

27  
07



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE PARAMETROS  
ESTERICOS A PARTIR DE  
MECANICA MOLECULAR - 87



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A

AUREA MASVIDAL FLORES

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1989



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.

## INDICE

INTRODUCCION	1
--------------	---

### Capítulo 1 MECANICA MOLECULAR

I.	INTRODUCCION	4
II.	a. DESCRIPCION DEL METODO	8
	b. CAMPO DE FUERZA	13
	c. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL METODO	27

### Capítulo 2 ESTABILIDAD CIS-TRANS EN OLEFINAS TIOLADAS

I.	INTRODUCCION	29
II.	ANTECEDENTES	30
III.	ANALISIS TEORICO	31
IV.	CONCLUSIONES	38

### Capítulo 3 CALCULO DE PARAMETROS ESTERICOS

I.	INTRODUCCION	39
II.	ANALISIS TEORICO	
	a. FOSFINAS	44

b. AMINAS	48
c. TIOLES	49
d. ALCOHOLES	54
III. CONCLUSIONES	55

Capítulo 4            CALCULO DE PARAMETROS ELECTRONICOS

I. INTRODUCCION	56
II. DIFERENTES PARAMETROS ELECTRONICOS	59
III. CONCLUSIONES	62

Capítulo 5            PARAMETROS ESTERICOS Y ELECTRONICOS

I. DIFERENTES PARAMETROS	63
II. CONCLUSIONES	68

APENDICE I	70
APENDICE II	71
APENDICE III	73
APENDICE IV	75

REFERENCIAS	77
-------------	----

## INTRODUCCION

Este trabajo es parte de un proyecto global que se lleva a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Empleando el método de la mecánica molecular (MMX) y su nueva versión MMX 87, en este trabajo se estudian las estructuras, calores de formación y momentos dipolares de diferentes moléculas, particularmente de aquellas que incorporan átomos de azufre en su composición.

Se realizaron cálculos de diferentes moléculas para las cuales se tenían valores teóricos o experimentales de calores de formación y momentos dipolares calculados por diferentes métodos, también se analizan otras moléculas cuyas estructuras caracterizadas por difracción de rayos X se usaron para validar el método. Los datos obtenidos usando la mecánica molecular aparecen en los diferentes apéndices.

El primer capítulo trata de una introducción general a la mecánica molecular, las bases de este método y la comparación con otras técnicas de cálculo, como MM2, en el cual se basa el método utilizado en este trabajo. Se comparan los resultados

obtenidos para una lactona por dos métodos diferentes, y observamos que la diferencia primordial era en el tiempo requerido de cálculo. En este mismo capítulo se hace la comparación de una ortoamida contra la estructura de rayos X, y se analizan distancias, ángulos y ángulos diedros.

El segundo capítulo trata de olefinas fluorocazufradas. El problema planteado es la estabilidad de los isómeros *cis* y *trans* de estos ligantes. Se plantea el problema como complemento de la parte experimental en la obtención de compuestos quelatos con platino y paladio.

En el tercer capítulo se habla de parámetros estéricos de fosfinas, tioles, aminas y alcoholes. Estos parámetros están basados en otro, definido por Tolman y llamado ángulo de cono. Definiendo otros parámetros estéricos e interpolando datos, se obtienen ángulos de cono para estos compuestos, que no habían sido previamente obtenidos.

El cuarto capítulo trata de parámetros electrónicos, definidos también por Tolman. Estos tienen una relación lineal con los momentos dipolares obtenidos por el método aquí utilizado. Se calculan, por otro lado, las electronegatividades grupales de estos compuestos, y observamos que no hay relación con el parámetro electrónico calculado por Tolman, ni con los momentos dipolares.

En el capítulo cinco se hace un resumen comparando los parámetros estéricos y electrónicos, en el que se muestra la independencia lineal de éstos.

Por último, en el quinto capítulo se concluye acerca del método, sus posibilidades y su confiabilidad para obtener datos acerca de diferentes moléculas, algunas ya sintetizadas y otras no.

## Capitulo 1

### MECANICA MOLECULAR

#### I. INTRODUCCION

La química es una ciencia experimental por excelencia. Por esta razón ninguna molécula podía ser estudiada sin antes ser sintetizada. Ahora hay otras herramientas, como cálculos teóricos que la hacen más exacta por los resultados matemáticos que se obtienen. Estos predicen estructuras, energías y otras propiedades de moléculas conocidas y desconocidas. Hay varios métodos y la diferencia básica entre ellos reside en el tiempo de cálculo y en su exactitud. Entre los diversos métodos, la mecánica molecular es el más completo ya que con él se pueden obtener tanto las estructuras, el calor de formación, el momento dipolar, el potencial de ionización, la densidad de carga, el orden de enlace en un solo experimento.<sup>1</sup>



En la Tabla 1 se comparan tiempos de computación y resultados de calores de formación para propano utilizando diferentes métodos:<sup>1</sup>

Tabla 1: Comparación de diferentes métodos de cálculo para propano

	MM2	MINDO/3	MNDO	3-21G	Exp.
Tiempo comput. (sec)	0.83	9.75	10.32	550	-
r (A) cc	1.534	1.495	1.533	1.541	1.526
Ángulo (°)	111.7	121.5	115.4	111.6	112.4
calor de formación (Kcal/mol)	-24.8	-26.5	-24.9	-	-25.0

Algunos de los datos no son del todo ciertos ya que pueden existir muchos factores que alejen los resultados de los obtenidos experimentalmente. Para esto se pueden comparar cálculos realizados contra estructuras cristalinas caracterizadas por difracción de rayos X, datos obtenidos experimentalmente, o bien algunos obtenidos por otro método de cálculo. Algunas veces se utiliza la comparación con datos en la literatura de compuestos semejantes. Para compuestos o sistemas desconocidos

otra alternativa sería utilizar mejores niveles de cálculo y esperar que los resultados converjan. Esta técnica se utiliza en estudios ab initio, pero a veces se ve limitada por el tiempo de computo o el espacio necesario en disco para realizar todos los cálculos.

Antes de describir el método hay que tomar en cuenta algunos factores importantes para la realización de cálculos químicos más acertados. Se pueden obtener resultados absurdos si no se tiene cuidado en conocer el fundamento del método pues se puede trabajar con geometrías optimizadas incorrectamente.

Otro problema es la selectividad química. Los cálculos se realizan en vacío por lo que no se toma en cuenta la electroselectividad que hay entre dos moléculas. La diferencia entre estos estados y el medio de reacción, está dada por la entropía, los diferentes niveles vibracionales de energía, solvatación y agregación; con ellos podemos determinar la selectividad de reacción.

Este programa no toma en cuenta reacciones iónicas en donde hay disociación homolítica o heterolítica. Los dos procesos son competitivos debido a la solvatación de los iones, pero cualquier separación de carga en la fase gaseosa lleva una pérdida de la atracción electrostática y, por lo tanto, un aumento en energía de unos cientos de kilocalorías. Por esta razón los cálculos no

pueden utilizarse para decidir entre procesos polares y no polares que compiten en solución.

El lenguaje utilizado en estos programas es FORTRAN, pues desde 1970 las rutinas se han escrito en este lenguaje: la traducción a otro lenguaje sería un trabajo muy complejo. A veces los programas demasiado largos se dividen en secciones, para que puedan ser cargados consecutivamente dentro de la memoria.

## II. a. DESCRIPCION DEL METODO

Este metodo considera a la molécula como un conjunto de átomos unidos por fuerzas elásticas o armónicas. Esta basado en un modelo de mecánica clásica simple para la estructura molecular. Las fuerzas se obtienen de las energías potenciales y la combinación de éstas da como resultado el campo de fuerza.

La energía E de la molécula en el campo, se obtiene de desviaciones de la estructura ideal y puede aproximarse por la suma de todas las contribuciones energéticas en la molécula:

$$E = E_e + E_v + E_w + E_{\dots} + \dots$$

en donde  $E$  se conoce como la energía estérica y es la diferencia de energía entre la molécula real y la hipotética.  $E_b$  es la energía de estiramiento de enlace,  $E_a$ , energía de doblamiento de ángulos,  $E_t$ , energía torsional y  $E_{nb}$ , energía de las interacciones de antienlace. Existen otras fuerzas como puentes de hidrógeno o repulsiones electrostáticas que también deben tomarse en cuenta para la descripción del campo de fuerza.

$E$  es la medida de la tensión intramolecular relativa a una situación hipotética y por si sola no tiene ningún significado. Se obtiene diferentes  $E$  para diferentes geometrías de la misma molécula, las cuales pueden compararse con las propiedades físicas observadas experimentalmente, como son barreras de rotación o conformeros.

El campo de fuerza se construye con los parámetros adecuados de orden de enlace, ángulos, etc., dados al introducir los datos inicialmente y con éstos se calcula una energía estérica inicial. Posteriormente, por medio de métodos analíticos se optimiza la geometría y se minimiza la energía  $E$ .

La parametrización del campo de fuerza está dada por los datos recolectados experimentalmente. Debido a que la confiabilidad del método se basa en estos datos, se deben probar y descartar los que no den buena información. Los campos han sido

parametrizados para dar geometrías exactas, energías relativas de conformación, calores de formación, estructuras de estados de transición y reactividades.

La finalidad de la mecánica molecular es poder reproducir la superficie de energía potencial para el movimiento de átomos en una molécula y con ello su geometría. La filosofía de este método se basa en el modelo computacional que describe al campo de fuerza. Cada molécula tiene su campo de fuerza único, pero por medio de interpolaciones o extrapolaciones de los datos existentes, se obtiene la información adecuada de moléculas desconocidas.

Muchos de los términos e ideas de la mecánica molecular tuvieron su origen en el análisis de coordenadas normales de espectroscopía vibracional. Esta tenía sus bases en las fuerzas que mantenía unidas a las moléculas. Las constantes de fuerzas vibracionales y energías vibracionales se relacionan por un determinante secular vibracional:\*

$$| GF - \lambda E | = 0$$

donde F es la matriz de la constante de fuerza que contiene la información de las fuerzas que mantienen unida a una molécula. G es la matriz de energía cinética inversa que depende de las masas atómicas y sus coordenadas. E es una matriz unitaria y  $\lambda$  es un

vector de raíces características o valores propios que corresponden a las frecuencias de los modos normales de vibración. Lo importante de estas constantes de fuerza es que pueden ser utilizadas en algunos casos como guías para el campo de fuerza de mecánica molecular.

La diferencia entre los métodos que usa la mecánica cuántica y los que utiliza la mecánica molecular es que en esta última no se consideran explícitamente los electrones en una molécula. La mecánica molecular trata a los átomos y a sus electrones asociados como unidades interconectadas por funciones de potencial. Por otro lado, la mecánica cuántica toma en cuenta la distribución tridimensional de los electrones alrededor del núcleo, congelando la posición de éste, de la estructura de la cual se desea su función de onda. El determinante secular define la relación entre la matriz del Hamiltoniano (H) la matriz de traslape (S) y la matriz diagonal de valores propios (E):<sup>2</sup>

$$| H - ES | = 0$$

El conjunto base está formado por los orbitales atómicos. En la mayoría de los métodos de orbitales moleculares, la función de onda se obtiene por iteraciones hasta que el campo es autoconsistente. Los dos métodos resuelven un problema de valores propios. La razón principal de que los cálculos de mecánica molecular sean tan económicos, se debe a que la energía se

obtiene por medio de una suma de términos para cada conjunto de coordenadas y no es necesario diagonalizar matrices.

Algunas veces es necesario tomar en cuenta los pares de electrones libres ya que, por ejemplo, en el O en ésteres o en el N en aminas, es importante asociar el par con un volumen estérico determinado. Para esto se crea un pseudoátomo al cual se le asocian radios de van der Waals. Se ha probado que no es necesario para otros heteroátomos, ni para O y N en otras moléculas.

Otro caso de efectos electrónicos importante es el de moléculas polares. Hay varias formas de tratar la interacción de estos grupos, el método de mecánica molecular asocia dipolos de enlace con los enlaces polares, como por ejemplo entre un carbono y un heteroátomo. La energía de interacción entre dos carbonilos se toma en cuenta como un término dipolo-dipolo y la ventaja de incluir dipolos de enlace en el programa es que se pueden calcular momentos dipolares para cualquier molécula.

b. CAMPO DE FUERZA

La mayoría de los campos de fuerza que se construyen son similares en su concepto. Se sabe que la distancia C-C es de 1.53 Å y cualquier estiramiento aumentaría la energía del sistema. Igualmente se sabe que el ángulo C-C-C en los alcanos está entre 109° y 114° y cualquier desviación de este valor natural también aumentaría la energía. Se considera una molécula como un grupo de átomos unidos por resortes por lo tanto; aplicando la ley de Hooke se puede calcular el cambio de energía involucrada en el estiramiento o doblamiento de enlaces de sus valores naturales. Utilizar la ley de Hooke es una simplificación a la curva de Morse. Esta describe el potencial a cualquier distancia interatómica  $r$  y la mínima energía la distancia de equilibrio  $r_0$ . La simplificación es buena ya que la mayoría de los enlaces entran dentro de un rango estrecho. Las expresiones para las energías de estiramiento y doblamiento son:

$$E_s = \sum_{i=j}^N k_s''/2 (J_i - J_i'')^2$$

$$E_b = \sum_{i<j}^M k_b''/2 (\theta_{i,j} - \theta_{i,j}'')^2$$

donde  $N$  es el número total de enlaces en la molécula y  $M$  el número total de ángulos. La  $k_s''$  y  $k_b''$  son las constantes de estiramiento y doblamiento seleccionadas empíricamente. La  $J_i$  y



$\theta_{ij}$  son las longitudes y ángulos en un momento dado mientras que  $j_i'$  y  $\theta_{ij}'$  son los naturales.

Deben de tomarse en cuenta algunos elementos con respecto a las fuerzas de estiramiento y doblamiento. Primero, para desplazamientos atómicos iguales, requiere más energía estirar un enlace que doblarlo, por un factor de 10 ( $k^p < k^a$ ). Por lo tanto si una molécula está deformada, habrá más diferencia en los ángulos que en las longitudes de enlace.

La ley de Hooke no es una buena aproximación para distancias grandes, por lo que se deben adicionar términos cúbicos a las expresiones anteriores. El programa de cómputo que utilizamos incluye el término cúbico cuando casi está en su estado final de optimización para dar la mejor estructura.

Se pueden obtener resultados más adecuados considerando que a medida que se compacta un ángulo, las dos distancias de enlace asociadas se alargan. Una forma de describir este fenómeno se logra asignando una distancia natural entre dos átomos unidos a un átomo común. Un campo de fuerza de este tipo se conoce como de Urey-Bradley. Otra forma de tratar este fenómeno es adicionando otro término de energía de estiramiento-doblamiento :

$$E_{sb} = \sum k_{i,j} r_{ij}^2 (j_i - j_i' + j_j - j_j') (\theta_{i,j} - \theta_{i,j}')$$

Es necesario distinguir entre una constante de fuerza de doblamiento dentro del plano o fuera de ésta para átomos con hibridación  $sp^2$ . Esto es importante para describir estructuras moleculares como ciclobutanona y ciclobuteno en donde el ángulo del anillo es menor que  $120^\circ$ . Estos refinamientos se incorporan a medida que los datos empíricos se parecen más a los datos experimentales.

Se debe, también, tomar en cuenta la función de energía potencial que describe el cambio de energía en una rotación. La rotación alrededor de una doble ligadura implica rompimiento y formación de un enlace. Por esto mismo el proceso es de alta energía.

La rotación interna de los enlaces se expresa en términos de ángulos de torsión,  $w$ , o bien ángulo diedro. Para cuatro átomos unidos covalentemente A-B-C-D, el ángulo de torsión se define como el ángulo medido entre dos planos, el formado entre A-B-C y el B-C-D como se muestra en la Figura 1:<sup>2</sup>

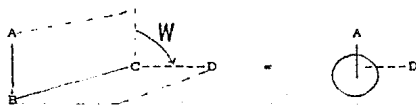


Figura 1: Ángulo diedro

La barrera de rotación de enlaces debe de ser construida dentro del campo de fuerza. El cambio de la energía de la molécula con el ángulo de torsión se puede describir con la serie de Fourier.

$$E_w = \sum [1/2 V_1 (1 + \cos w) + 1/2 V_2(1 - \cos 2w) + 1/2 V_3(1 + \cos 3w) + \dots]$$

donde la suma se efectua sobre todas las secuencias de átomos A-B-C-D en la molécula.

Para la mayoría de las moléculas orgánicas se elimina del cuarto término en adelante;  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  son parámetros escogidos para que la conformación se asemeje a la experimental. Generalmente toma menos energía para distorsionar un ángulo diedro que doblar un ángulo de su valor natural. Aún así, la distorsión molecular es mayor en la energía torsional que en  $E_b$  y  $E_s$ . Para el tratamiento de moléculas grandes, como polipéptidos, es común tomar ángulos y distancias establecidas y variar sólomente los ángulos diedros que definen la conformación de la estructura principal y las cadenas laterales.

Estas tres funciones se combinan para dar lo que se conoce como campo de fuerza de valencia y da las propiedades atribuibles a los enlaces químicos. Esto no es suficiente para cálculos cualitativos, por lo que se deben de tomar en cuenta las interacciones de antienlace o bien las repulsiones estéricas.

Cuando dos átomos se acercan, hay una atracción debido a las fuerzas de dispersión de London y si se acercan demasiado existen las fuerzas de repulsión de van der Waals.

Los potenciales de Lennard-Jones y potenciales de Buckingham son dos expresiones de energía potencial que describen mejor este comportamiento:

$$V_{LJ} = A/r^{12} - B/r^6$$

$$V_{BUCKINGHAM} = A' \exp(B'/r) - C/r^6$$

Ambos tratan la parte atractiva de la misma manera, pero hay diferencias en la repulsión. Allinger utiliza para simular esto la ecuación de Hill:

$$E_{nb} = \epsilon^* \left[ - C_1 (r^*/r)^{12} + C_2 \exp(-C_3 r/r^*) \right]$$

donde las  $C_i$  son constantes universales y  $\epsilon^*$  y  $r^*$  son parámetros dependientes del átomo en cuestión.  $\epsilon^*$  da la profundidad del pozo del potencial de pares de átomos y  $r^*$  es la suma de los radios interatómicos de van der Waals. La suma de esta ecuación es para todos los átomos no unidos entre sí o unidos a un tercero. Estas curvas se obtienen midiendo las distancias de antienlace entre átomos en hidrocarburos cristalinos, diamante y grafito, y estos datos pueden ser utilizados como los radios de van der Waals para átomos en estado gaseoso.

El momento dipolar de una molécula es la suma vectorial de los dipolos atribuibles a cada enlace. Generalmente el isómero más estable es el que tiene el momento dipolar total menor.

Los parámetros para otros átomos se obtienen por interpolación y extrapolación dependiendo del lugar que ocupan en la tabla periódica, comparándolos con datos experimentales para obtener buenos resultados. Una vez construido un campo de fuerza, este debe de ser transferible para otras moléculas. Esto significa que un enlace determinado debe de tener las mismas características en cualquier molécula en la que aparezca. Estas aproximaciones a veces no son tan buenas en algunos casos, como por ejemplo, en moléculas con enlaces conjugados o iones no clásicos. Para estas moléculas existe otro tratamiento, que es una combinación de mecánica clásica y cuántica. Se integra al programa de computo una sección de orbitales moleculares (OM) para enlaces  $\pi$ . El primer paso de los cálculos calcula el sistema conjugado en la geometría inicial utilizando cálculos de OM y dando el valor de enlaces y una energía electrónica total. Para sistemas conjugados, los órdenes de enlace se utilizan para modificar el campo de fuerza. La distancia de enlace de equilibrio, la constante de estiramiento y la barrera rotacional dependen de los órdenes de enlace calculados.

El campo de fuerza define el modelo utilizado para representar una molécula. La finalidad del programa de computo es la de

determinar la estructura óptima y energía basados en este método. Debe definirse una primera estructura para la molécula, que consta de las coordenadas cartesianas para cada átomo y de los enlaces que los unen. En la práctica solamente los átomos pesados se definen, el programa añade después los hidrógenos. El modelo corresponde a los enlaces de valencia clásicos, es decir, para el C puede ser  $sp^3$ ,  $sp^2$ , o  $sp$  y para cada uno hay un campo de fuerza diferente.

El primer paso en los cálculos de mecánica molecular es la determinación de distancias interatómicas, ángulos de enlace, ángulo de torsión y una geometría inicial. Los valores obtenidos son utilizados en diferentes expresiones de funciones de potencial para calcular una energía estérica inicial, que es simplemente la suma de las energías calculadas de los enlaces, ángulos de enlace y de torsión, pares de antienlace, etc.. Esta energía es específica para cada campo de fuerza.

Para la optimización se utiliza el método de Newton-Raphson, el cual evalúa la segunda derivada de la energía molecular con respecto a parámetros geométricos.

Los programas modernos determinan la primera derivada  $dE/dr$  y segunda derivada  $d^2E/dr^2$  cualitativamente. La segunda derivada, o constante de fuerza, indica la curvatura de la gráfica de energía potencial y por lo tanto, se estima un mínimo. Esta descripción es para dos dimensiones, pero el principio es el

mismo para moléculas reales multidimensionales. En la Figura 2 se muestra la determinación de fuerzas atómicas por medio de una curva de potencial en dos dimensiones:

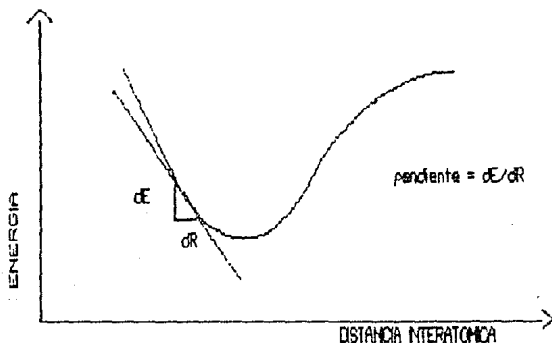


Figura 2: Gráfica de energías y distancias interatómicas

El método de Newton-Raphson se basa en el cálculo de la matriz de la segunda derivada. Esta matriz consta de  $3n \times 3n$  elementos para una molécula de  $n$  átomos. La dimensión  $3n$  corresponde al número de grados de libertad de cada átomo, esto es tres para cada uno. La optimización de la geometría necesita solamente  $3n - 6$  grados de libertad, ya que tres traslaciones y tres rotaciones no ocasionan cambio de energía. Algunas veces, debido a que las moléculas son muy simples, se pueden calcular matrices de  $3 \times 3$  para cada átomo individual. Este método se conoce como

el de diagonalización por bloque y requiere  $9n$  elementos para calcularse. Aunque hay pérdida de información acerca de la naturaleza de la superficie de potencial la optimización por este método es más rápida y bastante confiable.

Una vez que el cálculo convergió, el programa imprime la energía estérica final y la geometría optimizada. Se sabe que convergió cuando la energía y la estructura permanece constante. Esta geometría puede ser utilizada para calcular propiedades como momento de inercia, momento dipolar y calor de formación.

El siguiente paso en los cálculos es la determinación de la energía de tensión que se obtiene cuando se calcula el calor de formación. La definición de esta energía no es simple ya que el calor de formación de las moléculas sin tensión debe de ser definida previamente. La definición de la energía de tensión es la diferencia en el calor de formación de una molécula y una molécula de la misma constitución sin tensión. El proceso total utilizado por estos programas para el cálculo de calores de formación y energía de tensión se muestra en la Figura 3:



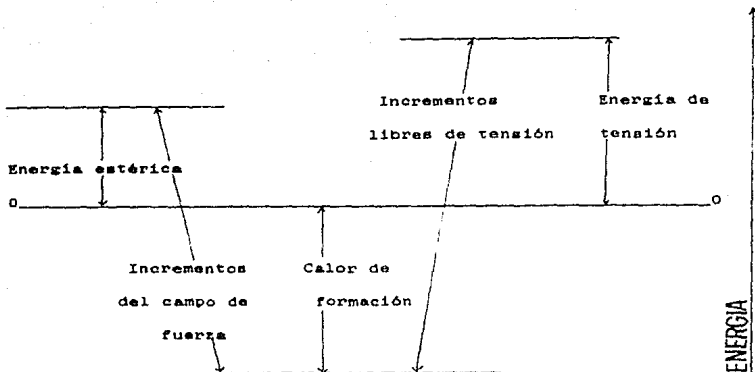


Figura 3: Diagrama esquemático para la determinación de energía de tensión

La energía estática calculada del campo de fuerza se convierte a calor de formación añadiendo incrementos de los parámetros de enlace y otros relacionados con el grupo funcional. Estos incrementos no tienen significado físico, fuera de que dan buena aproximación a calores de formación experimentales, cuando son utilizados con energías estáticas en el campo de fuerza. Para la energía de tensión el método que se utiliza es el mismo. Los incrementos de la molécula son sumados para dar un calor de formación sin tensión, al cual se le restará el calor de formación actual y de esta manera se obtendrá la energía de tensión.

Ya que es la primera vez que se emplea la versión MMX 87 en la Facultad de Química se compara con resultados de estructuras obtenidas por MM2 de una lactona (1) y por difracción de rayos X para una ortoamida (2).

El siguiente ejemplo de cálculo de una lactona (1), de fórmula mínima  $C_7H_{12}O_2$ , muestra las diferencias en tiempo y la semejanza en los datos obtenidos, entre MM2 y MMX 87, siendo este último una revisión realizada por N. L. Allinger en donde abarca el método MM2 y las rutinas para cálculos  $\pi$  obtenidas del método MMP1<sup>13</sup>. Se obtienen dos estructuras, de silla y de bote (Figura 4), siendo en ambos casos de menor energía la estructura de silla. Se calcularon las barreras de rotación del metilo unido al ciclo y la diferencia de energía es mínima, mientras que el tiempo de realización en MMX 87 es notablemente menor.

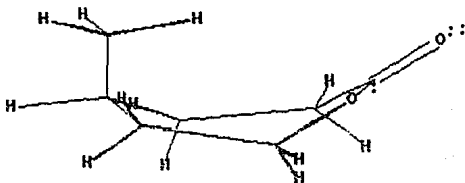


Figura 4: Estructura optimizada de lactona (1) (bote)

Los datos obtenidos por los dos métodos se reportan en la  
Tabla 2:

Tabla 2: Diferencia en calores de formación, barreras de  
rotación entre MM2 <sup>1</sup> y MMX

lactona		MM2	MMX
calor de formación (K cal/mol)	bots	-96.60	-96.57
	silla	-99.33	-99.00
barrera de rotación (K cal/mol)		3.5	4.14
tiempo (seg)		28800.0	90.0

La barrera de rotación del metilo en la lactona la conformación  
de silla se muestra en la Figura 5. Esta barrera es la calculada  
por MMX.

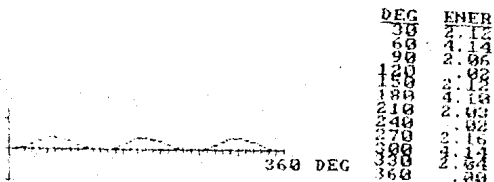


Figura 5: Barrera de rotación del metilo en la lactona (1)

Para la validación preliminar del método se utiliza la estructura determinada por difracción de rayos X de una ortoamida (2) <sup>10</sup>, de fórmula mínima C<sub>19</sub> H<sub>25</sub> N<sub>3</sub>, comparándola con la obtenida en mecánica molecular. Uno de los problemas es que a simple vista las estructuras no son iguales. Uno de los anillos tiene otro ángulo diedro, por lo que se observan diferencias entre estos ángulos.

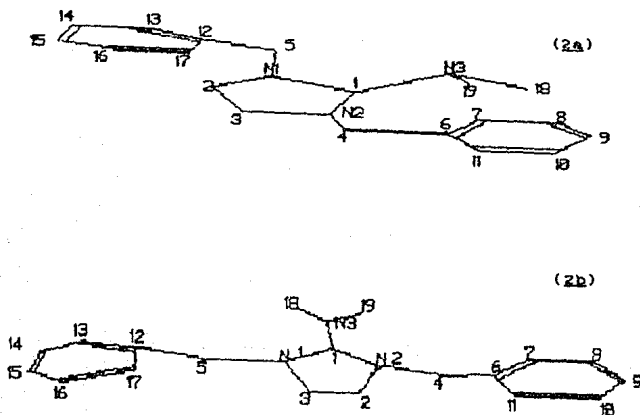


Figura 6: Estructura optimizada de la ortoamida (2a), por claridad no aparecen los átomos de hidrógeno y estructura determinada por difracción de rayos X (2b).

En la tabla 3 se observa que los resultados obtenidos tanto para distancias como para ángulos de enlace es muy cercano al experimental. Sin embargo, como puede verse en la figura 6 hay una variación apreciable en algunos ángulos diedros. La diferencia puede deberse, tal vez a que en la estructura determinada por difracción de rayos X como resultado del empaquetamiento de la molécula en el cristal adquiere una conformación diferente.

En la Tabla 3 se muestran los datos obtenidos de distancias, ángulos y ángulos diedros:

Tabla 3: Comparación de distancias, ángulos y ángulos diedros obtenidos por MMX y difracción de rayos X.

Distancias rayos X (Å)	MMX	Distancias rayos X (Å)	MMX
N1C1	1.475	N1C3	1.45
N1C8	1.461	N2C1	1.458
N2C2	1.465	N2C5	1.455
N3C1	1.432	N3C18	1.451
C4C6	1.512	C5C12	1.503
C7C8	1.380	C8C9	1.360
C9C10	1.383	C6C11	1.377

Angulos (°)	rayos X	MMX	Angulos (°)	rayos X	MMX
C1N1C3	106.0	104.87	C1N1C4	113.4	115.3
C3N1C4	113.6	114.28	C1N2C2	106.9	103.68
C1N2C5	114.7	113.70	C2N2C5	113.8	111.43
N1C1N3	110.0	110.22	N2C1N3	116.5	113.85
N2C2C3	104.7	103.82	N1C3C2	105.4	100.01
N1C4C6	110.6	110.65	N2C5C12	113.2	112.20
C4C6C7	120.6	121.45	C4C6C11	121.2	119.94
C7C6C11	118.2	118.80	C6C7C8	121.5	120.74

Angulos diedros (°)	rayos X	MMX
C3N2C1N2	36.9	21.4
C3N1C1N3	163.3	146.5
C4N1C3C2	-132.9	-160.1
C3N1C4C6	-64.6	-71.8
C1N1C3C2	-27.8	-38.9
C5N2C1N3	77.0	122.8
C5N2C2C3	147.9	91.6
C2N2C5C12	67.7	167.1
N2C2C3N1	4.6	43.7

### c. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL METODO

Una de las razones para utilizar mecánica molecular es la de comparar datos experimentales con los teóricos en una manera sencilla y que ocupa poco tiempo. Esto es importante ya que se puede llevar en paralelo la investigación teórica y la práctica. Es un método que conceptualmente es fácil de entender, a diferencia de los métodos de mecánica cuántica.

Otra ventaja es que en cálculos de orbitales moleculares se puede utilizar la geometría optimizada como una base de datos para los cálculos. Esto se ha vuelto popular ya que mecánica molecular se basa en interpolaciones y extrapolaciones de datos experimentales, por lo que las geometrías obtenidas son similares a las experimentales.

Este método tiene también desventajas. Una de ellas es que el programa al minimizar energías encuentra pozos de potenciales y muchas veces cae en uno de ellos, siendo que no es el de mínima energía. Esto crea un problema, pues se trabajaría con una estructura optimizada no siendo la de mínima energía. La solución es empezar la minimización con una estructura cercana al pozo de potencial correspondiente a la energía mínima deseada, ya que por ejemplo en el caso de las lactonas se tiene cuatro estructuras; dos de silla y dos de bote por lo que si se aproxima

a un pozo de potencia de una estructura de bote. la estructura estará optimizada más no será la de mínima energía.

Otro problema es que muchos de los parámetros para moléculas más complejas no están dentro de los datos del programa. Sin embargo, éste indica cuales son los parámetros faltantes y cómo hay que introducirlos al programa.

No se deben de sobreinterpretar los resultados. La E es la suma de todas las energías potenciales individuales, las cuales no tienen ningún significado, mientras que su suma si lo tiene en el momento en que se compara con la energía de otro conformero. Por otro lado el método no es apropiado para estudiar propiedades en donde son importantes los efectos electrónicos; para esto es mejor utilizar la mecánica cuántica.



## Capítulo 2

### ESTABILIDAD CIS-TRANS EN OLEFINAS TIOLADAS

#### I. INTRODUCCION:

El grupo de investigación donde se desarrolla este proyecto se encuentra especialmente interesado en el estudio de las propiedades de grupos fluoroariltiolados.

Es frecuente encontrar que compuestos de coordinación que contienen enlaces M-S participan en un gran número de reacciones catalíticas tanto industriales como de laboratorio. Este tipo de moléculas con dos núcleos, tienen además gran importancia a nivel biológico debido a sus propiedades redox y se consideran como "atrapadores" selectivos de proteínas. Tal propiedad está relacionada con los sitios multimetálicos en metaloproteínas.<sup>1c</sup>

Los ligantes utilizados son bidentados como difosfinas, disulfuros, etc.. Ya que forman compuestos metálicos de tipo quelato. Se observó que los compuestos metálicos con ligantes tiolato tienden a formar estructuras poliméricas y se ha encontrado que esta tendencia disminuye cuando los sustituyentes R son grupos electroatraentes; además, al ser bidentados, se

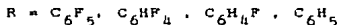
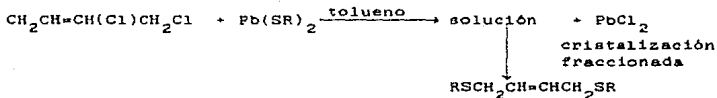
impide igualmente la polimerización. Por otro lado, se han sintetizado complejos monoméricos con etildisulfuros sustituidos y grupos SR, sin que se presente este fenómeno.<sup>17</sup>

El propósito de este trabajo es discutir determinadas propiedades de los ligantes, dependiendo de los isómeros y sustituyentes, para corroborar el trabajo de síntesis y caracterización realizado.

## II. ANTECEDENTES:

### SINTESIS:

La obtención de los ligantes bidentados se realizó como lo muestra el siguiente esquema:



Los tiempos de reacción fluctuaron entre 2 y 36 días.

Se realizó la caracterización de estos compuestos por tres métodos: espectroscopia infrarroja, resonancia magnética de protón y espectrometría de masas. Las bandas obtenidas en

espectroscopia infrarroja son características de cada grupo SR<sup>-</sup> y algunas asignables a una doble ligadura intermedia. Los productos presentan una banda en aproximadamente 960 cm<sup>-1</sup>, asignable a la vibración OCH Fuera del plano de una doble ligadura disustituida (trans). Esto ocurre a excepción de R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ya que se presenta una banda a 725 cm<sup>-1</sup> asignable a la vibración OCH fuera del plano de una doble ligadura disustituida (cis).<sup>16</sup>

Los estudios de espectrometría de masas realizados a los cuatro compuestos, revelan que únicamente el derivado con R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, presenta mezcla de isómeros, confirmando lo obtenido con espectrometría infrarroja. Los resultados de RMN <sup>1</sup>H muestran que los compuestos obtenidos no contienen una doble ligadura terminal y que los átomos de cloro han sido sustituidos completamente por los grupos SR<sup>-</sup>.

### III. ANALISIS TEORICO:

Debido a que este tipo de ligantes presentan isomería cis-trans se estudió la estabilidad de un isómero frente al otro mediante el método de mecánica molecular MMX87. Se obtuvieron de los ocho ligantes sus distancias características, al igual que los ángulos, los momentos dipolares y los calores de formación. Se observó que las distancias entre los cis y los trans no varían, solamente un ángulo varía. los calores de formación son

prácticamente los mismos y en donde se observa mayor variación es en los momentos dipolares. Estos son menores para las estructuras trans y, se sabe que entre menor sea el momento dipolar, resulta más estable el compuesto.

Los calores de formación muestran la misma tendencia en los ligantes cis y en los trans. Estos van en aumento a medida que los F son sustituidos por H. El ligante con  $R=C_6H_5$  tiene un calor de formación positivo, lo que indica que es el menos estable.

En la Tabla 4 se muestran las distancias, ángulos, calores de formación y momentos dipolares de los diferentes ligantes calculados por este método.

Tabla 4

Compuesto RSCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> SR		Distancias (Å)		Ángulos (°)	Hf Kcal/mol	momento dipolar(D)
<b>trans</b>						
R=C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> (3)	C=C	1.41	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	123.5	-317.54	0.24
	C-S	1.82	S <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	109.4		
R=C <sub>6</sub> HP <sub>4</sub> (4)	C=C	1.41	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	123.5	-253.73	1.67
	C-S	1.82	S <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	109.5		
R=C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F (5)	C=C	1.41	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	123.6	-35.72	0.24
	C-S	1.82	S <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	109.5		
R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (6)	C=C	1.41	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	123.7	47.78	1.72
	C-S	1.82	S <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	109.6		
<b>cis</b>						
R=C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> (7)	C=C	1.41	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	126.2	-317.05	2.11
	C-S	1.82	S <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	109.1		
R=C <sub>6</sub> HP <sub>4</sub> (8)	C=C	1.41	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	126.1	-253.19	3.45
	C-S	1.82	S <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	109.1		
R=C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F (9)	C=C	1.41	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	126.1	-35.11	2.12
	C-S	1.82	S <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	109.1		
R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (10)	C=C	1.41	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	126.1	48.10	3.57
	C-S	1.82	S <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	109.2		

Por medio del método se pueden calcular las constantes de acoplamiento para los átomos de hidrógeno vicinales en los dos isómeros. Para los diferentes suatituyentes en cada isómero las constantes de acoplamiento y sus ángulos son iguales. También se calcularon ángulos diedrales y se observó una diferencia notable entre las estructuras cis y trans como se muestra en la Tabla 5 y por los átomos correspondientes marcados en la Figura 7 y 8.

Tabla 5: Angulos diedros y constantes de acoplamiento

Angulos diedros (°)	cis		trans	
$S_1 C_1 C_2 C_3$	-89.50		122.45	
$S_2 C_4 C_3 C_2$	126.50		-104.50	

	cis		trans	
	constante Hz	ángulo	constante Hz	ángulo
$H_3 C_2 C_1 H_2$	5.50	148°	3.46	62°
$H_3 C_2 C_1 H_1$	5.43	32°	11.60	179°
$H_4 C_3 C_4 H_5$	6.58	175°	6.36	165°
$H_4 C_3 C_4 H_6$	3.23	66°	4.39	48°

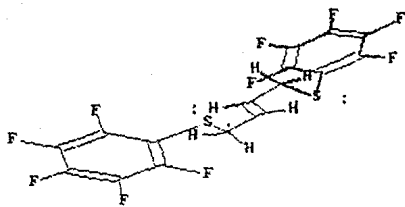


Figura 7: Estructura trans con  $R=C_6F_5$  (2)

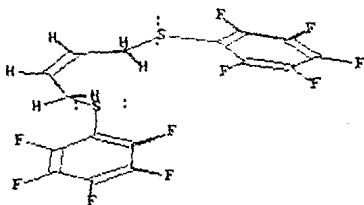
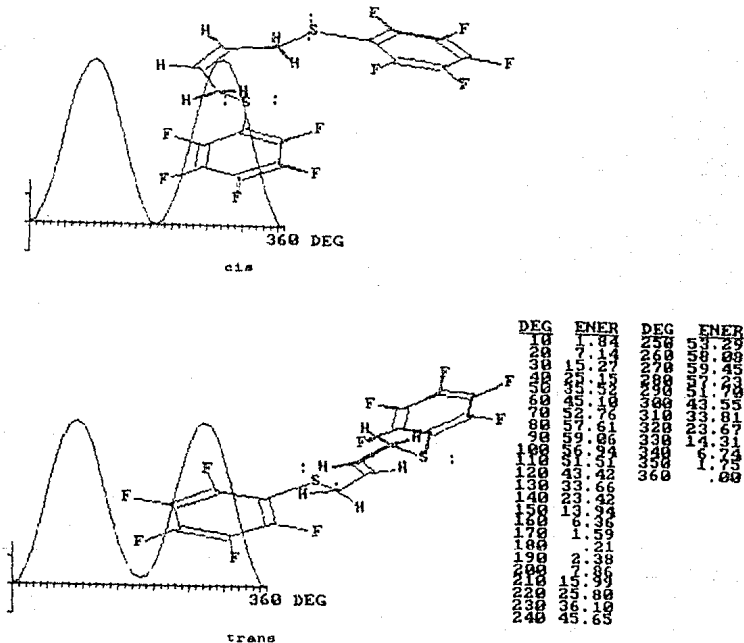


Figura 8: Estructura cis con  $R=C_6F_5$  (2)

Para algunos de los ligantes se obtuvieron las barreras de rotación, rotando la doble ligadura en cada caso. Esta barrera existe en la gráfica de energía como función de los ángulos. La variación de los ángulos es de  $10^\circ$  y se obtiene la barrera de rotación para  $360^\circ$ . Se rota a un máximo, luego se minimiza y al repetir la barrera de rotación, se obtiene una más exacta. Se observa que al rotar la doble ligadura, se obtiene una barrera simétrica con máximos en  $90^\circ$  y  $270^\circ$ . Esta barrera es similar en

los compuestos cis y trans, tanto en el valor de los ángulos máximos cuanto en el valor de energía. (Figura 9)

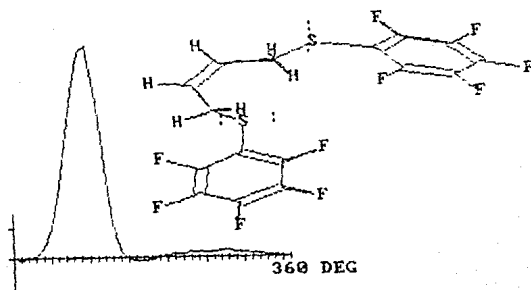
Figura 9: Barreras de rotación de  $C_6F_5SCH_2CH=CHCH_2SC_6F_5$  cis-trans





Rotando el enlace  $=C-C$  de la molécula anterior se obtiene una barrera de rotación asimétrica con un máximo en  $100^\circ$ . (Figura 10) Esta muestra la posible interacción de los dos grupos sustituyentes al acercarse o alejarse dependiendo del enlace rotado.

Figura 10: Barrera de rotación para el enlace  $-C=C$



#### IV. CONCLUSIONES:

Este estudio teórico se realizó con el fin de analizar la diferencia en el comportamiento químico de los ligantes que presentan isomería cis-trans. Como resultado se obtuvo que hay una pequeña preferencia energética para los isómeros trans, siendo mayores las diferencias con respecto a los momentos dipolares. Por lo tanto es posible que sea el mecanismo de sustitución que se llevó a cabo en cada caso, el responsable del distinto comportamiento químico de los ligantes.

## Capítulo 3

### CALCULO DE PARAMETROS ESTERICOS

#### I. INTRODUCCION:

Los diferentes sustituyentes en los ligantes de fósforo son la causa de los comportamientos tan diversos en la formación de complejos con metales de transición. Los efectos estéricos de estas fosfinas son tan importantes como los efectos electrónicos y en algunos casos dominan sobre ellos. La reactividad de las fosfinas ha sido ampliamente ilustrada por Tolman, quien definió como parámetro estérico el ángulo de cono.<sup>1</sup> Al incrementar el ángulo de cono, debido a que los sustituyentes son más grandes, el carácter del par solitario cambia y por esto pueden verse afectados tanto ángulos como distancias.

Estos ligantes forman complejos con metales. La distancia internuclear del enlace metal-fósforo debe afectar la configuración electrónica, estado de oxidación y número de coordinación del metal.<sup>2</sup> El cambio de distancia de este enlace tiene su origen en interacciones secundarias, más que en

primarias, ya que a medida que el grupo sustituyente es mayor, el ángulo de cono aumenta y se localiza el carácter "p" del par solitario. Por esta razón, el factor determinante en el número de coordinación de un metal en solución y su potencial de enlace, es el tamaño del grupo sustituyente.

El factor estérico fue definido por Tolman como ángulo de cono. Se definió el ápice de un cono cilíndrico centrado a 2.28 Å del centro del átomo de P, pasando por los radios de van der Waals de los átomos más externos. Para fosfinas asimétricas, Tolman introduce el concepto de medio ángulo de cono. Se ejemplifica el cálculo de ángulo de cono en la Figura 11:

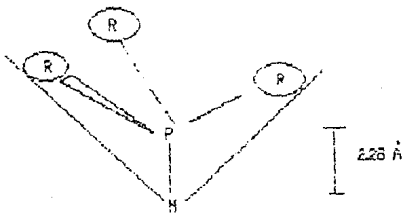


Figura 11: Cálculo de ángulo de cono

Se han encontrado muchos valores diferentes para los ángulos de cono.<sup>20</sup> La mayoría de ellos fueron obtenidos utilizando el concepto original de Tolman, pero se ha observado que dependen de

tres factores adicionales: definición del ángulo, conformaciones de los sustituyentes y la fuente de datos. Algunos de los métodos para su cálculo pueden ser modelos de cálculo teórico CPK, datos obtenidos por cristalografía o métodos de cómputo como MINDO/3, en los cuales difiere el procedimiento más no la definición del ángulo. Tolman utiliza el valor máximo de  $\theta/2$  de cada sustituyente, promedia y multiplica por 2 para obtener el ángulo de cono. No hay razón para preferir una definición sobre las demás ya que en cada una se tratan los sustituyentes de manera diferente.

En la Tabla 6 se presentan algunos datos obtenidos utilizando MINDO/3 en geometrías optimizadas como  $\theta'(I)$ , mientras que  $\theta'(II)$  indica los valores obtenidos por Tolman por medio de modelos moleculares:

Tabla 6: Ángulos de cono por diferentes métodos

Compuesto	$\theta'(I)^a$	$\theta'(II)$
PH <sub>3</sub>	91.2	-
PH <sub>2</sub> Me	104.5	-
PH <sub>2</sub> Et	111.0	-
PH <sub>2</sub> iPr	115.7	-
PH <sub>2</sub> tBu	118.3	-
PH <sub>2</sub> Ph	106.4	-
PHMe <sub>2</sub>	117.9	-
PHEt <sub>2</sub>	137.3	-
PH(iPr) <sub>2</sub>	147.5	-
PHMePh	120.2	-
PHEtPh	129.9	-

Tabla 6 (cont.):

Compuesto	$\theta^\circ(\text{I})$	$\theta^\circ(\text{II})$
$\text{PMe}_3$	136.9	118
$\text{PEt}_3$	166.4	132
$\text{PMe}_2\text{Ph}$	141.7	122
$\text{PPh}_3$		145
$\text{P}(\text{iPr})_3$		160
$\text{PBu}_3$		132
$\text{PPr}_3$		132
$\text{P}(\text{tBu})_3$		182

Recientemente (Tabla 7) se han encontrado valores de ángulos de cono para los elementos de la misma familia a excepción de N. y se observa que en los datos obtenidos hay una desviación causada por As; se espera que a medida que el enlace C - As, Sb y Bi aumente, el ángulo de cono disminuya, por lo que es de suponerse que en las aminas los ángulos de cono sean mayores. Estos fueron calculados para diferentes sustituyentes en este trabajo.

Tabla 7: Angulos de cono para As, Sb y Bi

ER <sub>3</sub>	Angulos de cono (°)		
	E = As	E = Sb	R = Bi
EMe <sub>3</sub>	121	119	117
EEt <sub>3</sub>	134	131	129
EPr <sub>3</sub> , EBu <sub>3</sub>	134	131	129
EiPr <sub>3</sub>	162	157	157
EtBu <sub>3</sub>	183	178	175
EPh <sub>3</sub>	147	143	141

Por otra parte, para los tioles de fórmula general HSR no se han derivado parámetros que identifiquen clara y sistemáticamente la importancia del tamaño del sustituyente R en su reactividad. Por lo tanto, el objetivo de este análisis es relacionar parámetros estéricos de fosfinas, como son los ángulos de cono, con parámetros estéricos, aún no definidos, de tioles, para comparar las reactividades según los sustituyentes presentes. Tomando en cuenta lo anterior, se pueden añadir igualmente parámetros para alcoholes, con los mismos sustituyentes que para tioles.

## II. ANALISIS TEORICO:

### a. Fosfinas:

Debido a la importancia de las fosfinas y la influencia de los sustituyentes, en este trabajo se relacionan los parámetros estéricos obtenidos por el método de mecánica molecular y los ángulos de cono. Las moléculas empleadas para este cálculo están optimizadas, siendo su estructura la de menor energía.

Se define  $A$  como la suma de los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$  que se establecen entre el par solitario del P y los tres sustituyentes.  $A$  está relacionado con el ángulo de cono  $\theta$  por la ecuación:

$$\theta = -8.016A + 1085.88$$

con un coeficiente de correlación  $R = 0.94$ .



En la Figura 12 se representan los ángulos, a partir de los cuales se obtiene el parámetro A:

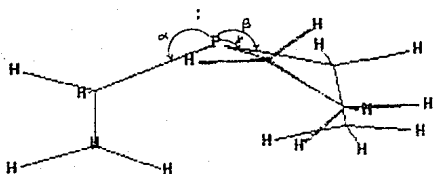


Figura 12: Definición del parámetro A en PETz

La Tabla 8 muestra los datos utilizados para establecer la ecuación. Debido a que se han encontrado valores diferentes para algunas fosfinas, resulta más útil predecir la tendencia correcta que los valores absolutos.

Tabla 8: Valores de ángulos de cono y parámetros A calculados con la ecuación 3.1

Compuesto	$\theta^{\circ}(I)$	A <sup>o</sup>
PEt <sub>3</sub> (11)	166.4	114.0
PPh <sub>3</sub> (12)	145.0	177.7
PMe <sub>2</sub> Ph (13)	141.7	118.6
PMe <sub>3</sub> (14)	136.9	119.3
PHMePh (15)	120.2	121.0
PHMe <sub>2</sub> (16)	117.9	120.4
PH <sub>2</sub> (iPr) (17)	115.7	121.0
PH <sub>2</sub> Et (18)	111.0	121.2
PH <sub>2</sub> Ph (19)	106.4	122.1
PH <sub>2</sub> Me (20)	104.5	121.5

Por medio de la ecuación 3.1 con estos valores, se obtuvieron ángulos de cono para otras fosfinas (Tabla 9). De éstas solamente hay dos fosfinas cuyos ángulos de cono se conocen. Es el caso de P(t-Bu)<sub>3</sub> cuyo ángulo de cono es 224.4° calculado por mecánica molecular, y de 182°, el calculado por Tolman. Esta variación es mayor que la presentada en el otro caso que corresponde a PBu<sub>3</sub>, siendo 128° el ángulo obtenido por mecánica molecular y 132° el obtenido antes.

Tabla 9: Valor de ángulos de cono (ec. 3.1) para fosfinas para las cuales no se conocía:

Compuestos	A(°)	θ(°)
$P(\text{IPr})_3$ (21)	103.0	260.2
$\text{PH}_2(\text{t-Bu})$ (22)	120.4	120.8
$\text{PH}(\text{T-Bu})_2$ (23)	113.7	174.5
$P(\text{t-Bu})_3$ (24)	107.5	224.2
$\text{PH}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ (25)	122.5	103.9
$\text{PH}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (26)	121.4	112.8
$P(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (27)	118.7	131.4
$\text{PPh}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (28)	117.6	143.1
$\text{PPh}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ (29)	117.5	144.0
$\text{PH}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (30)	121.5	112.4
$\text{PH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (31)	119.4	128.8
$P(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (32)	118.0	140.7
$\text{PH}_2\text{Bu}$ (33)	121.2	114.4
$\text{PBu}_3$ (34)	119.5	128.0

En Tabla 9 se observa la tendencia esperada. A medida que se sustituyen los hidrógenos de una fosfina, el ángulo de cono aumentará ya que la molécula se hace más voluminosa. De la misma manera se comparan fosfinas con dos de los tres sustituyentes iguales y el tercero con un grupo fenilo en lugar del hidrógeno. En este último caso, el parámetro A obtenido por mecánica molecular es menor, por lo que el ángulo de cono será mayor.

b. Aminas:

Al igual que para fosfinas, se utiliza el parámetro A para el cálculo de ángulos de cono en aminas, siendo este parámetro el promedio de los ángulos que forman los diferentes sustituyentes. Los ángulos de cono se obtiene con la ecuación anterior, obtenida para las fosfinas:

Tabla 10: Ángulos de cono para aminas:

Compuesto	A	B
$\text{NMe}_3$ (35)	108.2	218.46
$\text{NPh}_3$ (36)	107.2	226.56
$\text{NEt}_3$ (37)	103.45	256.62
$\text{NPr}_3$ (38)	107.47	224.40
$\text{NiPr}_3$ (39)	102.84	261.51
$\text{NBu}_3$ (40)	107.43	224.72
$\text{NtBu}_3$ (41)	98.86	293.33

En la Tabla 10 se observa la misma tendencia que para fosfinas: entre mayor es el sustituyentes, mayor el ángulo de cono. Se observa que para el sustituyente etilo hay una excepción, pues el ángulo de cono obtenido, es mayor que el esperado.

Por otra lado, se observa que los ángulos son mayores que para fosfinas. Esto se debe a que la distancia del N al par de electrones al igual que la distancia al carbono, es menor que para las fosfinas.

c. Tioles:

No se han identificado en la literatura parámetros estéricos para los tioles. Por esta razón la distancia entre el hidrógeno y el átomo más cercano cuando presentan un ángulo diedro de cero, es un parámetro adecuado para identificar los impedimentos estéricos en la reactividad de los tioles. Se optimiza la estructura, obteniendo la de mínima energía, y el ángulo diedro que forman HSCH o HSCF se fuerza rotando el enlace C-S a un valor cercano a cero. De esta manera, aunque las estructuras no sean las de mínima energía, las distancias son tomadas cuando las estructuras de las moléculas tienen el ángulo constante. La Figura 13 muestra como se determina esta distancia para dos tioles diferentes (42) y (50).

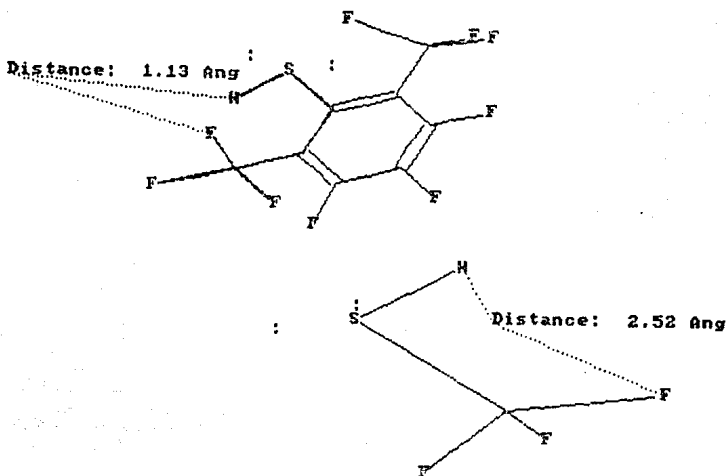
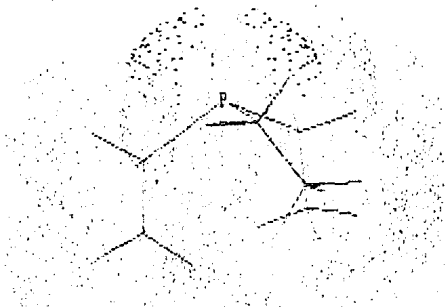


Figura 13: Determinación de la mínima distancia en tioles

Para entender la reactividad de este tipo de moléculas una herramienta importante son las superficies de van der Waals y los datos obtenidos de este método. (Figura 14)

Figura 14:



La Tabla 11 muestra los resultados obtenidos para algunos de los tioles que como modelos de pseudohalógenos  $\text{SR}^-$  han sido empleados para síntesis y catálisis:

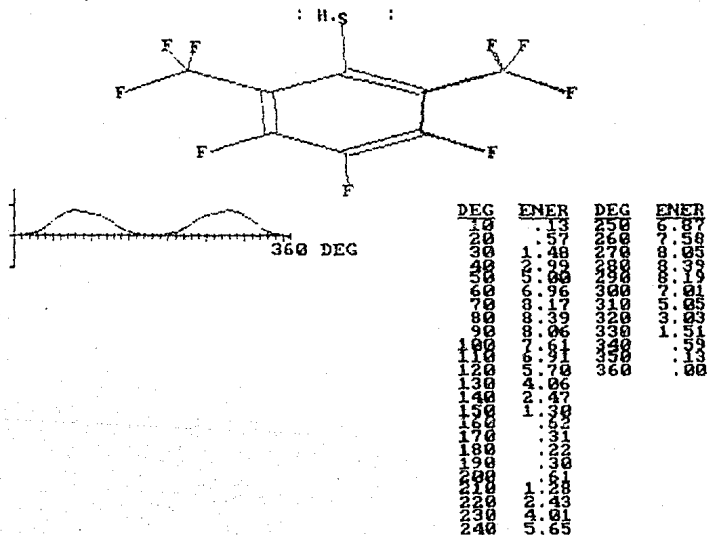
Tabla 11: Distancias mínimas para tioles

Compuesto	Distancia (Å)
$\text{HSCF}_3$ (42)	2.52
$\text{HSCF}_2\text{CF}_3$ (43)	2.52
$\text{HSCCH}_3$ (44)	2.39
$\text{HSC}_6\text{H}_5$ (45)	2.20
$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{F}$ (46)	2.20
$\text{HSC}_6\text{F}_5$ (47)	2.20
$\text{HSC}_6\text{HF}_4$ (48)	2.20
$\text{HSC}_6\text{F}_3(\text{CH}_3)_2$ (49)	1.31
$\text{HSC}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_2$ (50)	1.13

La razón por la cual se rota el enlace entre el S y C para obtener un ángulo diedro igual a cero, es que no hay interacción del sustituyente con los pares electrónicos del azufre. Esto se comprueba observando la barrera rotacional de la molécula con los

sustituyentes más voluminosos (Figura 15). La barrera presenta una máxima a 80° que es de 8.39 Kcal/mol. Esto demuestra que al rotar el enlace, la estructura no es de mínima energía, aunque la diferencia es pequeña y no hay otro tipo de interacciones entre los átomos.

Figura 15: Barrera de rotación del grupo SH, HSC  $\frac{1}{2}$  (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (5Q):





Para relacionar los parámetros estéricos de las fosfinas con los de los tioles se tomaron en cuenta los datos para ángulos de cono de fosfinas terciarias cuando los tres sustituyentes eran iguales y los tioles correspondientes. Esto se hizo para homogeneizar los resultados, ya que en fosfinas mixtas los resultados eran muy diversos por que es difícil obtener los ángulos de cono por el método de Tolman para ellas. Se trazó una gráfica de los ángulos de cono contra las distancias mínimas de los tioles y se obtuvo la siguiente ecuación con un coeficiente de correlación de

$R = 0.82:$

$$\theta = -85.31 \sqrt{d} + 333.74$$

El coeficiente de correlación muestra que hay un 5% de probabilidad que los datos sean al azar. Los datos utilizados para la obtención de dicha ecuación son los representados en la Tabla 12, siendo los ángulos de cono para fosfinas y las distancias mínimas para tioles.

Tabla 12: Relación de ángulos de cono y distancias

Sustituyente	$\theta(^{\circ})$	Distancia( $\text{Å}$ )
iPr	160	1.90 (51)
t-Bu	182	1.93 (52)
Ph	145	2.21 (53)
Me	118	2.39 (54)
Bu	132	2.40 (55)
Pr	132	2.40 (56)
Et	132	2.42 (57)

d. Alcoholes:

Se hizo este mismo estudio para alcoholes obteniéndose los siguientes resultados (Tabla 13).

Tabla 13: Cálculo de ángulos de cono para alcoholes

Compuesto	Distancia mínima ( $\text{Å}$ ) $\sqrt{L}$	$\theta$ ( $^{\circ}$ )
MeOH (58)	2.06	158.00
PhOH (59)	2.32	135.82
EtOH (60)	2.05	158.85
PrOH (61)	2.05	158.85
iPrOH (62)	1.86	175.06
BuOH (63)	2.05	158.85
tBuOH (64)	1.85	175.91

Se observa que las distancias H - H en estos casos son menores que las obtenidas para tioles, esto se debe, al igual que en el caso de las aminas, a que la distancia O - C es menor que la de S - C. Hay una desviación en el fenol, obteniéndose la distancia mayor, siendo que este grupo es uno de los más voluminosos y se esperaba que las distancias fueran de las menores.

### III. CONCLUSIONES:

Por medio de la mecánica molecular se obtuvieron de manera simple y sistemática en el caso de aminas y fosfinas, parámetros estéricos reproducibles a partir de parámetros conocidos. Para los tioles y alcoholes se definió y calculó por primera vez un parámetro que sigue apreciablemente la tendencia esperada, esto es a medida que el sustituyente es mayor, la distancia mínima de éste al hidrógeno unido al azufre decrece.

El cálculo de estos parámetros es de gran importancia en sistemas experimentales. Se tiene una correlación del ángulo de cono con velocidades de reacción y productos de isomerización para diferentes reacciones. Se trata de desarrollar técnicas de RMN para el cálculo de ángulos de cono, para extender estas propiedades a diferentes ligantes.

## Capítulo 4

### CALCULOS DE PARAMETROS ELECTRONICOS

#### I. INTRODUCCION

Es importante tomar en cuenta que los efectos estéricos en una molécula tienen consecuencias importantes sobre los electrónicos y viceversa. Por ejemplo, al aumentar el ángulo entre dos sustituyentes distintos, el porcentaje del carácter  $s$  del par solitario del P disminuye. Estos efectos, por lo tanto, están íntimamente relacionados. Para su cálculo conocemos el ángulo de cono en relación con efecto estérico y frecuencia vibracional para efecto electrónico.

Se ha encontrado que los ligantes de fosforo pueden ser caracterizados en una serie electrónica, basado en las frecuencias de estiramiento del enlace CO. Estas vibraciones son validas para una amplia variedad de carbonilos de metales de transición monosustituidos. Se utiliza, para esto, complejos carbonílicos del tipo  $Ni(CO)_3L$ . Se utilizan estos complejos ya que se sintetizan rápidamente mezclando  $Ni(CO)_4$  con L en una

relación 1:1.

Se puede calcular  $\chi$  por medio de la suma de las contribuciones de cada sustituyente  $X_i$ , para ligantes para los cuales no se había obtenido la frecuencia:~

$$\chi = 2056.1 + \sum X_i \quad 4.1$$

Otro parámetro electrónico que se debe de considerar es la electronegatividad grupal relativa para diferentes compuestos. Se tienen datos para la electronegatividad grupal relativa de tioles con sustituyentes orgánico o sus homólogos polifluorados. Se obtienen valores por el método de Sanderson, el cual utiliza el principio de igualación de electronegatividades. Este principio toma el valor de electronegatividad molecular promedio, como la media geométrica de las electronegatividades atómicas de acuerdo con la siguiente ecuación:~

$$E_g = \sqrt[n+m]{(X_a)^n (X_b)^m} \quad 4.2$$

Tabla 14: Parámetros electrónicos de tioles obtenidos a través de ecuación 4.2.

Compuesto	Electronegatividad grupal (ecuación 4.2)
$\text{HSCF}_3$ (42)	3.33
$\text{HSCF}_2\text{CF}_3$ (43)	3.37
$\text{HSC}_6\text{H}_5$ (45)	2.48
$\text{HSC}_6\text{F}_5$ (47)	3.87
$\text{HSC}_6\text{HF}_4$ (48)	2.92
$\text{HSC}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_2$ (50)	2.46

El parámetro electrónico accesible por medio de Mecánica Molecular es el momento dipolar. Este puede ser representado por la suma vectorial de los dipolos atribuibles a cada enlace. El momento dipolar de la molécula se calcula cuando la geometría ya fue optimizada.<sup>1</sup>

## II. DIFERENTES PARAMETROS ELECTRONICOS

Se tienen los siguientes parámetros electrónicos para las fosfinas. Las frecuencias se relacionan con los momentos dipolares obtenidos por MMX, en forma lineal. Se obtiene una recta con un coeficiente de correlación de 0.83 el cual indica un 0.3% de posibilidad que esta relación sea al azar." Se compararon estos dos parámetros con la electronegatividad grupal relativa observando que son independientes ya que el coeficiente de correlación es aproximadamente 0.35. La ecuación que relaciona la frecuencia con el momento dipolar es la siguiente:

$$\nu = 0.054 \mu - 110.14 \quad 4.3$$

En la Tabla 15 se muestran los diferentes parámetros electrónicos para algunas fosfinas.

Tabla 15: Parámetros electrónicos

Compuesto	$\nu$ cm <sup>-1</sup>	$\mu$ (D)	E <sub>g</sub>
P(t-Bu) <sub>3</sub> (24)	2056.1	1.03	2.35
P(iPr) <sub>3</sub> (21)	2059.2	0.96	2.35
PBu <sub>3</sub> (34)	2060.2	1.21	2.35
PEt <sub>3</sub> (11)	2061.7	1.01	2.345
PMe <sub>3</sub> (14)	2064.1	1.43	2.333
PMe <sub>2</sub> Ph (13)	2065.3	1.43	2.36
PPh <sub>3</sub> (12)	2068.9	1.71	2.38
PPh <sub>2</sub> (CH=CH <sub>2</sub> ) (29)	2069.3	1.71	2.38
P(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (25)	2069.5	1.79	2.35
PHPh <sub>2</sub> (65)	2073.3	1.67	2.382

Se obtienen de la misma manera los parámetros electrónicos para los tioles, alcoholes y aminas. Se observa que la variación de los momentos dipolares en estos compuestos varían relativamente poco, al igual que las electronegatividades grupales de los tioles. En la Tabla 16 se muestran los datos obtenidos para los tioles. Para los alcoholes y las aminas, la variación es similar, es decir, la tendencia es la misma.



Tabla 16: Parámetros electrónicos para tioles

Compuesto	$\mu$ (D)	$E_g$
$\text{HSCH}_3$ (44)	1.64	2.39
$\text{HSC}_6\text{H}_5$ (45)	1.92	2.84
$\text{HSEt}$ (57)	1.64	2.38
$\text{HSPr}$ (56)	1.64	2.37
$\text{HSiPr}$ (51)	1.64	2.37
$\text{HSBu}$ (55)	1.64	2.37
$\text{HStBu}$ (52)	1.63	2.37
$\text{HSCF}_3$ (42)	1.56	3.33
$\text{HSCF}_2\text{CF}_3$ (43)	1.60	3.37
$\text{HSC}_6\text{F}_5$ (47)	1.29	3.87
$\text{HSC}_6\text{HF}_4$ (48)	1.83	2.92
$\text{HSC}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_2$ (50)	1.28	2.46

### III. CONCLUSION

La importancia de los parámetros electrónicos es de la misma magnitud que los parámetros estéricos, siendo este último una descripción mas no una propiedad intrínseca de las moléculas. Por medio del conocimiento de estos parámetros podemos conocer la cinética de diferentes reacciones, isómeros probables o más estables, etc.7

## Capítulo 5

### PARAMETROS ESTÉRICOS Y ELECTRONICO

#### I. DIFERENTES PARAMETROS

El ángulo de cono, como se vio, es una definición y no una propiedad intrínseca de la molécula, comparable, por ejemplo, con distancias de enlace, etc. Con más frecuencia se han utilizado los parámetros estéricos de Tolman que los electrónicos. Este último representa el total de los efectos electrónicos reflejado en la frecuencia de vibración. Cuando se hace la gráfica de ángulo de cono y frecuencia de vibración se obtiene un mapa en donde se muestra la independencia lineal de estos dos parámetros.<sup>7</sup>

Aquí se muestran mapas electrónicos y estéricos para las diferentes moléculas, siendo en tioles y alcoholes el parámetro estérico utilizado la distancia mínima entre el hidrógeno unido al S o O y el átomo más cercano ( ). Para aminas y fosfinas se utilizó el ángulo de cono calculado por MMX. El parámetro electrónico para todos los casos es el momento dipolar.

Figura 16: Mapa electrónico y estérico para fosfinas

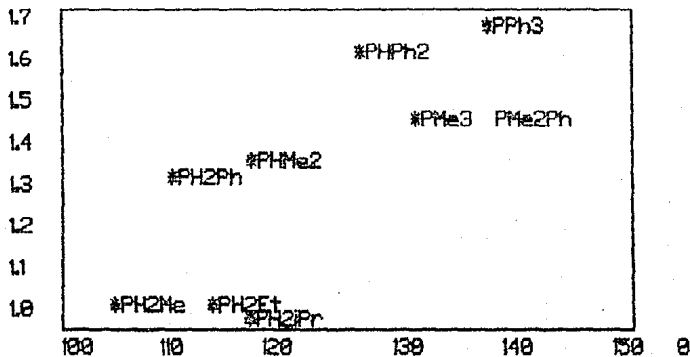


Figura 17: Mapa electrónico y estérico para aminas

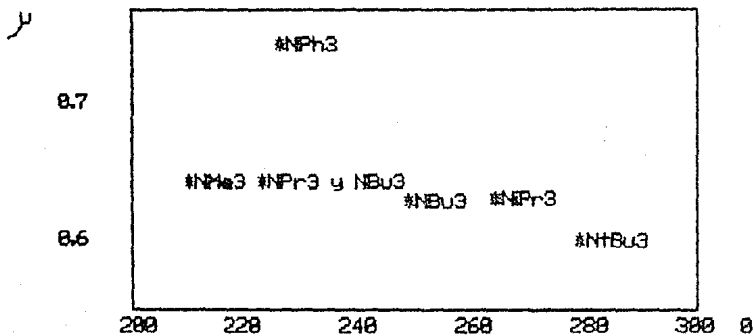


Figura 18: Mapa electrónico y estérico para tioles

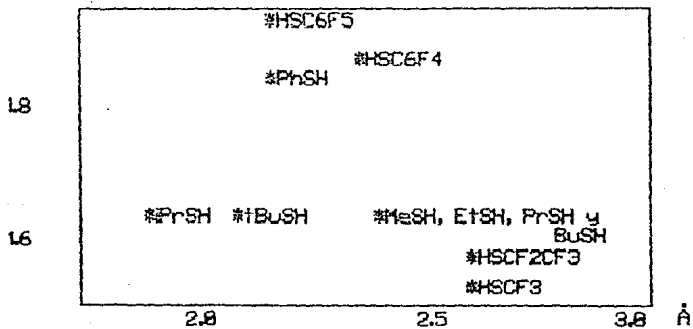
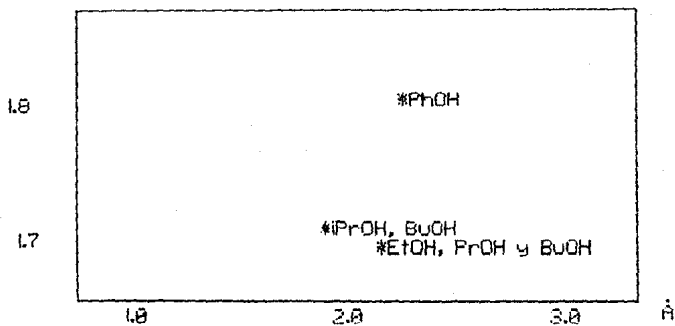


Figura 19: Mapa electrónico y estérico para alcoholes



## II. CONCLUSION

Se deben de tomar en cuenta los dos tipos de parámetros para llegar a conocer la reactividad de un ligante ya que como se observa en las Figuras 16, 17, 18 y 19 son independientes.



En los apéndices siguientes se presentan resultados preliminares de trabajos que se están realizando en la actualidad. Estos no están concluidos, pero algunos resultados son útiles para la validación del método de mecánica molecular MMX 87.

APENDICE I

Se reportan los calores de formación y momentos dipolares obtenidos por MMX de diferentes moléculas comparando los datos experimentales reportados, evaluando el porcentaje de error en cada caso.

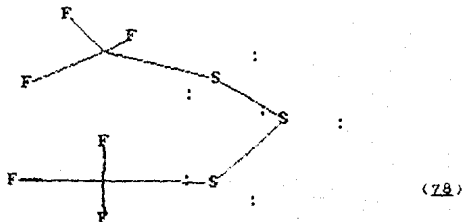
Compuesto	Calor de formación (Kcal/mol)		Momento dipolar (D)		
	MMX	expmtal <sup>10</sup>	%ERR	MMX	expmtal <sup>10</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (66)	-19.04	-20.2	5.74	0.0	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (67)	-24.77	-24.8	0.12	0.0	
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (68)	-5.41	5.55	7.38	1.33	1.31
CH <sub>3</sub> OH (69)	-47.66	-48.1	0.91	1.71	1.70
NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (70)	10.05			2.24	
NN=NH (71)	53.08	53.08	0.0	1.04	
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> (72)	1.07	12.5	91.5	0.0	
CH <sub>2</sub> <sup>CH</sup> <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (73)	13.37	12.7	5.27	0.0	
CH <sub>3</sub> CH=CH CH <sub>3</sub> trans (74)	-21.42	-5.1	320.0	0.0	
CH <sub>3</sub> CH=CH CH <sub>3</sub> cis (75)	-20.21	-4.0	405.2	0.12	
benceno (76)	19.99	19.80	0.95	0.0	

APENDICE II

En la siguiente tabla se muestran calores de formación y momentos dipolares para moléculas del tipo  $M(SCF_3)_n$  donde  $M = H, S, C$  y  $SCF_3$ , para los cuales no se cuenta con información experimental para calores de formación y momentos dipolares y se comparan las estructuras con las obtenidas por difracción de rayos X, para  $M = H$  y  $SCF_3$ .

Compuesto	Calor de formación (Kcal/mol)	momento dipolar (D)
$HSCF_3$ (54)	-148.40	1.56
$(SCF_3)_2$ (77)	-285.86	0.92
$S(SCF_3)_2$ (78)	-280.74	1.37
$C(SCF_3)_4$ (79)	-568.38	1.03

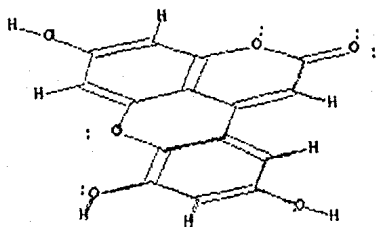
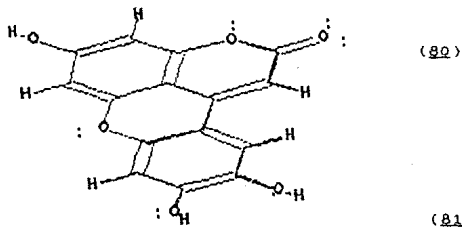
Compuesto	Distancias (Å)		Ángulos (°)	
	MMX	est. crist. <sup>1,1</sup>	MMX	est. crist. <sup>1,1</sup>
HSCF <sub>3</sub> (5A)	C-F	1.38	FCF	108.3
	C-S	1.83	SCF	111.0
(SCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (77)	C-F	1.38	SCS	104.28
	S-S	2.03	FCF	108.11
	C-S	1.83		
S(SCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (78)	C-F	1.39	SSS	104.4
	C-S	1.83	PCF	108.1
	S-S	2.03		
C(SCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (79)	C-F	1.38	FCF	108.4
	C-S	1.83	SCS	109.5



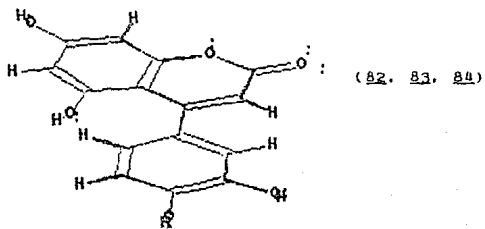
APENDICE III

Aquí se expone un problema de estabilidad entre diferentes isómeros de la 4 fenil cumarina, se esperaba que el isómero (80) con los sustituyentes OH en posición orto, fuera más estable que el (81) que tiene los sustituyentes meta, comprobándose esto en los calores de formación obtenidas para las dos especies. Se reportan también para los diferentes sustituyentes,<sup>12,17</sup> R = H, OCH<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>.

Estructuras de la 4 fenil cumarina<sup>12</sup>, los datos representados en la siguiente tabla son calculados por MMX:

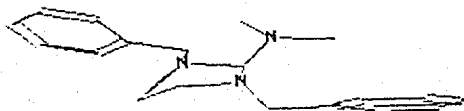
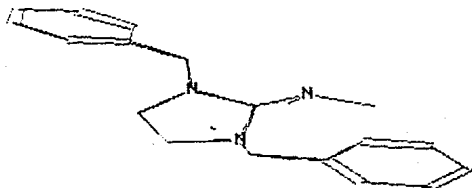


Estructura	Calor de formación (Kcal/mol)	Momento <sub>D</sub> dipolar
(80)	-120.19	1.66
(81)	-110.99	3.29
(82) R = H	-108.44	3.77
(83) R = $\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{-CH}_3$	-184.46	1.58
(84) R = CH <sub>3</sub>	-107.55	5.10



#### APENDICE IV

Aquí se presentan ortoamidias de cinco y seis miembros, calores de formación y momentos dipolares calculados por MMX. La ortoamida con anillo de cinco miembros ya ha sido sintetizada y en este caso se compara con datos obtenidos con MM2. La estructura del anillo de seis miembros es una molécula aún no estudiada y el propósito de obtener su estructura es conocer las propiedades anómericas de la molécula.



Calores de formación y momentos dipolares para esos compuestos.

Estructura	Calor de formación (Kcal/mol)		momento dipolar (D)	
	MMX	MMP2	MMX	MMP2
(2)	60.42	65.53	1.21	1.29
(B5)	56.40	-	1.08	-



REFERENCIAS

1. Clark, T., A Handbook of Computational Chemistry, John Wiley and sons, U.S.A., 1985
2. Boyd, B. & Lipkowitz, K., Journal of Chem. Education, 1982, 4, 269
3. Mason, R., Angew Chem, Int. Ed. Engl., 1978, 17, 183
4. Tolman, C.A., Chemical Reviews, 1977, 77, 313
5. De Santo, J.T., Inorganica Chemistry, 1980, 19, 3086
6. Allinger N.A., J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 8127
7. Wilkinson, G., Gilard, R. & McCleverty, J., Comprehensive Coordination Chemistry, Vol.2, Pergamon Press, G. Britain, 1987
8. Kreyzic, E., Introducción a la Estadística Matemática, Editorial Limusa, México, 1983
9. Cruz, D., Chamizo, J.A., Cruz, M. y Torrens, H., Electronegatividad grupal de tioésteres, por publicarse en la revista de la Sociedad Química de México
10. Dewar, M., & Thiel, W., J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 4907
11. Torrens, H., Compuestos elementales de (SCF)<sub>2</sub>, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, 04510, D.F.
12. Mata, R., Calzada, F., García R. y Reguero T., J. Mex. Prod., 1987, 50, 866
13. Yun, Y., MMX - derived form: MM2 with MMPI pi subroutines incorporated for localized pi electron systems, N.L. Allinger, University of Georgia, 1987
14. Carmen de Teresa, Comunicación personal.
15. Chamizo, J.A., N-Functionalised electrton-rich olefins. Preparation, characterization and some reactions, including aspects of their transition-metal chemistry, University

- of Sussex, 1986
16. Karlin, K. & Gultneh, Y., J. Chem. Educ., 1985, 62, 983
  17. Mann, F. & Purdie, D., J. Chem. Soc., 1935, 1549
  18. Nakanishi, K., Infrared Absorption Spectroscopy, Capitulo 2, San Francisco, Holden-Day, 1964, Page 17,55
  19. Mata, R., Calzada, F., Garcia, R. & Reguero, T., J. Nat. Prod., 1988, 51, 851