



16  
203

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TEORICO SOBRE LA  
REACTIVIDAD DE ENINOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

PATRICIA GUADARRAMA ACOSTA



MEXICO, D. F.,

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1984



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.

### **Jurado asignado**

**PRESIDENTE**

*Prof. Roberto René Salcedo Pintos*

**VOCAL**

*Prof. Takeshi Ogawa Murata*

**SECRETARIO**

*Prof. Luis Alberto Vicente Hinestrosa*

**1er. SUPLENTE**

*Prof. José Gustavo Ávila Zarraga*

**2do. SUPLENTE**

*Profa. Aurora de los Angeles Ramos Mejia*

### **Sitio donde se desarrolló el tema:**

*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Depto de polímeros.*

*Asesor: Roberto René Salcedo Pintos*

\_\_\_\_\_

*Sustentante: Patricia Guadarrama Acosta*

\_\_\_\_\_



**EXAMENES PROFESIONALES**  
**FAC. DE QUIMICA**

*A mi mamá y mi papà por  
facilitarme el camino hasta  
aquì. Gracias por darme todo  
lo que estuvo en sus manos.*

*A mis hermanos Ceci, Megus, Salva y Juan.  
Cuatro opciones diferentes con quien  
pelear, jugar, reir y desahogarme. Siempre  
tendrè algo nuevo que aprender de ustedes.*

*Una dedicatoria pequeñita para el pequeñito  
con la sonrisa mas linda de este planeta: allà ?*

*Al Dr. Roberto Salcedo  
Porque siempre he contado contigo  
en todo tipo de situaciones; con tus  
consejos, tu comprensión y tu confianza.  
Eres un gran amigo en toda la extensión  
de la palabra.*

*A Toto; muso inspirador de mi estado de ánimo  
en los últimos días: encantos, desencantos y puntos  
intermedios.*

*A Estrella y Xòchitl.  
Dios nos hizo y nosotras, pues  
nos juntamos; lo demás es historia.  
Siempre estuvieron cuando más  
las necesitè.*

*A Hugo, Julio y Toño. De lo mejor que saquè  
por estudiar Química. Los quiero mucho.  
A Rubèn, Ernesto, Bernardo y Monse. Todos ustedes  
hicieron muy especial mi paso por la facultad.*

**Agradecimientos:**

*A los profesores: Alejandro Baeza, Rafael Moreno, Alejandro Pisanty, Gerardo Ferrer y Fernando León; las mejores clases que recibí.*

*A la Dra. Lena Ruiz y Armando Marín por presentarme a ese chico mal portado que es el rutenio. Nada fue tiempo perdido; al contrario. Gracias por todo.*

*Quiero agradecer a la gente del Instituto de investigación en materiales. Al Dr. Roberto Salcedo por sus buenas ideas y la sencillez de compartirlas y a Ramón Vilar por el tiempo que le quité para ponerme al corriente.*

*Al Dr. Sergei Fomine por sus comentarios y al Dr. Enrique Sansores por agilizar la puesta en uso del Cerius y Extended Huckel que fueron claves para mi trabajo.*

*A Toño, mi vecino de cubículo y a Luis F. Pérez por la lata que les di.*

*Al apoyo de DGAPA mediante el proyecto IN101993 para la realización de este trabajo.*

*Agradezco a la Sra. Dea por su amabilidad en todo este tiempo. Admiro su forma de ser.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química.*

***Con parte de este trabajo se obtuvo el primer lugar en el VIII premio anual de servicio social universitario "Gustavo Baz Prada" en el àrea tecnològica de "polímeros funcionales". (1993).***

# **ÍNDICE.**

	<b>Página.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO II. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO III. GENERALIDADES.</b>	
1) Métodos de cálculo	13
i) Introducción.	
ii) MND0 y AM1 como métodos a elegir.	
2) Efectos electrónicos por sustituyentes	19
i) Introducción.	
ii) Principales tipos de efectos electrónicos.	
iii) Modo de evaluación de los efectos electrónicos.	
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	
1) Primera parte. Búsqueda de rutas químicas para la polimerización de eninos ( primeras aproximaciones )	25
2) Segunda parte. Estudio del efecto electrónico de algunos sustituyentes sobre la reactividad de eninos hacia la polimerización	31
Estudio adicional. Especies que intervienen en el proceso de catálisis. (eninos tipo I)	41
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES</b>	<b>56</b>
<b>ANEXO A. Algo más acerca de la reacción de Heck para la preparación     y polimerización de eninos</b>	<b>59</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>63</b>

## **INTRODUCCIÓN.**

Los sistemas a tratar en este estudio son compuestos altamente conjugados denominados eninos. Esta denominación se debe a que estos sistemas poseen un doble y triple enlaces conjugados.

El interés por este tipo de compuestos radica en que, además de ser ampliamente utilizados como intermediarios en síntesis orgánica, en la química de materiales poliméricos, los polímeros con esqueletos pi-conjugados muestran propiedades electrónicas poco usuales con respecto a los materiales poliméricos convencionales. Dichas propiedades son: transiciones electrónicas bajas en energía, bajos potenciales de ionización y altas afinidades electrónicas, lo que permite pensar en estos compuestos como posibles precursores de semiconductores orgánicos o como piezoeléctricos (materiales que en estado cristalino pueden desarrollar espontáneamente un momento dipolo al aplicar un esfuerzo mecánico). También se puede pensar en materiales con propiedades ópticas interesantes (por ejemplo en óptica no lineal en la que hay, en un momento dado, cierto tipo de interacción de la luz con el material). Por lo anterior, los eninos han sido objeto de una serie de investigaciones enfocadas principalmente a su preparación en el laboratorio.

Con el fin de elucidar nuevas formas de polimerización de sistemas enínicos, recientemente se han llevado a cabo estudios teóricos que representan un avance importante al respecto. La idea central de la cual partimos en esta tesis, es la manipulación de estructuras variando tanto la posición de las insaturaciones así como los sustituyentes del sistema con el propósito de encontrar moléculas reactivas de preparación factible en el laboratorio que den como resultado cadenas poliméricas con propiedades interesantes desde el punto de vista tecnológico.

Así, en este trabajo se plantean, en primera instancia, sistemas en los que tanto la doble como la triple ligaduras son no aromáticas y el sustituyente inmediato es un anillo bencénico. En este caso se varían las posiciones de las

insaturaciones con respecto al anillo. Por los resultados obtenidos, se propone un segundo grupo de moléculas en las que el anillo bencénico forma parte del enino.

Dichos sistemas propuestos en esta tesis son:

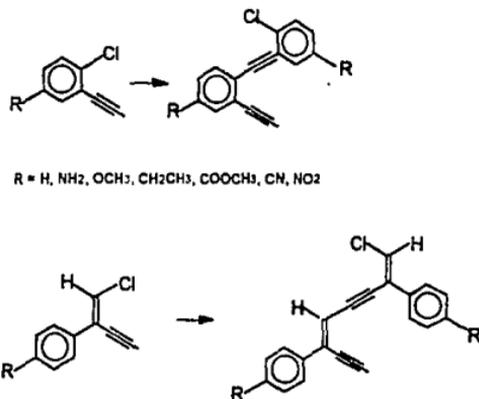


Figura 1

Con fines de nomenclatura, a los monómeros del primer caso los denominamos **eninos tipo I** y a los últimos **eninos tipo II**.

Por un lado, observaremos que hay posiciones específicas del doble y triple enlaces en las que la polimerización de los eninos se favorece y, por otro lado, con respecto a la variación de la naturaleza de los sustituyentes (electroatrayentes o electrodonadores), es posible establecer correlaciones de tipo estructura-reactividad bajo los criterios establecidos por Taft y Topson<sup>1</sup> acerca de los diferentes efectos electrónicos producidos por la diferente sustitución. Se han establecido cuatro tipos electrónicos a saber: a) Efecto de campo/inductivo, b) electronegatividad, c) resonancia y d) polarizabilidad. Para evaluar la magnitud de estos efectos se toma como referencia al hidrógeno como sustituyente estándar. En nuestro caso, por tener sistemas conjugados,

los efectos que mayor influencia ejercerán son los efectos de resonancia y de campo.

Así, el presente trabajo se divide en dos partes: Una es la determinación de la influencia de la posición del doble y triple enlaces del enino sobre la polimerizabilidad del mismo y la otra parte trata de la influencia de diversos sustituyentes sobre la estabilidad de los precursores y su reactividad hacia la polimerización.

A grosso modo, bajo estos conceptos se desarrolla el presente trabajo cuyos puntos medulares a discutir serán:

1) Aspectos estructurales, 2) naturaleza HOMO-LUMO, 3) densidad electrónica  $\pi$  (estableciendo posibles rutas de polimerización), 4) análisis según Taft y Topson sobre efectos electrónicos por sustituyentes y 5) análisis termodinámico (evaluación de la factibilidad de existencia de estos compuestos).

Los métodos de cálculo empleados para el estudio teórico realizado siguen procedimientos semiempíricos. Tal es el caso de MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) y AM1 (Austin Model 1). A este tema se le dedica un espacio titulado "Métodos de cálculo".

El lugar de realización de esta tesis fué el instituto de investigaciones en materiales (IIM), ciudad universitaria, con la ayuda del centro de cómputo académico (DGSCA), UNAM.

## CAPÍTULO I. Antecedentes

En los últimos años se han realizado una serie de esfuerzos por encontrar materiales que posean características y propiedades específicas que puedan ser controladas desde su misma preparación.

Así, en el campo de los polímeros, se han hecho estudios con el fin de encontrar sistemas que por un lado sean reactivos hacia la polimerización y por otro, que posean una estructura tal que permita de manera sencilla hacer cambios en la molécula para poder establecer correlaciones de tipo estructura-reactividad que lleven a la proposición de nuevos precursores de cadenas poliméricas con las características deseadas.

A continuación se presentan una serie de trabajos que anteceden al presente y que involucran tratamientos teóricos y métodos de síntesis para diferentes anillos.

En 1986, Wudl y Bitter<sup>2</sup> reportan un artículo en el que mencionan la posibilidad de obtener una gran familia de polímeros con esqueleto de polienino mediante polimerizaciones en estado sólido a partir de diacetilenos adecuadamente sustituidos como se ilustra a continuación:



obteniéndose poliadiacetilenos (PDA's).

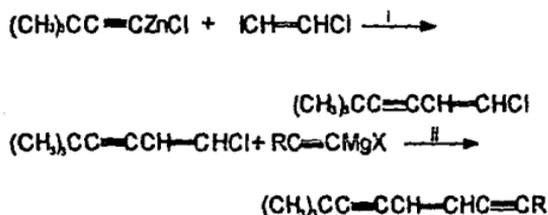
No se han reportado procedimientos para la síntesis de polieninos bien caracterizados con  $R=H$ . Los PDA's con  $R$  diferente de  $H$  (ésteres, uretanos, etc.) han recibido recientemente mucha atención tanto desde el punto de vista mecanístico (polimerización vía diradicales seguido de carbenos como especies propagadoras) como por su potencial importancia en aspectos tecnológicos tales como propiedades ópticas no lineales en estado sólido y el hecho de que se ha observado que prácticamente todos los polímeros que poseen esqueletos insaturados conjugados pueden ser convertidos en

conductores eléctricos.

El trabajo de Wudl y Bittler tiene como fin: 1) Hacer una comparación directa entre las propiedades en estado sólido de polímeros conductores ( por ejemplo poli-p-fenilén, poli(tiofeno),etc. ) y los polieninos considerando el estado basal no degenerado y 2) poder determinar qué factores de las propiedades poco usuales de los PDA's son intrínsecas del esqueleto de polienino que poseen.

Para lograr este último punto decidieron emplear una estrategia de modelaje de macromoléculas con oligómeros monodispersos totalmente caracterizados, con la idea de obtener un polienino con un esqueleto de 50 átomos de carbono.

Con esto en mente reportaron la preparación de oligómeros de polieninos adecuadamente sustituidos de 6, 10, 14, 20 y 30 átomos de carbono empleando un catalizador de paladio ( ( Ph<sub>3</sub>P )<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> ) y reactivos de Grignard :

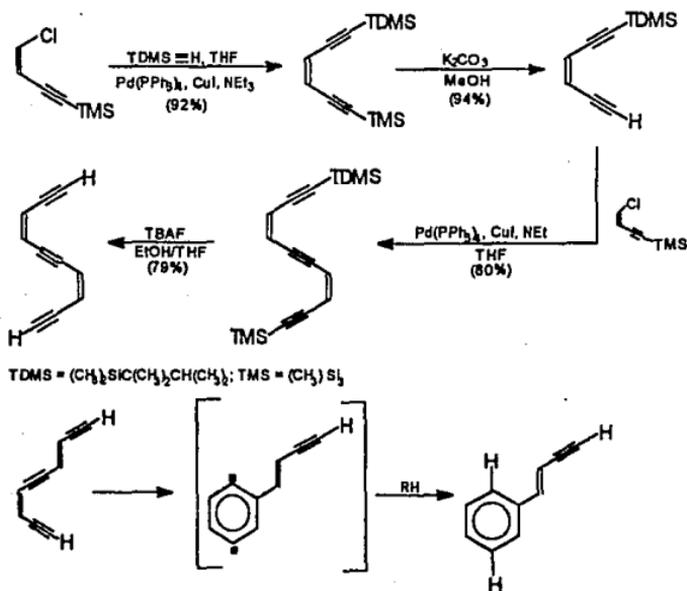


i=(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>; ii=dpppNiCl<sub>2</sub>; R= i-Bu o Me<sub>3</sub>Si

Los compuestos obtenidos fueron fácilmente caracterizados mediante ir, RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y análisis elemental.

Se determinó que la influencia de los grupos terminales sobre las propiedades electrónicas de los polieninos será mayor si la cadena polimérica es corta y, por otro lado, se debe considerar el volumen de los grupos terminales ya que puede haber inhibición de la polimerización por impedimentos estéricos.

En 1992, Bharucha et al.<sup>3</sup> llevan a cabo el estudio acerca de la doble cicloaromatización de (Z,Z)-deca-3,7-dien-1,5,9-trieno vía térmica.



En este estudio se emplea un enino como precursor de la especie a ciclar, en presencia del catalizador de paladio, (siguiendo el esquema propuesto por Heck para preparar acetilenos disustituídos) formando 1,4-didehidrobenceno que, como intermediario, juega un papel crítico en la actividad de separación del DNA de una nueva generación de antibióticos antitumorales potentes. Así, en este trabajo se pone de manifiesto la importancia de sistemas enínicos como intermediarios en síntesis orgánica.

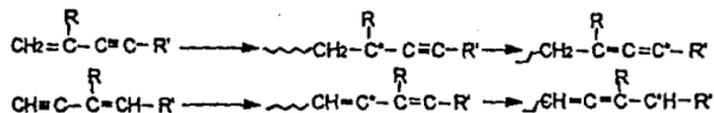
Se especula también en este trabajo que los sistemas de este tipo podrían fungir como precursores de estructuras uni y bidimensionales tipo grafito<sup>4</sup> mediante cadenas infinitas poliénicas corriendo a lo largo de dos dimensiones sin conjugación en la tercera dimensión y cuyas restricciones estructurales son

debidas a las nubes pi entre polieninos vecinos.

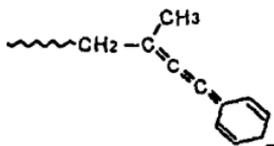
En 1993, Pineda, Salcedo, Del Río y Ogawa<sup>5</sup> reportan la polimerización del 2-metil-4-fenilbut-1-en-3-ino vía térmica.

En este trabajo se observó que experimentalmente la polimerización por radicales libres o de tipo aniónica es bastante pobre y precisamente una parte de la presente tesis proporciona una posible explicación al respecto: el hidrógeno alílico es susceptible a ser atacado por las especies propagadoras y además la contribución del grupo etinil a la estabilización por resonancia del radical o anión propagadores resulta muy pequeña.

Otra contribución a este trabajo fué el observar (mediante un estudio teórico) las distribuciones electrónicas de carga al variar las posiciones de las insaturaciones para poder determinar qué especies se mostraban más reactivas hacia la polimerización:



Se encontró que el carbanión (I) es la forma que prevalece en la polimerización aniónica:



Las observaciones experimentales fueron las siguientes:

**Polimerización aniónica.** El carbanión propagador desaparece durante la polimerización. La abstracción del hidrógeno alílico por el carbanión entra en competencia con la propagación en sí.

**Polimerización catiónica.** Se obtiene un polímero de bajo peso molecular en altos rendimientos.

**Polimerización por radicales libres.** No se observa polimerización.

**Polimerización vía térmica.** Se observa la formación de un polímero amarillo a 1200 con pesos moleculares promedio de 1000 a 3500.

En 1993 Rolf Gleiter y Detlef Kratz<sup>6</sup> publican la síntesis de una serie de compuestos con sistemas  $\pi$  acíclicos mediante multiacoplamientos tipo Heck Pd- catalizados del alquino terminal apropiado y hexabromo o hexaiodobenceno. Dos de los polímeros preparados en este trabajo se muestran a continuación:



longitud  $\lambda_{max} = 454 \text{ nm}$



longitud  $\lambda_{max} = 388 \text{ nm}$

Este último es similar a uno de los polímeros propuestos de manera teórica en esta tesis, lo cual nos habla de la factibilidad de preparar en el laboratorio este tipo de compuestos.

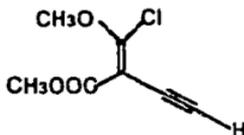
En 1993 Salcedo, R., Vilar R. et al.<sup>7</sup> llevan a cabo un estudio con el fin de establecer posibles correlaciones de tipo estructura-reactividad con los eninos 1-clorobut-1-en-3-ino, 2-clorobut-1-en-3-ino y sus derivados sustituidos remarcando que la capacidad de polimerizar de estos compuestos depende de manera importante de las características de los sustituyentes unidos al enino. Se estableció, mediante los criterios de Taft y Topson<sup>1</sup> que los principales

efectos electrónicos involucrados en estos sistemas conjugados en un mismo plano con los sustituyentes son: resonancia y de campo.

Dependiendo de la naturaleza electroatrayente o electrodonadora de los sustituyentes se tendrán distribuciones de carga  $\pi$  diferentes y por ende polimerizabilidad diferente para cada caso.

Se analizaron las características del HOMO para cada caso. Claramente la reactividad de estos compuestos está relacionada con la parte conjugada del sistema. Se observa que las contribuciones atómicas al HOMO y LUMO en cada caso son prácticamente independientes de la naturaleza de los sustituyentes R; pero la energía en sí de estos dos orbitales moleculares cambia de manera específica cuando los sustituyentes son electroatrayentes o electrodonadores.

Así, se determinó que la combinación de sustituyentes óptima (es decir, la distribución de carga adecuada) para la polimerización de estos eninos es cuando se tiene un grupo electroatrayente y otro electrodonador de la siguiente manera:



## ***CAPÍTULO II. Objetivos y planteamiento del Problema.***

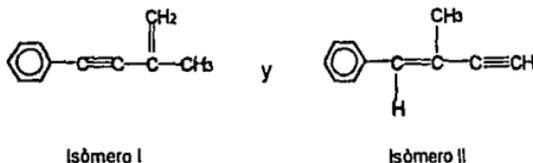
### **OBJETIVOS.**

Los principales objetivos de este trabajo son:

- Analizar el comportamiento teórico del grupo enino.*
- Explorar posibles rutas químicas de polimerización de eninos conjugados a un anillo aromático y sin sustitución.*
- Simular una serie representativa de eninos cuya característica es que el anillo aromático, susceptible a la sustitución, forma parte del enino. El fin que se persigue es encontrar, mediante un estudio sistemático, aquellas especies que sean idóneas para seguir el esquema de reacción propuesto por Heck para el proceso de dimerización ( e incluso polimerización ) de eninos.*
- Aportar , al final del estudio, información que apoye y oriente al trabajo experimental de síntesis de estos compuestos en el laboratorio así como a su posible polimerización.*

### **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.**

Los primeros eninos empleados en este trabajo son los siguientes isómeros:



**Figura 2**

*cuya diferencia radica en la posición de las insaturaciones. El punto de interés*

en esta primera parte del trabajo es conocer las distribuciones de carga de estos sistemas resonantes; así como los traslapes de cada uno de los isómeros; considerando que las insaturaciones están en posiciones diferentes, para así saber en qué sitios podría ocurrir el crecimiento de la cadena via ataques nucleofílicos por ejemplo.

El isómero II a su vez tiene dos isómeros geométricos E y Z que también se consideraron .

Empleando resultados energéticos ( $\Delta H_f$  y  $\Delta U$ ) se harán comparaciones de estabilidad de cada isómero calculado y en general observaremos qué tan factible es su existencia.

En una segunda parte del trabajo, se estudia el efecto electrónico de una serie de sustituyentes tanto electroatrayentes como electrodonadores sobre eninos tipo I y tipo II mencionados antes ( ver introducción ), con el fin de "inducir" la polimerización, considerando que ésta se lleva a cabo mediante multi-reacciones acopladas propuestas originalmente por Heck<sup>15</sup> ( ver anexo A ) que emplean como catalizador  $Pd^0(PPh_3)_4$  y en donde la distribución electrónica del sustrato ( en este caso nuestros monómeros propuestos ) juega un papel primordial sobre la efectividad de interacción sustrato-catalizador.

Se ha planteado<sup>16,17</sup> que, via adición oxidativa, el  $Pd^0$  se une al sustrato halogenado de manera similar a reacciones de desplazamiento nucleofílico aromático bimolecular. Sin embargo, el mecanismo detallado de este paso no ha sido determinado.

Con esta idea en mente, se desea determinar como influye la naturaleza electrónica de los sustituyentes sobre las características HOMO-LUMO del sistema en conjunto y cuáles de los sustituyentes empleados generan cargas parciales del siguiente tipo, que facilitarían tanto el proceso de catálisis como el de polimerización:



## **CAPÍTULO III. Generalidades.**

### **I. MÉTODOS DE CÁLCULO.**

#### *i) Introducción.*

*En los últimos años, los cálculos teóricos han avanzado lo suficiente como para proporcionar resultados experimentalmente significativos para ciertas propiedades y moléculas. Los cálculos de interés se enfocan por lo general a las energías y distribuciones de carga relacionadas principalmente a moléculas orgánicas en su estado basal.*

*Los cálculos moleculares mecánico-cuánticos pueden dividirse en dos clases: ab initio y semiempíricos.*

*Un cálculo ab initio emplea el Hamiltoniano completo para el sistema en cuestión pretendiendo tener una solución en cuanto a la energía de dicho sistema sin el uso de datos experimentales.*

*Para el cálculo se usan orbitales atómicos tipo Slater ( STO ) simulados mediante funciones matemáticas simples (combinación lineal de Gaussianas). Pople, Hehre y colaboradores<sup>12</sup> han introducido la modalidad de variar el número de Gaussianas: A mayor número de Gaussianas, la convergencia del cálculo es más rápida. En este tipo de cálculos se parte solo de dos aproximaciones iniciales: Además de ajustar las funciones Gaussianas a los orbitales atómicos, se utilizan algunas constantes físicas tales como la velocidad de la luz y la especificación de las distancias internucleares. De este modo, los cálculos se llevan a cabo mediante un proceso iterativo hasta alcanzar un límite predeterminado autoconsistente.*

*Cabe mencionar que para realizar un cálculo ab initio se requiere un tiempo de cómputo considerable por lo que su uso se vuelve más selectivo, es decir, se emplea en casos específicos en los que un cálculo semiempírico no da muy buenos resultados; ( por ejemplo la determinación de cuadrupolos ).*

Los métodos semiempíricos, por otro lado, emplean generalmente un Hamiltoniano más simple e incorporan al cálculo datos experimentales o bien parámetros ajustables para coincidir en la medida de lo posible con los datos experimentales de un sistema dado.

Hay una serie de condiciones que debe satisfacer cualquier tipo de aproximación semiempírica que se mencionan a continuación<sup>32</sup>:

1) Los métodos deben ser suficientemente simples como para poder ser aplicados a moléculas relativamente grandes sin un esfuerzo computacional excesivo. Esto se reflejará en la calidad de las aproximaciones a la teoría mecánico-cuántica.

2) Las aproximaciones no deben ser tan severas como para eliminar cualquiera de las fuerzas físicas primarias determinantes de la estructura; es decir, deben sujetarse todo el tiempo a un tratamiento realista del problema.

3) La aproximación de las funciones de onda debe hacerse de manera imparcial con el fin de asegurar su posible uso independientemente del estudio que se realice.

4) La teoría involucrada en la aproximación debe ser suficientemente general como para tomar en cuenta todos los electrones químicamente efectivos; es decir, todos los electrones en la capa de valencia.

Bajo estos conceptos, de manera general, los métodos semiempíricos buscan construir un conjunto de orbitales moleculares, mediante combinaciones lineales de orbitales atómicos ( LCAO ) centrados en cada átomo de la molécula, que serán ocupados por los electrones del sistema. Posteriormente, los parámetros se optimizan para reproducir básicamente cuatro propiedades moleculares en estado gaseoso: Calores de formación, momentos dipolos, potenciales de ionización y geometrías moleculares así como la energía total del sistema.

El primer ejemplo de un método semiempírico fue la teoría extendida Huckel propuesta por Hoffmann en 1963 en donde no se incluían, de manera explícita, términos de repulsión, lo que daba como resultado una separación de carga en principio sobreestimada. ( Esta teoría ya ha sido modificada ).

En 1965, Pople pone en uso métodos semiempíricos simples considerando

*todos los electrones de valencia.*

*La principal diferencia entre métodos radica en el tratamiento de las integrales de repulsión entre dos centros, así como las atracciones core-electrón de los dos centros. Así, plantean tres aproximaciones que, en orden creciente de complejidad, son: CNDO ( complete neglect of differential overlap); INDO ( intermediate neglect of differential overlap ) y NDDO ( neglect of diatomic differential overlap ).*

*Por el tipo de consideraciones hechas en cada aproximación, teóricamente la que se justifica mas es NDDO y de hecho es esta la aproximación que rige los métodos semiempíricos mas empleados en los últimos años. En ella se asume la aproximación del core y se ignoran las integrales de repulsión involucradas en traslape diatómico diferencial. Ambos puntos son razonables y pueden ser justificados en un momento dado; sin embargo, en el caso de INDO por ejemplo, la despreciación adicional de integrales de repulsión electrónica que involucran traslape de un centro, no se justifica; por lo tanto, NDDO puede verse como una base lógica para un tratamiento semiempírico.*

*ii ) MNDO y AM1 como métodos a elegir.*

*Uno de los métodos semiempíricos mas utilizados hasta la fecha es MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap ) desarrollado por Dewar y colaboradores en 1977<sup>8</sup>.*

*El MNDO surge como un método alternativo mas atractivo que los anteriores para estimar las integrales de repulsión empleando una reparametrización completa de NDDO para H,C,N y O.*

*El tratamiento se restringe a moléculas de capa cerrada y a los electrones de valencia de las moléculas lo cual implica, en principio, moverse en el campo de un "core" fijo compuesto por el núcleo y los electrones de las capas internas ( aprox. del core ). Se considera el tipo de orbitales presentes: s,  $p_{\sigma}$  y  $p_{\pi}$ , así como la direccionalidad del enlace químico.*

La energía total de la molécula;  $E_{tot.}$ , está dada por la suma de la energía electrónica;  $E_{el}$  y la repulsión  $E_{AB}^{core}$  entre los cores de los átomos A y B.

$$E_{tot.} = E_{el} + \sum_A \sum_B E_{core_{AB}}$$

El calor de formación de la molécula se obtiene de su energía total sustrayendo la energía electrónica  $E_{el}$  y adicionando los calores experimentales de formación  $H_f$  de los átomos en la molécula.

$$\Delta H_f = E_{tot.} - \Sigma E_{el} + \Sigma \Delta H_f$$

Se ha observado que empleando MNDO, el error absoluto en calores de formación se reduce a 6.3 Kcal/mol ( en comparación con 11.0 Kcal/mol del MINDO/3 ), encontrándose las principales mejoras en el caso de sistemas aromáticos, moléculas con triples enlaces y anillos de tres y cuatro miembros.

A pesar de las ventajas que representa el uso de MNDO, este método presenta algunas fallas que han sido superadas por un nuevo método semiempírico denominado AM1 (Austin Model 1) desarrollado por Dewar et al.<sup>10</sup> en 1985. Este método cubre las deficiencias presentadas por el MNDO en cuanto a reproducir puentes de hidrógeno. Corrige las energías muy positivas para moléculas con impedimentos estéricos ( ej. neopentano ) y muy negativas para las que contienen anillos de cuatro miembros; así como las energías de activación que tienden a ser muy grandes en MNDO. Todo esto sin incrementar el tiempo de cómputo.

Para poder corregir errores del método MNDO se consideró el hecho de la tendencia a sobreestimar las repulsiones entre átomos.

La manera obvia de tratar esto fue modificar la función de repulsión de core (CRF) del MNDO reduciendo las excesivas repulsiones interatómicas a grandes distancias. Esto se logra añadiendo Gaussianas tanto de atracción como de

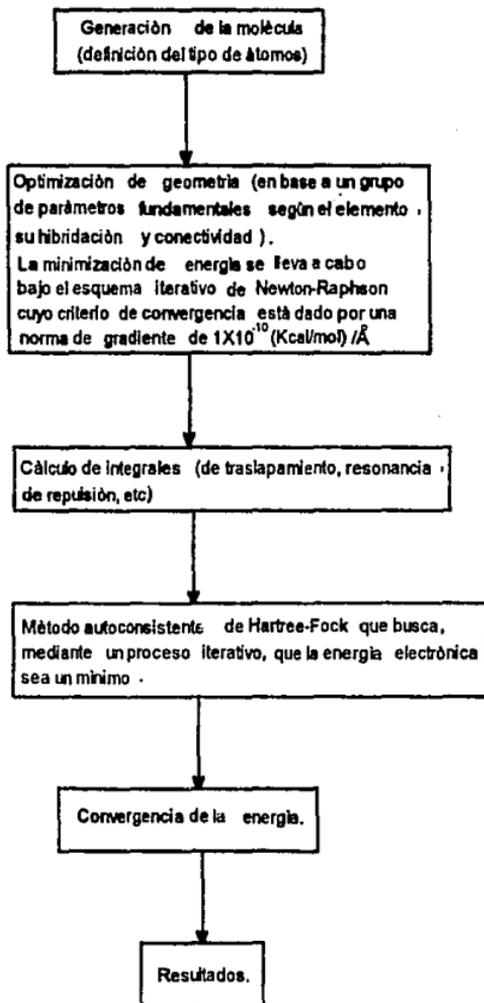
*repulsi3n para modificar de manera global la funci3n de repulsi3n.*

*Asi, en t3rminos generales, el AM1 proporciona una mejor aproximaci3n a resultados experimentales que el MNDO por lo que en esta tesis se utiliz3 como m3todo de c3lculo.*

*Cabe mencionar que en cuanto a calores de formaci3n, el AM1 funciona mejor para olefinas y acetilenos conjugados que el MNDO, lo cual fue una raz3n m3s para su elecci3n en esta tesis.*

*A continuaci3n se presenta un diagrama de flujo general para los m3todos semiemp3ricos desarrollados por Dewar et al.*

### Diagrama de flujo general



*Un método semiempírico alternativo que vale la pena mencionar es el desarrollado por J.J.P. Stewart<sup>34</sup> denominado MNDO-PM3 ( parametric method 3 ). Este método ofrece mejores resultados, en promedio, para calores de formación que los obtenidos por MNDO y AM1. Los errores promedio de potenciales de ionización, ángulos de enlace y momentos dipolo están intermedios entre los obtenidos por MNDO y AM1 mientras que los errores en longitudes de enlace se reducen ligeramente.*

*Ahora, con respecto a los diferentes efectos electrónicos debidos a diversos sustituyentes, a continuación se mencionan algunas generalidades que ayudarán al entendimiento del problema planteado en esta tesis a este respecto.*

## **II. Efectos electrónicos por sustituyentes.**

### *i) Introducción*

*Desde hace aproximadamente 15 años a la fecha, se ha tenido interés por entender y predecir los diferentes efectos electrónicos de sustituyentes sobre propiedades físicas, equilibrios y reactividad de moléculas orgánicas.*

*Se han logrado avances significativos en este campo empleando nuevas aproximaciones tanto teóricas como experimentales. Particularmente, el empleo de cálculos teóricos con sistemas modelo ha permitido estimar valores de  $\Delta G^0$  cuyo análisis contribuye al entendimiento de la naturaleza de los efectos electrónicos presentes.*

*En 1983, Robert W. Taft escribió un capítulo, que forma parte de una recopilación de trabajos, en donde pone de manifiesto la existencia de evidencias claras de tres tipos de efectos electrónicos por sustituyentes, que normalmente contribuyen (de manera individual o en alguna combinación) sobre acidez o basicidad en el proceso de transferencia protónica en fase gaseosa.*

*Dichos efectos son: (a) Campo / inductivo, (b) resonancia y (c) polarizabilidad.*

*Cabe mencionar que recientes resultados de cálculos ab initio sugieren, de manera sólida, que el efecto de campo / inductivo podría ser considerado como dos efectos primarios separados; el de campo y el de electronegatividad.*

Cualquier sustituyente X diferente a hidrógeno puede alterar las diferencias de energía electrónica en los enlaces con la unidad molecular base de la cual partamos, generándose un cambio en el dipolo ( o dipolos ) local. Esto viene del hecho de que los enlaces entre átomos no son completamente covalentes sino que poseen un carácter iónico parcial que dá como resultado una asimetría eléctrica en los enlaces H- o X- ( X = sustituyente ) o bien, dentro del propio sustituyente en sí.

A continuación se presenta, de manera general, una tabla que resume las características de los cuatro efectos electrónicos mencionados, que difieren tanto en su origen como en su modo de transmisión:

Efecto	Símbolo	Parámetro	Transferencia de carga	Rango
Electronegatividad	X	$\sigma_X$	Si	Corto
Campo	F	$\sigma_F$	No	Largo
Resonancia	R	R	Si	Largo
Polarizabilidad	P	$\sigma_u$	No	Corto

En nuestro caso, por el tipo de sistemas trabajados, los efectos que mayor influencia ejercerán son los de resonancia y los de campo.

Para el análisis de estos efectos electrónicos, se han generado valores para los parámetros  $\sigma_X$ ,  $\sigma_u$ ,  $\sigma_F$  y  $\sigma_R$ , suficientemente independientes unos de otros, ( lo cual se verifica por los coeficientes de correlación bajos obtenidos al graficar unos vs. otros ), para una serie de sustituyentes importantes de uso común.

La convención de signos de estos parámetros es la siguiente:

Con respecto al hidrógeno; los valores positivos se asignan a los sustituyentes electroatrayentes o bien, que desestabilizan carga positiva y los valores negativos son asignados a aquéllos sustituyentes de naturaleza electrodonadora o que estabilizan carga positiva.

Normalmente, en un sistema dado, uno, dos e incluso tres de los efectos llegan a ser despreciables por lo que la evaluación global se simplifica.

Los valores de los diferentes parámetros se derivan de diferentes maneras.

*Así, los valores de  $\sigma_{\alpha}$  y  $\sigma_{\chi}$  se han derivado de cálculos teóricos ab initio. Los valores de  $\sigma_F$  están basados en la medida de efectos de sustituyentes dipolares sobre propiedades físicas tanto en fase gaseosa como en hidrocarburos o disolventes similares.*

*Los valores de  $\sigma_R$  están basados en los desplazamientos de RMN de  $^{13}C$  del carbono en posición - para de bencenos monosustituidos medidos en soluciones diluidas de hexano o tetracloruro de carbono.*

## **ii) Principales tipos de efectos electrónicos.**

### **Efecto de campo.**

*Los efectos de campo se originan por interacciones de tipo carga-carga, carga-dipolo o dipolo-dipolo entre el sustituyente, los enlaces a la unidad molecular base ( en nuestro caso al benceno ) y los centros reactivos de la molécula ( en nuestro caso las posiciones -meta y -para con respecto al sustituyente ).*

*Su modo de transmisión es a través del espacio o enlaces polarizables ( por ejemplo nubes  $\pi$  deslocalizadas ), y su rango de interacción es largo. No hay transferencia de carga por parte del sustituyente.*

*Cuando tenemos sustituyentes, con cierto dipolo, incapaces de conjugarse con sistemas  $\pi$ -electrónicos; los efectos de campo son normalmente considerados como el mecanismo mas importante de efecto electrónico en las moléculas.*

*En orden creciente de magnitud, los efectos de campo por algunos sustituyentes es: metal(M) o  $MH_x$ ,  $MMe_x < H$ , grupos alquilo ( R )  $< C_6H_6 < OR, SR, COR < halógeno, CF_3 < CN < NO_2 < SO_2CF_3$ . El efecto disminuye conforme aumenta la distancia. Con respecto a la energía de interacción, puede ser tanto estabilizante como desestabilizante, dependiendo del signo de las cargas y la orientación del dipolo.*

*Es importante mencionar que los efectos de campo pueden depender, en un momento dado, de la geometría molecular ( cambios conformacionales del sustituyente por ejemplo ).*

*En nuestro caso, que tenemos un sistema  $\pi$ -electrónico ( un anillo bencénico )*

como unidad molecular inmediata enlazada a los sustituyentes, la polarización de los electrones  $\pi$  por sustituyentes dipolares llega a ser parte importante del efecto de campo global. A esta parte del efecto de campo se le asigna el símbolo  $F_{\pi}$  y se le denomina efecto  $\pi$ -inductivo.

### **Efecto de resonancia.**

Estos efectos se originan por la presencia de enlaces y deslocalización  $\pi$ -electrónica entre el sustituyente y el sistema base. Un sustituyente puede ser tanto  $\pi$ -aceptor como  $\pi$ -donador y dependiendo del grado de interacción se tendrán contribuciones significativas al valor de  $\Delta E^0$  para ese sistema.

Evidentemente, el mayor efecto por resonancia se tendrá cuando esté involucrada una conjugación óptima entre el sustituyente y el sistema, siendo largo el rango de interacción en un sistema  $\pi$ -electrónico extendido. Existe transferencia de carga positiva o negativa por parte del sustituyente. La energía de interacción involucrada es la energía de deslocalización  $\pi$ -electrónica, la cual es estabilizante en todos los casos.

Cabe mencionar que los efectos de resonancia pueden ser alterados por efectos de campo de un segundo sustituyente; sin embargo, normalmente estas alteraciones son poco significativas.

### iii) Modo de evaluación de los efectos electrónicos.

Las magnitudes de contribución de cada sustituyente empleado en esta tesis se presentan a continuación de manera desglosada:

Sustituyente	$\sigma_F$	$\sigma_R$
NH <sub>2</sub>	0.14	-0.52
OCH <sub>3</sub>	0.25	-0.42
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.0	-0.07
CN	0.60	0.10
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.24	0.16
NO <sub>2</sub>	0.65	0.18

En general, para observar el efecto electrónico que produce cada sustituyente sobre la reactividad de algún sistema dado, se debe determinar un valor global de  $\sigma$  que incluya las principales contribuciones según las características de dichos sistemas.

En nuestro caso, se calculó un valor global;  $\sigma_g$ , como la suma de  $\sigma_F$  y  $\sigma_R$ .

Posteriormente comparamos las tendencias seguidas por el valor  $\sigma_g$  con las tendencias observadas para los valores de potencial de ionización calculado (obtenido de la energía del HOMO (teorema de Koopman<sup>1</sup>)) para cada caso.

Así, se construyen gráficas de potencial de ionización vs  $\sigma_g$  buscando obtener buenos coeficientes de correlación que nos hablen de la clara interacción entre sustituyentes y sustrato. (ver capítulo de resultados).

Por otro lado, por las características inherentes a un sistema  $\pi$  conjugado, debemos darle un peso importante a las contribuciones de tipo  $\rho\pi$ . A este

---

<sup>1</sup> Teorema de Koopman: La energía de un electrón en  $\psi_i$  que interactúa con el core y los otros  $2n-1$  electrones, está dada por:  $\epsilon_i = H_{ii} + \sum_{j \neq i} (2J_{ij} - K_{ij})$ . Si asumimos que no hay reorganización de los demás electrones ( $2n-1$ ) al ionizar,  $\epsilon_i$  puede asociarse con el potencial de ionización de un electrón en  $\psi_i$ .

respecto, se puede calcular un parámetro directamente relacionado con la población  $\pi$ -electrónica para cada átomo de carbono en las moléculas y para el sistema conjugado total. Este parámetro se denomina  $\Sigma\Delta q_{\pi}$ , que se obtiene sumando las contribuciones  $p_i$  de los átomos pesados ( aquellos diferentes a hidrógeno ), excluyendo las contribuciones de los átomos que forman al sustituyente empleado en cada caso ya que es justamente su efecto el que estamos evaluando.

Al conocer las poblaciones de carga  $\pi$ - deslocalizada en ciertos átomos y en los sistemas en conjunto, sabremos qué tipo de sustituyentes contribuiría al mejor desarrollo del proceso de polimerización y cuáles proporcionan mayor deslocalización de la carga  $p_i$  para formar polímeros conductores.

## **CAPÍTULO IV. Resultados y discusión.**

### **1) Metodología seguida.**

Se empleó el simulador molecular CERIUS versión 3.2<sup>13</sup> con MOPAC 6.0<sup>14</sup> como software para cálculos mecánico-cuánticos con AM1 y MNDO .

La optimización de geometrías ( minimizando sus energías ) se lleva a cabo mediante la versión de mecánica molecular denominada Universal Force Field ( UFF ) incluida en el software CERIUS , desarrollada por Rappé, W.A. Goddard III et al.<sup>11</sup> en 1992 y cuyos parámetros se estiman usando reglas generales basadas solo en los elementos, su hibridación y su conectividad.

Una vez creadas y calculadas las diferentes estructuras , se toman ciertas partes de las salidas de cada cálculo para generar los resultados que a continuación se presentan.

Adicionalmente se realizaron cálculos Extended Huckel de mecánica molecular desarrollado por R. Hoffmann et al.<sup>29</sup> para especies con orbitales d como es el caso de metales de transición como el Pd en nuestro caso.

### **Primera parte. Búsqueda de rutas químicas para la polimerización de eninos ( primeras aproximaciones ).**

De las especies isoméricas I y II se llevaron a cabo cálculos considerando moléculas neutras, así como con carga ( pensando en polimerizaciones de tipo aniónico ) con el fin de hallar la forma mas estable y la ruta de reacción mas probable.

Pensando en la porción que contiene la doble y la triple ligaduras como parte reactiva de estas moléculas, un hecho conocido ya establecido es que los dobles enlaces son mas activos que los triples enlaces en rutas aniónicas o por radicales libres debido a la mayor energía de enlace de la triple ligadura que de alguna manera inhibe la disponibilidad de los electrones para llevar a cabo un ataque nucleofílico:

## Energía de enlace\*

(Kcal/mol) a 25°C



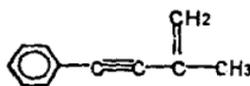
\* Datos tomados de la tabla 3-5 de "Modern Organic Chemistry". J.D.Roberts y M.C.

Caserio ( W.A. Benjamin, Inc. N.Y. 1967 ).

Por lo anterior, podríamos esperar diferencias en reactividad dependiendo de las posiciones de los dobles y triples enlaces.

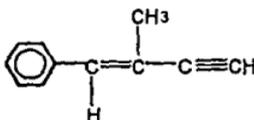
Sin embargo, como se verá mas adelante, este aspecto pasó a segundo plano al presentarse otro hecho que repercute de manera definitiva en la reactividad de estos compuestos hacia la polimerización por vías químicas.

Los resultados se presentan a continuación: (ver referencia No.35 ).



Isómero I

y



Isómero II

**Tabla I. Resultados de energía.**

Especie	$\Delta H_f$ (Kcal/mol)	$\Delta U$ (Kcal/mol)
I	82.2413	-35592.6165
Ic*	97.3575	-35577.5076
II	85.6051	-35589.2589**
IIC*	98.0871	-35576.7789

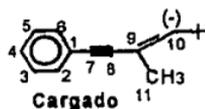
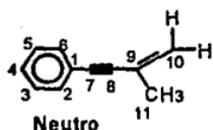
\* c indica especies activas ( con carga o radical libre )

\*\* Resultados del isómero conformacional mas estable ( E ).

Encontramos pequeñas pero importantes diferencias de estabilidad entre isómeros que, en un momento dado, se traducirían en el grado de dificultad de preparación de estos compuestos en el laboratorio.

Como isómeros que son, las diferencias estructurales deben ser responsables de la diferencia en energías. El hecho de que el isómero I se vea favorecido energéticamente, nos habla en general de su mejor acomodo en el espacio. Además del punto de vista estereoquímico, tal vez la resonancia (cuya energía siempre es estabilizante) sea más efectiva en el isómero I que en el isómero II. Ahora se muestran los valores de cargas y población de trasape para las moléculas neutras y cargadas.

## Isómero I



	Carga		Traslape
2	-0.107	1-2	1.36
3	-0.133	2-3	1.43
4	-0.122	3-4	1.41
5	-0.134	4-5	1.41
6	-0.106	5-6	1.43
7	-0.112	6-7	1.37
8	-0.111	7-8	1.04
9	-0.002	7-8	2.77
10	-0.198	8-9	1.03
11	-0.180	9-10	1.87
		9-11	0.99

	Carga		Traslape
2	-0.177	2-3	1.53
3	-0.112	5-6	1.53
4	-0.291	1-7	1.24
5	-0.113	7-8	2.45
6	-0.172	8-9	1.18
7	-0.137	9-10	1.65
8	-0.264	9-11	0.95
9	0.035		
10	-0.381		
11	-0.159		

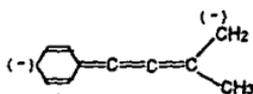
Analizando las distribuciones de carga tenemos que la molécula I neutra tiene un valor casi uniforme para la población de trasape sobre los enlaces del anillo aromático.

El enlace entre el anillo y la cadena lateral luce como enlace sencillo. Ambos enlaces insaturados permanecen localizados y no hay densidades de carga marcadas.

Sin embargo, para la forma aniónica, que simula la especie nucleofílica, se observan cambios notables. Las poblaciones de traslape de los enlaces 1-6 y 1-2 del anillo se reducen casi a valores correspondientes a enlaces sencillos y, el hecho más importante es que se observa un incremento en la población de traslape de los enlaces 5-6 y 2-3 del anillo casi como si fueran doble enlaces. La población de traslape del enlace entre el anillo y la cadena también se ve incrementado y los enlaces insaturados se deslocalizan.

Se observan grandes densidades de carga; las más importantes están sobre el C10 al final de la olefina (e incluso sobre la triple ligadura) y sobre el C4 al final del anillo.

Este análisis nos lleva a proponer la siguiente estructura:

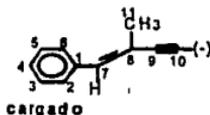
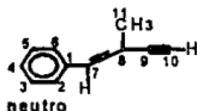


Deslocalización en la molécula aniónica.

Figura 6

El análisis para el isómero II nos muestra un comportamiento similar para ambos casos (neutro y cargado) pero aquí, la mayor densidad de carga encontrada en todas las situaciones consideradas en este estudio está sobre el C10 al final del triple enlace. lo cual sugiere a éste como un centro reactivo importante. También en este caso se observan cargas altas al final del anillo que nos hablan de la ruptura de la aromaticidad.

## Isòmero II



Carga	Traslape
2 -0.118	1-2 1.35
3 -0.132	2-3 1.39
4 -0.123	3-4 1.43
5 -0.134	4-5 1.41
6 -0.118	5-6 1.41
7 -0.107	6-1 1.38
8 0.008	1-7 1.04
9 -0.136	7-8 1.79
10 -0.201	8-9 1.03
11 -0.180	9-10 2.86
	8-11 0.99

Carga	Traslape
2 -0.204	1-2 1.19
3 -0.111	2-3 1.52
4 -0.282	3-4 1.34
5 -0.119	4-5 1.31
6 -0.169	5-6 1.53
7 -0.137	6-1 1.20
8 -0.214	1-7 1.29
9 -0.021	7-8 1.37
10 -0.423	8-9 1.45
11 -0.114	9-10 2.71
	8-11 0.99

Podemos ver, por las distribuciones de carga existentes en estos sistemas, que la porción acetilénica final puede representar un sitio reactivo incluso mas importante que la olefina para rutas de polimerización de tipo aniónico. Sin embargo, existe la posibilidad de inhibición de la polimerización debida a la ruptura de la aromaticidad y la presencia de altas cargas sobre el anillo. Debemos considerar además que la molécula aniónica propuesta podría reaccionar incluso por sustitución electrofílica, lo cual daría como resultado un incremento en el peso molecular del compuesto que se formara. Este hecho debe tenerse en mente al diseñar cualquier proceso sintético.

Como se mencionò antes, el compuesto II tiene dos isòmeros geométricos ( E y Z ). La estructura del posible polímero formado podría cambiar dependiendo de la geometría del enino precursor y por ello fuè importante determinar cual de los dos era el isòmero mas estable.

Se observò lo siguiente:

**Tabla II. Resultados de energía**

Especie	$\Delta H_f$ ( Kcal/mol )	$\Delta U$ ( Kcal/mol )
E-II	85.6046	-35589.2589
Z-II	86.3410	-35588.5210

*La proporción de los isómeros E y Z son 71.24% y 28.76% respectivamente, según las poblaciones de Boltzmann, así que se espera que sea el E el que predomine en una reacción de polimerización.*

*El hecho de observar la deslocalización de carga y la consecuente ruptura de la aromaticidad en estos primeros sistemas estudiados nos sugiere que en esas condiciones se favorecen otros tipos de reacciones y no precisamente la polimerización mediante rutas químicas. Cabe mencionar que ya se han obtenido polímeros partiendo de estos monómeros ( ver referencia 5 ), pero por métodos termodinámicos como aumento considerable de la temperatura. Este hecho nos llevó a considerar sistemas diferentes manteniendo presente el anillo aromático ( para manipulación posterior por sustituyentes ) pero ahora formando parte del enino de manera directa, buscando con esto mejores distribuciones de carga.*

*Se propusieron entonces los eninos tipo I y tipo II con diferentes sustituyentes.*

**Segunda parte. Estudio del efecto electrónico de algunos sustituyentes sobre la reactividad de eninos hacia la polimerización.**

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada enino estudiado:

**Eninos tipo I.**

**Tabla III. Resultados de energía.  
( especies neutras)**

SustituyenteR	$\Delta H^{\circ}f$ ( Kcal/mol )	$\Delta U$ ( Kcal/mol )	P.I. (eV )
H	70.820	-33770.6782	9.3609
NH <sub>2</sub>	69.457	-38863.2509	8.6139
OCH <sub>3</sub>	33.470	-44742.6192	9.0259
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	57.401	-40956.6377	9.2253
COOCH <sub>3</sub>	-11.589	-55084.1530	9.6660
CN	103.187	-41160.4627	9.7220
NO <sub>2</sub>	75.997	-52918.2632	10.0800

Observamos que la estabilidad termodinámica en base a los valores de  $\Delta U$  de los compuestos ya formados se relaciona de manera directa con la densidad electrónica presente. Así, en general, los sustituyentes electroatrayentes producen una distribución de carga tal que estabilizan al sistema en conjunto. La estabilidad a la que nos referimos es la que en un momento dado presentarían los compuestos en el laboratorio. Esa es la importancia de estos valores obtenidos teóricamente.

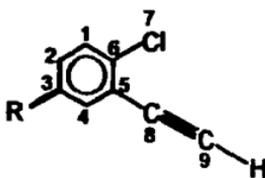
Por otro lado, los valores de potencial de ionización, que están asociados a la remoción de un electrón de un orbital molecular ocupado, nos indican la clara influencia de los sustituyentes sobre los HOMO's del sistema en conjunto ya que se observa una tendencia directamente relacionada con las características electrónicas de cada R: Los eninos con sustituyentes electroatrayentes son

moléculas con potenciales de ionización mas altos o bien, energías del HOMO mas bajas ( atendiendo al teorema de Koopman ) que los eninos con sustituyentes electrodonadores.

El hecho de observar de manera tan directa los efectos electrónicos debidos a los sustituyentes es indicador de la planaridad de los sistemas; por lo que la transmisión de dichos efectos se facilita via el sistema pi deslocalizado.

Analizando otros resultados que se obtuvieron para estos eninos tipo I neutros, notamos lo siguiente: De la matriz de distancias interatómicas, las distancias de enlace C-C aromático se mantienen en un valor de 1.39–1.4 Å correspondiente a este tipo de enlace. Del mismo modo, las distancias observadas para enlaces sencillos y triples son de 1.41–1.42 Å y 1.2 Å respectivamente . La densidad electrónica presente en cada caso no llega a provocar cambios importantes en la naturaleza de los enlaces. Claramente se mantiene la aromaticidad en el anillo.

Para analizar las características HOMO-LUMO , las contribuciones ( eigenvectores ) más importantes a estos orbitales, así como distribuciones de carga y contribuciones  $\pi$ - electrónicas en cada caso, se seguirá la notación del siguiente esquema:



Esquema tipo I

Pensando en la reacción de Heck ,sabemos que el paso determinante de la reacción involucra una adición oxidativa del paladio (0) ( generado in situ o partiendo de él como  $Pd(PPh_3)_4$  ) al halogenuro de arilo; X-Ph, via un ataque nucleofílico, con la subsecuente eliminación reductiva del catalizador mediante

la etinilación, completándose así el ciclo catalítico.

Experimentalmente se ha observado que la reactividad de los X-Ph hacia la adición oxidativa cuando X=Cl, aumenta radicalmente en presencia de sustituyentes electroatrayentes colocados en posición -para con respecto al carbono que sostiene al halógeno. La posición 1,4 es especialmente apropiada para este tipo de efectos electrónicos, sobre todo cuando las moléculas no tienen otros sustituyentes que rompan o desvien la simetría del flujo electrónico. En ese contexto, es de esperarse que los sustituyentes electroatrayentes provoquen deficiencia electrónica sobre este carbono del anillo (C-X), haciendo de éste un sitio susceptible a ataques nucleofílicos. Sin embargo, ¿qué pasa cuando además tenemos en el halogenuro de arilo otro grupo funcional como el acetileno?, ¿se ve afectada la reactividad hacia la adición oxidativa?.

Para este punto, enfocamos nuestra atención a las contribuciones al LUMO de las moléculas con R's electroatrayentes (COOCH<sub>3</sub>, CN y NO<sub>2</sub>).

**Tabla IV. Contribuciones atómicas ( $p_z$ ) al LUMO.**

R's	C6	C9	C2	LUMO's
H	0.392	0.346	-0.499	-0.2536
NH <sub>2</sub>	-0.297	-0.364	0.466	-0.1521
OCH <sub>3</sub>	-0.339	-0.357	0.484	-0.2737
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0.416	-0.342	0.492	-0.2205
COOCH <sub>3</sub>	-0.526	-0.173	0.396	-0.8159
CN	-0.534	-0.234	0.445	-0.8658
NO <sub>2</sub>	0.492	0.129	-0.386	-1.3991

En general, conforme los sustituyentes se vuelven más electroatrayentes, las contribuciones al LUMO son mayores sobre el átomo de carbono que nos interesa (C6) y con base en esto, los mejores candidatos R son el COOCH<sub>3</sub> y el CN. El NO<sub>2</sub>, en principio más electroatrayente, no es mala opción pero no

*es la mejor desde este punto de vista.*

*En este momento vale la pena aclarar un aspecto de tipo teórico en cuanto a los valores de energía que se obtienen para los LUMO's empleando el método AM1 ( con MOPAC como software ) y en general los métodos semiempíricos. Una de las preocupaciones al tratar de calcular la energía total de sistemas polielectrónicos ha sido el poder evaluar el término de repulsiones interelectrónicas incluido en el Hamiltoniano, para sumarlo al de energía cinética y potencial ( atracción núcleo-electrón ). Una buena aproximación propuesta por Hartree y Fock para resolver ese problema es el método conocido como campo autoconsistente de Hartree-Fock que considera la energía de repulsión entre los electrones 1 y 2, 1 y 3,..., 1 y n, lo cual da como resultado buenos valores globales de energía; sin embargo, las interacciones en átomos o moléculas en la realidad no son tan "simples", es decir, están afectadas por otros factores que no se están tomando en cuenta y que "diluyen" en cierta forma las fuerzas de repulsión entre electrones. Por consiguiente, el tratamiento matemático de estas aproximaciones sobreestima las fuerzas de repulsión y esto se refleja en ciertos puntos en particular del resultado del cálculo teórico. Tal es el caso de las energías de los orbitales desocupados ( LUMO's ) cuyas energías son, por lo mismo, más positivas de lo esperado. Entonces, solo en el caso particular de los valores de energía correspondientes a los LUMO's en la tabla IV, se deben considerar estos resultados únicamente con fines comparativos dentro de la misma serie de compuestos calculados*

Por otro lado, siguiendo con los eninos tipo I, la distribución de cargas está de la siguiente manera:

**Tabla V. Distribución de cargas.**

Sustituyente	C6	C9	C8	C1	CL(7)
H	-0.043	-0.176	-0.134	-0.129	-0.003
NH <sub>2</sub>	-0.108	-0.181	-0.129	-0.074	-0.015
OCH <sub>3</sub>	-0.079	-0.172	-0.135	-0.097	-0.004
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0.048	-0.177	-0.132	-0.126	-0.006
COOCH <sub>3</sub>	-0.014	-0.163	-0.141	-0.146	0.012
CN	-0.026	-0.157	-0.144	-0.135	0.014
NO <sub>2</sub>	-0.008	-0.138	-0.155	-0.141	0.039

*Esta parte de los resultados apoya lo antes mencionado. El C6 se presenta como un centro deficiente de carga, y esta deficiencia está gobernada prácticamente en su totalidad por la capacidad atractora de los sustituyentes. Observamos que el efecto inductivo del cloro es nulo, esto es, la carga no es soportada por el cloro, en principio más electronegativo, en este entorno en particular. En este caso vemos que el NO<sub>2</sub> es el que produciría las mejores condiciones en cuanto a carga para el ataque del Pd(0), seguido del COOCH<sub>3</sub> y el CN.*

*Cabe mencionar que la presencia del acetileno, además de dar un carácter polifuncional a las moléculas, (como analizaremos más tarde), hace del C6 un mejor sitio de reacción ante la adición oxidativa. Esto puede constatarse al observar una comparación entre los R-halogenuros de anillo con y sin el grupo acetileno en la posición meta con respecto al sustituyente:*

**Tabla comparativa.**

	<b>Sustituyente</b>	<b>LUMO (eV)</b>	<b>Carga en C6</b>
<b>R-Ph-Cl</b>	COOCH <sub>3</sub>	-0.6977	-0.0314
	CN	-0.7253	-0.0417
	NO <sub>2</sub>	-1.3420	-0.0260
<b>R-acetil-Ph-Cl</b>	COOCH <sub>3</sub>	-0.8159	-0.0144
	CN	-0.8658	-0.0259
	NO <sub>2</sub>	-1.3991	-0.0080

Los LUMO's y cargas del segundo grupo son más apropiados para iniciar la reacción como la hemos planteado. Entonces, el acetileno sí contribuye de manera favorable para que la carga se distribuya como lo requiere el proceso inicial de adición oxidativa en el sitio que nos interesa ( C6 ).

Una vez propuestas las especies idóneas para la adición oxidativa del Pd(0), analizaremos ahora cuáles lo son como bases, por medio del acetileno como grupo funcional que puede llevar a cabo una reacción de sustitución nucleofílica para formar el enlace C-C del dímero, haciendo salir al catalizador de Pd. En este caso, analizamos las características del HOMO de cada molécula R-sustituida:

**Tabla VI. Contribuciones atómicas ( p<sub>z</sub> ) al HOMO.**

R's	C6	C8	C9	HOMO's
H	-0.424	0.230	0.373	-9.3609
NH <sub>2</sub>	0.487	-0.051	-0.114	-8.6139
OCH <sub>3</sub>	0.497	-0.117	-0.217	-9.0259
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0.477	0.177	0.299	-9.2253
COOCH <sub>3</sub>	0.386	-0.252	-0.394	-9.6660
CN	-0.429	0.229	0.360	-9.7220
NO <sub>2</sub>	-0.376	0.284	0.415	-10.0800

De esta tabla podemos notar en primer lugar que tanto en el HOMO como en el LUMO, los átomos que entran en el juego de reactividad son los carbonos 6, 8 y 9 cuyas contribuciones a estos orbitales moleculares son significativas y por otro lado, se observa que las mayores contribuciones del C9 ( al final del acetileno ) al HOMO son las correspondientes a los eninos con sustituyentes electroatrayentes:  $\text{COOCH}_3$ , CN y  $\text{NO}_2$ .

De la tabla V vemos que las cargas se distribuyen de tal manera que la mayor carga negativa en la parte acetilénica es soportada por el C9 del extremo con excepción del enino con  $R = \text{NO}_2$  en donde la mayor carga negativa se sitúa sobre el C8 del acetileno. Conforme el grado de donación electrónica decrece, la magnitud de las cargas sobre el C9 es menor y en contraparte, sobre el C8 es mayor. Notamos adicionalmente que sobre el C1 las magnitudes de carga son considerables y aumentan conforme aumenta el grado de electroatracción. Esto se debe a que la densidad electrónica presente en esa zona de la molécula es grande y en el momento de "moverse" por el anillo hacia el sustituyente electroatrayente, pasa en primera instancia por el carbono 1 que está muy cercano a la zona reactiva.

Podríamos decir por lo anterior que el C9 de eninos cuyos sustituyentes sean electroatrayentes puede, en un momento dado, actuar como base para llevar a cabo la unión C-C de los dos monómeros en condiciones catalíticas. Además, por los resultados de carga de la tabla V podemos pensar también en la posibilidad de formar copolímeros al hacer reaccionar inicialmente al catalizador de Pd0 con un R-enino con  $R=\text{CN}$  o  $\text{COOCH}_3$  y una vez formado este intermediario llevar a cabo la reacción de dimerización en presencia de otro R-enino con  $R= \text{OCH}_3$  o  $\text{NH}_2$  por ejemplo.

Ya en este momento, es evidente que la reactividad de los monómeros depende de manera fundamental de las propiedades de los R - sustituyentes y, como ya se mencionó, debido a las características de nuestros sistemas, el modo de transmisión de sus efectos electrónicos será principalmente vía resonancia y campo.

A este respecto, desde el punto de vista estructural, se pudo observar de

manera gráfica que en el caso de los eninos tipo I, tanto el sistema pi conjugado como los diferentes sustituyentes se encuentran en el plano. Este hecho nos permite analizar los efectos electrónicos ya mencionados.

A continuación se presenta una tabla que contiene la información concerniente a contribuciones electrónicas por resonancia y campo así como población  $\pi$ -electrónica en cada caso.

**Tabla VII. Valores de  $\sigma_g^a$  y potenciales de ionización<sup>b</sup> para cada sustituyente.**

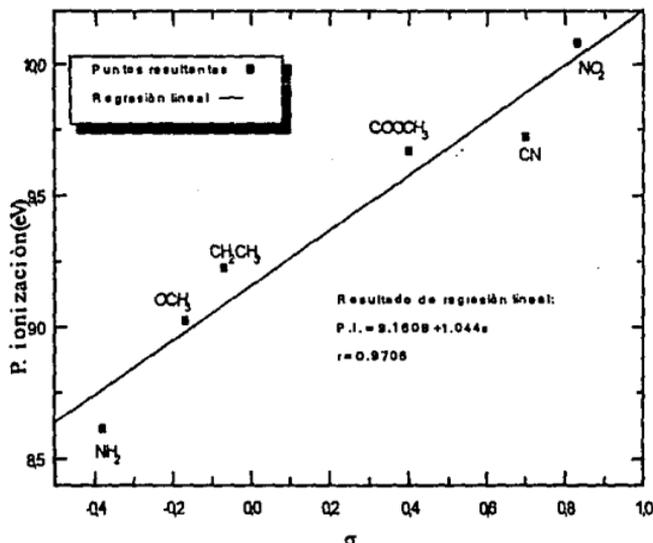
Sustituyente	$\sigma_g$	P.I. (eV)
NH <sub>2</sub>	-0.38	8.6139
OCH <sub>3</sub>	-0.17	9.0259
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0.07	9.2253
COOCH <sub>3</sub>	0.40	9.6660
CN	0.70	9.7220
NO <sub>2</sub>	0.83	10.080

<sup>a</sup> $\sigma_g = \sigma_R + \sigma_F$  ( $\sigma_R$  y  $\sigma_F$  son valores experimentales obtenidos de la referencia 1).

<sup>b</sup> obtenidos de la energía del HOMO (teorema de Koopman).

A pesar de que el efecto obligado a considerarse es el de resonancia, Topson et al. habían reportado que para sistemas similares a los nuestros resulta conveniente también considerar el efecto de campo y es por eso que aquí se toma en cuenta para observar la correlación con las energías de HOMO's mediante la graficación de potenciales de ionización contra los valores globales de  $\sigma$ :

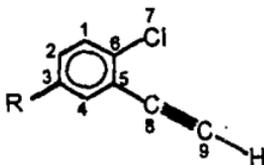
Gráfica No. 1. Eninos tipo I. Efectos de resonancia y campo.



Los valores "experimentales" de  $\sigma$  ( $\sigma_R + \sigma_F$ ) y las energías de los HOMO's de los diferentes eninos sustituidos es muy similar (el coeficiente de correlación;  $r$ , es de 0.9706), lo que nos indica que es una buena medida considerar el efecto de campo en estos sistemas. Cabe señalar que, para sustituyentes que consideramos polarizables se probó incluir los valores de sigma correspondientes a efectos por polarizabilidad pero la variación que se produjo fué poca y sin beneficio ya que esto empeoró las correlaciones observadas así que decidimos no incluir ese efecto en ningún caso.

Los efectos de transferencia  $\pi$ -electrónica se pueden evaluar mediante el cálculo de un parámetro denominado  $\Delta q_\pi$  que nos habla de la población  $\pi$ -electrónica en cada carbono del sistema y en el sistema en conjunto ( $\Sigma \Delta q_\pi$ ).

Así, se calcularon las poblaciones referidas al enino con  $R=H$ . Los números empleados se tomaron de la parte de los resultados de AM1 concerniente a población electrónica sobre orbitales atómicos, considerando solo orbitales pz de átomos pesados ( diferentes a H ). La tabla VIII muestra los resultados:



Distribución  $\pi$

**Tabla VIII. Población electrónica sobre átomos de carbono ( $\Delta q_{\pi X10-3}$ ) y sobre todo el sistema conjugado ( $\Sigma \Delta q_{\pi X10-3}$ ).a**

R	C5	C6	C8	C9	$\Sigma \Delta q_{\pi}$
NH <sub>2</sub>	-37	79	-1	-0.5	120
OCH <sub>3</sub>	-25	40	2	-4	89
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0.5	6	-0.8	1	11
COOCH <sub>3</sub>	16	-41	4	-5	-38
CN	3	-27	7	-10	-20
NO <sub>2</sub>	6	-57	14	-20	-30

a. El cálculo es con respecto a  $R=H$ .

Analizando bajo los criterios de Taft y Topson acerca de signos, etc., los eninos con sustituyentes fuertemente electroatrayentes (COOCH<sub>3</sub>, CN y NO<sub>2</sub>) poseen una población  $\pi$ -electrónica alta sobre el C6 del anillo aromático y sobre los sistemas en conjunto ( $\Sigma \Delta q_{\pi}$ ) y algo menor sobre el C9 del acetileno. Este resultado es importante porque si se lograran sintetizar polímeros en forma de películas o fibras a partir de estos monómeros sustituidos con R's electroatrayentes mediante la reacción tipo Heck, dichos polímeros tendrían alta densidad de carga  $\pi$  deslocalizada a lo largo de la cadena polimérica, lo

*cual se traduciría en propiedades interesantes a nivel práctico tales como la semiconducción y la óptica no lineal*

### **Estudio adicional. Especies que intervienen en el proceso de catálisis ( eninos tipo I ).**

*Con el propósito de estudiar más acerca del proceso de catálisis involucrado en la reacción de Heck, se realizaron cálculos via extended huckel tanto del catalizador de paladio(0); Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, como del posible intermediario formado tomando como enino el que tiene al grupo CN como sustituyente. Todo esto con el fin de observar distribuciones de carga y energías HOMO-LUMO de estas especies para relacionar estos resultados con todo lo anterior obtenido para los eninos tipo I ahora en calidad de sustratos.*

*La primera interacción a considerar es la del CN-enino con el complejo Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> del cual se ha reportado la síntesis via reducción en presencia de trifenilfosfina ( Ref. 30 ) o bien, por sustitución de ligantes ( Ref. 31 ). Se obtiene en rendimientos altos; ( 90-93% ), y es altamente sensible a la luz y al aire. No se reporta nada acerca de su estructura. Después de la optimización se observa una geometría cuadrada distorsionada hacia el tetraedro. Al comparar las energías tanto de la estructura tetraédrica como de la totalmente plana, se tiene lo siguiente:  $E_{Td} = -6667.7549$  eV y  $E_{D4h} = -6663.4366$  eV. La diferencia en energía es de 4.318 eV y es suficientemente significativa como para afirmar que la estructura fuera del plano es la que predomina. Los resultados del cálculo EH para la especie distorsionada se presentan a continuación:*

## Especies catalíticas.

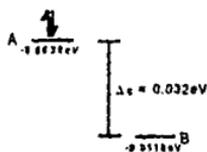
Tabla IX. Resultados para Pd(0)(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

	Cargas	
Pd	-0.100	
P	-0.200	HOMO= -9.883eV
P	-0.190	LUMO= -9.614eV
P	-0.189	$\Delta\epsilon = 0.2686\text{eV}$
P	-0.180	

La magnitud del valor de  $\Delta\epsilon$  nos habla de la alta sensibilidad a la luz reportada para este compuesto.

Las contribuciones del paladio al HOMO de esta especie via orbitales d, son considerables (0.4). Así, esta especie via el paladio podría atacar en principio al C6 deficiente de carga de los eninos R-sustituídos. En el caso particular del enino cuyo sustituyente es CN observamos que podría existir una interacción favorable (debido al valor tan pequeño de  $\Delta\epsilon$ ) desde el punto de vista de orbitales frontera, en donde el enino actuaría como ácido por el C6 del anillo aromático. El siguiente esquema nos habla de dicha interacción:

Interacción  
sustrato-catalizador

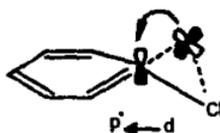


A: Pd<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

B: Enino (R=CN)

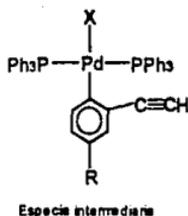
Para el paso de adición oxidativa entre el Ph-X ( en nuestro caso, X= Cl ) y el Pd (0) se propone la formación de un enlace tricéntrico en el estado de transición que involucra al carbono unido al halógeno ( C6 en nuestro caso ), al halógeno ( Cl ) y al paladio. El hecho de tener hibridación  $sp^2$  en el carbono que sostiene al halógeno puede estabilizar en un momento dado este estado de transición via retrodonación. Ya vimos anteriormente que en el caso de eninos con sustituyentes electroatrayentes la población  $\pi$ -electrónica es alta lo cual habilita al sistema a entrar en el juego tricéntrico via electrones  $\pi$  deslocalizados por otro lado, el cloro en estos sistemas ( tabla V ) se encuentra deficiente de carga. Podríamos sugerir una interacción de tipo  $\pi-\sigma^*$  entre el cloro como aceptor y el C6 del anillo aromático. Esta interacción  $\pi-\sigma^*$ , que es válida, estabilizaría de alguna manera al estado de transición por que finalmente se propone que la carga se sitúe en lugares lógicos considerando las características de los átomos involucrados . Una vez que la carga se desplaza hacia el cloro, éste puede salir y pasar a estabilizar al paladio ahora deficiente en carga, formando finalmente un intermedio poco estable:

a) Inicio de la interacción  $d-\pi^*$  del paladio sobre el C6:



Especie tricéntrica

b) Intermediario inestable propuesto:



Se realizó el cálculo extended huckel simulando la especie tricéntrica, empleando el enino con  $R=CN$  para observar la distribución de carga en los tres centros involucrados y se obtuvo lo siguiente:

Simulación de la especie tricéntrica

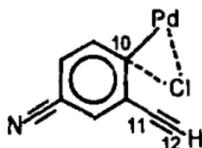


Tabla X. Distribución de carga en los tres centros.

átomo	carga
Pd	0.3025
C10	0.3953
Cl	-0.6966
C12	-0.3545

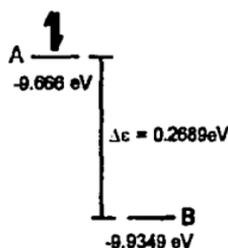
Este resultado apoya la propuesta del enlace tricéntrico como intermediario ya que la distribución de carga obtenida estabiliza a esta especie: La mayor carga negativa es sostenida por el átomo más electronegativo y la suma de las

cargas positivas de dos de los tres centros involucrados ( 0.6978 entre Pd y C10 ) neutralizan prácticamente a la carga negativa del Cl.

Adicionalmente constatamos la capacidad del C10, en este último esquema, como centro receptor de electrones ante ataques nucleofílicos y del C12 como átomo que soporta la carga negativa del acetileno y que puede actuar como base en un momento dado para llevar a cabo la eliminación reductiva completándose así el ciclo catalítico.

Ante este resultado y empleando orbitales frontera para evaluar la interacción ácido-base entre el HOMO del enino sustituido con CN y el LUMO de la especie tricéntrica antes mencionada, se construyó el siguiente esquema que ilustra dicha interacción.

#### Interacción HOMO-LUMO para la dimerización



A: Enino con R=CN

B: Intermediario tricéntrico.

#### Eninos con cargas.

Se realizaron cálculos adicionales ( también empleando AM1 ) en donde se declaró una carga formal negativa sobre el acetileno ( removiendo el hidrógeno del C9 ). Los calores de formación obtenidos ( relativos a los elementos en sus estados estándar ) nos dan un parámetro de comparación para ver qué tan fácil podrían formarse, en un momento dado, estas especies

cargadas en el desarrollo del proceso de polimerización ( vía reacción de Heck).

En la siguiente tabla se comparan calores de formación de especies neutras y cargadas; y en este contexto pensamos que estos sistemas serían capaces de soportar una carga negativa, seguramente vía resonancia, si ésta se formase.

**Tabla XI. Comparación de valores teóricos de calores de formación\*.**

Eninos con carga (-1)	Eninos neutros	
R's	$\Delta H_f$ (Kcal/mol)	$\Delta H_f$ (Kcal/mol)
COOCH <sub>3</sub>	-0.8447	-11.589
CN	110.9920	103.187
NO <sub>2</sub>	78.8618	75.997

\*Calculados a T= 298 K

El COOCH<sub>3</sub> como sustituyente es el que mejor estabiliza una carga negativa dentro del sistema.

Por otro lado, con el fin de aportar información útil para el trabajo experimental de posible preparación en el laboratorio de estos compuestos, se planteó una reacción general de formación ( ver capítulo I ) para los eninos en cuestión; que nos permitiera calcular constantes de formación que ilustren la factibilidad de este proceso. Los resultados obtenidos para los eninos tipo I son los siguientes:

**Tabla XII. Parámetros termodinámicos de reacción de formación calculados a 298.15K. (Eninos tipo I).**

Sustituyente	$\Delta H_f(\text{Kcal/mol})$	$\Delta S_f(\text{Kcal/Kmol})$	$\Delta G(\text{Kcal/mol})$	$K_p$
H	-2.1221	-0.001558	-1.6573	16.399
NH <sub>2</sub>	-1.9319	-0.001589	-1.4579	11.713
OCH <sub>3</sub>	-1.9002	-0.001528	-1.4445	11.452
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-2.0311	-0.001104	-1.7019	17.681
COOCH <sub>3</sub>	-2.3303	-0.001508	-1.8805	23.902
CN	-2.4570	-0.001580	-1.9857	28.548
NO <sub>2</sub>	-2.7259	-0.001598	-2.2494	44.549

\*  $\Delta X_f = X_{\text{prod.}} - X_{\text{reac.}}$ ;  $K_p = e^{-\Delta G/RT}$ ;  $R = 0.0019872 \text{ Kcal/mol}$

*Estos resultados, de carácter cuantitativo, son una base sólida para pensar en la factibilidad de preparación de estos compuestos siempre y cuando se elijan las condiciones de reacción adecuadas. Por ejemplo, sabemos que, si bien la presencia de un catalizador no modifica la constante de equilibrio de una reacción, si disminuye la energía necesaria para llevar a cabo procesos espontáneos, es decir, procesos como el de formación en nuestro caso en los que los valores de  $\Delta G$  sean negativos. Observamos que los eninos con sustituyentes electroatrayentes, además de ser los que funcionan mejor bajo los esquemas de reacción planteados para el proceso de polimerización, son también los que se ven más favorecidos hacia la formación y por esto serían los compuestos propuestos por este estudio para iniciar las pruebas pertinentes en el laboratorio. Cabe mencionar que se calcularon eninos similares a los tipo I cuya única diferencia era que el sustituyente y el acetileno se encontraban en posición -para uno con respecto al otro en el anillo aromático y el cloro en posición orto con respecto al acetileno. Esto con el fin de observar si en esas posiciones las distribuciones de carga, etc. eran más idóneas para el esquema de reacción planteado pero no fue así.*

*Con este punto concluye el estudio teórico realizado para los eninos tipo I cuyos resultados nos llevaron a esclarecer aspectos muy importantes acerca*

del comportamiento del grupo funcional enino. Las conclusiones y comentarios finales al respecto se darán más adelante .

### Eninos tipo II.

Por otro lado, se planteó un segundo grupo de eninos denominados tipo II ( ver introducción ), cuyo estudio pretende tocar algunos aspectos similares a los trabajados con el grupo de eninos tipo I pero sobre todo, se pretende dejar abierta otra posibilidad estructural de estos compuestos que ofrece una manera diferente y un poco más variada de manipulación por sustituyentes por tener la olefina también como sitio de sustitución. A continuación se presenta lo obtenido para esta serie de compuestos.

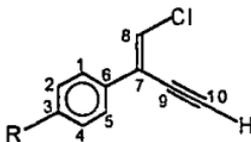
Tabla XIII. Resultados de energía.

Sustituyente	$\Delta H^{\circ}f$ (Kcal/mol)	$\Delta U$ (Kcal/mol)	P.I. (eV)
H	87.046	-40298.0971	8.9536
NH <sub>2</sub>	83.630	-45391.3969	8.400
OCH <sub>3</sub>	47.520	-51269.6047	8.760
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	72.540	-47485.7123	8.9177
COOCH <sub>3</sub>	2.730	-61617.4407	9.3587
CN	117.340	-47677.0780	9.3985
NO <sub>2</sub>	90.316	-59436.7625	9.6082

A pesar de que en principio costaría más trabajo formar, a partir de sus elementos, los eninos tipo II ( que poseen  $\Delta H^{\circ}f$  mayores ), una vez formados, estos últimos son sistemas más estables que los tipo I ( valores de  $\Delta U$  mayores en todos los casos ). La causa :la energía de resonancia (de carácter estabilizante siempre ) ya que el sistema pi en estos casos está más extendido por un par de carbonos olefinicos. También como consecuencia de la mayor disponibilidad electrónica, los potenciales de ionización resultan menores, es decir, las energías de los HOMO's están más arriba en estos sistemas en comparación con los eninos tipo I.

Vemos que la tendencia seguida por los potenciales de ionización con respecto a la naturaleza de los sustituyentes es la esperada y es la misma que en el caso del primer grupo de eninos.

Con fines comparativos, las distribuciones de carga, contribuciones atómicas al HOMO y LUMO así como poblaciones  $\pi$  se muestran a continuación para este segundo grupo propuesto:



**Tabla XIV. Contribuciones atómicas (pz) al LUMO (L) y HOMO (H).**

Sustituyente	C6 (L)	C8 (L)	C8 (H)	C10 (H)
H	0.3360	-0.5569	0.4902	-0.2372
NH <sub>2</sub>	0.2774	-0.5542	0.3655	-0.1054
OCH <sub>3</sub>	0.3626	-0.3703	-0.3182	0.1583
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.3375	-0.3951	-0.3266	0.1631
COOCH <sub>3</sub>	-0.4395	0.2794	0.3529	-0.2085
CN	-0.4222	0.4203	0.4683	-0.2365
NO <sub>2</sub>	-0.4346	0.4100	0.4982	-0.1643

**Tabla XV. Distribución de cargas.**

Sustituyente	C7	C8	C9	C10	CL
H	0.0487	-0.1344	-0.1344	-0.1773	-0.0054
NH <sub>2</sub>	0.0681	-0.1549	-0.1306	-0.1876	-0.0158
OCH <sub>3</sub>	0.0408	-0.1331	-0.1359	-0.1751	0.0002
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.0427	-0.1356	-0.1343	-0.1762	0.0023
COOCH <sub>3</sub>	0.0297	-0.1235	-0.1409	-0.1663	0.0078
CN	0.0371	-0.1211	-0.1441	-0.1669	0.0057
NO <sub>2</sub>	0.0304	-0.1148	-0.1495	-0.1600	0.0111

*Para analizar estos resultados hay un punto importante a considerar:*

*Al llevar a su mínima energía mediante mecánica molecular las estructuras de este segundo grupo de eninos, se observan dos arreglos diferentes en el*

espacio de manera aleatoria: uno es totalmente plano y en el otro tanto el anillo como la doble y triple ligaduras quedan fuera del plano entre sí. El ángulo dihedro que varía es el formado por los átomos C9, C7 y C6 con respecto a C10, siendo de 179.106° para la molécula en el plano y de 16.499° para el caso fuera del plano. La diferencia en energía ( $\Delta U$ ) de estas dos estructuras es de 0.778 kcal/mol. Se pensó entonces en la posible existencia de una barrera energética de tipo rotacional y por tanto se realizaron una serie de cálculos variando el ángulo diedro en cuestión desde 180° hasta 10° a intervalos de 10° para evaluar la variación de la energía ante estos cambios.

Lo que se observó fue que la energía prácticamente se mantiene igual lo que significa que existe giro libre en estas especies y lo que nosotros vemos solo son dos "fotografías" de solo dos posiciones de muchas otras que puede adoptar la molécula en el espacio. Este tipo de variantes evidentemente influye sobre la transmisión de los efectos por sustituyentes remotos ya que la estructura que aparece como más estable es la que está fuera del plano y esto dificulta la transmisión de efectos electrónicos por resonancia de los sustituyentes que de por sí se encuentran muy lejanos del sitio al que en principio afectarían; es decir, el C8 que sostiene al halógeno.

Algunas comparaciones adicionales de estabilidad se muestran a continuación cuando R=H:

**Tabla XV.A. Comparación de estabilidad en el plano y fuera del plano.**

	$\Delta H_f^a$	$\Delta U^a$
En el plano	86.408	-40298.73
Fuera del plano	85.634	-40299.51

a. Unidades: Kcal /mol.

En cuanto a los sitios reactivos tenemos las siguientes diferencias:

**Tabla XV.B. Sitios reactivos en ambos casos.**

	Contribuciones atómicas H-L*			Cargas	
	C8 (L)	C8 (H)	C10 (H)	C8	C10
En el plano	0.5563	-0.4883	0.2344	-0.136	-0.178
Fuera del plano	0.3937	-0.3415	0.1831	-0.134	-0.175

\* Se refiere a los coeficientes de  $\Psi$ .

Además, obviamente las poblaciones  $\pi$ -electrónicas son mayores (hay más deslocalización) en el caso de la molécula totalmente plana.

Es importante hacer notar que estos eninos (en alguna de sus conformaciones) poseen mayor población  $\pi$ -electrónica sobre el sistema en conjunto en comparación con los eninos tipo I por el carbono olefínico de mas que tienen y a pesar de ello no son mejores candidatos que los eninos tipo I para llevar a cabo las reacciones de dimerización bajo el esquema de Heck. Esto significa que la población  $\pi$ -electrónica es el medio mas no la razón por la que se puede llevar a cabo el tipo de reacción planteado en estos sistemas. Independientemente de todo, el hecho de tener alta población electrónica deslocalizada hace más atractivo a este segundo grupo de eninos por las implicaciones tecnológicas que se presentarían de lograr su polimerización.

Las poblaciones  $\pi$ -electrónicas sobre los eninos en conjunto lucen así:

**Tabla XVI. Población  $\pi$ -electrónica ( $\Sigma\Delta q\pi$ ) $\times 10^{-3}$  para eninos tipo II.**

Sustituyente	$\Sigma\Delta q\pi \times 10^{-3}$
NH <sub>2</sub>	23
OCH <sub>3</sub>	-20
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-85
COOCH <sub>3</sub>	-134
CN	-128
NO <sub>2</sub>	-31

Analizando el posible centro de reacción para un ataque nucleofílico por el catalizador de paladio y considerando la conformación más estable de estos eninos, ( i.e. la distorsionada ); las contribuciones al LUMO en general son mayores sobre el C8 que sostienen al cloro y aunque de la tabla XV el C7 aparece con mayor deficiencia de carga que el C8, en el momento de un ataque nucleofílico el sistema se puede polarizar del C8 hacia el C7 gracias a que los orbitales atómicos de ambos carbonos participan en el orbital molecular. Si buscamos ciertas combinaciones que se ajusten a nuestro esquema de reacción, lo que encontramos es que con R= H, CN, NO<sub>2</sub> e incluso NH<sub>2</sub>, estas moléculas podrían ser susceptibles a interaccionar con el Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> para formar un intermediario similar al antes planteado para los eninos tipo I que facilitarla la reacción de dimerización ( unión C-C ) vía el acetileno. En cuanto a la reacción de formación planteada de manera general, se calcularon, como para el primer grupo de eninos, parámetros termodinámicos en donde se observa que el enino más favorecido es el que tiene como sustituyente al grupo CN.

**Tabla XVII. Parámetros termodinámicos de reacción de formación calculados a 298.15K. (Eninos tipo II).**

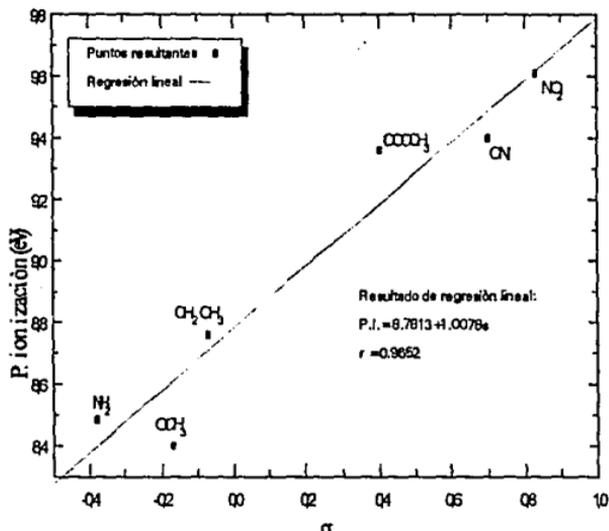
Sustituyente	$\Delta H_r(\text{Kcal/mol})$	$\Delta S_r(\text{Kcal/Kmol})$	$\Delta G(\text{Kcal/mol})$	Kp
H	-0.9099	-0.005487	0.7261	0.2935
NH <sub>2</sub>	-1.5600	-0.002830	-0.7161	3.3490
OCH <sub>3</sub>	-1.7319	-0.003996	-0.5402	2.4880
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-1.7009	-0.005080	-0.1860	1.3688
COOCH <sub>3</sub>	-2.0359	-0.003184	-1.0864	6.2570
CN	-6.6060	0.000202	-6.6664	77012.2
NO <sub>2</sub>	-2.0595	-0.003118	-1.1298	6.732

Sin embargo, en general podemos decir que en este tipo de sistemas no se pueden manipular de manera tan directa y clara los sitios reactivos mediante la sustitución desde el anillo aromático ya que, en primer lugar, la estructura fuera del plano dificulta la transmisión de los efectos electrónicos, además de la

distancia grande que hay entre el sustituyente y el sistema enínico que es en sí la parte reactiva de la molécula.

Al igual que para el primer grupo de eninos se corroboró, mediante la correlación obtenida al graficar P.I. (eV) vs.  $\sigma$ , que el efecto de campo además del de resonancia, juega un papel importante en este tipo de sistemas:

Gráfica No. 2. Eninos tipo II. Efectos de resonancia y campo.



En este segundo grupo de eninos, hay otro sitio sustituible que podemos manipular para observar su efecto sobre la parte reactiva de la molécula. Dicho sitio es sobre el carbono 8 de la olefina. Se construyeron los siguientes eninos:

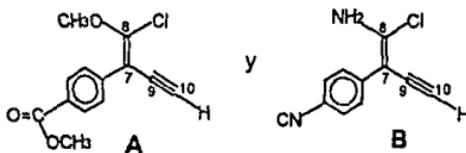


Figura 8

*En ambos casos, los orbitales atómicos que participan son los del sistema del enino principalmente pero ahora los sitios reactivos están más localizados ya que los efectos electrónicos son más directos. Así, tenemos los siguientes resultados para las dos combinaciones de sustituyentes planteada:*

**Algunos resultados para A y B.**

**Tabla XVIII. A. Parámetros energéticos.**

	$\Delta H_f^*$	$\Delta U^*$	P.I. (eV)
CH <sub>3</sub> O y COOCH	-30.358	-72594.424	9.1136
NH <sub>2</sub> y CN	114.700	-52792.181	8.7060

\* Unidades: Kcal/mol.

**Tabla XVIII. B. Distribución de carga y contribuciones al HOMO (H) y al LUMO (L).**

	Cargas		LUMO		HOMO		
	C8	C10	C8	C6	C7	C9	C10
CH <sub>3</sub> O y COOCH <sub>3</sub>	0.0524	-0.1703	0.32	-0.39	0.33	-0.12	-0.21
NH <sub>2</sub> y CN	0.0790	-0.1973	0.18	-0.46	0.34	-----	-0.20

*Las mayores contribuciones a los orbitales frontera están dadas por el grupo de átomos que forman al enino que se presenta así nuevamente como la parte reactiva de estas moléculas. El C8 se encuentra, en estos entornos, lo suficientemente deficiente en carga como para recibir un ataque de tipo nucleofílico y por el otro lado, el C10 sostiene la densidad de carga negativa del acetileno, y esta polarización hacia él lo hace buen candidato para hacer las veces de base.*

*En principio, queda esquematizado con los ejemplos anteriores que podríamos optimizar las características de los centros reactivos buscando todo tipo de*

*optimizar las características de los centros reactivos buscando todo tipo de combinación de sustituyentes ya que la estructura de este segundo grupo de eninos nos dá esa alternativa de manipulación.*

*Las conclusiones y comentarios finales de este estudio se expresan a continuación.*

## **CAPÍTULO IV. Conclusiones.**

Los cálculos AM1 realizados para los primeros eninos en los que el anillo aromático es el sustituyente inmediato muestran en primer lugar que estos sistemas en sus formas reactivas no favorecen el tipo de reacciones de polimerización por vía química para el cual fueron pensados. La alta deslocalización electrónica y la consecuente ruptura de la aromaticidad producen altas densidades electrónicas en más de un sitio y esto propiciaría ciertas condiciones de competencia entre el proceso de polimerización y otros procesos ( por ejemplo la sustitución electrofílica aromática ). Esto, en última instancia inhibiría el crecimiento de la cadena en un proceso de polimerización al diluirse el poder nucleofílico de los carbonos que forman el enino. Una alternativa en la que podríamos pensar, según la distribución de carga observada en estos sistemas es en la posibilidad de "dirigir" la densidad electrónica hacia el enino como sitio reactivo de la molécula mediante la sustitución del anillo con sustituyentes de naturaleza electrodonadora, evitando incluso la ruptura de la aromaticidad. Sin embargo, se prefirió proponer otro tipo de eninos más moldeados para seguir rutas químicas de polimerización ya que aunque se lograra evitar la ruptura de la aromaticidad, los sistemas que quedarían solo ofrecerían la opción de la copolimerización ya que difícilmente se podría tener polímeros formados por uniones cabeza-cola por la dificultad, debido al entorno, de generar un centro deficiente de carga susceptible a ataques de tipo nucleofílico.

Una de las características del comportamiento del grupo funcional enino que observamos según estos resultados teóricos es que si bien sabemos que cuando están separados, los dobles enlaces por su menor energía son más reactivos que los triples enlaces, en el caso de la existencia de conjugación este hecho pasa a segundo plano ya que el sistema conjugado del enino que involucra cuatro centros, forma parte de los orbitales moleculares frontera que intervienen en la reactividad de las moléculas. Así, si observamos las

cargas generadas en las especies activas, vemos que se presenta como mejor nucleófilo uno de los carbonos acetilénicos que uno olefínico (  $-0.423$  y  $-0.381$  de carga respectivamente ).

En términos generales podemos concluir que esta parte del trabajo como primera aproximación nos da una buena idea del tipo de distribución de cargas que se produce en estos sistemas y por ende del tipo de modificaciones estructurales que se tendrían que hacer para tener especies reactivas hacia la polimerización mediante rutas químicas.

Por otro lado, de acuerdo a los resultados obtenidos para el segundo grupo de eninos ( Tipo I y II ), podemos concluir lo siguiente:

Los eninos tipo I con sustituyentes electroatrayentes tales como CN, COOCH<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>, se presentan como buenos candidatos para la polimerización bajo el esquema de reacción propuesto por Heck y también, de la serie de eninos calculada estos eninos resultan ser los más estables y los que en principio se prepararían más fácilmente (con base en parámetros termodinámicos calculados ), además de que son los que presentan mayor población  $\pi$ -electrónica sobre el sistema en conjunto; característica también importante desde el punto de vista de usos de estos materiales.

Mediante los criterios de Taft y Topson se pudo establecer una tendencia de tipo estructura-reactividad ya que dependiendo de la naturaleza electrónica de los sustituyentes en el anillo aromático, los eninos son más o menos idóneos para llevar a cabo reacciones tipo Heck. También bajo estos conceptos se observó que el efecto de campo producido por los sustituyentes sobre estos sistemas es importante además del efecto de resonancia. Este último punto quedó validado por la relación lineal obtenida al graficar P.I. vs.  $\sigma$ .

Con respecto a los eninos tipo II se observan tendencias similares en cuanto a reactividad y estabilidad así como el tipo de contribuciones electrónicas por sustituyentes que deben considerarse; sin embargo, al tener más de una conformación en el espacio y aunado a esto, la lejanía de los sustituyentes del sitio reactivo, se dificulta la transmisión de efectos electrónicos y en consecuencia no se logran definir los sitios reactivos como se desearía. Pero debemos recordar que existen más alternativas de sustitución en estos eninos

*y, según los resultados, el combinar sustituyentes entre la olefina del enino y el anillo aromático ofrece mejoras en las distribuciones de carga.*

*En relación al proceso de catálisis, los resultados obtenidos apoyan la propuesta de una especie tricéntrica como intermediaria cuyos centros involucrados son el carbono unido al cloro en nuestro caso, el cloro y el paladio ya que, según el principio de orbitales frontera en donde el orbital donador es usualmente el HOMO y el aceptor es el LUMO, las diferencias pequeñas de energía observadas entre el HOMO del catalizador, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, y el LUMO del enino con R=CN nos indican que la interacción se favorece.*

*También se ve favorecido el paso posterior de reacción entre el intermediario y el enino que haría las veces de base para formar la unión C-C.*

*A juzgar por los valores de  $\Delta\varepsilon$  tanto de la formación del intermediario como de la interacción intermediario-acetileno, podríamos especular que el paso difícil o lento de la reacción es precisamente el de la formación de la unión C-C vía el acetileno.*

*Así, por todos los resultados aquí expuestos, concluimos que valdría la pena probar los eninos propuestos como monómeros para llevar a cabo polimerizaciones en el laboratorio por su factibilidad de obtención, por su disposición a reaccionar vía reacción de Heck y por la deslocalización electrónica que ofrecerían y que se requiere en semiconducción y óptica no lineal entre otros fenómenos.*

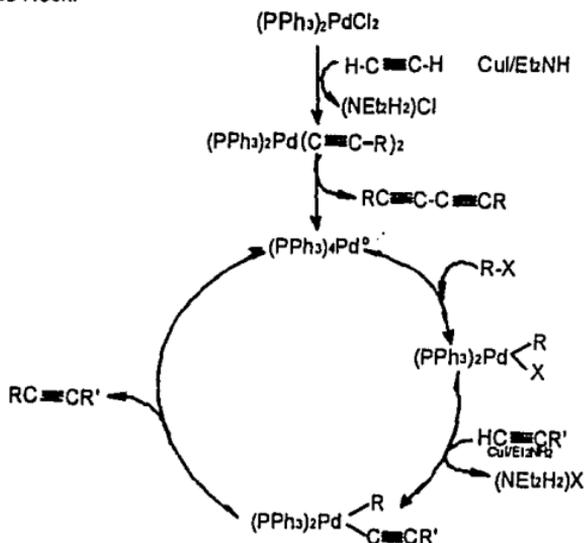
## **Anexo A.**

### **Más acerca de la reacción de Heck.**

*El esquema inicial de reacción propuesto por F.R. Heck y H.A. Dieck para obtener acetilenos disustituidos a partir de los monosustituidos consistía en hacer reaccionar bromuros o ioduros de arilo o vinilo en presencia de un catalizador organometálico de Pd(II):  $Pd(PPh_3)_2(OAc)_2$ , que se preparaba in situ del correspondiente acetato organomercúrico y acetato de paladio en presencia de CuI como parte del juego electrónico; así, el compuesto de paladio reacciona con el acetileno monosustituido y mediante una trans-eliminación del hidruro del acetato de paladio se tiene el acetileno disustituido. Sin embargo, recientemente se ha encontrado que es mucho más práctico generar los complejos intermedarios de Pd(II) mediante reacciones de adición oxidativa entre halogenuros orgánicos y complejos de Pd(0) con fosfinas en lugar de partir de los complejos mercuriales.*

*El proceso de adición oxidativa es un paso determinante en el éxito de la reacción. Al respecto, se pudo observar que el rendimiento de los productos tiene que ver con la estructura del halogenuro orgánico utilizado: Mientras más reactivo fuera el halogenuro hacia la adición oxidativa la reacción en general procedía mejor. Así, el iodobenceno dió los mejores rendimientos y en segundo lugar el bromobenceno, al reaccionar con fenilacetileno.*

A continuación se muestra un esquema general del ciclo catalítico para la reacción de Heck:



R=arilo, alquínil, pirídil.  
R'= H, Ph.

Con estos antecedentes, P. Fitton y E. A. Rick determinan que el orden en reactividad de halobencenos hacia la adición oxidativa con  $Pd(0)(PPh_3)_4$  es el siguiente:  $PhI > PhBr > PhCl$ .

Experimentalmente se observó que las reacciones con *PhI* y *PhBr* proceden a temperaturas accesibles ( T.A. y  $80^\circ$  respectivamente ) dando buenos rendimientos; sin embargo, en el caso de *PhCl* no se observa reacción aún a  $135^\circ$  y a mayores temperaturas se podría observar la descomposición del catalizador de paladio. Ante esta diferencia de reactividad se puede establecer que la ruptura del enlace carbono-halógeno puede formar parte del paso determinante de la velocidad de reacción en el estado de transición.

Para el caso del *PhCl* en particular, se llevó a cabo un estudio con una variedad de clorobencenos sustituidos con el fin de determinar qué efectos

podrían ejercer sobre la reactividad en este paso de la reacción. Se observó que los clorobenzenos con sustituyentes electrodonadores eran inactivos hacia la adición oxidativa ( el p-cloroanisol no da producto con Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> aún después de calentar a 135° por 16 h ), mientras que con sustituyentes electroatrayentes se tiene un considerable incremento de la reactividad con respecto al clorobenceno sin sustituir. Mientras el PhCl es no reactivo a 135°, p-clorobenzofenona da un aducto a 135° con 89% de rendimiento, el p-clorobenzonitrilo lo da a 100° con 97% de rendimiento y el p-nitroclorobenceno da un 86% de rendimiento a 80°.

En cada una de las reacciones de adición, sólo fué aislado un isómero del producto de paladio y los valores de  $\nu(\text{Pd-Cl})$  sugieren que éste corresponde a la forma trans; sin embargo esto no es indicación de la estereoquímica de la reacción de adición oxidativa.

Una vez que se lleva a cabo la adición oxidativa, el arilpaladio(II) puede ser atacado por un ión acetiluro para formar el intermediario aril(s-etinil)Pd(II) relativamente inestable. La eliminación reductiva del acetileno arilado regenera la especie de Pd(0) manteniéndose el ciclo catalítico. El mecanismo detallado del paso de adición oxidativa entre el halogenuro de arilo y el Pd(0) se ha visualizado de varias maneras: Como una sustitución nucleofílica aromática, ó una transferencia electrónica ó de naturaleza tricéntrica.

Cabe mencionar que en los tres mecanismos propuestos se pone de manifiesto la naturaleza nucleofílica de los metales de baja valencia como es el caso del paladio.

M.F.Semmelhack y L.Ryono<sup>18</sup> en 1973 publicaron un artículo con respecto a la formación de enlaces C-C via metales de transición mediante la combinación adición-eliminación sobre halogenuros de arilo.

Se plantea que la adición oxidativa directa entre halogenuros orgánicos y metales de baja valencia es un método potencialmente selectivo para activar un átomo de carbono hacia la formación del enlace C-C.

En este trabajo se inclinan por el mecanismo via tres centros ya que, en primer lugar, se observa una retención de configuración del carbono involucrado y además por la posibilidad de comparar parámetros cinéticos para la adición

*oxidativa con parámetros similares para la adición simple de un ligante donador a la esfera de coordinación.*

*Se sabe que el mecanismo SN2 ( otra posible opción ) implica baja reactividad de los halogenuros de aril y alquénil en la adición oxidativa, mientras que el mecanismo tricéntrico no tiene esa restricción. De hecho, los halogenuros unidos a un carbono de hibridación sp<sup>2</sup> pueden ser particularmente reactivos en el esquema tricéntrico de reacción debido a la estabilización del estado de transición de tres centros vía retrodonación del metal hacia el orbital π\* del carbono.*

*Entonces, en conclusión, la mayor limitación de la preparación de acetilenos disustituidos y de eninos mediante la reacción de Heck es que los halogenuros con sustituyentes fuertemente electrodonadores no reaccionan vía adición oxidativa en presencia de Pd(0). A pesar de ello, este tipo de reacción es ampliamente aplicable y puede proporcionar, en un momento dado, un nuevo método para obtener una variedad de derivados del acetileno.*

## REFERENCIAS.

1. Taft, R.W. and Topson, R.D. *Progr. Phys. Org. Chem.* **16**, (1987), 1-83.  
Topson, R.D. *Prog. Phys. Org. Chem.* **16**, (1987), 125-191.
2. Wudl, F. and Bittler, S.P. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, (1986), 4685.
3. Bharucha, K.N., Marsh, R.M., Minto, R.M. and Bergman R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992), 3120.
4. Hoffmann, R., Hughbanks, T. and Kertész, M. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, (1983), 4831.
5. Salcedo, R., Pineda, A., Del Río, F. and Ogawa, T. *Eur. Polym. J.*, **29**, (1992) 497.
6. Gleiter, R. and Kratz, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, (1993), No. 6.
7. Vilar, R., Ballinas, L., Cervini, J., Ogawa, T. and Salcedo, R. *POLYMER* 1993. (enviado para evaluación).
8. Dewar, S.M., and Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, (1977), 4899.
9. Dewar, S.M., and Thiel, W.J. *Am. Chem. Soc.*, **99**, (1977), 4907.
10. Dewar, S.M., Zoebisch, G. E., Healy, F.E., and Stewart, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, (1985), 3902.
11. Rappè, K.A., W.A. Goddard III et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, (1992), 10024.
12. W.J. Hehre, L. Radom, J.A. Pople y P.V.R. Schleyer. "Ab initio molecular orbitals Theory". Wiley. N.Y. 1986.
13. User Manual Update for CERIU version 3.2.
14. Stewart, J.J.P. QCPE Program no. 455. Department of Chemistry, Indiana University, 1990.
15. Dieck, A.H., and Heck, R.F., *J. Organometallic Chem.*, **93**, (1975), 259.
16. Fitton, P. and Rick, A.E., *J. Organometallic Chem.*, **28**, (1971), 287.
17. Austin, B.W., Bilow, N. et al. *J. Org. Chem.*, **46**, (1981), 2280.
18. Semmelhack, F.M. and Ryono, L., *Tetrahedron Lett.*, **31**, (1973), 2967.
19. "Síntesis de los ácidos metoxifenil butadiinil benzoicos". Susana Torres Argueta. Tesis de licenciatura. 1990.
20. "The Lewis Acid-Base Concepts". W.B. Jensen. Wiley-Interscience publication.

21. "The molecular orbital theory of organic chemistry". Michael J.S. Dewar  
McGraw-Hill. 1969.
22. "The principles of Inorganic Chemistry". William L. Jolly. McGraw-Hill.  
1976.
23. "Organic reactions and orbital symmetry". T.L.Gilchrist, R.C.Storr. 2o ed.
24. Anorbe, B., Martin, V.S., Palazon, J.M. and Trujillo, J.M., Tetrahedron  
Lett. (1986), 4991; Jeffery, T., Tetrahedron Lett (1989), 2225.
25. Trost, B.M., Chan, C. and Ruther, G., J. Am. Chem. Soc., 109, (1987), 3486.
26. Sprague, J.T., Tai, J.C., Yuh, Y. and Allinger, N.L., J. Comput. Chem. 8,  
(1987), 581.
27. Kizhner, D.M., Danda, I.I., Modonov, V.B. and Vylegzhanin, O.N., Zh. Strukt.  
Khim. 19, (1978), 1034.
28. Kochi, J.K., Acc Chem. Res., 7, (1974), 351.
29. Extended Huckel. QCPE Program No. 344. R. Hoffmann et al. Department  
of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N.Y. 14853.
30. D.A. White and G.W. Parshall. Inorganic Chem., 9, (1970), 2358-2361.
31. E.O Greaves, C.J.L. Lock y P.M. Maitlis. Canadian Journal of Chem., 46  
(1968).
32. John A.Pople and David L.Beveridge. "Approximate Molecular Orbital"  
McGraw-Hill, Inc. 1970.
33. J.A.Pople, D.P.Santry and G.A. Segal. J.Chem.Phys., 43, S129, S136,  
(1965).
34. James J.P. Stewart. Frank J.Seiler Research Laboratory, U.S.Air Force  
Academy, Colorado Springs, Colorado 80840.
35. R.Salcedo, T.Ogawa, A.Pineda, M.F.Rubio-Arroyo, M.Garcia and P.  
Guadarrama. POLYMER, 32, (1992), 5300-5302.