lo cual nos dice que es más difícil que gire el metoxilo que el grupo metilo, lo cual es lógico si pensamos que el metilo es simétrico al girar a través del enlace C-C_α mientras que el metoxilo no lo es, y al girar, el metilo de este grupo tiene mayor interacción con los hidrógenos del anillo bicíclico.

En la gráfica 4 se presenta la barrera de rotación de este compuesto.

En la página siguiente se muestra la tabla que contiene los resultados obtenidos para la barrera de rotación de ABCOTER (tabla 32).

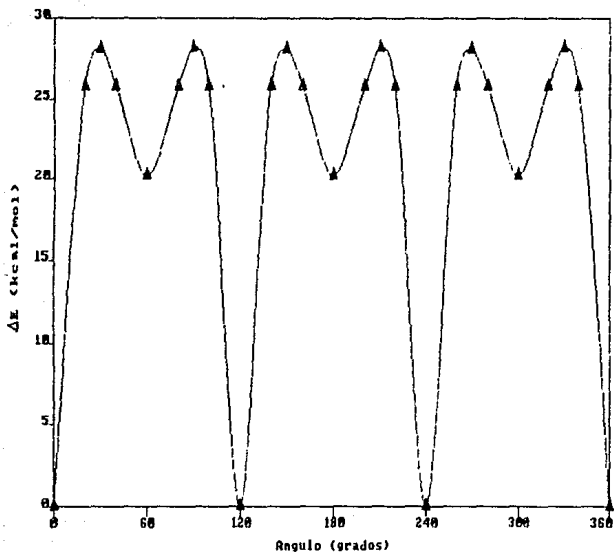
Como podemos observar en la gráfica 4, la diferencia de energía, entre el máximo y el mínimo es de 28.17 kcal/mol, lo cual es de esperarse si tomamos en cuenta que el grupo terbutilo es muy voluminoso y, por lo tanto, tendrá un efecto estérico muy grande.

hidrógenos del anillo bicíclico (hidrógenos soportados en los átomos C₄, C₅ y C₆). También se observan 3 puntos de menor energía, pero que no son los mínimos, en los ángulos 60, 180 y 300°. En estos casos, lo que sucede es que los hidrógenos del grupo terbutilo se acomodan (1 de cada metilo) entre los hidrógenos de los átomos vecinos del anillo bicíclico.

Tabla 32. Valores de ΔE obtenidos para la barrera de rotación de ABCOTER.

Angulo (°)	ΔE (kcal/mol)
0	0.00
20	25.81
30	28.05
40	25.81
60	20.18
80	25.81
90	28.17
100	25.81
120	0.00
140	25.81
150	28.05
160	25.81
180	20.18
200	25.81
210	28.17
220	25.81
240	0.00
260	25.81
270	28.05
280	25.81
300	20.18
320	25.81
330	28.17
340	25.81
360	0.00

GRAFICA 4. BARRERA DE ROTACIÓN DE ABCOTER



La estructura correspondiente a los mínimos de la barrera de rotación de ABCOTER, los cuales se presentan en 0, 120, 240 y 360°, es una en la cual los hidrógenos del terbutilo se encuentran entre los hidrógenos de un mismo átomo del anillo bicíclico (átomos C₈, C₅ y C₆), de tal manera que, los enlaces C₈-C del terbutilo están eclipsados con los puentes del 1-acil-(2,2,2)-biciclooctano.

La siguiente tabla muestra los resultados de la barrera de rotación de ABCOFE.

Tabla 33. Valores de ΔE obtenidos para la barrera de rotación de ABCOFE.

Angulo (°)	ΔE (kcal/mol)
0	2.98
30	1.21
40 = 320	0.98
50 = 310	1.04
60	1.08
90	0.00
100 = 280	0.29
110 = 250	0.84
120	1.17
130 = 230	1.18
140 = 220	1.02
150	1.39
180	2.98
210	1.39
240	1.08
270	0.00
300	1.17
330	1.21
360	2.98

En la siguiente página se muestra la gráfica correspondiente a la tabla 33. En dicha gráfica podemos observar que la diferencia de energía entre el máximo y el mínimo es de 2.96 kcal/mol, lo cual es un valor muy pequeño, casi comparable a la barrera del oxhidrilo que tiene un valor de 2.90 kcal/mol.

Es importante mencionar que en la barrera de rotación anterior, el máximo se encuentra en 0, 180 y 360° (donde la posición del fenilo es equivalente) a diferencia de las barreras anteriores en que el mínimo siempre está en estos valores del ángulo ϕ .

Analizando el mínimo (90 y 270°) y el máximo (0, 180 y 360°) de la gráfica 5, podemos observar que en el máximo, los hidrógenos sostenidos en los átomos C_{2a} o C_{2z} del grupo fenilo se encuentran entre los hidrógenos sostenidos en C₃ a una distancia de 2.17 Å (ver figura 13); por otra parte, en el mínimo de energía, los hidrógenos sostenidos a los átomos C_{2a} o C_{2z} del anillo bencénico están muy cerca: 1.86 Å (ver figura 14). En consecuencia, se esperaría que en 90 o 270° el compuesto tuviera más energía que en 0, 180 o 360°. Buscando una explicación para esto, se analizaron las distancias C-C involucradas en las repulsiones, encontrándose que las distancias H-H disminuyen, las distancias C-C aumentan (excepto en C₅-C_{2z} que disminuye muy poco) y por lo tanto la de la conformación con $\phi = 90$ o 270° disminuye. Las distancias analizadas se presentan en la tabla 34.

GRAFICA 5. BARRERA DE ROTACIÓN DE ABCOFE.

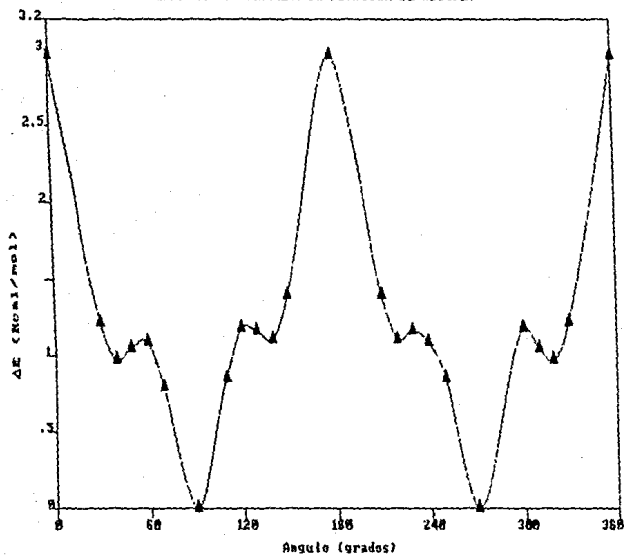


Figura 18. Contorno de deformación de ABOFFE con $\phi = 6^\circ$.

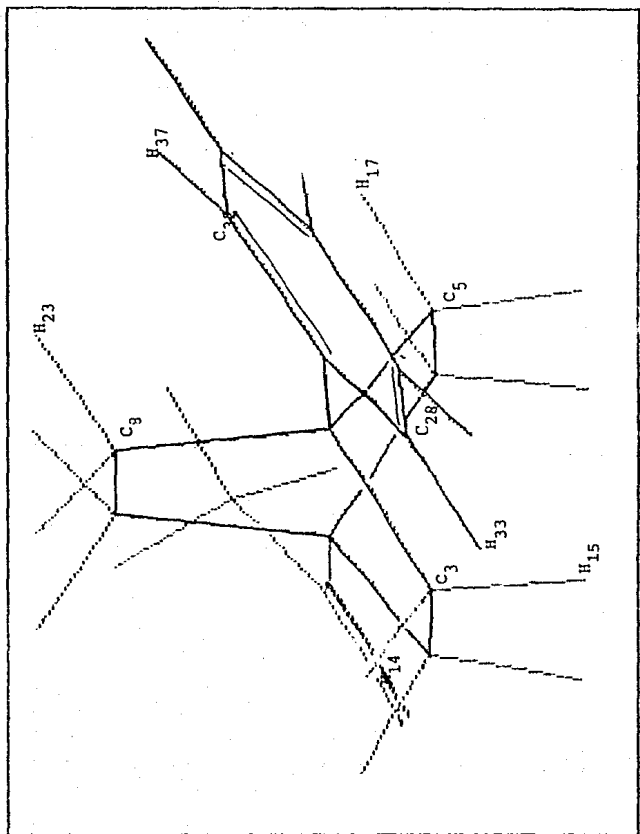


Figura 14. Conformación de ASCOPE con $\psi = 90^\circ$.

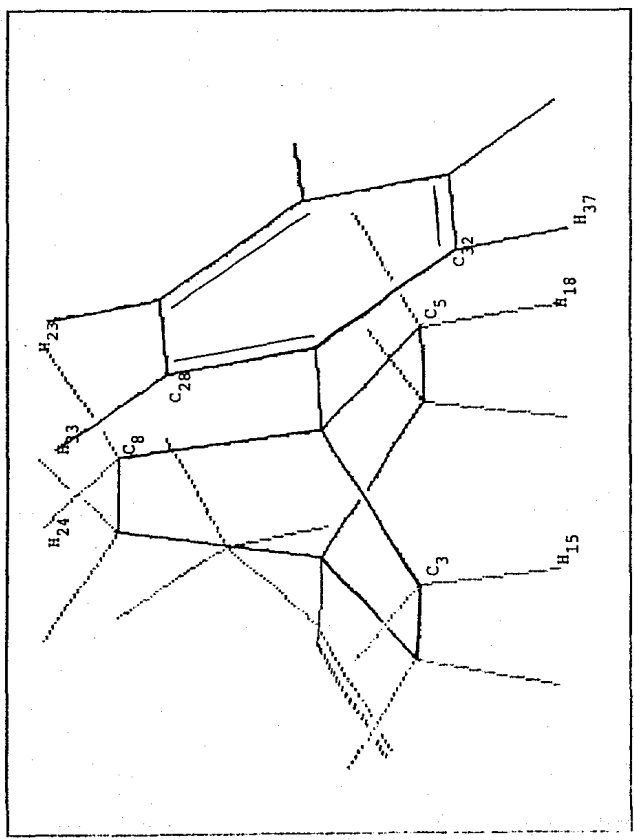


Tabla 34. Comparación de algunas distancias para ABCOFE con $\phi = 0$ y 90° .

$\phi = 0^\circ$		$\phi = 90^\circ$	
H ₂₂ -H ₁₄	2.17 Å	H ₂₂ -H ₂₄	1.86 Å
H ₂₂ -H ₁₅	2.17 Å	H ₂₂ -H ₂₃	2.65 Å
H ₂₇ -H ₂₂	2.20 Å	H ₂₇ -H ₁₂	1.85 Å
H ₂₇ -H ₁₇	2.20 Å	H ₂₇ -H ₁₅	3.09 Å
C ₉ -C ₂₂	2.98 Å	C ₉ -C ₂₂	3.43 Å
C ₅ -C ₂₂	3.06 Å	C ₅ -C ₂₂	2.85 Å
C ₉ -C ₂₂	3.07 Å	C ₈ -C ₂₂	3.78 Å
C ₈ -H ₂₇	2.90 Å	C ₈ -C ₂₂	2.85 Å

La tabla 35 muestra los resultados obtenidos para la barrera de rotación de ABCON. Podemos apreciar que la diferencia entre el máximo y el mínimo valor de energía es tan solo de 0.54 kcal/mol, la cual es aun menor que para la barrera de rotación del 1-acil-4-hidroxi-(2,2,2)-bicyclooctano. Lo anterior nos dice que el grupo nitro, aun cuando tenga mayor impedimento estérico que el oxhidrilo, es más simétrico y por esa razón la diferencia de energía es pequeña.

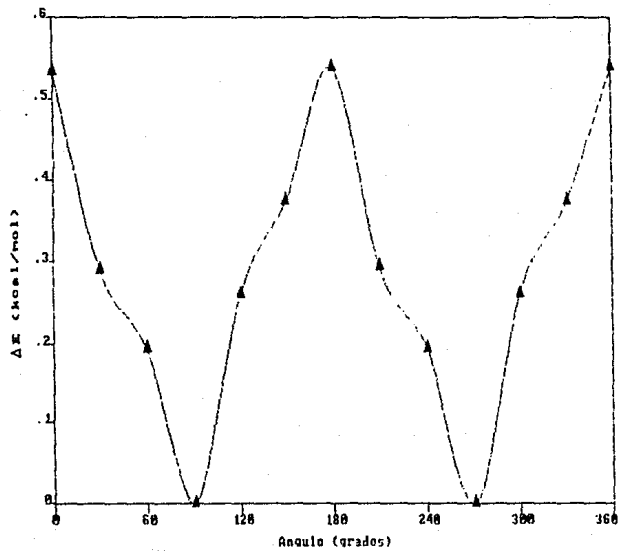
Los resultados obtenidos para la barrera de rotación del 1-acil-4-nitro-(2,2,2)-bicyclooctano son parecidos a los del compuesto anterior, pues si observamos la gráfica 6, vemos que el mínimo de la barrera está en 90 y 270° al igual que para ABCOFE.

Tabla 35. Valores de ΔE obtenidos para la barrera de rotación de ABCON.

Angulo (°)	ΔE (kcal/mol)
0	0.53
30	0.29
60	0.19
90	0.00
120	0.26
150	0.37
180	0.54
210	0.29
240	0.19
270	0.00
300	0.26
330	0.37
360	0.54

La explicación de estos resultados, es también muy similar a la de ABCOFE, pues se considera que al aumentar las distancias C-O disminuye la energía, y al acercarse el oxígeno a los hidrógenos H1e y H2e se forman puentes de hidrógeno y en consecuencia disminuye aun más la energía.

GRÁFICA 6. BARRERA DE ROTACIÓN DE ABOM.



La siguiente tabla muestra las distancias entre el oxígeno y los hidrógenos de los puentes para $\phi = 0$ y 90° .

Tabla 36. Comparación de algunas distancias para ABCON con $\phi = 0$ y 90° .

$\phi = 0^\circ$		$\phi = 90^\circ$	
H18-O2p	2.78 Å	H18-O2p	2.57 Å
H28-O2p	2.71 Å	H28-O2p	2.90 Å
H24-O2p	3.27 Å	H24-O2p	2.58 Å
C8-O2p	2.78 Å	C8-O2p	3.27 Å
C5-O2p	2.97 Å	C5-O2p	2.79 Å
C8-C2p	2.90 Å	C8-C2p	2.80 Å

Los resultados de la barrera de rotación para el 1-acil-4-acetil-(2,2,2)-bicyclooctano se presentan en la tabla 37. Se puede observar que la diferencia entre el máximo y el mínimo valor de energía es de 12.2 kcal/mol. En la página 102 se muestra la gráfica correspondiente a estos resultados.

Analizando estos resultados, podemos ver que en el mínimo, presente en 0° , viendo a través del enlace C18-C4, el

GRAFICA 7. BARRERA DE ROTACIÓN DE ABCDC

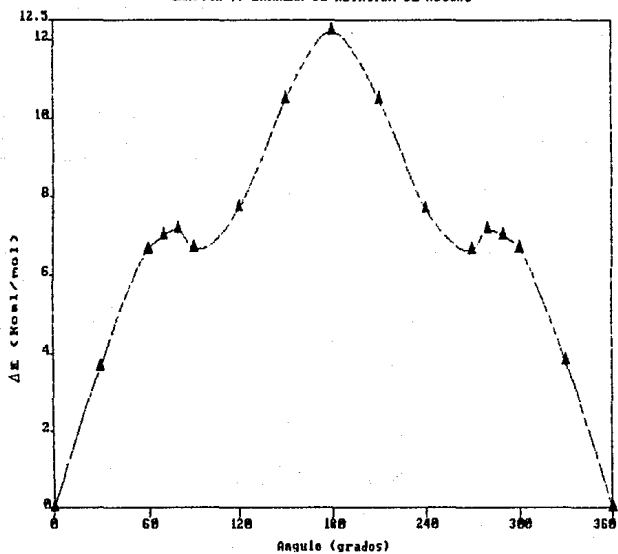


Tabla 37. Valores de ΔE obtenidos para la barrera de rotación de ABCOAC.

Angulo ($^{\circ}$)	ΔE (kcal/mol)
0	0.00
30	3.69
60	6.61
70	6.98
80	7.14
90	6.84
120	7.72
150	10.49
180	12.20
210	10.49
240	7.68
250	6.99
260	6.61
270	6.62
300	6.67
330	3.81
360	0.00

carbonilo del grupo acil está eclipsado con el puente C1-C2-C3-C4 del anillo y con el carbonilo del grupo acetil, y el carbono del metilo del grupo acetil se encuentra casi colineal con los oxígenos de los carbonilos y los carbonos C2 y C3 del anillo bicíclico (ver figura 15). Por otra parte, en la estructura correspondiente a $\phi = 180^{\circ}$, el carbonilo del grupo acetil se encuentra entre los 2 puentes del anillo bicíclico quedando eclipsado con el metilo del grupo acil (ver figura 16).

Figura 15. Dibujo de la conformación de ABCOAC con $\psi = 0^\circ$.

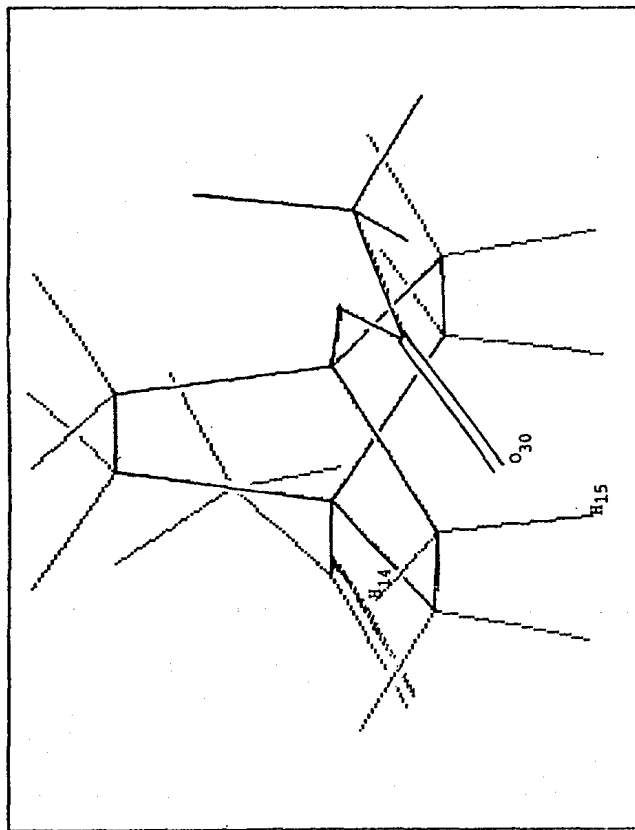
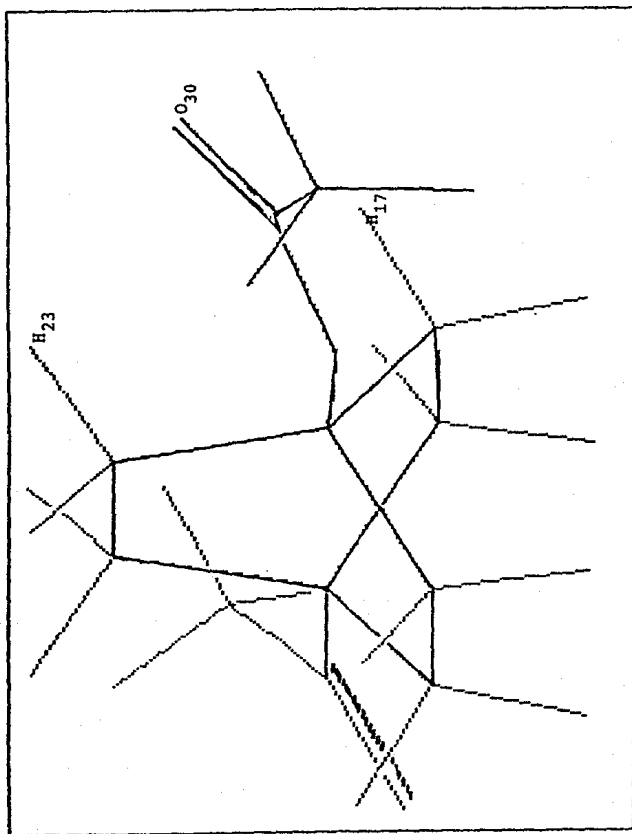


Figura 16. Dibujo de la conformación de ABCOAC con $\phi = 180^\circ$.



De la discusión anterior, podemos decir que la estructura con $\phi = 0^\circ$ es más estable que con $\phi = 180^\circ$ porque, en esta situación, el oxígeno del carbonilo del grupo acetilo (O_{ao}) está más cerca de los hidrógenos unidos al carbono C_a del anillo bicíclico (H₁₄ y H₁₅), mientras que con $\phi = 180^\circ$ las distancias de O_{ao} con los hidrógenos más cercanos (H₁₇ y H₁₈) son un poco mayores; favoreciéndose así la formación de puentes de hidrógeno, con lo que la molécula se estabiliza. En la tabla 38 se muestran las distancias mencionadas.

Por otra parte, al analizar el metilo del grupo acetilo, observamos que el enlace C_{2a}-H_{2z} está eclipsado con el enlace C_{2a}-O_{ao} (grupo carbonilo del acetilo), lo cual se justifica si pensamos que en esta posición la distancia O_{ao}-H_{2z} es la menor que se puede tener y esto favorece el puente de hidrógeno.

En conclusión, las barreras de rotación de los compuestos estudiados, nos permiten conocer la conformación de menor energía de un compuesto con más seguridad, pues si en nuestra definición inicial de la molécula proporcionamos, al ángulo diedro, un valor que este en un mínimo de mayor energía que el mínimo absoluto, el cálculo MNDO puede optimizar la geometría con el valor de ese ángulo, sin que sea precisamente la de menor energía, en otras palabras, el programa alcanza la autoconsistencia en ese pozo de energía porque no puede pasar la barrera de rotación.

3.2 DENSIDADES ELECTRÓNICAS, CALORES DE FORMACIÓN,
MOMENTOS DIPOLARES Y POTENCIALES DE IONIZACIÓN.

De los cálculos realizados se obtienen las densidades electrónicas en cada átomo y éstas se presentan en las figuras de las siguientes páginas. Otros parámetros fisicoquímicos obtenidos con el cálculo MNDO para los compuestos estudiados se muestran en la tabla 38 (calor de formación, potencial de ionización y momento dipolar).

Tabla 38. Algunos parámetros fisicoquímicos obtenidos con MNDO.

-X	ΔH_f kcal/mol	P. I. eV	μ Debye
-H	-51.33	10.53	2.44
-Cl	-56.17	10.77	2.14
-F	-89.82	10.76	2.107
-OH	-86.64	10.65	0.88
-Me	-47.35	10.52	2.44
-OMe	-21.64	10.62	1.08
-OAc	-108.03	10.67	4.19
-t-But	-0.81	10.52	2.40
-Fen	-3.61	9.45	2.45
-NO ₂	-27.49	11.01	4.00

Figura 17. Densidades electronicas obtenidas para ABCO.

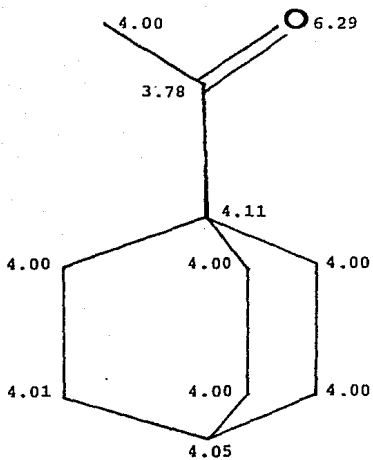


Figura 18. Densidades electronicas obtenidas para ABCOF.

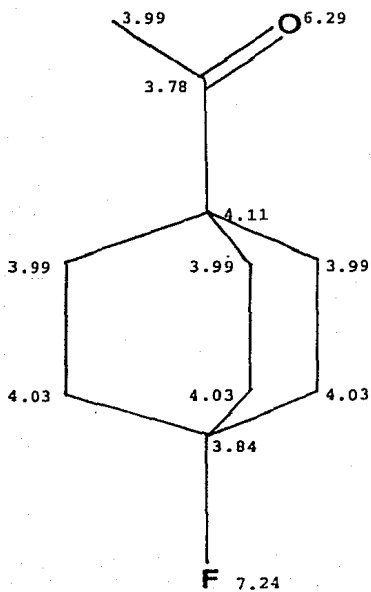


Figura 19. Densidades electronicas obtenidas para ABCOCL.

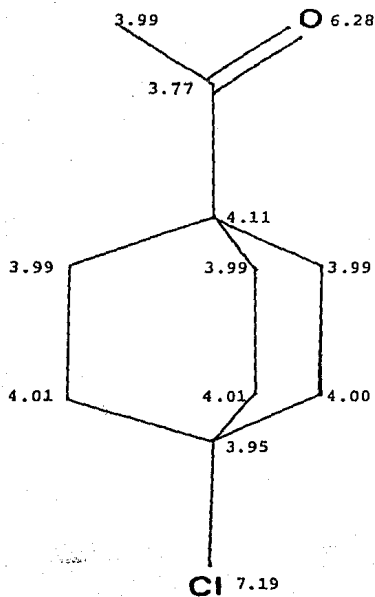


Figura 20. Densidades electronicas obtenidas para ABCOME.

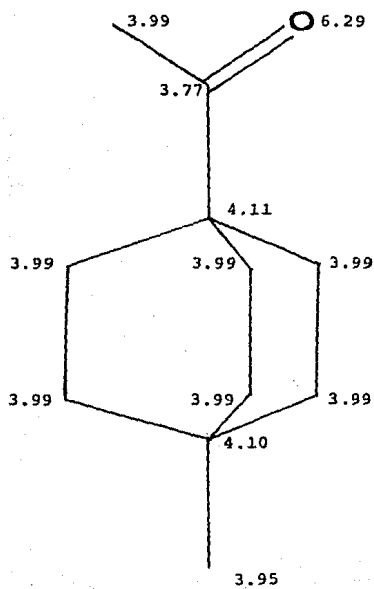


Figura 21. Densidades electronicas obtenidas para ABCOMEQ.

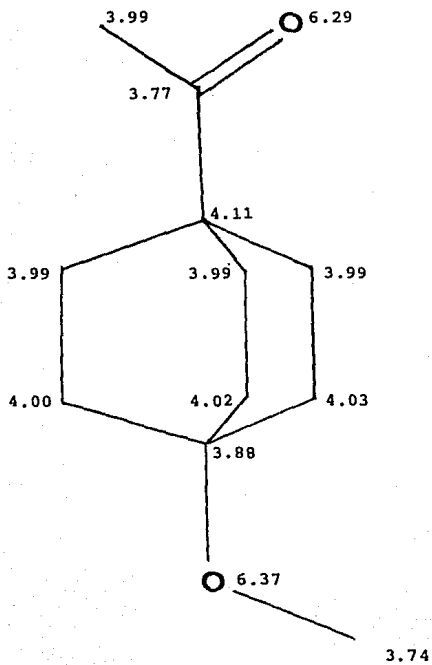


Figura 22. Densidades electronicas obtenidas para ABCOTER.

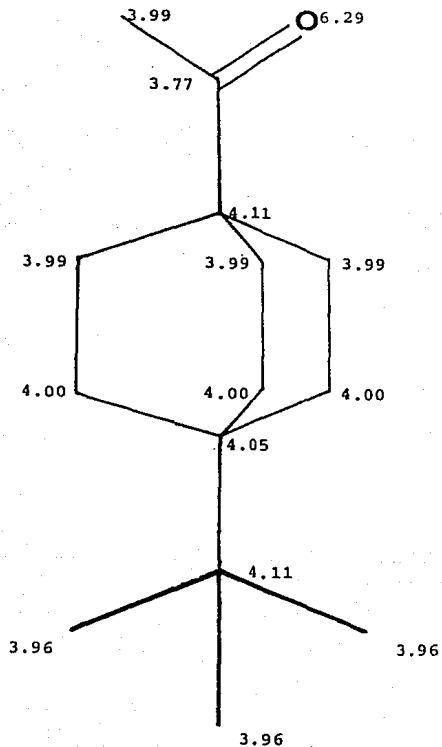


Figura 23. Densidades electronicas obtenidas para ABCOFE.

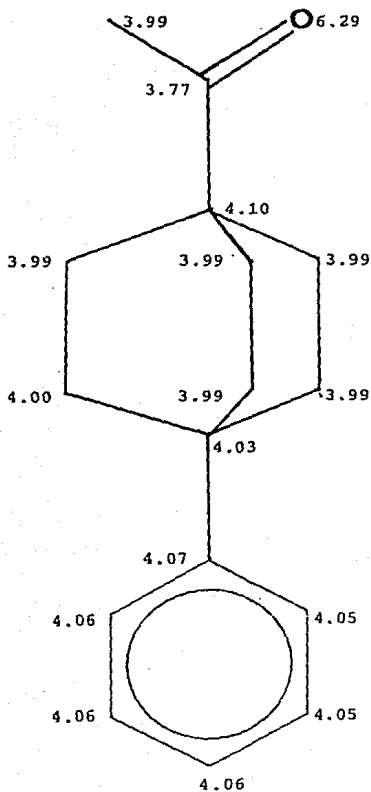


Figura 24. Densidades electronicas obtenidas para ABCOH.

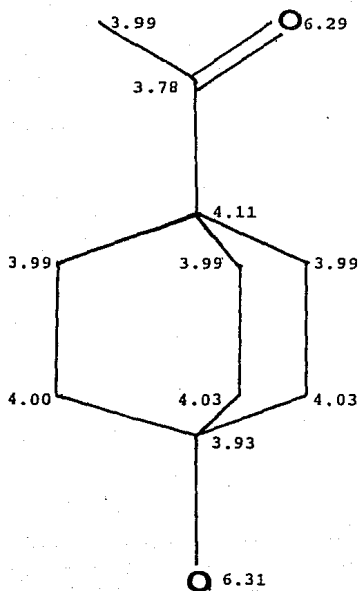


Figura 25. Densidades electronicas obtenidas para ABCON.

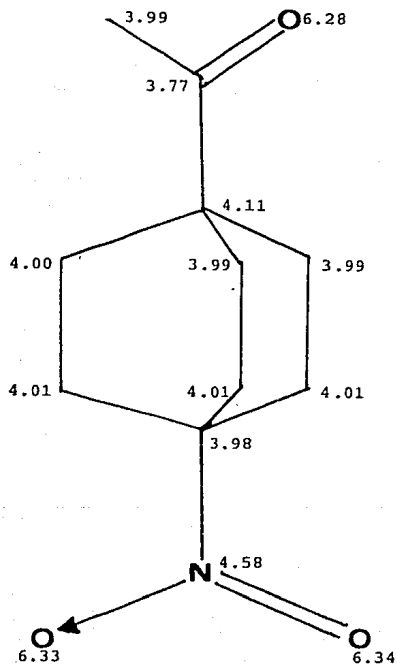
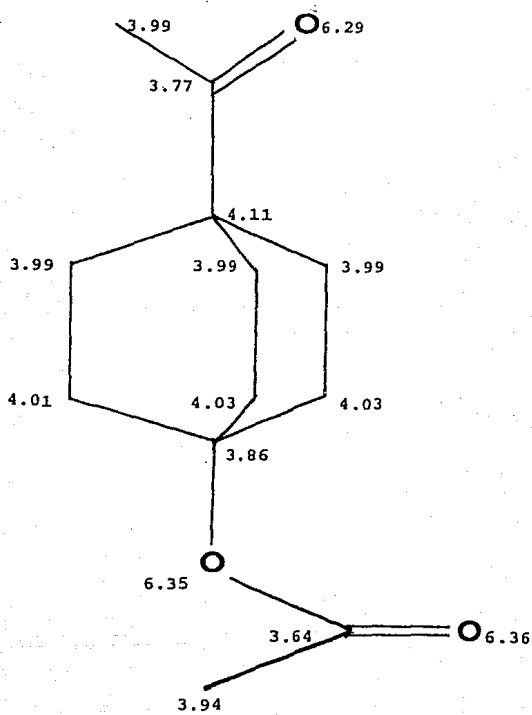


Figura 26. Densidades electronicas obtenidas para ABCOAC.



Podemos observar que el cálculo predice el dipolo del grupo carbonilo, dado que si consideramos que el oxígeno debe tener una densidad electrónica de 6 y el carbono de 4, y comparamos con los resultados obtenidos con MNDO, observaríamos que, en todos los compuestos el oxígeno del grupo acil tiene una densidad electrónica ligeramente mayor que 6 y el carbono unido a éste ligeramente menor a 4, lo cual muestra que el oxígeno tiene un exceso electrónico, mientras que el carbono tiene una deficiencia electrónica.

Por otra parte, al comparar las densidades electrónicas de todos los compuestos estudiados, observamos que la presencia de los grupos sustituyentes no afecta notablemente la estructura electrónica del anillo bicíclico ni del grupo acilo. Estos resultados nos indicarían que el sustituyente no tiene ningún efecto sobre el carbonilo. Esto es lógico de suponer, si consideramos que no puede haber efecto de resonancia debido a la ausencia de enlaces π , y que el efecto inductivo no se manifiesta en el carbonilo debido a lo lejos que éste se encuentra del sustituyente.

Aquí se podría dudar sobre la razón del estudio de estos compuestos, pues no se espera efecto de resonancia ni de transmisión de dipolos a través de los enlaces por la lejanía de los sustituyentes. Por esta razón, se debe mencionar que estudios recientes sobre la reactividad de ciclohexanonas sustituidas en C⁶₆ muestran que la reactividad del grupo

cetónico es influida por los "sustituyentes remotos". Se han encontrado correlaciones de energía libre muy satisfactorias con la constante polar del sustituyente de Taft (σ_I).

Aquí se puede ver que una de las razones por la que se estudio esta serie de compuestos es su parecido con las ciclohexanonas, y que por lo tanto se espera un efecto de los sustituyentes sobre el grupo cetónico.

Lo anterior nos hace suponer que el efecto inductivo del sustituyente sobre el carbonilo se debe al efecto de campo, más que a la transmisión de dipolos a través de los enlaces.

Por otra parte, J. L. Escobar ⁷¹ encuentra teóricamente una relación lineal entre la densidad electrónica del oxígeno cetónico y la σ_I de los sustituyentes, para una serie de ciclohexanonas sustituidas en C₄, utilizando el método MINDO/3 para sus cálculos. Aquí podemos observar una diferencia del comportamiento de las ciclohexanonas sustituidas en C₄ con nuestros compuestos, lo cual nos dice que el efecto del sustituyente sobre el grupo cetónico es menor para los 1-acil-4-fenil-(2,2,2)-bicyclooctanos sustituidos en C₄ que para las correspondientes ciclohexanonas.

En el trabajo de Escobar, también se encuentra una relación lineal entre las densidades electrónicas del oxígeno cetónico y el potencial de ionización, lo cual no se obtiene

para la serie de cetonas bicíclicas estudiadas en este trabajo. Esto refuerza la hipótesis mencionada antes.

Por lo que corresponde a los calores de formación y a los momentos dipolares obtenidos, no se puede discutir mucho, debido a que en la literatura no se presentan datos experimentales de estas propiedades.

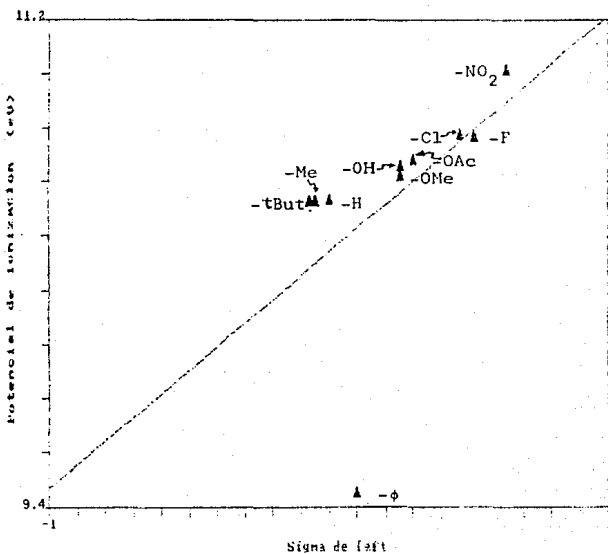
Se puede tener confianza en los calores de formación obtenidos con el cálculo, pues el método MNDO se ha caracterizado por predecir con suficiente exactitud los calores de formación.

3.3. POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y σ_I .

Se buscó una relación entre el efecto inductivo de los sustituyentes y algún parámetro fisicoquímico de los compuestos estudiados, sin embargo, no se encontró ninguna buena correlación con el momento dipolar ni con el calor de formación, no obstante, al trazar la sigma de Taft (σ_I) de cada sustituyente ante el potencial de ionización del compuesto correspondiente, se obtiene una relación casi lineal, donde solamente el compuesto que tiene al grupo fenilo como sustituyente se aparta notablemente de la linealidad (ver gráfica 8). La tabla 39 presenta los datos utilizados para obtener la relación mencionada. En la siguiente página se muestra la gráfica obtenida al trazar el potencial de ionización contra la σ_I para cada sustituyente.

Tabla 39. Datos utilizados para la correlación de σ_I con el potencial de ionización.

-X	σ_I	P.I.
-H	0.00	10.5273
-Cl	0.47	10.7726
-F	0.52	10.7617
-OH	0.25	10.6527
-Me	-0.05	10.5236
-OMe	0.25	10.8199
-OAc	0.30	10.6748
-t-But	-0.07	10.5216
-Ph	0.10	9.4493
-NO ₂	0.63	11.0110

Grafica 8. Relación P. I. vs. σ_1 .

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

(1.034E+01) + (3.751E-01) X

THE VARIANCE - 1.136E-01

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN: 0.5173

Para explicar la razón por la que el compuesto que tiene como sustituyente al grupo fenilo se apartaba de la linealidad, se analizaron los coeficientes de la función de onda encontrándose que el oxígeno del grupo carbonilo es el átomo que más contribuye a la función de onda excepto en el compuesto con fenilo en el que el átomo que más contribuye es un carbono del anillo aromático (ver tabla 40).

Tabla 40. Principal coeficiente de la función de onda para el orbital HOMO.

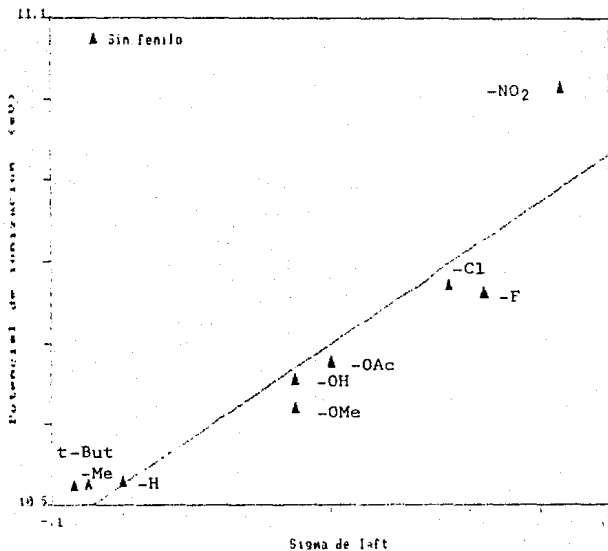
-X	Coefficiente HOMO	Atomo
-H	-0.5719	O ₁₁
-Cl	-0.5833	O ₁₁
-F	-0.5892	O ₁₁
-OH	-0.5837	O ₁₁
-Me	-0.5705	O ₁₁
-OMe	-0.5826	O ₁₁
-OAc	-0.5828	O ₁₁
-t-But	-0.5608	O ₁₁
-Fen	-0.5658	C ₁₅
-NO ₂	-0.5825	O ₁₁

Por las razones antes mencionadas, se descartó en la correlación al compuesto que tiene al grupo fenilo como sustituyente, encontrándose un coeficiente de correlación mucho mejor ($r = 0.9359$). Los resultados se presentan en la gráfica 9.

Podemos decir entonces, que para derivados del ABCO sustituidos en C_4 en donde los sustituyentes no sean aromáticos, se puede conocer su potencial de ionización conociendo el valor de σ_I del sustituyente, utilizando la gráfica 9.

Los resultados antes obtenidos son interesantes, si comparamos con el trabajo realizado por Caietti y colaboradores⁵⁵, en el que experimentalmente obtienen una relación lineal entre el potencial de ionización medido por espectroscopia electrónica y la σ_I de una serie de ciclohexanonas sustituidas en C_4 .

Grafica 9. Relación P.F. vs. σ_p sin ABUFF.



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$1.055E+01 + (5.815E-01)*X$$

THE VARIANCE - 1.762E-03

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN: 0.9359

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

1. Se encontraron los parámetros geométricos correspondientes a la conformación de mínima energía para todos los compuestos estudiados, encontrándose que los sustituyentes no afectan notablemente la estructura del anillo bicíclico ni la posición del grupo acilo.

2. Se calcularon las barreras de rotación para los compuestos que pueden presentar diferente efecto estérico al girar el enlace C-R, encontrándose un valor del ángulo $\phi = 90^\circ$ para los sustituyentes fenilo y nitro, y de 0° para el resto de los compuestos, en el mínimo de energía.

3. Se determinaron las densidades electrónicas de todos los átomos, encontrándose que la presencia de los sustituyentes no afecta notablemente la distribución electrónica del anillo ni del grupo acilo. De este resultado se deduce que el efecto del sustituyente se debe al efecto de campo y no a la transmisión de dipolos a través de los enlaces (efecto inductivo). Se

podría pensar que, por la estructura de los compuestos estudiados, no existiera un efecto apreciable del sustituyente sobre el grupo carbonilo, pero se ha demostrado influencia de los sustituyentes sobre la constante de acidez de los ácidos 1-carboxi-4-X-(2,2,2)-bicyclooctano⁷⁴.

4. Se calcularon los momentos dipolares de todos los compuestos estudiados, lamentablemente no se pudieron hacer comparaciones con los valores reales, por carencia de datos experimentales.

5. Se obtuvieron los potenciales de ionización para toda la serie de compuestos y se encontró una relación lineal de éstos con la σ_1 . Se aprecia que el único compuesto que se aleja de la linealidad es el que tiene a fenilo como sustituyente, por lo que se estudiarán los coeficientes de la función de onda encontrándose que para dicho compuesto el principal coeficiente del HOMO pertenece a un carbono del anillo aromático, mientras que en el resto de los compuestos este coeficiente corresponde al oxígeno cetónico. En otras palabras, en el 1-acil-4-fenil-(2,2,2)-bicyclooctano, el potencial de ionización corresponde a un electrón de un carbono del anillo aromático y no al oxígeno del grupo acilo como sucede con los demás compuestos.

6. Se obtuvieron los calores de formación, pero no se pudieron hacer comparaciones porque no se han realizado estudios experimentales de este tipo para estos compuestos.

PERSPECTIVAS

Sintetizar los compuestos estudiados en este trabajo y estudiar la cinética de la reacción de Baeyer y Villiger⁷² para relacionar experimentalmente el efecto del sustituyente sobre la reactividad del compuesto y comparar con los resultados de este trabajo.

También se espera medir el potencial de ionización, momento dipolar y calor de formación para revisar la precisión del método de cálculo al predecir estas magnitudes físicas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Dewar M. J. S. y Thiel W., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
- (2) Jaffé, H. H. *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).
- (3) Ewing, D. F., in Chapman, N. B. and Shorter, J., "Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances", p.p. 357-96, Plenum, N.Y. (1978).
- (4) Okamoto, I. y Brown, H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4969 (1958).
- (5) Brown, H. H. y Okamoto, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958).
- (6) Schreck, J. O., *J. Chem. Educ.*, **48**, 103-7 (1971).
- (7) Gawley, R. E., *J. Org. Chem.*, **46**, 4595 (1981).
- (8) Dewar, M. J. S. and Grisalde, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3548 (1962).
- (9) Dewar, M. J. S. and Marchand, A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 354 (1966).
- (10) Swain, C. G. y Lupton, E. C. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4328 (1968).

- (11) Reynolds, W. F. y Topsom, R. D., *J. Org. Chem.*, **49**, 1989 (1984).
- (12) Hoefnagel, A. J., Oosterbeek, W. y Wepster, B. M., *J. Org. Chem.*, **49**, 1993 (1984).
- (13) Taft, R. W. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4231 (1953).
- (14) Ritchie, C. D. y Sager, W. F., *Prog. Phys. Org. Chem.*, **2**, 323-400 (1984).
- (15) Ingold, C. K., *J. Chem. Soc.*, 1032 (1930).
- (16) Hutchings, M. G. y Gasteiger, J., *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2541 (1983).
- (17) Charton, M., *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 119-251 (1981).
- (18) Shorter, J., *Q. Rev. Chem. Soc.*, **24**, 433-53 (1970).
- (19) Reynolds, W. F., *Prog. Phys. Org. Chem.*, **14**, 165-203 (1983).
- (20) Draffehn, J. y Ponsold, K., *J. Prakt. Chem.*, **320**, 249 (1978).
- (21) Shorter, J., "Correlation Analysis of Organic Reactivity", Wiley, New York, 1982.
- (22) Koopmans, T., *Physica*, **1**, 104 (1933).
- (23) Bucourt, R., *Topics in stereochemistry*, **8**, 159 (1974).
- (24) Slater, J. C. "Quantum theory of molecules y crystals", Vol.1 Mc.Graw-Hill Book Company N. Y. (1963).
- (25) Roothaan, C. C. J : *Rev. Mod. Phys.*, **23**:89 (1951).
- (26) Huckel, E., *Z. Physik*, **70**, 204 (1931).
- (27) Streitwieser, A., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Joh Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.

- (28) Hoffman, R., *J Chem. Phys.*, 39:1397 (1963).
- (29) Pople, J. A., y D. P. Santry, *Mol. Phys.*, 7, 269 (1964).
- (30) *Ibid.*, 9, 301 (1965).
- (31) Pople, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1375 (1953).
- (32) Salem, L., "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems," W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966.
- (33) Murrell, J. N., "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules." John Wiley & Sons, Inc., N.Y. 1968.
- (34) Schroedinger, E., *Ann. Physik*, 79, 361 (1926).
- (35) Born, M., y Oppenheimer, J. R., *Ann. Physik*, 84, 457 (1927).
- (36) Dirac, P. A. M.: "The Principles of Quantum Mechanics," Oxford University Press, London, 1958.
- (37) Hund, F., *Z. Physik*, 40, 742 (1927), 42, 93 (1927);
- (38) Hartree, D. R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 89, 111, 428 (1928).
- (39) Lennard-Jones, J. E., *Trans. Faraday Soc.*, 25, 668 (1929).
- (40) Coulson, C. A., y Longuet-Higgins, J. C., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A191, 39 (1947).
- (41) Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69 (1951).

- (42) Pople, J. A. y Beveridge, D. L., "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill Book Co., New York 1970.
- (43) Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4550 (1964), **87**, 3300, (1965).
- (44) Pople, J. A., Beveridge, D. L. y Dobosh, P. A., *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
- (45) Pople, J. A. y Segal, G. A., *J. Chem. Phys.*, **43**, S136 (1965).
- (46) Pople, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953);
- (47) Pople, J. A., Santry, D. P. y Segal, G. A., *J. Chem. Phys.*, **43**, S129 (1965).
- (48) Dixon, R. N., *Mol. Phys.*, **12**, 83 (1967).
- (49) Baird, N. C. y Dewar, M. J. S., *J. Chem. Phys.*, **50**, 1262 (1969).
- (50) Dewar, M. J. S. y Haselbach, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 590 (1970).
- (51) Bingham, R. C., Dewar, M. J. S. y Lo, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
- (52) Mulliken, R. S., *Phys. Rev.*, **32**, 186 (1928), **32**, 781 (1928), **33**, 730 (1929).
- (53) Dewar, M. J. S., "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1969, p. 84.
- (54) Pople, J. A., y Segal, G. A., *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966).
- (55) Brickstock, A. y Pople, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 901 (1954).

- (56) Hall, G. G., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A205, 541 (1951).
- (57) Ermer, O. y Dunitz, J. D., *Helv. Chim. Acta*, 52, 1881 (1969).
- (58) *Ibid.*, *Chem. Communic.*, 567 (1968).
- (59) Britton, D., *Acta Cryst.*, (B) 30, 1304 (1974).
- (60) Yokoseki A., Kuchitsu, K. y Morino, Y., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 43, 2017-26 (1970).
- (61) Sutton, L. E., y Phil, D., Eds. "Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions.", Supplement 1956-1959, Special Publication 18., London: The Chemical Society, (1965).
- (62) Stora, C. y Rerat, B., *Acta Cryst.*, B30, 868 (1974).
- (63) Cianetti, C., *Tetrahedron*, 39, 657 (1983).
- (64) Di Maio, G., Li, W., Vecchi, E., *Ibid.*, 41, 4891 (1985).
- (65) Kwart, H., Takeshita, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2834 (1962).
- (66) Cauletti, C., *Tetrahedron*, 42, 3677-82 (1986).
- (67) Cleplak, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* 103, 4540 (1981).
- (68) Zefirov, N. S., *Tetrahedron Lett.*, 1087 (1975).
- (69) Zefirov, N. S., Samoshin V. V., Zemlyanova T. G., *ibid.* 5133 (1983).
- (70) Reyes Trejo Lino Joel, "Efecto de sustituyentes remotos en la oxidación de Baeyer y Villiger con ácido m-cloroperbenzoico de ciclohexanonas sustituidas en C^α". Tesis de maestría. UNAM. 1988.

- (71) Escobar Valderrama José Luis. " Análisis conformacional de ciclohexanonas sustituidas en C-4 ". Tesis de licenciatura. UNAM. 1985.
- (72) Baeyer, A. y Villiger, V., *Ber.*, 32, 3625 (1899).
- (73) Leffler, J. E. y Grunwald, E., "Rates and Equilibria of Organic Reactions". John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963, Cap. 6 y 7.
- (74) Roberts, J. D., y Moreland, W. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2167 (1953).